

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

DESENVOLVIMENTO DE UMA MATRIZ DE FENDA INSTRUMENTADA PARA
O MONITORAMENTO REO-ÓPTICO DO PROCESSO DE EXTRUSÃO

Adillys Marcelo da Cunha Santos

São Carlos
2015

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

DESENVOLVIMENTO DE UMA MATRIZ DE FENDA INSTRUMENTADA PARA
O MONITORAMENTO REO-ÓPTICO DO PROCESSO DE EXTRUSÃO

Adillys Marcelo da Cunha Santos

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

Orientador: Prof. Dr. Sebastião Vicente Canevarolo Júnior
Agências Financiadoras: CNPq

São Carlos
2015

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar
Processamento Técnico
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S237d Santos, Adillys Marcelo da Cunha
Desenvolvimento de uma matriz de fenda
instrumentada para o monitoramento reo-óptico do
processo de extrusão / Adillys Marcelo da Cunha
Santos. -- São Carlos : UFSCar, 2015.
149 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2015.

1. Extrusão. 2. Monitoramento reo-óptico. 3.
Birrefringência. 4. Medidas em tempo real. 5.
Poliestireno. I. Título.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho especialmente aos meus pais, **Antônio** e **Aricéu**, pelo apoio incondicional durante metade da vida que passei fora de casa. Os senhores são os verdadeiros doutores.

Aos meus irmãos *Afrânio Murilo*, *Arethusa Luana*, *Amanda Rafaela* e *Allen Luan*, por caminharem juntos comigo no projeto de vida por **eles** nos ensinado.

Também dedico este trabalho a toda família Cândido, em especial a Arimar B. da Cunha e a minha avó Belina Cândido (*In Memoriam*).

VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais, área de concentração Polímeros, pela UFSCar (2011).

Engenheiro de Materiais, pela UFCG (2008)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato Adillys Marcelo da Cunha Santos, realizada em 13/03/2015:

Prof. Dr. Sebastião Vicente Canevarolo Junior
UFSCar

Profa. Dra. Rosario Elida Suman Bretas
UFSCar

Prof. Dr. Leonardo Bresciani Canto
UFSCar

Prof. Dr. José Antônio Colaço Gomes Covas
UM

Prof. Dr. Kinglston Soares
IFES

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Sebastião V. Canevarolo pela orientação, amizade, troca de experiências, discussões e presença constante.

Aos professores do Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Aos amigos e companheiros de grupo: Kinglston Soares, Carlos Cáceres, Leonardo Zborowski, Kelen Reis, Laís Calixto, Pablo Andrés, Letícia Hamester, Gianna Buaszczyk, Gabriel Uehara, Thiago Manha, Luís Balista, Luciana Assumpção e Jorge Silva pelas discussões, convívio e ajuda durante o tempo que passei na cidade de São Carlos.

Aos colegas e amigos do NRPP e demais laboratórios: Amanda, Bismarck, César, Michelle, Henrique, Talita, Bia, Alfredo, Marcela ... pela convivência durante estes anos.

Aos técnicos do NRPP Mário, Lourival, Carlinhos, Fernando, Osvaldinho, Leomar e Tiago Firmiano (IFSC-USP) pelo auxílio.

Ao técnico e grande amigo Osvaldo Correa pela ajuda na resolução rápida dos problemas, mas principalmente por me abrir a porta de sua casa.

A amiga Maria de Lourdes por manter o nosso ambiente sempre limpo.

Ao Geraldo e todos da secretaria do PPG-CEM pelo apoio administrativo; a amiga Malu Faro.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro na forma de bolsa de estudos e taxa de bancada.

RESUMO

Este trabalho apresenta o desenvolvimento de uma matriz de fenda instrumentada para avaliar a influência das condições termomecânicas do processo de extrusão dupla rosca no fluxo dos polímeros. A birrefringência de fluxo e as características reológicas do polímero são calculadas a partir dos dados obtidos no exato momento do processamento. Três transdutores de pressão foram montados ao longo do canal da matriz para permitir a determinação das quedas de pressão geradas pelo fluxo polimérico. Janelas ópticas de borossilicato foram ajustadas à matriz de fenda em dois sítios distintos. Ao se estudar o fluxo de poliestireno por birrefringência de fluxo foi possível verificar níveis de orientação distintos ao longo do canal, sendo maior para a primeira seção próxima a entrada da matriz. A caracterização reológica em tempo real sugere que as viscosidades nas duas seções analisadas são diferentes. Estas estavam bem abaixo dos valores experimentais obtidos por reometria rotacional. As estimativas de temperatura pelo princípio da superposição tempo-temperatura indicam que esta disparidade é função da liberação de energia interna na forma de calor gerada pelo histórico termomecânico no processo de extrusão, em função da dissipação viscosa. A medida da temperatura do fundido em tempo real pelo uso de termopares na região interna da matriz e em sua saída corroboram os dados estimados pelo método de redução de variáveis. No entanto, o aumento de temperatura é função da vazão mássica trabalhada, mostrando ainda mais característica térmica não uniforme do processo de extrusão. Os dados reo-ópticos obtidos no estado estacionário e no transiente de vazão mássica demonstram que o poliestireno usado é um material termoreologicamente simples e que, aparentemente, a regra do coeficiente de tensão óptica é válida nas condições trabalhadas, dado a independência da inclinação da curva de birrefringência de fluxo versus tensão na parede com a vazão e com a temperatura.

A NOVEL SLIT DIE FOR RHEO-OPTICAL MONITORING OF THE EXTRUSION PROCESS

ABSTRACT

A novel slit-die flow cell is presented for the evaluation of extrusion thermo-mechanical history on the flow character of polymers. The rheo-optical concept is claimed once both flow-birefringence and rheological character of polystyrene are probed during the process. To accomplish this task, three pressure gauges are flush-mounted along the channel of the slit-die to determine the pressure drop of the flowing polymer. Moreover, borosilicate optical windows are adjusted into two different sites in-between the pressure transducers. Thus, one could assess the rheo-optical responses at two different entrance lengths. When studying polystyrene melt, the flow birefringence measurements showed different molecular orientation levels along the channel axial direction, being slightly lower in the second section next to the slit die outlet. The viscosity values measured in-process were lower at the second section of the slit-die. In addition, they were well below that calculated from rotational rheometry. By following the time-temperature superposition, the melt temperatures assessed in real time were found to be considerably higher than those chosen as the set points. This was ascribed to viscous dissipation generated mainly at the extrusion barrel boundaries. The real time assessment of polymer melt by the use of thermocouples agreed with estimated ones from reduced variables method. On the other hand, temperature increments were found to be a function of the mass flow. This is not taken into account on bench techniques due to isothermal flow assumption. Rheo-optical measurements carried out at both steady state and transient mass flow procedure showed that polystyrene behaves as a thermo-rheological material and, apparently, the stress optical rule holds for the processing conditions investigated given the independence of the flow-birefringence versus stress curve slopes with feed rate and temperature set-points

PUBLICAÇÕES

Periódicos indexados

SILVA, J., SANTOS, A.C., CANEVAROLO, S.V., In-line monitoring flow in an extruder die by rheo-optics, **Polymer Testing**, v.41, p. 63-72, 2015.

DA CUNHA SANTOS, A.M., CÁCERES, C.A., CALIXTO, L.S., ZBOROWSKI, L., CANEVAROLO, S.V. In-line optical techniques to characterize the polymer extrusion, **Polymer Engineering and Science**, v.54, e.2, p. 386-395, 2014.

Anais de eventos nacionais e internacionais

SANTOS, A.M.C., CANEVAROLO, S.V. In-line polarimetry of slip at polymer-polymer interface during extrusion. In: The 28th International Conference of the Polymer Processing Society, 2012, Pattaya. Proceedings of the Polymer Processing Society 28th Annual Meeting ~ PPS-28 ~ December 11-15, 2012, Pattaya (Thailand), 2012.

CANEVAROLO, S. V., MUÑOZ, P. A. R., HAMESTER, L. S., SANTOS, A. M. C. Real time optical methods to monitor the polymer melt flow during extrusion. In: The 28th International Conference of the Polymer Processing Society, 2012, Pattaya. Proceedings of the Polymer Processing Society 28th Annual Meeting ~ PPS-28 ~ December 11-15, Pattaya (Thailand), 2012

SANTOS, A. M. C., CORREA, O. J. , CANTO, L. B., CANEVAROLO, S.V. Métodos simples para medidas em bancada da distribuição de tempo de residência de polímeros em extrusoras. In: 12 Congresso Brasileiro de Polímeros, 2013, Folrianópolis. 12 Congresso Brasileiro de Polímeros 22 a 26 setembro, 2013.

SILVA, J., SANTOS, A. M. C., CANEVAROLO, S.V. . Medição de propriedades reológicas em linha usando fendas de diferentes dimensões e geometrias. In: 12 Congresso Brasileiro de Polímeros, 2013, Florianópolis. 12 Congresso Brasileiro de Polímeros 22 a 26 setembro, 2013.

SILVA, J. ; SANTOS, A. M. C. ; CANEVAROLO, S. V. . Birefringence and dichroism of PS/PMMA blends in shear flows. In: VI Brazilian Conference on Rheology, 2013, Rio de Janeiro. VI Brazilian Conference on Rheology Rio de Janeiro, Brazil, July 10-12, 2013, 2013

SANTOS, A. M. C. ; CANEVAROLO, S. V. . In-line rheo-polarimetry to measure the polymer chain orientation during extrusion. In: XVI International Congress on Rheology, 2012, Lisboa. XVI International Congress on Rheology, 2012

ÍNDICES DE ASSUNTOS

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
ÍNDICE DE TABELAS.....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xvii
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xxiii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	5
2.1 Processo de extrusão.....	5
2.2 Reologia em matrizes de fenda.....	11
2.3 Comportamento de Fluxo na Matriz Tipo Fenda.....	19
2.4 Princípio da Superposição Tempo-Temperatura - TTS.....	21
2.5 Birrefringência de fluxo.....	24
2.6 Coeficiente de tensão óptica.....	28
2.7 Birrefringência como método reo-óptico de caracterização.....	33
2.8 Objetivo do estudo proposto.....	37
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
3.1 Materiais.....	39
3.2 Reometria de placas paralelas.....	39
3.3 Matriz de fenda retangular ("slit die").....	40
3.4 Detectores ópticos.....	43
3.5 Emissão da fonte de radiação - LED.....	44

3.6 Células fotoresistivas – LDR (“Light Dependente Resistor”)	45
3.7 Validação dos detectores	48
3.8 Esquema do sistema de medida em tempo real	49
3.9 Monitoramento reo-óptico do processo de extrusão	54
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
4.1 Validação do detector em bancada	61
4.2 Monitoramento no estado-estacionário	66
4.2.1 Comportamento do fluxo na matriz de fenda	66
4.2.2 Caracterização reo-óptica	69
4.2.3 Caracterização reológica no processo versus comportamento embancad	72
4.2.4 Superposição-tempo-temperatura dos dados reo-ópticos	79
4.3 Monitoramento no transiente de vazão mássica	85
4.4 Estimativa da dissipação viscosa para o perfil CON	93
4.4.1 Balanço de energia na matriz de fenda	98
4.5 Influência do perfil de rosca no comportamento reo-óptico transiente	103
4.6 Influência da rotação da rosca na viscosidade do poliestireno	112
5 CONCLUSÕES	115
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	117
7 REFERÊNCIAS	119
APÊNDICE A	129
APÊNDICE B	130
APÊNDICE C	131
APÊNDICE D	133
APÊNDICE E	135
APÊNDICE F	137
APÊNDICE G	139
APÊNDICE H	131

APÊNDICE I.....	143
APÊNDICE J.....	145
APÊNDICE K.....	146

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 Característica dos elementos de condução [7].	7
Tabela 2.2 Influencia dos ângulos formados entre os discos em um elemento de malaxagem exemplificado para os elementos de 45° e 90° [7]......	8
Tabela 2.3 Influência da largura dos discos dos elementos de malaxagem [7].	8
Tabela B1 Elementos de rosca componentes dos perfis CON e 2KB45.....	123
Tabela D1 Valores de diferença de caminho óptico e birrefringência médios obtidos durante o monitoramento reo-óptico do processo de extrusão utilizando como fonte de iluminação o LED azul (470 nm).....	133
Tabela D2 Valores de da diferença de caminho óptico e birrefringência médios obtidos para o monitoramento reo-óptico do processo de extrusão utilizando como fonte de iluminação LED verde (525 nm).....	133
Tabela D3 Valores de da diferença de caminho óptico e birrefringência médios obtidos para o monitoramento reo-óptico do processo de extrusão utilizando como fonte de radiação um LED vermelho (630 nm).....	134
Tabela E Incremento de temperatura para os diferentes perfis de rosca e condições de processo.....	136

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Perfil de pressão ao longo da rosca contendo um elemento de condução de passo reverso e característica de mistura quando em conjunto com um elemento de mistura [7].	9
Figura 2.2 Padrões de franjas isocromáticas para polietileno de alta densidade a região de entrada da matriz de fenda retangular. Mesmas observações foram feitas para poliestireno e polipropileno [15].	14
Figura 2.3 Desenvolvimento do perfil de temperatura do polímero fluindo por uma matriz plana [6].	21
Figura 2.4 Esquema de um polariscópio para medida de birrefringência. No exemplo, o fenômeno de dupla-refração surge em função da anisotropia óptica gerada por um fluxo polimérico contendo dois índices de refração diferentes, $n_1 > n_2$.	25
Figura 2.5 Carta de cores de interferência de Michel-Levy	28
Figura 2.6 Sistema de coordenadas laboratoriais: 1 – direção de fluxo; 2 – direção do gradiente de velocidades; I e II - direções das tensões; V_1 – velocidade e χ – ângulo de orientação do elipsoide de tensão [22].	30
Figura 3.1 Desenho esquemático da matriz de fenda retangular mostrando a localização dos transdutores de pressão, posições dos detectores ópticos e suas partes principais ; $A = D = 11,25$, $B = C = 53,5$ mm. No desenho apresentado o canal tem as seguintes dimensões: $128,5 \times 15 \times 1,5$ mm.	41
Figura 3.2 Espectro de emissão normalizado dos LED's azul, verde e vermelho, respectivamente nessa ordem. Na inserção a intensidade de radiação emitida não está normalizada.	45
Figura 3.3 Sensibilidade da LDR. Neste trabalho foi usado o tipo CdS [58].	46
Figura 3.4 Características físicas do LDR de CdS [34]. As dimensões são dadas em milímetros.	47
Figura 3.5 Evolução da resistência do LDR em função da iluminação.	48
Figura 3.6 Amostra de policarbonato usada na validação do polarímetro.	49
Figura 3.7 Diagrama esquemático de todo o arranjo experimental para monitoramento em tempo real “in-line” do processo de extrusão.	50

Figura 3.8 Vista parcial da montagem da matriz na saída do cabeçote de extrusão.....	52
Figura 3.9 Painel frontal do programa desenvolvido em Labview para acompanhamento das variáveis de processo e sinais ópticos.....	53
Figura 3.10 Procedimento experimental mostrando a evolução da pressão em uma ponto qualquer do canal em função do tempo: (I) preenchimento do canal de extrusão com o polímero, (II) região de sugerida como estado estacionário e (III) região de interrupção da alimentação ao funil principal de extrusão.....	55
Figura 3.11 Voltagem normalizada relativa à intensidade de luz incidente na fotocélula em função da tensão cisalhante na parede do canal (calculada a partir da queda de pressão) na primeira e segunda janela da matriz de fenda ($W/h=10$). Estes dados são referentes a uma corrida realizada como perfil 2KB45 a 200 °C, 70 rpm e 5 kg/h e tendo o LED azul (470 nm) como fonte de radiação. Dados para vazões menores são mostrados no Apêndice C.	57
Figura 3.12 Termopar adaptado a uma ponteira convencional de transdutor de pressão para avaliação da temperatura na região interna da matriz.....	59
Figura 4.1 Validação em bancada do detector óptico para o conjunto luz branca / filtro verde; (a) aplicou-se duas voltagens fixas na lâmpada e mediu-se várias (32) placas com diferentes e conhecidos valores de OPD e (b) fixou-se a OPD utilizando-se duas placas com valores diferentes e variou-se a voltagem de alimentação da lâmpada.....	63
Figura 4.2 Validação em bancada do detector óptico para os LED's azul, verde e vermelho, mostrados no gráfico respectivamente nessa ordem. Os pontos abertos foram obtidos com as placas de policarbonato de valores conhecidos; as linhas tracejadas correspondem às curvas simuladas referentes aos diferentes comprimentos onda médios dos LED's; (a) medidas feitas no microscópio com luz polarizada e (b) medidas realizadas na matriz de fenda em bancada com o polarímetro. Em ambos os casos as medidas com as placas de referencia seguem a curva teórica esperada validando o experimento.....	65
Figura 4.3 Perfil axial de pressão ao longo da matriz de fenda para diferentes vazões mássicas a temperatura de (a) 200°C e (b) 230°C. No é representado	

os pontos da pressão no cabeçote (P_1), pressão na entrada da matriz de fenda (P_2), pressão no meio da fenda (P_3) e pressão próxima à saída (P_4).	67
Figura 4.4 Diferença entre as medidas de birrefringência média na primeira e segunda janelas (símbolos abertos) e entre as quedas de pressão medidas na primeira e segunda seção da matriz (símbolos fechados) avaliadas no estado estacionário para as diferentes taxas e temperaturas de 200 e 230 °C, respectivamente. As medidas são para o perfil 2KB45.....	70
Figura 4.5 (a) Reometria de placas paralelas para o poliestireno a temperaturas de 200, 230 e 260°C, vistas de cima para baixo (círculos fechados). Na figura também é mostrado os resultados de viscosidade estimados na matriz de fenda em diferentes seções durante o monitoramento em tempo real a 70 rpm e temperaturas de 200 °C 230 °C (símbolos aberto). (b) ampliação da Figura 4.5a na região correspondente as taxas de cisalhamento aparente na matriz de fenda: triângulos abertos referem-se à seção 1 e círculos abertos referem-se à seção 2.	73
Figura 4.6 Curva mestre mostrando a superposição dos dados de viscosidade obtidas a partir da caracterização reológica em bancada através do reômetro rotacional apresentados na Figura 4.5a, tendo-se como temperatura de referência 230°C.	76
Figura 4.7 Estimativa das temperaturas do poliestireno fluindo ao longo do canal da matriz para os “set-points” de temperatura de (a) 200 ° C e (b) de 230 °C, obtidas pelo princípio da superposição tempo-temperatura.....	77
Figura 4.8 Evolução da (a) birrefringência de fluxo média e (b) tensão cisalhante na parede em função da taxa de cisalhamento aparente medidas ao longo do canal da matriz de fenda.	80
Figura 4.9 (a) Birrefringência de fluxo média e (b) tensão cisalhante na parede em função de $a_T \dot{\gamma}_{app}$ obtidas nas diferentes seções da matriz de fenda. Símbolos de cor preta referem-se aos ensaios a temperatura. de 200°C (temperaturas estimadas de 228 e 232 °C) e os símbolos de cor cinza a temperatura de 230°C (temperaturas estimadas de 252 e 256°C). Para este deslocamento utilizou-se os fatores de deslocamento calculados a partir dos dados obtidos pela reometria rotacional para as temperaturas estimadas.	82

Figura 4.10 Birrefringência de fluxo média em função da tensão cisalhante na parede do canal para (a) primeira janela óptica (w_1) e (b) para a segunda janela óptica (w_2).....	84
Figura 4.11 Birrefringência de fluxo média em função do tempo para a (a) seção 1 e (b) seção 2 medidas no transiente de vazão mássica a 230 °C. A linha tracejada indica o ponto de interrupção da alimentação mássica inicial, também mostrada no gráfica.....	86
Figura 4.12 Tensão cisalhante na parede em função do tempo para a (a) seção 1 e (b) seção 2 medidas no transiente de vazão mássica a 230 °C. A linha tracejada indica o ponto de interrupção da alimentação mássica inicial, também mostrada no gráfica.....	87
Figura 4.13 Curvas mestre da birrefringência de fluxo média em função da tensão cisalhante na (a) seção 1 e (b) seção 2, a 230°C.....	90
Figura 4.14 Curvas mestre da birrefringência de fluxo média em função da tensão cisalhante para as diferentes seções da matriz de fenda, a 230°C (para 200°C ver Apêndice I).	91
Figura 4.15 Sobreposição das curvas mestres de birrefringência de fluxo média em função da tensão cisalhante obtidas a diferentes temperaturas (200 e 230°C) para a (a) seção 1 e (b) seção 2. sobre os dados obtidos a para Nos gráficos, todas as vazões mássicas são representadas (2 – 8 kg/h).....	92
Figura 4.16 Incremento de temperatura (dT) medido na saída (triângulos) da matriz, na região interna (diamantes) e no cabeçote (quadrados) a diferentes taxas de alimentação e temperaturas, e a uma rotação de rosca de 70 rpm... ..	94
Figura 4.17 Comparação entre as viscosidades aparentes medidas com o perfil puramente condutivo, CON, (símbolos fechados) e o perfil cisalhante – 2KB45 (símbolos abertos).....	96
Figura 4.18 Estimativa dos números adimensionais Peclet (Pe) e Graetz (Gz) e do tempo de residência médio (t_m) na matriz de fenda. Símbolos fechados e abertos dizem respeito às temperaturas a 200 e 230 °C, respectivamente.	99
Figura 4.19 Estimativa do número adimensional de Brinkman.....	102
Figura 4.20 (a) birrefringência de fluxo média e (b) e tensão na parede avaliadas no transiente de vazão mássica a 230 °C para a seção 2. A linha	

tracejada indica o ponto de interrupção da alimentação mássica inicial, também mostrada no gráfica.	104
Figura 4.21 Gráficos mono-log mostrando e comparando a evolução da birrefringência media no transiente, entre o perfil CON e o perfil 2KB45, para uma vazão mássica inicial de 8 kg/h, 70 rpm e 230 °C.....	105
Figura 4.22 Evolução do incremento de temperatura dT na parede da matriz de fenda na seção 1 desde do preenchimento da extrusora até a descarga do material na etapa de interrupção da alimentação mássica . Os números 1, 2, 3 e 4 referem-se a 8, 6, 4 e 2 kg/h, respectivamente.....	107
Figura 4.23 Evolução da tensões na parede da matriz de fenda na seção 2 desde do preenchimento da extrusora até a descarga do material na etapa de interrupção da alimentação mássica . Os números 1, 2, 3 e 4 referem-se a 8, 6, 4 e 2 kg/h, respectivamente.....	109
Figura 4.24 Evolução do incremento de temperatura (dT) nas vizinhanças da parede do canal no estado transiente de vazão mássica, após a interrupção da alimentação, durante os ensaios apresentados na Figura 4.21.....	110
Figura 4.25 Sobreposição das curvas de birrefringência média medida na janela 2 em função da tensão na parede durante os ensaios no transiente de vazão mássica a 230°C e 70rpm.	111
Figura 4.26 Viscosidade do poliestireno medido na matriz de fenda a diferentes rotações de roscas para o perfil de extrusão CON. Os valores foram obtidos na segunda seção a temperatura do conjunto barril de extrusão/matriz de fenda de 230 °C.....	113
Figura 4.27 Incremento de temperatura (dT) medido na saída da matriz (curvas mais acima) e na região interna próximo a entrada da matriz (curvas mais abaixo) referentes aos ensaios da Figura 4.26.....	114

SÍMBOLOS E ABREVIações

α = coeficiente de difusividade térmica

$\alpha_1 - \alpha_2$ = diferença de polarizabilidade das ligações

δ = diferença de fase entre os raios ordinário e extraordinário

Δn = birrefringência óptica

$\Delta\sigma$ = diferença de tensão aplicada

η = viscosidade do polímero no cabeçote

η_{corr} = viscosidade do polímero corrigida

θ = ângulo formado entre o eixo óptico do material birrefringente e o eixo óptico do polarizador; ângulo do filete do elemento.

λ = comprimento de onda

χ = ângulo de extinção

ω = frequência angular

A = área da seção transversal da matriz

Br – número adimensional de Brinkman

C = coeficiente de tensão óptica

dP = variação de pressão ao longo da matriz de fenda

DTR = distribuição de tempos de residência

EC = elemento de condução

Gz = número adimensional de Graetz

G' = módulo de armazenamento

G'' = módulo de perda

h = altura/ espessura

I = intensidade de luz

I_0 = intensidade de luz incidente

k = constante de Boltzmann

K = constante geométrica da matriz

KB = (“*kneading block*”) bloco de malaxagem

L = comprimento longitudinal/axial da matriz de fenda

LDR = “*light dependent resistor*”, resistor dependente da radiação

LH = elemento de passo reverso

m = consistência

m = massa molar da unidade de repetição

MFI = índice de fluidez

mm = milímetro

MOLP = microscópio óptico de luz polarizada

M_w = massa molar ponderal média

n = número inteiro, incluindo o zero; índice de refração

N = rotação da rosca

n_0 = birrefringência média

n_e = índice de refração do raio extraordinário

n_o = índice de refração do raio ordinário

OPD = diferença de caminho óptico

Pe = número adimensional de Peclet

PS = poliestireno

Q = vazão volumétrica

rpm = rotações por minuto (refere-se a rotação da rosca de extrusão)

t = tempo (s)

T = temperatura absoluta

T_g = temperatura de transição vítrea

T_m = temperatura de fusão

T_{ref} = temperatura de referência (para aplicação do princípio da superposição tempo-Temperatura).

t_m = tempo de residência médio

TTS – “*time temperature superposition*”; superposição tempo-Temperatura

U – velocidade do fluido

V_C = voltagem para polarizadores cruzados

V = voltagem lida no polarímetro

V_N = voltagem normalizada

V_P = voltagem para polarizadores em paralelo

W = largura

w_i = janela óptica; i=1,2 significando seção 1 ou 2 da matriz de fenda

1 INTRODUÇÃO

O processo de extrusão destaca-se como uma das operações unitárias mais importantes da indústria de terceira geração. O crescimento do mercado polimérico tem trazido consigo, inevitavelmente, a busca por flexibilidade de produção, independente do tipo de processo utilizado. Isto está aliado a um controle de qualidade cada vez mais sofisticado de forma a atender prontamente as demandas em um menor espaço de tempo. Dessa forma, a necessidade do acompanhamento das propriedades dos polímeros de forma rápida e eficiente tem levado muitos pesquisadores ao desenvolvimento de procedimentos apropriados para o monitoramento do processo diretamente nas máquinas de transformação, ou seja, em tempo real.

As propriedades finais dos produtos de base polimérica estão intrinsecamente ligadas ao histórico termomecânico imposto aos polímeros durante o processamento. Em se tratando do processo de extrusão dupla-rosca, condições operacionais tais como rotação de rosca e temperatura do barril influenciam diretamente na qualidade e taxa do extrudado. As altas taxas e tensões levam a intensas modificações estruturais e, dependendo da intensidade da solicitação pode culminar com a degradação do polímero (quebra das cadeias poliméricas, por exemplo), além de flutuações de temperatura e por consequência de viscosidade do fundido. Assim, oscilações podem surgir na saída da extrusora, evitando que esta desempenhe o seu papel principal, o fornecimento de um extrudado estável.

O acompanhamento das propriedades reológicas do polímero é muito importante para que se atinja uma melhora de qualidade do produto. Classicamente, tal tarefa tem sido feita pelo auxílio de técnicas de bancadas, como o reômetro rotacional e o reômetro capilar, intensivamente aplicadas para se tentar prever a processabilidade dos materiais. Contudo, estas aplicam históricos termomecânicos diferentes daqueles encontrados no processo de extrusão. O que resta aos processadores é o uso de termopares inseridos no fundido polimérico para estimar a temperatura do fundido e transdutores de

pressão para de forma indireta prever a viscosidade do material. No entanto, embora aplicados direto no processo, estes transdutores não levam em consideração fatores como taxas de cisalhamento, flutuações na taxa de alimentação e temperatura da massa, além do tempo de residência do polímero na máquina.

Matriz de fenda com alta razão de aspecto pode ser usada para estimativa do comportamento reológico dos polímeros no exato momento do processo. Isto é possível graças a possibilidade do ajuste de transdutores de pressão ao longo do canal de forma faceada para permitir a avaliação da queda de pressão e, conseqüentemente, da tensão na parede. Através da variação da alimentação mássica é possível obter taxas de cisalhamento diferentes que permitem juntamente com os dados de tensão na parede estimar a viscosidade do fundido polimérico, geralmente viscosidade aparente em função das condições não uniformes apresentadas pelo processo de extrusão.

Uma forma bastante interessante de se avaliar a distribuição de tensões ao longo do fundido polimérico é pela utilização do fenômeno óptico de birrefringência de fluxo. Ela surge devido aos processos de deformação impostos aos polímeros que, em função da diferença de polarizabilidade inerente aos segmentos de cadeia, estes se tornam opticamente anisotrópicos. Logo, é possível ligar as solicitações macroscópicas com as respostas microscópicas do conjunto de macromoléculas no fundido tais como os processos de rotação e deformação das ligações.

Como a necessidade de técnicas de monitoramento em tempo real se torna evidente dentro do contexto de caracterização dos polímeros, este trabalho busca unir as vantagens promovidas pelo uso de matrizes de fenda e da técnica de birrefringência de fluxo para estudar os efeitos causados pela variação de algumas condições operacionais do processo de extrusão dupla rosca sobre o fluxo do fundido polimérico, avaliando. Logo, a ideia é contribuir para a compreensão da influência do histórico termomecânico durante o processo de extrusão nas características reológicas dos polímeros pelo uso de uma célula de fluxo instrumentada. Por fim, deve-se dizer que o estudo que

segue está dentro do âmbito das chamadas técnicas reo-ópticas, as quais fazem parte do grupo de procedimentos não invasivos e que possuem um tempo de resposta muito curto frente às mudanças estruturais do fundido polimérico.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Processo de extrusão

O processo de extrusão é a operação unitária mais importante na área de conformação de materiais poliméricos uma vez que corresponde muitas vezes a uma etapa que antecede a outros processos de transformação importantes, como o processo de moldagem por injeção. Em adição, a extrusão é um processo contínuo e que apresenta elevada produtividade, possuindo vários processos de transformação derivados como extrusão de filmes tubulares, extrusão plana (filmes e chapas), cobertura de fios e cabos, laminação, entre outros. Em função do desenvolvimento de materiais compostos por mais de uma fase, o processo de extrusão tem sido bastante aplicado, por exemplo, na aditivção de polímeros, preparação de blendas e compósitos poliméricos [1] e tem-se notado o grande interesse na aplicação como reator para estudos de extrusão reativa [2, 3, 4, 5]. O processo de extrusão consiste basicamente na alimentação do material por meio de um funil para dentro um cilindro (ou barril), aquecido por meio de resistências elétricas ou fluidas térmicas, onde se localiza uma rosca arquimediana, que é responsável pelo transporte e cisalhamento do material, que é fundido e bombeado através de uma matriz com uma abertura tal que após a solidificação do polímero apresentará o formato desejado [6].

A função principal da extrusora é a de fornecer um fundido polimérico de fluxo estável e homogêneo à matriz de extrusão de forma a gerar um produto final com a mínima variação em suas propriedades. A característica do fundido irá depender consideravelmente do tipo de material polimérico trabalhado, da geometria da rosca de extrusão e das condições de processos utilizadas [6].

As extrusoras podem ser operadas com o uso de uma rosca, simplesmente denominada rosca simples, as quais compõem o maior percentual de uso de tais equipamentos industrialmente. Já o processo de “*compounding*”, que se refere à preparação de compostos multifásicos, não necessariamente gerando um produto final, utilizam extrusoras de roscas

múltiplas, sendo o principal exemplo as extrusoras dupla rosca. As diferenças principais entre os dois tipos de extrusoras citadas estão relacionadas com a capacidade de mistura e trocas térmicas, sendo as extrusoras dupla rosca as mais eficientes em relação às diferenças citadas [1, 6].

As extrusoras dupla rosca podem ser classificadas quanto ao sentido de rotação das roscas, podendo ser: co-rotativa (as duas roscas giram no mesmo sentido) ou contra-rotativa (as roscas giram em sentido contrário). E quanto ao posicionamento das roscas tem-se: não interpenetrantes (existe um distância entre os filetes das roscas), tangenciais (os filetes de uma rosca tangencia os da outra rosca) e as interpenetrantes (os filetes de uma rosca se encaixam no canal da outra). Além disso, essas extrusoras podem ser modulares, tanto o barril quanto o perfil da rosca podem ser montados de forma a produzir o melhor efeito de mistura. Isso faz com que essas extrusoras se tornem equipamentos muito versáteis tendo aplicações para a obtenção dos mais variados tipos de polímeros [1].

O perfil de rosca desempenha um papel importante nas características de fluxo. As extrusoras dupla rosca, em função de sua característica modular, permite a confecção do perfil de rosca com diferentes níveis de mistura graças à disposição de diferentes elementos de rosca axialmente, como os elementos de condução e os elementos de malaxagem. Os elementos de condução (EC) possuem baixa capacidade de cisalhamento, mas elevada capacidade de transporte. Estas geometrias têm como principal característica o tamanho do passo (distância entre dois filetes consecutivos), que influencia no grau de preenchimento dos canais. As extrusoras geralmente são operadas em uma condição de semi-preenchimento de canais (*starved*), de forma que o tamanho do passo é utilizado para este controle. O outro tipo de geometria que costumeiramente compõe os perfis de rosca é o elemento de mistura ou malaxador, tendo, portanto, como principal característica a elevada capacidade de mistura em função do alto grau de cisalhamento, em detrimento da condução. Estes elementos são formados por “blocos bi-lobulares” unidos na direção perpendicular ao eixo de rotação da rosca. As disposições angulares dos sucessivos “blocos bi-lobulares” ao longo do eixo da rosca, bem com sua

largura influenciam consideravelmente na capacidade e tipo de mistura. Os dois tipos de elementos apresentados anteriormente ainda podem ser de passo esquerdo (ou passo reverso, LH), tendo as mesmas características descritas anteriormente, mas que forçam o material a ser conduzido no sentido contrário à matriz da extrusora [7].

As Tabelas 2.1-2.3 mostram resumidamente as principais características dos elementos de condução e de malaxagem.

Tabela 2.1 Característica dos elementos de condução [7].

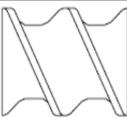
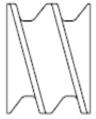
Elemento	Descrição	Cisalhamento	Transporte	Grau de Enchimento
	Fluxo direto, passo de rosca largo	Baixo	Rápido	Baixo
	Fluxo direto, passo de rosca estreito	Baixo	Lento	Elevado
	Fluxo reverso, passo de rosca estreito	Baixo	Contra-fluxo	Elevado

Tabela 2.2 Influencia dos ângulos formados entre os discos em um elemento de malaxagem exemplificado para os elementos de 45° e 90° [7]

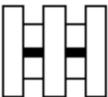
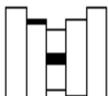
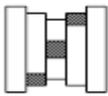
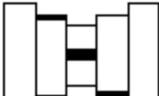
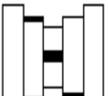
Elemento	Ângulo entre os discos	Mistura	Cisalhamento	Transporte
	90° (neutro)	Alta	Alto	Nulo
	45° (passo direto)	Média	Médio	Médio
	Fluxo reverso (45°)	Média	Médio	Contra-fluxo

Tabela 2.3 Influência da largura dos discos dos elementos de malaxagem [7].

Elemento	Descrição	Cisalhamento	Transporte
	Discos largos	Alto	Baixo
	Discos médios	Médio	Médio
	Discos estreitos	Baixo	Alto

Os elementos de passo reverso desempenham um papel muito importante no perfil de rosca de uma extrusora dupla rosca, pois estes produzem uma contrapressão por apresentarem uma característica de transporte contrária ao passo direto, ou seja, o material é forçado a seguir em um caminho contrário à direção do cabeçote. O polímero fluindo axialmente na direção do cabeçote deverá superar a resistência imposta pelo elemento de

passo reverso. Este balanço de forças faz com que tanto a pressão local no barril quanto o grau de preenchimento aumentem, dando origem a uma região chamada de barreira do fundido (Figura 2.1). Estes elementos fazem com que o tempo de residência do material na extrusora seja aumentado, e quando posicionados após elementos de malaxagem aumentam a capacidade de mistura.

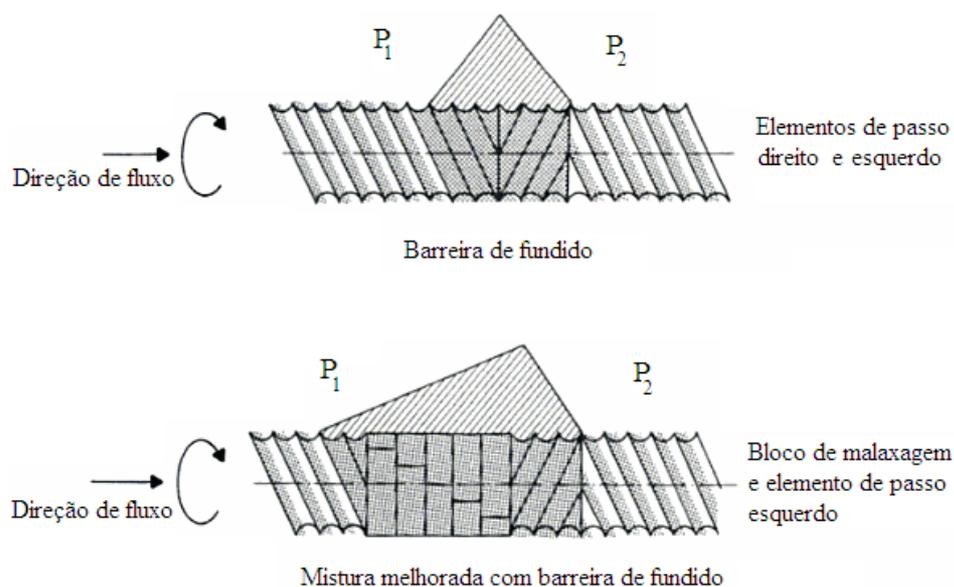


Figura 2.1 Perfil de pressão ao longo da rosca contendo um elemento de condução de passo reverso e característica de mistura quando em conjunto com um elemento de mistura [7].

Para deformar e fluir uma resina polimérica requer que certa quantidade de energia seja consumida. Durante o processo de extrusão, o contínuo processo de deformação por arraste é a principal força motriz imposta ao polímero nas fronteiras entre a rosca e o barril estacionário da extrusora a fornecer a energia mecânica necessária para o amolecimento e/ou fusão do mesmo. A energia mecânica fornecida é dissipada, sendo convertida durante o processamento em energia interna na forma de calor [8]. Para a maioria dos processos, a fusão ou amolecimento dos polímeros requer um consumo de cerca de 70 a 80% do total de energia fornecida, seja ela suprida pelas as

bandas de aquecimento ou pela a sollicitação mecânica. A energia mecânica é dissipada principalmente de três formas: dissipação de energia por fricção (FED), em função do processo de fricção entre as partículas sólidas dos polímeros, dissipação de energia plástica (PED), em função do mecanismo de deformação plástica irreversível das partículas sólidas do material e, por último, através do fenômeno de dissipação viscosa de energia (VED), resultante do processo irreversível de deformação do fundido polimérico [9, 10].

O processo de fusão ou amolecimento de um polímero é de extrema importância para o seu processamento, visto que a má consecução dessa etapa pode acarretar em profundas consequências, como oscilações na descarga, não uniformidade do produto, desgaste do equipamento e morfologia grosseira, por exemplo, em sistemas multifásicos como blendas poliméricas. Muitos trabalhos na literatura mostram que o processo de fusão dos polímeros em extrusoras dupla rosca ocorre numa região muito curta do comprimento axial da rosca, diferentemente do que se verifica em extrusoras de rosca simples [11,12]. Ao mecanismo de dissipação por deformação plástica é atribuído o principal papel no processo de aquecimento e fusão das partículas de polímeros compactados nos vários equipamentos de processo.

2.2 Reologia em matrizes de fenda

Para compreender o caráter reológico do fluxo do fundido polimérico e, posteriormente, tentar prever sua processabilidade, é costumeiro se empregar técnicas de caracterização em bancada. Dentre as principais técnicas aplicadas, pode-se citar a reometria rotacional de cone e placa ou placas paralelas e a reometria capilar, as quais permitem estudar as funções dos materiais desde baixas taxas de cisalhamento, caso primeiro, como a taxas médias e altas, para o segundo caso. Um dos principais critérios assumidos durante a caracterização reológica em bancada é a uniformidade de temperatura ao longo da massa [13]. Sendo assim, pode-se então buscar inferir de forma indireta o comportamento reológico dos materiais poliméricos em processos como o de extrusão, o mais importante da cadeia de transformação, assim também como o processo de injeção, que envolve confecção de peças com um maior grau de detalhes geométricos. Embora boas respostas se obtenham destes procedimentos de fácil análise experimental, os mesmos são realizados “*off-line*” sobre amostras coletadas dos equipamentos de processo e, conseqüentemente, tem-se um histórico termomecânico diferente.

Ao invés de capilares, matrizes de fenda retangular com alta razão de aspecto podem ser aplicadas na determinação das características reológicas em fluxos conduzidos por pressão. Para razões largura/altura suficientemente altas ($W/h \geq 10$), considera-se a fenda como infinitamente larga e, sendo assim, os efeitos de borda poderão ser desprezados. Dessa forma, o fluxo pode ser tratado como unidimensional, ou seja, apenas uma componente não nula do vetor velocidade existe e está na direção de fluxo $\mathbf{v}(x,0,0)$. Além do mais, uma das grandes vantagens da matriz tipo fenda é sua geometria de parede plana, o que permite a montagem de transdutores de pressão ao longo do canal de forma faceada com a parede. Dessa a forma, a determinação da queda de tensão atuante normal $\dot{\gamma}_{app}$ à parede do canal (muitas vezes denominada queda de pressão) se torna, sem a necessidade de correção de Bagley. Para isso, os transdutores de pressão devem ser montados nivelados ao longo da

parede evitando descontinuidades, afim de que não haja influência sobre o fluxo interno [13].

De maneira clássica [13, 14], a tensão de cisalhamento na parede da fenda τ_w é escrita pela Equação 2.2 abaixo,

$$\tau_w = \frac{h}{2(1 + \frac{h}{W})} \cdot \frac{dp}{dx} \quad (2.2)$$

sendo, h a altura da fenda, W sua largura e dp/dx é o “gradiente de pressão” ao longo da fenda. A taxa de cisalhamento aparente na matriz de fenda retangular $\dot{\gamma}_{app}$ é dada pela Equação 2.3 da seguinte forma,

$$\dot{\gamma}_{app} = \frac{6Q}{h^2W} \quad (2.3)$$

sendo Q a vazão volumétrica. Uma vez que os polímeros são materiais de natureza pseudoplástica (não-newtonianos), correções para perfis de velocidade não-parabólicos devem ser realizados semelhante a correção de Rabinowitch encontrada em capilares: curvas de fluxo são levantadas e representadas em gráficos de $\log \tau_w$ x $\log \dot{\gamma}_{app}$, medindo-se posteriormente a inclinação da curva para determinar o índice da lei das potências experimental, de tal forma que, a taxa de cisalhamento corrigida na parede $\dot{\gamma}_w$ seja dada pela seguinte Equação 2.4,

$$\dot{\gamma}_w = \left(\frac{2n+1}{3n} \right) \dot{\gamma}_{app} \quad (2.4)$$

sendo $n = \log d\tau_w / \log d\dot{\gamma}_{app}$.

A resposta elástica (elasticidade) dos polímeros, a tensões cisalhantes mais altas, pode ser estimada, inicialmente, fazendo-se a extrapolação da curva de queda de pressão à saída da matriz de forma a obter a pressão de saída p_{ex} . Posteriormente, substitui-se o valor extrapolado na Equação 2.5 para se estimar a primeira diferença de tensões normais ,

$$N_1 = p_{ex} \left(1 + \frac{d \ln p_{ex}}{d \ln \tau_w} \right) \quad (2.5)$$

Tem se percebido o interesse na caracterização do fluxo polimérico pelo uso de matrizes de fenda retangulares, quer seja acopladas a equipamentos de bancadas [14], adaptada a saída de matrizes de extrusão [15] ou mesmo a saída de injetoras [16, 17, 18].

Uma das preocupações na determinação tanto das características viscosas como elásticas dos polímeros é a de que fluxo na região interna da matriz esteja completamente desenvolvido. Um critério importante, mas não o suficiente, para garantir essa característica do fluxo, é verificar a natureza do gradiente de pressão ao longo da fenda, o qual não deve se alterar constante. No entanto, a aferição das tensões normais à parede não são sensíveis o bastante a oscilações mais internas [14]. Além do mais, o conhecimento da distância reduzida de entrada a partir do qual o fluxo está completamente desenvolvido tem sido motivo de discussões. Em uma revisão sobre reometria capilar e de matriz de fenda, Han [14] mostrou por birrefringência de fluxo, através da visualização do alinhamento das franjas isocromáticas, que um comprimento de entrada de até quatro vezes a altura da fenda já era o suficiente para se conseguir um fluxo completamente desenvolvido, (vide Figura 2.2), embora outros trabalhos tenham apresentado resultados acima de 15 obtidos por avaliação do inchamento de extrudado. Além do mais, as linhas de fluxo próximo à parede se estabilizavam mais rápido do que àquelas mais próximas a linha de centro, ou seja, a uma distância reduzida da entrada menor.

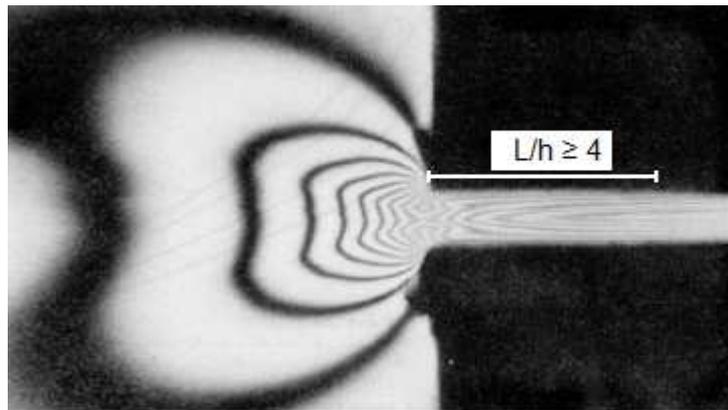


Figura 2.2 Padrões de franjas isocromáticas para polietileno de alta densidade a região de entrada da matriz de fenda retangular. Mesmas observações foram feitas para poliestireno e polipropileno [14].

Através do uso das equações reológicas antes discutidas, Han [12] estudou as funções reológicas de vários polímeros, incluindo poliestireno e algumas poliolefinas. Uma boa superposição foi observada entre as curvas para as características viscosas e elásticas obtidas por reometria capilar e em matriz de fenda.

Wales e colaboradores [19] estudaram as características de fluxo do polietileno em capilares e matrizes de fenda com diferentes razões de aspecto, alimentadas por extrusão “*ram*” (extrusão assistida por pistão). Segundo eles, a distribuição de pressão ao longo do canal das diferentes geometrias de fenda era similar. Ademais, a matriz de fenda mostrou uma boa linearidade na queda de pressão ao se tomar pontos de leituras mais próximas à saída, ou seja, mais distantes da entrada da matriz.

Leblanc [20] desenvolveu uma matriz de fenda cuja geometria do canal podia ser variada de acordo com o tipo de espaçador usado. Um sistema hidráulico do reômetro Zurick foi usado para prover o fluxo de material (copolímero de estireno-butadieno) necessário para os estudos do comportamento de fluxo interno ao canal. Perfis não lineares de queda de pressão foram encontrados ao longo do canal, os quais desviavam cada vez mais da “linearidade” com o aumento da altura da fenda. Para a geometria de

canal que dava uma distância reduzida de até 22 (l/h) para o primeiro transdutor de pressão não se verificou desenvolvimento do fluxo. Isto foi dito ser função das características elásticas do material.

Laun [21] estudou as características reológicas de um polietileno de baixa densidade em uma matriz de fenda instrumentada com três transdutores de pressão ao longo do canal e acoplada a um reômetro capilar comercial. As viscosidades do polímero foram calculadas tanto para os perfis parabólicos de queda de pressão (não mostrados no trabalho) como assumindo perfis lineares. Neste último caso, os valores de viscosidade foram ligeiramente maiores.

Royer e colaboradores [22] aplicaram o conceito de fluido supercrítico usada para baixar a viscosidade dos polímeros, pelo uso de CO₂, para estudar processabilidade do poliestireno em uma matriz de fenda acoplada a saída de uma extrusora monorosca. Os pontos experimentais para todas as amostras mostraram um comportamento linear de queda de pressão ao longo do comprimento do canal, sugerindo que o fluxo estava completamente desenvolvido. De acordo com eles, tal julgamento só é possível quando do uso de no mínimo três transdutores de pressão ao longo do canal. Os dados de viscosidade desviaram apenas 5% em comparação a reometria capilar.

Son [23] desenvolveu um método (unindo soluções analíticas e numéricas para as grandezas físicas envolvidas) para o cálculo de taxas de cisalhamento e a viscosidade para estudar as características reológicas em matrizes retangulares com razão de aspecto de 1 a 10 (W/h), ou seja, abaixo da razão de aspecto que leva ao conceito de placas paralelas com largura infinita. Os dados de viscosidade obtidos e corrigidos pelo procedimento sugerido para as diferentes geometrias foram comparados com a reometria capilar e os resultados foram considerados satisfatórios.

Em 2008, Han [24] lançou um artigo de revisão buscando esclarecer, segundo ele, a confusão criada por muitos pesquisadores no campo da reologia que pensavam que a simples montagem de transdutores de pressão ao longo da parede do canal em capilares e matrizes de fenda retangular mediam uma quantidade erroneamente definida como “pressão”. Na verdade, o

que se mede durante esses ensaios pelo uso de transdutores de pressão são as tensões normais atuantes na parede da geometria em questão. Para o caso de uma matriz de fenda retangular, utilizando o sistema cartesiano, assumindo que o fluxo na direção do eixo-x está completamente desenvolvido, a direção neutra ao longo eixo-y e o gradiente de velocidade varia na direção do eixo-z, temos que as tensor tensão total normal T_{xx} atuante na parede ao longo da direção x podem ser escritas da seguinte forma (Equação 2.6),

$$T_{xx}(h, x) = -p(h, x) + \sigma_{xx}(h) \quad (2.6)$$

onde $h = H/2$, $p(h, x)$ é definida como a “contribuição isotrópica indeterminada” e $\sigma_{xx}(h)$ é referente as componentes de deformação. Logo, percebe-se que é praticamente impossível separar as componentes isotrópicas das tensões normais durante os ensaios. No entanto, para o caso em que o fluxo está completamente desenvolvido no canal da matriz, as tensões não variam ao longo da direção x. Assim, diferenciando-se a Equação 2.6 em relação a x tem-se em a Equação 2.7.

$$-\frac{d}{dx}T_{xx}(h, x) = \frac{d}{dx}p(h, x) \quad (2.7)$$

A partir da Equação 2.7 verifica-se que o que medimos realmente é o gradiente de tensões normais total na parede, o que por sua vez é igual ao gradiente da contribuição isotrópica indeterminada ou pressão somente quando o fluxo está completamente desenvolvido. Isso é o que garante a determinação das características reológicas dos materiais poliméricos. As críticas apontadas no artigo de revisão do Professor Chang Dae Han [24] em experimentos em reômetros capilares e de fenda retangular foram:

- crítica ao uso de perfis não-lineares de tensões normais a parede para determinar viscosidades verdadeiras em estado-estacionário

de polímeros e para determinação de características elásticas por extrapolação das tensões normais ao plano da saída da matriz definindo, erroneamente, uma pressão de saída P_{exit} (“*exit pressure*”);

- crítica à literatura que descreve efeitos da “pressão” na viscosidade de fundidos viscoelásticos poliméricos que confundem pressão hidrostática com as pressões medidas na parede da matriz;
- crítica à literatura que descreve o efeito de “fatores de deslocamento de pressão” sobre a viscosidade de polímeros, estimados a partir do uso de transdutores de pressão ao longo do canal.

Em todos os casos, o autor cita a não compreensão por parte da literatura de que os dois primeiros termos da Equação 2.6 são grandezas diferentes. Perfis não lineares de “queda de pressão” em canais, seja de capilares ou em matrizes de fendas, podem ser observados em várias circunstâncias. Do ponto de vista do desenho da geometria do canal, essa não uniformidade do fluxo pode surgir:

- quando a distância entre a região de descarga de fundido, seja ele fornecida por uma bomba ou uma extrusora, e a região de entrada da matriz não é suficientemente longa para permitir que o acúmulo de tensões adquirido pelo polímero fundido seja completamente relaxado antes deste entrar no canal;
- quando transdutores de pressão são montados muito próximos a região de entrada, o que pode provocar distúrbio de fluxo;
- quando a razão largura/altura da fenda (W/h) não respeita a

condição de largura infinita, fazendo com que as linhas de contornos de velocidade do fluxo não sejam paralelas a largura da seção transversal. Neste caso, certamente, os efeitos de bordas são consideráveis;

- quando a largura da fenda é comparável com o diâmetro dos transdutores de pressão montados de forma faceada com a parede do canal de forma que as linhas de contornos de velocidade do fluxo são paralelas a pontas dos transdutores de pressão;
- quando o diâmetro do reservatório não é suficientemente largo em comparação a altura da matriz de fenda, de tal forma que, as linhas de fluxo do fundido polimérico no reservatório são restringidas a medida que este se aproxima da região de entrada da matriz.

Do ponto de vista das variáveis de processo, os perfis não lineares de queda de pressão em capilares ou matrizes de fenda podem surgir quando as tensões cisalhantes ou taxas de cisalhamento são suficientemente altas causando dissipação viscosa [24].

Horvat e colaboradores [25] estudaram as propriedades reológicas do amido em uma extrusora dupla rosca usando um novo conceito de matriz de fenda. Esta consiste em longo canal dentro do qual se pode inserir módulos com diferentes comprimentos e contendo degraus (“*multiple-step die*”) de forma a variar a altura do canal. Sendo assim, curvas de fluxo a uma única taxa de alimentação são realizadas, o que possibilita medidas de viscosidades a três taxas de cisalhamentos diferentes mantendo-se o mesmo histórico termomecânico. A queda de pressão é avaliada por pares de transdutores de pressão em cada seção do canal. Tanto as características viscosas como elásticas do amido podem ser avaliadas.

Teixeira e colaboradores [26] avaliaram a utilidade prática da aplicação

do método conhecido como “*hole-pressure*” para avaliar as características elásticas a altas taxas de cisalhamento em uma matriz de fenda acoplada ao processo de extrusão. Dois transdutores de pressão são montados de forma a facear a parede do canal e um terceiro é ajustado na superfície oposta de forma concêntrica àquele próximo à saída, porém com recuo. Embora tenham usado apenas dois transdutores de pressão para determinar a queda de pressão ao longo do canal, eles reportaram haver coerência entre os dados reológicos obtidos na matriz de fenda e àqueles obtidos com os reômetros convencionais. Além do mais, o método de avaliação das propriedades elásticas mostrou sensibilidade a variações de temperatura de até 5°C.

Nguyen e colaboradores [27] desenvolveram recentemente um sistema de medida e controle de viscosidade automático baseado na tecnologia tipo PID (“*Proportional-Integral-Derivative*”), que controla a rotação da rosca e a temperatura nas três primeiras zonas de uma extrusora monorosca. Para avaliar a viscosidade uma matriz de fenda foi acoplada à linha de fluxo principal da extrusora. Através da leitura em tempo real da vazão mássica e assumindo que a quantidade de material que entra na extrusora é a mesma que sai, a viscosidade calculada em tempo real estava ligeiramente abaixo do valor obtido por reometria capilar, porém com a mesma inclinação.

2.3 Comportamento de Fluxo na Matriz Tipo Fenda

O projeto de uma matriz de fenda assim também como a análise do fluxo em sua região interna são elementos complicadores para a compreensão do processamento de polímeros. Outro fator complicador é a natureza viscoelástica dos polímeros. Mesmo ao se considerar que o polímero fundido é puramente viscoso (desprezando os efeitos elásticos com o inchamento do extrudado) a análise ainda é bastante complicada porque muitas matrizes têm canal de fluxo de forma complexa. Os perfis de velocidade e temperatura na matriz de uma extrusora estão intimamente relacionados. A viscosidade do polímero fundido é inversamente proporcional ao aumento de temperatura, como demonstrado nas equações de Doolittle ou de Williams-Landel-Ferry. É

importante assimilar esta relação para tornar possível o entendimento do comportamento do fluxo durante o processamento através da matriz e quais as variáveis que influenciam neste processo [6].

Sabe-se que o perfil de velocidades para fluidos classificados como Newtonianos é parabólico, e para fluidos não-Newtonianos é não parabólico, tendo como principal característica uma região central plana e uma grande variação de velocidade próxima à parede. Por meio da análise do perfil de velocidades, é possível obter o perfil de taxa de cisalhamento, determinando os gradientes locais deste perfil. A taxa de cisalhamento é maior na região próxima à parede da matriz diminuindo a zero no centro do canal da matriz. Em função deste fato, a dissipação viscosa é maior na região próxima à parede da matriz decaindo à medida que se aproxima da linha de centro. Assim, 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 sendo transferido posteriormente para o centro [6].

À medida que o polímero flui através da matriz, uma parcela do calor gerado se deve ao atrito e trocas térmicas com a parede. O aquecimento elevado ocorrerá perto das paredes da matriz, enquanto na região central o polímero mantém sua temperatura quase sempre inalterada (Figura 2.3). O perfil de desenvolvimento de temperatura do polímero sob fluxo torna-se mais plano no centro do canal, à medida que a pseudoplasticidade do material aumenta. .

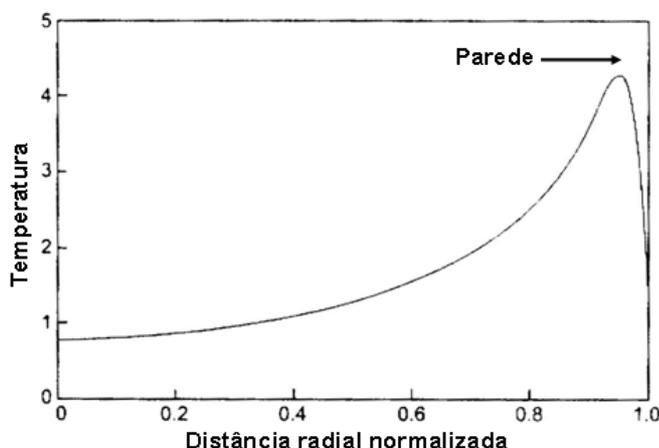


Figura 2.3 Desenvolvimento do perfil de temperatura do polímero fluído por uma matriz plana [6].

Na extrusão se busca condições de uniformidade de temperatura, com finalidade de prevenir efeitos indesejáveis como degradação do polímero. Entretanto, quando o material entra na matriz com uma temperatura distribuída uniformemente, haverá uma diminuição desta uniformidade devido ao gradiente de velocidade. Este fato é inerente ao fluxo no interior da matriz. Esta não uniformidade de temperatura pode ser reduzida com a diminuição da taxa de cisalhamento. Isso pode ser feito, por exemplo, reduzindo a taxa de fluxo ou abrindo o canal de fluxo na matriz. Outra possibilidade consiste na aplicação de um lubrificante para diminuir o problema de fluxo da matriz, o que pode alterar as propriedades finais do produto [6], devido a diminuição das interações intermoleculares, cujas intensidades são importantes para a manutenção daquelas propriedades.

2.4 Princípio da Superposição Tempo-Temperatura - TTS

A dependência com a temperatura das características viscoelásticas de um polímero está diretamente ligada à estrutura molecular do mesmo, isto é, quanto mais complexa a estrutura maior os efeitos da temperatura na viscosidade. Para que o fundido polimérico flua, a energia térmica fornecida

às cadeias deve ser suficiente para superar as barreiras impostas. Como consequência, é gerado espaço livre suficiente para que as moléculas poliméricas possam desempenhar seus movimentos [28, 29].

O método da superposição tempo-Temperatura – TTS (*“time-Temperature-superposition”*) é uma ferramenta valiosa de redução de variáveis capaz de aumentar a janela de tempo e frequência de uma medida, a qual dificilmente se conseguiria avaliar em uma única temperatura, realizada, por exemplo, em um reômetro convencional. Se as funções viscoelásticas de um polímero, medidas a diferentes temperaturas, puderem ser deslocadas por um fator de deslocamento (*“shift factor”*) para uma temperatura de referência, de tal forma que se obtenha uma curva mestre com uma boa superposição, o material é dito ser termoreologicamente simples. Isto significa que todos os mecanismos de relaxação do material têm a mesma dependência com a temperatura e que a magnitude das tensões a quaisquer tempos ou frequências possuem a mesma dependência com a temperatura [30]

As funções reológicas que incluem componentes de tensão, como os módulos de armazenamento e perda, são deslocados pela multiplicação de um fator de deslocamento vertical b_T (*“vertical shift factor”*), ao passo que quantidades com unidade de tempo, frequência angular e taxa de cisalhamento, com um fator de deslocamento horizontal a_T (*“horizontal shift factor”*).

Considerando a validade do método do TTS para um determinado polímero e que os fatores de deslocamento podem ser usados para gerar uma curva mestre na região de viscoelasticidade linear, em princípio, estes também poderiam ser aplicados para redução de variáveis em uma região não linear, como por exemplo, numa curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento. A viscosidade deve ser multiplicada pelo fator $\frac{b_T}{a_T}$, pois inclui tanto tensão como tempo, resultando na viscosidade reduzida η_r , como mostra a Equação 2.8,

$$\eta_r = \frac{\eta(\dot{\gamma}, T) b_T}{a_T} \quad 2.8$$

enquanto que a taxa de cisalhamento reduzida deve ser obtida pelo deslocamento de $\dot{\gamma}$ com a_T , como mostra a Equação 2.9,

$$\dot{\gamma}_r = a_T \dot{\gamma} \quad 2.9$$

O fator de deslocamento vertical é costumeiramente tomado como unidade em função da baixa dependência deste com a temperatura, podendo ser desprezado da Equação 2.8, dessa forma pode-se aplicar a Equação 2.10.

$$\eta_r = \frac{\eta(\dot{\gamma}, T)}{a_T} \quad 2.10$$

Para temperaturas próximas da temperatura de transição vítrea do polímero T_g , ou seja, para $T < T_g + 100 \text{ K}$, o fator de deslocamento horizontal pode ser determinado através da equação do WLF (Williams, Landel and Ferry [13]), que se baseia na teoria do volume livre de Doolittle, dada pela Equação 2.11,

$$\log a_T = \frac{-c_1(T - T_{ref})}{c_2 + (T - T_{ref})} \quad 2.11$$

em que c_1 e c_2 são constantes universais com valores de 17,44 e 51,6 K, respectivamente, obtidas por ajustes de curvas para diversos polímeros. Quando se trabalha com temperaturas maiores que $T_g + 100 \text{ K}$, o volume livre não é visto como um fator limitante, mas passam a ter maior influência no fluxo as barreiras energéticas que dificultam o movimento, antes apontados. A dependência com a temperatura pode ser melhor descrita através da relação de Arrhenius, como mostra Equação 2.12,

$$a_T = \exp \left[\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] \quad 2.12$$

sendo E_a a energia de ativação para fluxo, R a constante dos gases ideais $8,314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ e T_{ref} a temperatura de referência. A energia de ativação dá uma ideia da estrutura molecular do polímero, sendo maior, por exemplo, para polímeros com cadeias possuindo baixa densidade de ramificações [30].

2.5 Birrefringência de fluxo

Durante o processamento dos polímeros as deformações impostas levam a orientação das cadeias macromoleculares ao longo da direção de fluxo, gerando anisotropia óptica [31, 37, 4137]. Na verdade, as unidades de repetição das cadeias macromoleculares dos polímeros são opticamente anisotrópicas, propriedade intrinsecamente dependente da estrutura química do material. Uma cadeia de poliestireno, por exemplo, apresenta uma razão de *polarizabilidade* de 2:1 quando medindo os campos elétricos atuantes ortogonalmente e paralelamente a cadeia polimérica, respectivamente. Entretanto, quando um grande número de cadeias poliméricas está no estado quiescente, é mais provável que os segmentos moleculares apresentem uma conformação característica do tipo aleatória. Como consequência disto, o efeito de anisotropia óptica global pode se anular [31]. Por isso, no caso de fluxo existente, esses segmentos de cadeia tendem ao alinhamento em uma direção comum gerando a birrefringência de fluxo.

À medida que um raio de luz polarizado monocromático incide nesse arranjo opticamente anisotrópico, no entanto com um ângulo de incidência relativo ao eixo óptico (eixo ao longo do qual os raios viajam com a mesma velocidade de propagação em função da existência de simetria óptica) diferente de zero, ele é resolvido em dois outros raios, a saber: o *raio ordinário* e o *raio extraordinário*. Os raios se propagam pelo meio vibrando ortogonalmente entre si, sendo que o raio ordinário obedece às leis da refração e vibra paralelamente

ao eixo óptico do meio, enquanto que o raio extraordinário tem seu plano de polarização perpendicular. Os dois apresentam diferentes velocidades de propagação, as quais são função do índice de refração encontrado pelo caminho, dado pela *polarizabilidade* do meio. Ao emergirem do material, os raios apresentam uma diferença de fase entre si que pode ser avaliada simplesmente pelo uso de um polarizador chamado de *analizador* [31, 37].

A técnica de análise empregada para verificar esse fenômeno de anisotropia óptica, também conhecido como “*dupla-refração* ou *birrefringência*” é denominada *Polarimetria*. Este método, por sua vez, faz uso de um sistema “*polariscópio*” [32] que consiste na interposição do meio birrefringente ao par de polarizadores cruzados à radiação incidente, o primeiro para gerar a luz polarizada e o segundo para analisar a resultante, de acordo com o esquema mostrado na Figura 2.4.

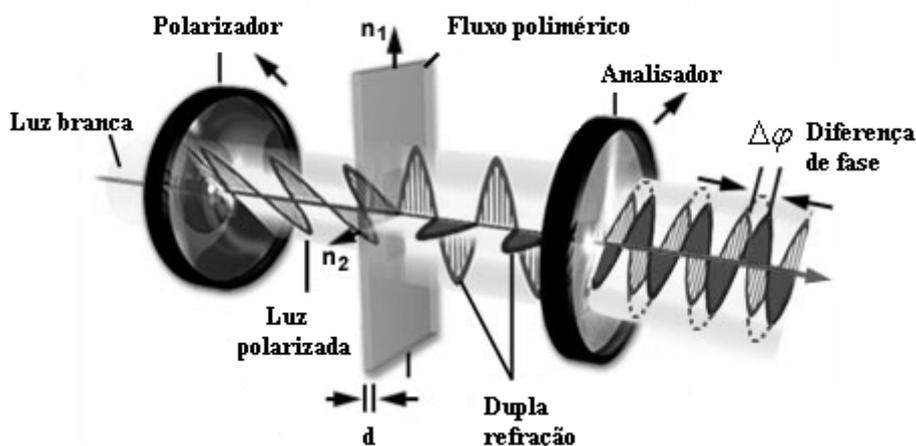


Figura 2.4 Esquema de um polariscópio para medição de birrefringência. No exemplo, o fenômeno de dupla-refração surge em função da anisotropia óptica gerada por um fluxo polimérico contendo dois índices de refração diferentes, $n_1 > n_2$.

Fazendo-se o fluxo polimérico passar na bissetriz do ângulo reto formado pelos polarizadores, ou seja, a direção do fluxo forma um ângulo de 45° em relação aos eixos dos polarizadores (Figure. 2.4), tem-se que a

intensidade de luz transmitida I é sempre máxima e dependente apenas da diferença de fase $\Delta\varphi$, de acordo com a Equação 2.13 abaixo [31],

$$I = I_0 \text{sen}^2 2\theta \text{sen}^2 \left(\frac{\Delta\varphi}{2} \right) \quad (2.13)$$

A diferença de fase pode ser escrita em função da diferença de caminho óptico, OPD, definida como a diferença entre os produtos do caminho geométrico percorrido pelos raios e o respectivo índice de refração encontrado, de acordo com a Equação 2.14. O OPD é dado pelo produto da espessura da amostra d pela birrefringência Δn , conforme mostrado na Equação 2.15 [37, 46],

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} OPD \quad (2.14)$$

$$OPD = d\Delta n \quad (2.15)$$

em que λ é o comprimento de onda da luz utilizado.

A birrefringência é entendida como a diferença entre os índices de refração encontrados pelo raio extraordinário e ordinário. Substituindo as equações (2.14) e (2.15) em (2.13), tem-se como resultado a Equação 2.16, que mostra a relação seno-quadrado existente entre a intensidade de luz polarizada transmitida em função do OPD. Essa relação deve ser usada quando da realização de ensaios quantitativos, determinando arco-seno da Equação 2.16 e fazendo-se uso da Equação 2.15 para determinação da birrefringência.

$$I = I_0 \text{sen}^2 \left(\frac{\pi}{\lambda} OPD \right) \quad 2.16$$

Na Equação 2.16, é possível verificar que existirá uma condição na qual a intensidade de luz transmitida se anula, definindo as franjas “*isocromáticas*”; definindo o número de ordens, n , como o número de ciclos completos, dado pelo atraso do raio extraordinário relativo ao raio ordinário, segundo a expressão $n=OPD/2\pi$, verifica-se que para valores de $n = 0, 1, 2, \dots$, tem-se $I = 0$ [31]. Isso significa que a intensidade da luz transmitida é função tanto das tensões aplicadas quanto do comprimento da luz utilizado. Dependendo do grau de orientação imposto às cadeias poliméricas, a intensidade de luz poderá passar por ciclos de máximos e mínimos. Sendo assim, pode-se inferir, sem nenhum cálculo matemático prévio, um valor de OPD, baseando-se apenas na contagem de ciclos ou número de ordens.

Ao se avaliar uma amostra birrefringente com iluminação branca no microscópio de luz polarizada, os raios extraordinário e ordinário emergentes do meio birrefringente sofrem um processo de interferência destrutivo para certos comprimentos de ondas, devido à defasagem adquirida, originando cores de interferência. O primeiro a observar esse fenômeno foi Newton ao pressionar duas placas de vidro não perfeitamente planas contendo ar na interface uma contra a outra, dando origem a anéis coloridos. Desde então, vários pesquisadores estudaram esse fenômeno determinando os valores numéricos de defasagem e espessura do filme de ar necessário para produzi-lo. Esse conceito é bastante aplicado em mineralogia na identificação de grãos de minerais em finas seções de rochas ou material moído. Para isso, faz-se uso do da *Carta de Cores de Michel-Lévy* [33].

Na Figura 2.5 tem-se uma representação da carta de cores de *Michel-Lévy*, onde basicamente encontram-se as cores de interferência observada por microscopia óptica de luz polarizada, o OPD (correspondente à cor analisada) na abscissa em nanômetros, a espessura da amostra de mineral analisada na ordenada em microns e as retas oblíquas que apontam para os valores birrefringência. Este, por sua vez, crescem desde o canto superior esquerdo até o canto superior direito e também da lateral direita de cima para baixo. Logo, conhecendo-se a cor de interferência da amostra pode-se inferir diretamente o OPD pela simples observação na carta de cores. Tendo-se a

espessura da amostra, pode-se também calcular o valor da birrefringência segundo Equação 2.15. As cores de interferência são divididas em ordens que terminam na cor vermelha, representando um comprimento de onda completo de defasagem, conforme pontos vermelhos mostrados na abscissa da Figura 2.5.

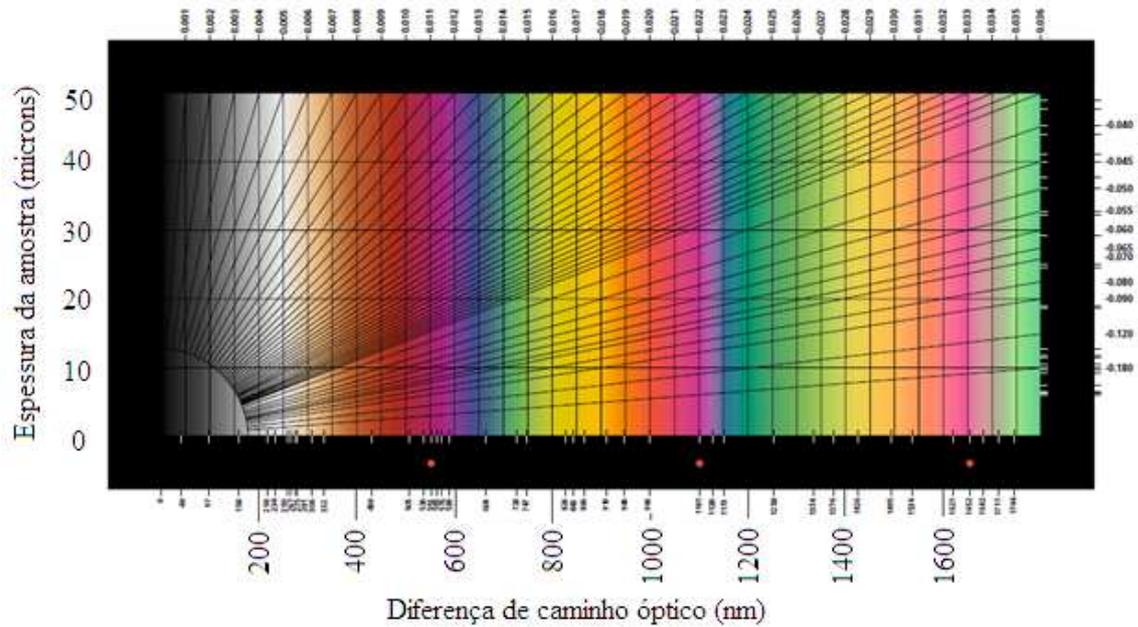


Figura 2.5 Carta de cores de interferência de Michel-Levy

2.6 Coeficiente de tensão óptica

Para melhor conceituar o coeficiente de tensão óptica uma breve descrição do tensor tensão será apresentado a seguir. Do ponto de vista reológico, as relações entre a aplicação de forças em um determinado elemento de fluido, por exemplo, tomado em um polímero fundido, é estudada no campo dos tensores. Em um sistema de coordenadas Cartesiano, as várias componentes do tensor tensão τ_{ij} (ou τ) podem ser representadas através de uma matriz, como mostrado na Equação 2.17,

$$\tau_{ij} = \begin{bmatrix} \tau_{11} & \tau_{12} & \tau_{13} \\ \tau_{21} & \tau_{22} & \tau_{23} \\ \tau_{31} & \tau_{32} & \tau_{33} \end{bmatrix} \quad (2.17)$$

sendo, as componentes τ_{11} , τ_{22} e τ_{33} (índices $i = j$) denominadas de tensões normais e as componentes de índices $i \neq j$ conhecidas como tensões cisalhantes [13, 34]. No geral, pode-se escolher um sistema de coordenadas na qual todas as componentes cisalhantes se cancelam. Os eixos desse sistema particular de coordenadas são conhecidos como eixos principais [35].

Quando um fluido incompressível está no estado quiescente, ou seja, em repouso, existe apenas a ação da pressão hidrostática, ao passo que as componentes cisalhantes são nulas. Estas últimas, por sua vez, passam a apresentar valores finitos quando o sistema está fluindo, enquanto as tensões normais podem diferir uma das outras. É sabido que as componentes das tensões normais variam em quantidades iguais à medida que a pressão hidrostática muda, uma vez que esta não influencia na mudança de forma do material. No entanto, as diferenças entre as tensões normais dadas por $\tau_{11} - \tau_{22}$, $\tau_{22} - \tau_{33}$ e $\tau_{11} - \tau_{33}$ não são influenciadas pela pressão hidrostática e quando avaliadas em conjunto com as tensões cisalhantes definem a resposta reológica que leva a mudança de forma do material. [13, 36].

Se considerarmos que existe simetria no tensor tensão, o número de componentes apresentadas na Equação 2.17 passa de nove para seis, pois dessa forma teríamos $\tau_{13} = \tau_{31}$ e $\tau_{23} = \tau_{32}$, definindo assim o estado de tensão com as componentes normais antes mencionadas. Experimentalmente, para se avaliar as características reológicas dos materiais costuma-se medir a primeira e a segunda diferença de tensões normais dadas por $N_1 = \tau_{11} - \tau_{22}$ e $N_2 = \tau_{22} - \tau_{33}$, respectivamente, e a tensão cisalhante $\tau_{12} = \tau_{21}$ [13, 34].

Se agora considerarmos que as componentes de tensão cisalhantes são nulas, típicas de um fluxo sem cisalhamento como o elongacional ou de extensão biaxial, os três eixos principais do elipsoide de tensão irão coincidir com os eixos do sistema de coordenadas Cartesiano trabalhado, ou seja, os

eixos das componentes das tensões principais são conhecidos [37]. No entanto, para o caso em se que tem um fluxo cisalhante simples, por exemplo, apenas a direção neutra 3 das coordenadas do sistema laboratorial coincide com um dos eixos principais, eixo-III, estando o primeiro e segundo eixos principais, eixos I e II respectivamente, dispostos no plano-1,2 , onde se desenvolve o perfil de velocidades, como mostra a Figura 2.6 ,

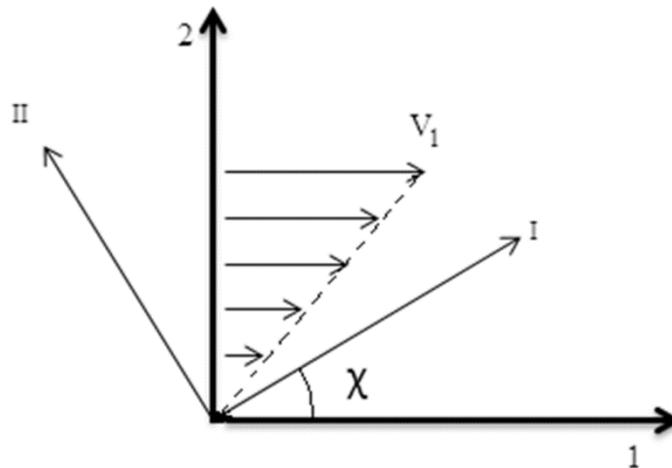


Figura 2.6 Sistema de coordenadas laboratoriais: 1 – direção de fluxo; 2 – direção do gradiente de velocidades; I e II - direções das tensões; V_1 – velocidade e χ – ângulo de orientação do elipsoide de tensão [37].

O ângulo χ (“lê-se chi”) corresponde ao ângulo que a direção do primeiro eixo principal forma com a direção de fluxo. Se por uma análise matemática transformamos as componentes de tensões principais, nomeadamente τ_I , τ_{II} e τ_{III} , nas componentes do tensor tensão segundo as coordenadas de laboratório, tem-se como resultado as seguintes relações,

$$(\tau_I - \tau_{II}) \cos 2\chi = \tau_{11} - \tau_{22} \quad 2.18$$

$$(\tau_I - \tau_{II}) \sin 2\chi = 2\tau_{12} \quad 2.19$$

$$\tau_{III} = \tau_{33} \quad 2.20$$

Durante o fluxo, a maioria dos polímeros adquire uma característica opticamente anisotrópica. Para boa parte deles é possível estabelecer uma relação direta entre o estado de tensão imposto ao material e o tensor índice de refração \bar{n} . Sendo assim, se considerarmos que o tensor tensão e o tensor índice de refração são colineares, podemos definir o coeficiente de tensão óptica segundo a Equação 2.21,

$$\bar{n} - \langle n \rangle \bar{I} = C(\bar{\tau} + p\bar{I}) \quad 2.21$$

sendo, $\langle n \rangle$ é o índice de refração médio do meio, C é o coeficiente de tensão óptica, p a pressão hidrostática e \bar{I} o tensor unitário.

Uma expressão que define o coeficiente de tensão óptica em função das características anisotrópicas das cadeias poliméricas pode ser tomada da teoria da elasticidade da borracha ideal deduzida por Kunh e Grün [37, 38], segundo a Equação 2.22 que tem a seguinte forma,

$$C = \frac{2\pi}{45kT} \frac{(n_0 + 2)^2}{n_0} (\alpha_1 - \alpha_2) \quad 2.22$$

em que k é a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta, n_0 a birrefringência média e $\alpha_1 - \alpha_2$ a diferença de polarizabilidade das ligações. Além da influência estrutural, pode-se verificar que o coeficiente de tensão óptica possivelmente varia com a temperatura por três mecanismos distintos [41]:

1. O coeficiente kT – O coeficiente de tensão óptica deveria reduzir ligeiramente com a temperatura, uma vez que esta é dada em Kelvin e, frequentemente, apenas uma faixa moderada de temperatura está disponível;

2. Mudanças na densidade – isto poderia afetar o índice de refração do meio. Entretanto, tais mudanças são vistas como pequenas e, portanto devem ser desprezadas na maioria dos casos;
3. Mudanças de conformação que levam a alteração da anisotropia – as variações de temperatura podem alterar o balanço conformacional dos segmentos de cadeia e, portanto, influenciar no coeficiente de tensão óptica. Nesse momento, é possível antecipar que para o poliestireno os efeitos da temperatura em C podem ser desprezados [41].

O coeficiente de tensão óptica expressa a relação direta entre o tensor índice de refração e o tensor tensão e pode ser expressa simplesmente pela Equação 2.23,

$$\Delta n = C \cdot \Delta \tau \quad 2.23$$

em que Δn é a diferença entre dois índices de refração principais, podendo ser medidos como birrefringência em um arranjo adequado, como o polariscópio mostrado antes, e $\Delta \sigma$ é a diferença entre as tensão principais. A relação mostrada anteriormente foi primeiramente desenvolvida por Maxwell, embora o fenômeno de birrefringência em sólidos tenha sido descoberto por Brewster [37], e foi aplicada posteriormente a birrefringência induzida por fluxo.

Com base no que foi apresentado até o momento, assumindo a colinearidade entre o tensor tensão e o tensor índice de refração supracitada, pode-se verificar que as relações antes mostradas, do ponto de vista óptico, ficariam da seguinte forma,

$$\Delta n \cos 2\chi_m = n_{11} - n_{22} = C(\tau_{11} - \tau_{22}) \quad 2.24$$

$$\Delta n \sin 2\chi_m = n_{12} = C(\tau_{12}) \quad 2.25$$

$$n_{11} - n_{33} = C(\tau_{11} - \tau_{33}) \quad 2.26$$

em que χ_m passa a ser definido como ângulo de extinção, que se refere ao menor ângulo dos dois existentes entre os planos de cisalhamento e o plano de vibração do polarizador (determinado pelo eixo de polarização), o qual daria origem a um campo escuro (extinção da luz) ao se girar o conjunto polarizador/analizador cruzados de tal forma que o eixo de polarização de um deles venha a coincidir com a direção da tensão. Sendo assim, esse ângulo estará definido entre os limites de 0 a 45°.

A medida de birrefringência de fluxo possibilita, portanto, a determinação da distribuição espacial de tensão aplicada no polímero para que este possa fluir, bastando apenas o conhecimento do coeficiente de tensão óptica do meio. A birrefringência de fluxo é uma medida indireta do nível de organização ou orientação do polímero, já que na prática em termos de reologia o interesse se encontra na relação entre tensão e deformação. Nota-se que a equação 2.18 é, portanto, a base da relação entre uma propriedade óptica (birrefringência) e as propriedades reológicas de um polímero.

2.7 Birrefringência como método reo-óptico de caracterização

Os métodos reológicos têm sido extensivamente usados para estudar o comportamento dos materiais viscosos, incluindo os polímeros. Essas técnicas medem principalmente a viscosidade e as diferenças de tensão [13, 14, 34]. Por outro lado, para se entender a estrutura molecular, as conformações e a orientação das cadeias, métodos ópticos têm sido usados [31, 37, 38]. A combinação de ambos os métodos, as chamadas técnicas reo-ópticas, destaca-se como uma ferramenta poderosa na caracterização da conformação molecular dos materiais poliméricos. Muitos dispositivos reo-ópticos foram construídos propondo caracterizar a birrefringência de polímeros sob fluxo.

Inicialmente, os desenvolvimentos envolvendo a aplicação de dispositivos para medir birrefringência induzida por fluxo, ou simplesmente birrefringência de fluxo, se basearam na adaptação de reômetros com janelas de vidro transparentes de forma a permitir a passagem de um feixe de luz através do meio. Por volta da década de 70 o grupo liderado por Janeschitz-

Kriegl construiu vários tipos de arranjos ópticos incluindo reômetro Couette coaxial [39], reômetro cone-placa [40], reômetro capilar [35] para avaliar a birrefringência de fluxo de vários polímeros. Inicialmente eles estimaram o ângulo de extinção e com ajuda de um compensador óptico de Ehringhaus eles obtiveram medidas de diferença de caminho óptico. Fazendo-se a razão entre os valores de diferença de caminho óptico pela espessura da amostra (espessura da geometria em questão) os valores de birrefringência de fluxo foram estimados. . Inicialmente, eles utilizaram soluções poliméricas e posteriormente polímeros fundidos, incluindo poliolefinas, poliestirenos e outros. Valores de birrefringência de fluxo da ordem de 10^{-4} a 10^{-2} foram obtidos para o poliestireno a temperatura de 179 °C. De acordo com seus resultados, a massa molecular do polímero tinha uma influência direta na resposta de birrefringência de fluxo, nivelando a aproximadamente a 500.000 de g/mol. Um dos trabalhos mais completos com birrefringência de fluxo aplicada a fundidos poliméricos foi desenvolvido por Wales [41]. Fluxos poliméricos nos planos 1-2 e 1-3 para diferentes polímeros foram estudados. No entanto, concluiu-se que a avaliação da birrefringência no plano 1-2 é laboriosa, principalmente em função da grande dificuldade de se determinar o ângulo de extinção. O coeficiente de tensão óptica foi calculado para vários polímeros com diferentes massas molares e distribuição de massa molar, nomeadamente polietileno, polipropileno, poliestireno e silicone. Para o poliestireno, por exemplo, valores do coeficiente variaram de 4,1 a $5,2 \times 10^{-9}$ m²/N.

Fuller e colaboradores [42, 43, 44] desenvolveram um sistema de luz polarizada com modulador óptico para medir a birrefringência de fluxo de soluções poliméricas concentradas por medidas de intensidade de luz transmitida. Os dados eram convertidos em OPD e finalmente em birrefringência aplicada ao fluxo por cisalhamento simples no estado transiente.

Takahashi e colaboradores [45] desenvolveram um analisador reo-óptico de duplo feixe para medidas de anisotropia óptica em fluxos mais complexos. Os estudos foram realizados em bancada usando uma solução de surfactante

e fazendo-se medidas de ângulo de extinção, da birrefringência nos planos 1-2 e 1-3 e do coeficiente de tensão óptica.

Barone e colaboradores [46, 47] reportaram observações reo-ópticas e reológicas em uma matriz tipo fenda acoplada a um reômetro capilar estudando a origem da pele de cação. De acordo com os resultados, o sinal de intensidade de luz variava na saída da matriz permanecendo estacionário na região interna. A oscilação de sinal foi atribuída ao fenômeno de gruda-desliza na parede, o que dá origem ao defeito de pele de cação. Também para baixas taxas de cisalhamento o sinal na região interna da matriz tipo fenda era maior em comparação a intensidade na saída. Já para altas taxas estes comutavam. Isso foi atribuído ao fenômeno de múltiplas ordens de defasagem, que gera uma resposta de sinal senoidal (seno quadrado) e, portanto, um alto nível de orientação molecular pode ser associada a um valor baixo de sinal óptico..

Chai e Randrianantroando [48] estudaram a birrefringência induzida por fluxo em polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) e também com a presença de ramificações longas através de um analisador de reometria óptica. Seus resultados mostraram o crescimento de tensões para o LLDPE com ramificações longas observados nas curvas de birrefringência em função do tempo, os quais aumentavam de intensidade com o aumento da taxa de cisalhamento. Para LDPE esse fenômeno não foi encontrado.

Martyn e colaboradores [49] estudaram os perfis de fluxo em uma célula de fluxo (matriz tipo fenda) no plano 1-2, em uma extrusora de rosca simples para poliolefinas lineares e ramificadas. Um pigmento foi adicionado ao fluxo e radiação circularmente polarizada foi incidida na direção neutra 3, dessa forma as franjas isocromáticas podiam ser visualizadas revelando o perfil do fluxo. Eles verificaram que com aumento da taxa de cisalhamento os vórtices aumentavam. Além do mais esse efeito era mais pronunciado para polímeros ramificados. Os vórtices também surgiram com menos intensidade para HDPE, porém quandoos ensaios eram realizados em um intervalo de tempo de duas horas.

Recentemente, Soares [50] desenvolveu um dispositivo para monitoramento em tempo real da orientação molecular durante o processo de

extrusão. Suas medidas foram realizadas em uma extrusora dupla rosca durante o processamento em estado estacionário do poliestireno. Ele verificou que com o aumento da taxa de alimentação o nível de orientação das cadeias era maior, evidenciado pelo aumento na birrefringência de fluxo e, portanto, no sinal do detector. Além do mais, a diminuição da temperatura ou aumento da massa molar refletia no aumento da orientação molecular e, por conseguinte, na birrefringência, explicado pelo aumento dos emaranhados temporários. Os valores de birrefringência de fluxo obtidos para o poliestireno foram da ordem de $0,5 \times 10^{-4}$, próximo do encontrado na literatura.

2.8 Objetivo do estudo proposto

Desenvolver (projetar, construir, validar e testar) um protótipo de matriz de fenda instrumentada para o estudo em tempo real das características reo-ópticas de polímeros durante o processo de extrusão. Foi proposto um desenho que permite simultaneamente a caracterização reológica e reo-óptica do fluxo, em dois pontos distintos do canal da matriz. Estudou-se a influência das solicitações termomecânicas impostas ao fundido polimérico quando da variação de condições de processo como rotação de rosca, temperatura, vazão mássica e tipo do perfil de rosca. A técnica de birrefringência de fluxo foi utilizada e sua resposta às mudanças no fluxo polimérico é comparada com as respostas obtidas através do procedimento clássico de determinação de queda de pressão ao longo do canal pelo uso de transdutores de pressão. Os dados reológicos avaliados em tempo real são comparados com os obtidos por reometria rotacional. Além do mais, a temperatura do fundido é lida em tempo real durante alguns ensaios.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Neste trabalho, utilizou-se uma resina de poliestireno de nome comercial N2560 adquirida da Innova de MFI = 4g/10min (ASTM 1238, 200 °C/5 kg). Esta possui uma massa molar de $M_w = 250 \text{ kg/mol}$ e polidispersidade de 2 [50]. A fim de determinar as características reológicas ao longo do trabalho, durante o processamento de extrusão do polímero fluindo pela matriz de fenda retangular, foi assumido um valor densidade do fundido de $0,94 \text{ g/cm}^3$ [51]. A razão principal para a escolha do poliestireno como material de fluxo está no fato de que este material apresenta uma excelente processabilidade além de uma boa transparência do fundido. Em adição, conforme exposto na fundamentação teórica, o poliestireno possui uma grande diferença de polarizabilidade, principalmente ao comparar-se a densidade eletrônica ao longo da cadeia polimérica e ortogonalmente a ela, já que nesta última direção um anel aromático encontra-se “pendurado”. Isto faz com que esta resina apresente valores consideravelmente elevados de birrefringência de fluxo, mesmo a baixas taxas de deformação.

3.2 Reometria de placas paralelas

A caracterização reológica em bancada (*“off-line”*) foi realizada em um reômetro de deformação controlada modelo ARES instrumentado com placas paralelas de 25 mm de diâmetro a temperaturas de 200, 230 e 260 °C. Discos de poliestireno com 25 mm de diâmetro foram preparados por moldagem por compressão (prensa hidráulica modelo SKAY 30 toneladas) a 200 °C e 5 toneladas durante 5 minutos. Posteriormente, os discos foram secos em estufa a vácuo por 24h de forma a evitar a formação de bolhas durante os ensaios. Os ensaios foram conduzidos mantendo-se a distância entre as placas de 1 mm. Além do mais, os experimentos foram realizados em atmosfera inerte de nitrogênio de forma a reduzir o processo de degradação em função das

condições termomecânicas impostas à resina ao longo do tempo. O procedimento aplicado foi o regime oscilatório dentro de uma faixa de frequência angular que vai de 0,1 a 100 rad/s. A sequência de cada teste, após determinar o nível máximo de deformação usado, se seguiu partindo-se das mais altas frequências para as mais baixas, cujo objetivo é evitar ainda mais a degradação do poliestireno, e por consequência, erros de medidas a altas frequências. A relação empírica conhecida como “regra de Cox-Merz” [52] foi usada nos ensaios reológicos. Esta mostra que a dependência da viscosidade obtida no estado estacionário com a taxa de cisalhamento é igual à dependência da viscosidade complexa com a frequência, segundo a Equação 3.1.

$$\eta(\dot{\gamma}) = \left| \eta^*(\omega) \right| \quad (3.1)$$

Esta regra é válida para a maioria dos polímeros. Logo, isto significa que os ensaios são realizados em uma janela de taxas de cisalhamentos que está entre 0,1 e 100 s⁻¹.

3.3 Matriz de fenda retangular (“*slit die*”)

O sistema reo-óptico a ser apresentado a seguir trata-se de uma grande modificação de um primeiro protótipo de detector desenvolvido recentemente em nosso grupo de pesquisa [50]. Um desenho inovador de matriz de fenda retangular (“*slit die*”) foi construído para ser acoplado à saída de uma extrusora dupla rosca. Basicamente, ela consiste em dois módulos separados por espaçadores calibrados que quando montados formam a geometria do canal requerida (fenda) através da qual o fundido polimérico flui. Os módulos possuem pinos guias que evitam desalinhamento entre eles além de fixarem os espaçadores. Ambas as peças foram usinadas em aço ferramenta. O desenho esquemático da matriz de fenda e suas partes são mostrados na Figura 3.1.

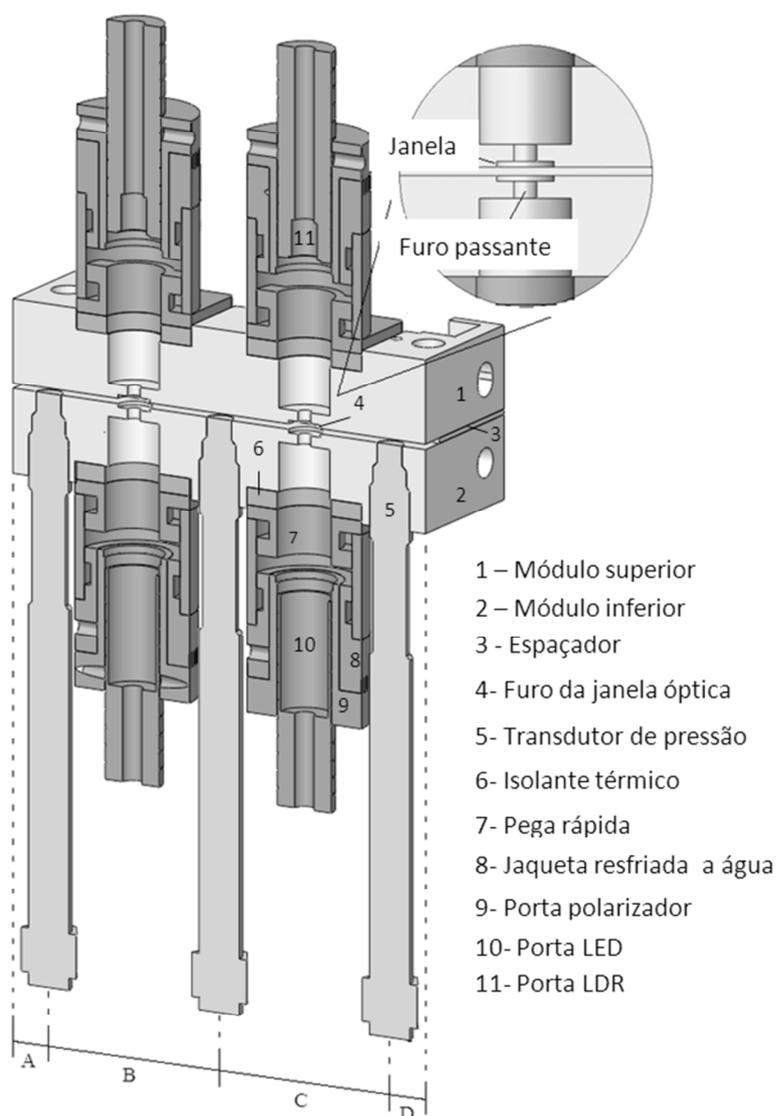


Figura 3.1 Desenho esquemático da matriz de fenda retangular mostrando a localização dos transdutores de pressão, posições dos detectores ópticos e suas partes principais ; $A = D = 11,25$, $B = C = 53,5$ mm. No desenho apresentado o canal tem as seguintes dimensões: $128,5 \times 15 \times 1,5$ mm.

Apenas pela mudança da espessura dos espaçadores é possível criar-se diferentes razões de aspectos da geometria do canal, importantes em estudos reológicos e para fins de diminuição do caminho óptico, em se tratando de fenômenos ópticos que exigem uma maior transparência. Em adição, geometrias de espaçadores convergentes e divergentes podem ser

confeccionadas e serem estudadas. Neste trabalho, um canal com 15 mm de largura e 1,5 mm de altura foi utilizado. Dessa forma, a matriz de fenda apresenta uma razão de aspecto de 10. Como comentado anteriormente, neste caso os efeitos de bordas podem ser desprezados. O comprimento do canal é de 128,5 mm.

Como a proposta do trabalho é a de monitorar as características ópticas e reológicas do fundido polimérico, para este último caso em específico, três transdutores de pressão foram montados ao longo do canal de forma a facear a parede do módulo inferior. Isto evita a formação de “volume morto” entre as pontas dos transdutores e o canal. Assim, distúrbio de fluxo, estagnação do fundido e efeitos de cantos são evitados, os quais possivelmente levariam a problemas de leitura e má interpretação dos dados. Os transdutores de pressão medem as componentes de tensão atuantes normais à parede do canal em três pontos bem espaçados, importantes na obtenção das tensões cisalhantes próxima à parede, conforme calculado pela Equação 2.2. Ao longo do texto, será utilizado o termo queda de pressão como sinônimo da queda de tensões atuantes normais à parede medidas pelos transdutores ao longo do canal. No Apêndice A, é possível verificar a resposta de voltagem versus pressão para cada transdutor de pressão utilizado. A distância medida a partir da entrada da matriz de fenda (saída do cabeçote de extrusão) ao eixo central do primeiro transdutor de pressão é de aproximadamente 11,3 mm; como o canal retangular se estende por mais 2 mm para dentro do cabeçote de extrusão, tem-se que a distância reduzida (l/h) é cerca de 9. Para evitar estagnação do fundido polimérico na entrada da matriz de fenda, o cabeçote de extrusão foi construído com um ângulo de entrada de aproximadamente 22°.

Para a realização da caracterização óptica do fundido, em ambos os módulos superior e inferior foram confeccionados furos com diâmetros de aproximadamente 10 mm e profundidade de aproximadamente 1 mm. Janelas ópticas confeccionadas a partir de um bastão de vidro borossilicato, previamente tratado a 550 °C por 24h para relaxar o acúmulo de tensão residual, são ajustadas aos furos com o uso de uma resina epóxi de cura rápida de forma a facear com as paredes do canal para medidas ópticas

posteriores. Além do mais, furos passantes de 4 mm de diâmetro foram usinados de forma concêntrica aos furos das janelas, o que permite a transmissão do feixe de luz monocromática ortogonalmente através do fluxo do fundido polimérico, como será explicado com maiores detalhes um pouco mais à frente. A simples geometria dos furos para janelas ópticas permitem a fácil montagem das mesmas, evita vazamento do fundido uma vez que as janelas são pressionadas contra o fundo do furo e a birrefringência de deformação ser desprezada em função da baixa espessura, dentro das condições de processo trabalhadas. A distância reduzida (l/h) do primeiro conjunto de janelas posicionadas próximo à entrada é de aproximadamente 27.

O controle da temperatura na matriz de fenda retangular é feito por um controlador proporcional integral derivativo (PID). Este, por sua vez, fornece a potência necessária para as resistências de aquecimento do tipo cartucho posicionadas em cada módulo de acordo com o valor de “*set-point*” requerido, ou seja, o valor de temperatura da matriz a ser fixado. O valor real de temperatura é medido com o auxílio de um fio termopar do tipo-J de resposta rápido posicionado adjacente ao transdutor de pressão central e na vizinhança do canal de fluxo.

3.4 Detectores ópticos

A célula óptica de fluxo foi construída para prontamente permitir a avaliação das respostas geradas a partir da interação entre o estímulo luz visível e o fundido polimérico fluindo em dois sítios, simultaneamente, normal ao plano formado pelo os eixos cartesianos 1-3, denominado de agora em diante como plano 1-3. Tais respostas podem estar relacionadas, por exemplo, ou com modificação do estado de polarização do raio de luz incidente [31, 37, 50], como no caso da birrefringência, ou a fenômenos de espalhamentos de luz que causam perdas na intensidade de luz, como o fenômeno de turbidez [53]. Como o raio de luz incide ortogonalmente ao plano citado, ou seja, na direção 2 onde se desenvolve o perfil de velocidades, isso significa que os fenômenos ópticos sondados são valores médios. Isto ocorre, pois, as tensões cisalhantes

e, por consequência, as deformações impostas são dependentes da profundidade (altura) do canal, variando a partir de um valor mais alto próximo a parede à zero no centro, como antes discutido.

A Figura 3.1 também mostra as partes principais dos detectores ópticos. No caso da medida de birrefringência, para a qual é dada maior ênfase neste trabalho, a base dos detectores é a de um polariscópio de arranjo simples. Aqui, a direção axial do canal da matriz de fenda é posicionada entre polarizadores cruzados paralelamente à bissetriz do ângulo reto por estes formados, isto é, os eixos principais dos polarizadores formam um ângulo de 45 graus com a direção de fluxo (direção 1), permitindo sempre a avaliação da intensidade de luz máxima em função do nível de orientação molecular.

O feixe de luz transmitido ortogonalmente ao fluxo polimérico é fornecido por diodo emissor de luz – LED de comprimento de onda relativamente estreito, conforme mostra a Figura 3.2 abaixo (não se percebe interferência de luz considerável dentro das condições experimentais trabalhadas; assim, a luz irradiada pelos LED's será considerada monocromática para fins de cálculos através do uso de valores médios). Neste arranjo de polariscópio simples, a luz é feita passar por um filtro polarizador que confina a direção de vibração do feixe a um único plano de polarização, entra no fundido polimérico fluindo, o qual muda o estado de polarização devido à anisotropia óptica do meio e, posteriormente, é analisada por um polarizador antes de atingir as fotocélulas (*light dependente resistor* – LDR). Todo o sistema óptico foi desenhado para montagem rápida, sendo ambas as partes mecanicamente independentes.

3.5 Emissão da fonte de radiação - LED

De acordo com o explicitado na seção anterior, três LED's de cores diferentes foram utilizados ao longo deste trabalho como fonte de radiação, sendo eles da cor azul, verde e vermelho, conforme indicado na Figura 3.2. No entanto, maior parte dos dados mostrados no texto corrido diz respeito ao LED

azul, sendo os dados obtidos com outras fontes de radiação mostrados no Apêndice D.

A curva de emissão de cada LED possui uma faixa muito estreita de comprimento de onda. Aqui, os valores relativos às intensidades foram normalizados, no entanto, a inserção (gráfico menor no canto superior direito) mostra os valores absolutos referentes a cada um deles. As faixas de comprimentos de onda são tão estreitas que as fontes de radiação são consideradas como monocromáticas. Sendo assim, valores de comprimento de onda médios serão utilizados para fins de cálculo da birrefringência de fluxo, sendo eles, respectivamente, 470 nm (azul), 525 nm (verde) e 630 nm (vermelho).

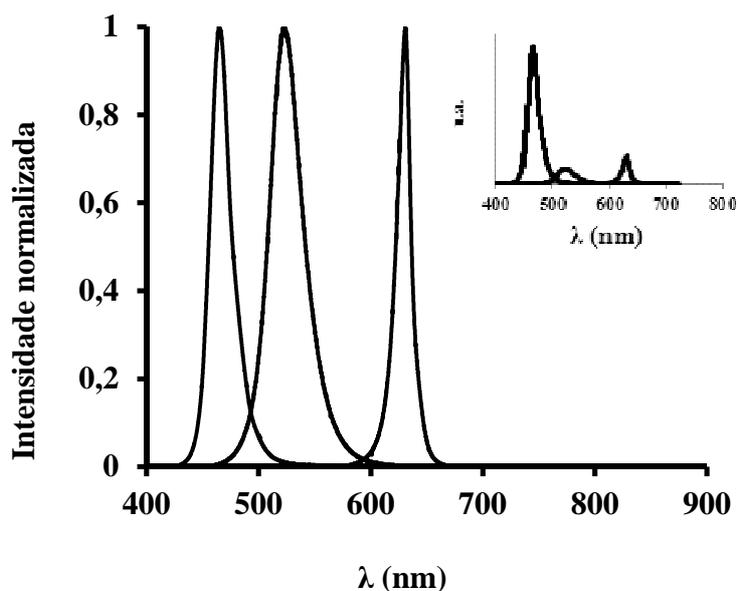


Figura 3.2 Espectro de emissão normalizado dos LED's azul, verde e vermelho, respectivamente nessa ordem. Na inserção a intensidade de radiação emitida não está normalizada.

3.6 Células fotoresistivas – LDR (“Light Dependente Resistor”)

As fotocélulas, também conhecidas como fotoresistores, quando submetidas à radiação visível mudam sua resistência elétrica característica em

função da intensidade de radiação incidente. Isto se dá a partir de um fenômeno conhecido como fotocondutividade. Dessa forma, a condutividade do material varia quando a quantidade de fótons que incide sobre ele é alterada, sendo este o princípio básico de funcionamento do fotodetector aqui utilizado. Este dispositivo é comumente conhecido como LDR (*“Light Dependent Resistor”*). O LDR é formado por uma placa pequena de um material semiconductor intrínseco, ou com uma dopagem muito pequena, apresentando em suas extremidades dois eletrodos externos para aplicação de uma diferença de potencial elétrico externa [54]. A sensibilidade espectral varia de acordo com o tipo de semiconductor do LDR, como mostra a Figura 3.3.

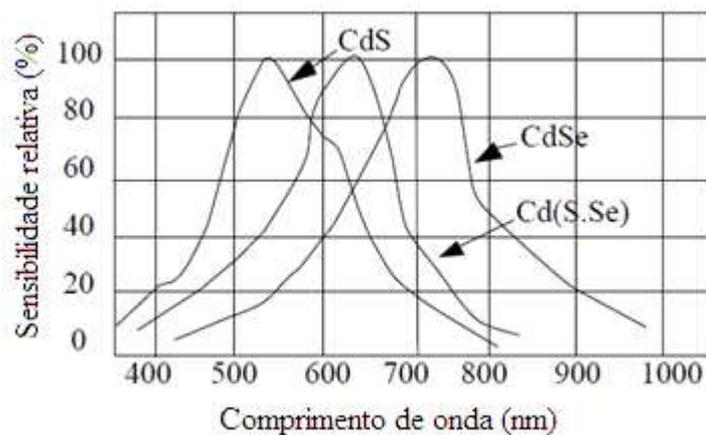


Figura 3.3 Sensibilidade da LDR. Neste trabalho foi usado o tipo CdS [58].

A Figura 3.4 apresenta as principais partes do fotoresistor de sulfeto de cádmio - CdS usado nessa tese bem como as dimensões do mesmo. O dispositivo é formado por uma pastilha de material isolante, com diâmetro variável, sobre a qual é depositada uma camada do semiconductor que apresenta a propriedade de foto-sensibilidade e sobre esta camada uma película metálica para formar os eletrodos [55].

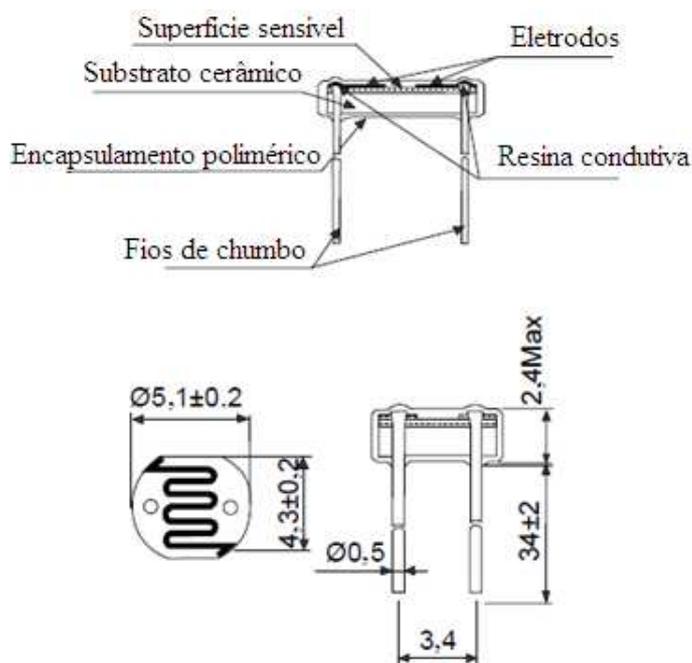


Figura 3.4 Características físicas do LDR de CdS [55]. As dimensões são dadas em milímetros.

A resposta típica de um LDR quando irradiado por fonte de luz externa é apresentada na Figura 3.5 em um gráfico do tipo log-log. Embora a representação nesta escala linearize a resposta, a fotocélula é um semiconductor e, portanto, um dispositivo não linear. Por esta razão, neste trabalho, assim como em trabalhos anteriores deste grupo de pesquisa [50, 53], um circuito do tipo ponte de Wheatstone é utilizado para manter a resposta final do detector dentro de uma região razoavelmente linear. De acordo com a Figura 3.5, a resistência da fotocélula decai monotonicamente com o aumento da intensidade de luz. Logo, para ambientes mais escuros, sua resistência aumenta impedindo, por exemplo, a passagem da corrente elétrica. Ao longo das medidas, realizadas neste trabalho, e com a variação da intensidade de luz, diferenças de potencial são geradas (milivoltagens), as quais são transformadas em linguagem de máquina e processadas em forma de números e gráficos permitindo a investigação dos fenômenos estudados.

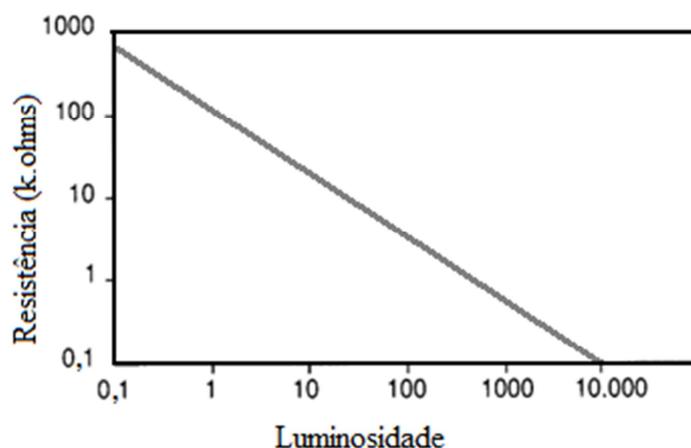


Figura 3.5 Evolução da resistência do LDR em função da iluminação.

3.7 Validação dos detectores

A resposta do sinal de intensidade de luz dos detectores foi avaliada em bancada e comparada àquelas obtidas na microscopia de luz polarizada através de um procedimento semelhante ao utilizado em um trabalho anterior [50]. Tanto o conjunto luz branca/filtro verde da microscopia óptica quanto LED's de diferentes comprimentos de onda (azul, verde e vermelho, adaptados ao microscópio) foram empregados como fonte de radiação. Amostras de policarbonato foram recortadas de uma placa comercial (LEXAN) e submetidas a um tratamento térmico em banho de silicone à temperatura próxima a sua temperatura de transição vítrea. As amostras foram retiradas em tempos determinados de forma a apresentar diferentes níveis de tensão residual (orientação molecular). O resultado do tratamento térmico das amostras foi avaliado por microscopia óptica de luz polarizada com o auxílio de um compensador de Berek [56], tendo-se como resposta final os valores de diferença de caminho óptico para cada placa. O procedimento de validação consistiu na inserção destas placas de policarbonato com valores de OPD conhecidos, inicialmente, no microscópio óptico de luz polarizada, acompanhando a resposta do sinal óptico em tempo real e posteriormente na fenda da matriz [57]. A Figura 3.6 exemplifica o tipo de amostra de placa de

polycarbonato usada na validação com um valor de OPD aproximado de 470 nm.



Figura 3.6 Amostra de polycarbonato usada na validação do polarímetro.

3.8 Esquema do sistema de medida em tempo real

Na Figura 3.7 é apresentado um desenho esquemático da montagem do sistema óptico utilizada no curso do monitoramento em tempo real das características óptico-reológicas do fundido polimérico.

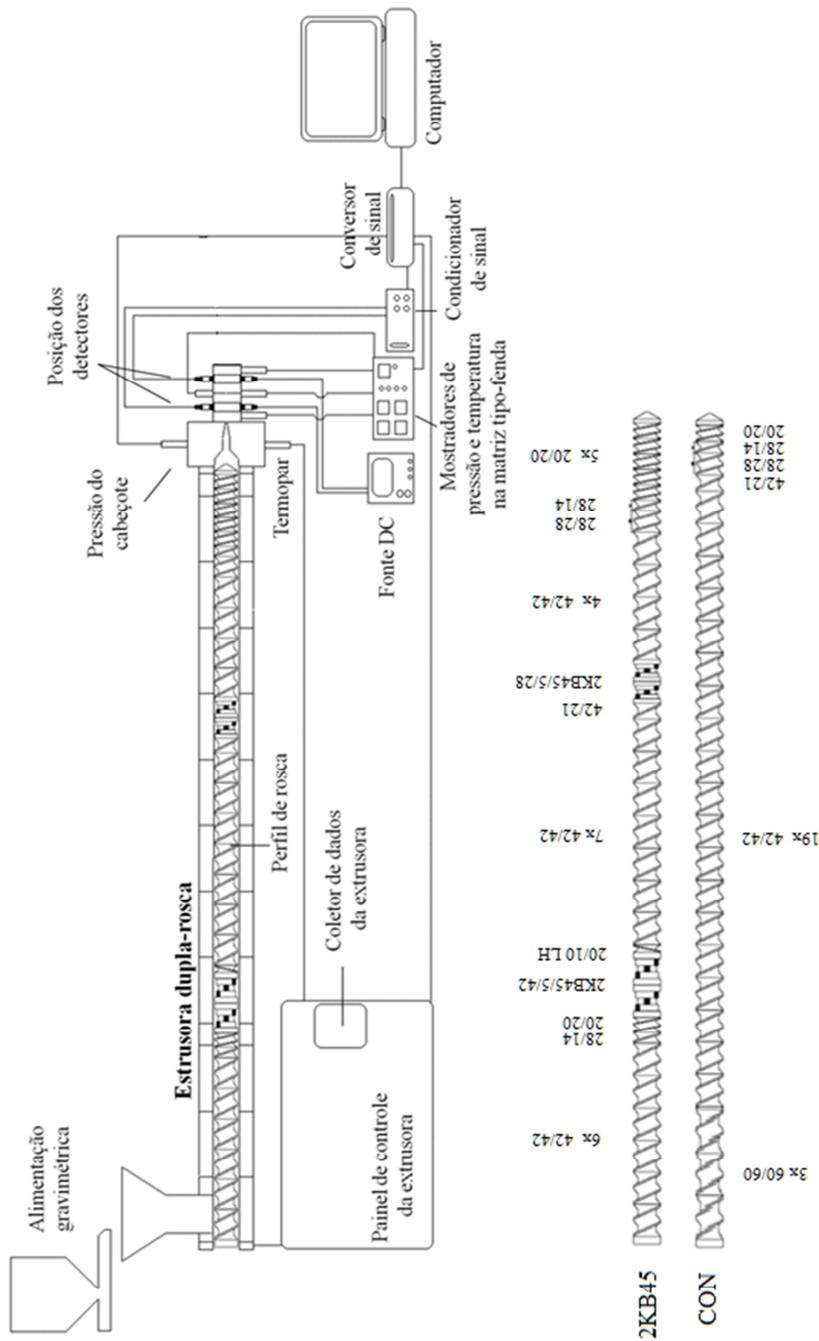


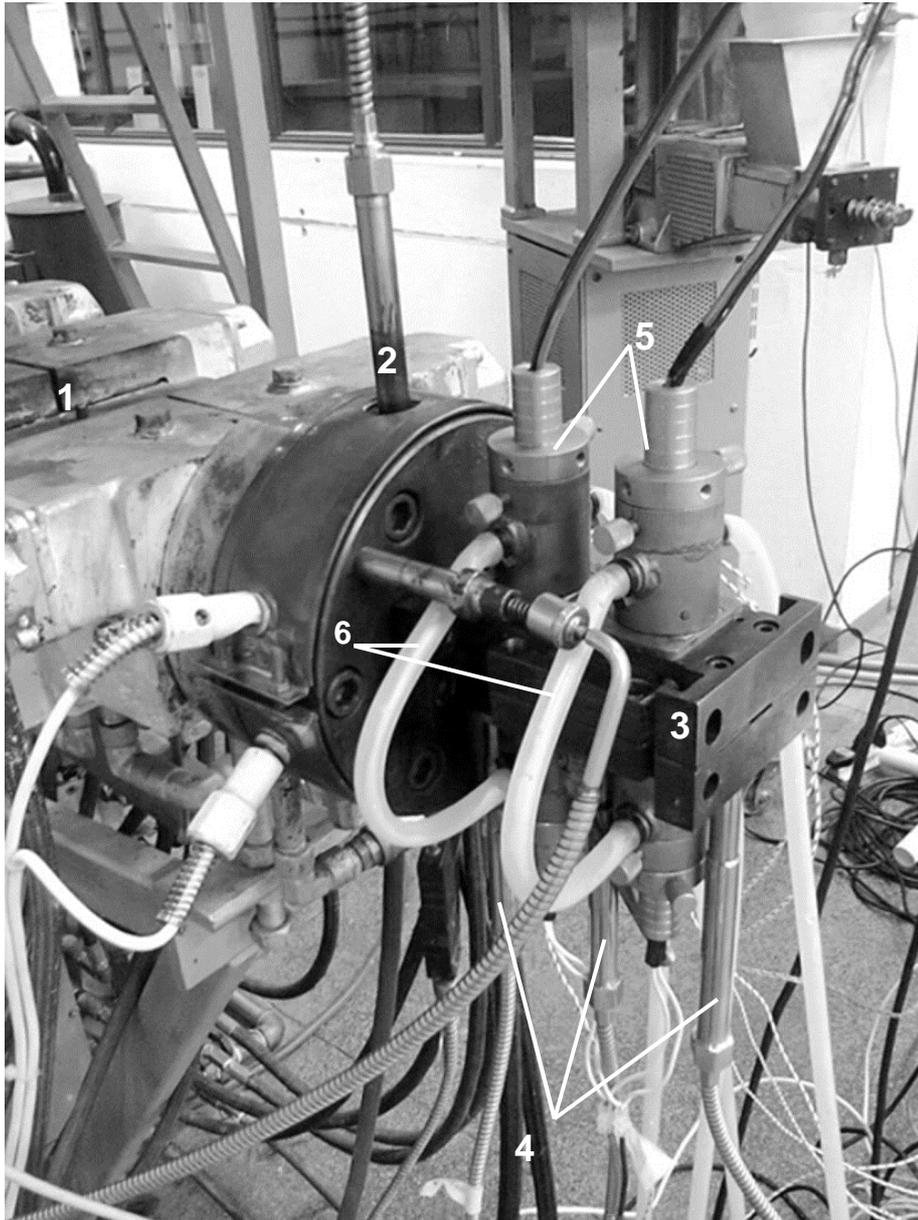
Figura 3.7 Diagrama esquemático de todo o arranjo experimental para monitoramento em tempo real “in-line” do processo de extrusão.

A matriz de fenda retangular descrita na seção 3.2.2 é acoplada à saída de um cabeçote desenhado para extrusora dupla rosca modelo Werner-Pfleiderer ZSK – 30 (vide visão parcial na Figura 3.8). De forma a manipular o sinal elétrico, uma caixa de controle de sinal contendo uma fonte e um circuito do tipo ponte de Wheatstone é conectada a fotocélula formando um circuito

elétrico capaz de converter a luz incidente, informação de domínio não elétrico, em voltagem elétrica. Este sinal elétrico passa por uma interface analógica/digital (dispositivo de aquisição de dados USB NI-DAQ 6812) e posteriormente é enviado em uma linguagem binária para um computador (dispositivo de leitura).

A fim de manipular o sinal enviado ao computador, um software foi desenvolvido em plataforma Labview 8.6 (“*National instruments*”) para coleta de dados (a uma frequência de 10 Hz), cálculo em tempo real, apresentação em tela e arquivamento de dados. Além do mais, uma chave de comutação adicionada ao painel de controle da extrusora quando acionada abilita o controle da rotação da rosca via “*software*”.

A Figura 3.9 mostra o painel frontal do programa desenvolvido em LabView para acompanhamento das variáveis de processo e sinais ópticos monitorados neste trabalho. Uma forma de apresentação dos dados é pelo uso de mostradores numéricos para as variáveis de entrada e saída, como por exemplo, as leituras de voltagens utilizadas no processo de normalização dos sinais dos detectores (V_{cw} e V_{pw} – lê-se de voltagem cruzada na janela e voltagem paralela na janela, variáveis de entrada) e as pressões lidas direto no canal (tensões atuantes normal na parede) como a pressão do cabeçote de extrusão (“*die-pressure*”) e a pressão de entrada da matriz de fenda (“*entrance pressure*”). A segunda forma de apresentação utilizada é através de gráficos que permite a melhor visualização e a avaliação em tempo real do comportamento das pressões e sinais ópticos com o tempo, da queda de pressão em função da distância axial do canal e a relação entre os sinais ópticos e as quedas de pressão lidas. Isto permite tomada de decisão em um menor espaço de tempo.



- 1 - Extrusora
- 2 - Transdutor de pressão do cabeçote de extrusão
- 3 - Matriz de fenda
- 4 - Transdutores de pressão ao longo da matriz
- 5 - Detectores ópticos
- 6 - Sistema de refrigeração

Figura 3.8 Vista parcial da montagem da matriz na saída do cabeçote de extrusão.

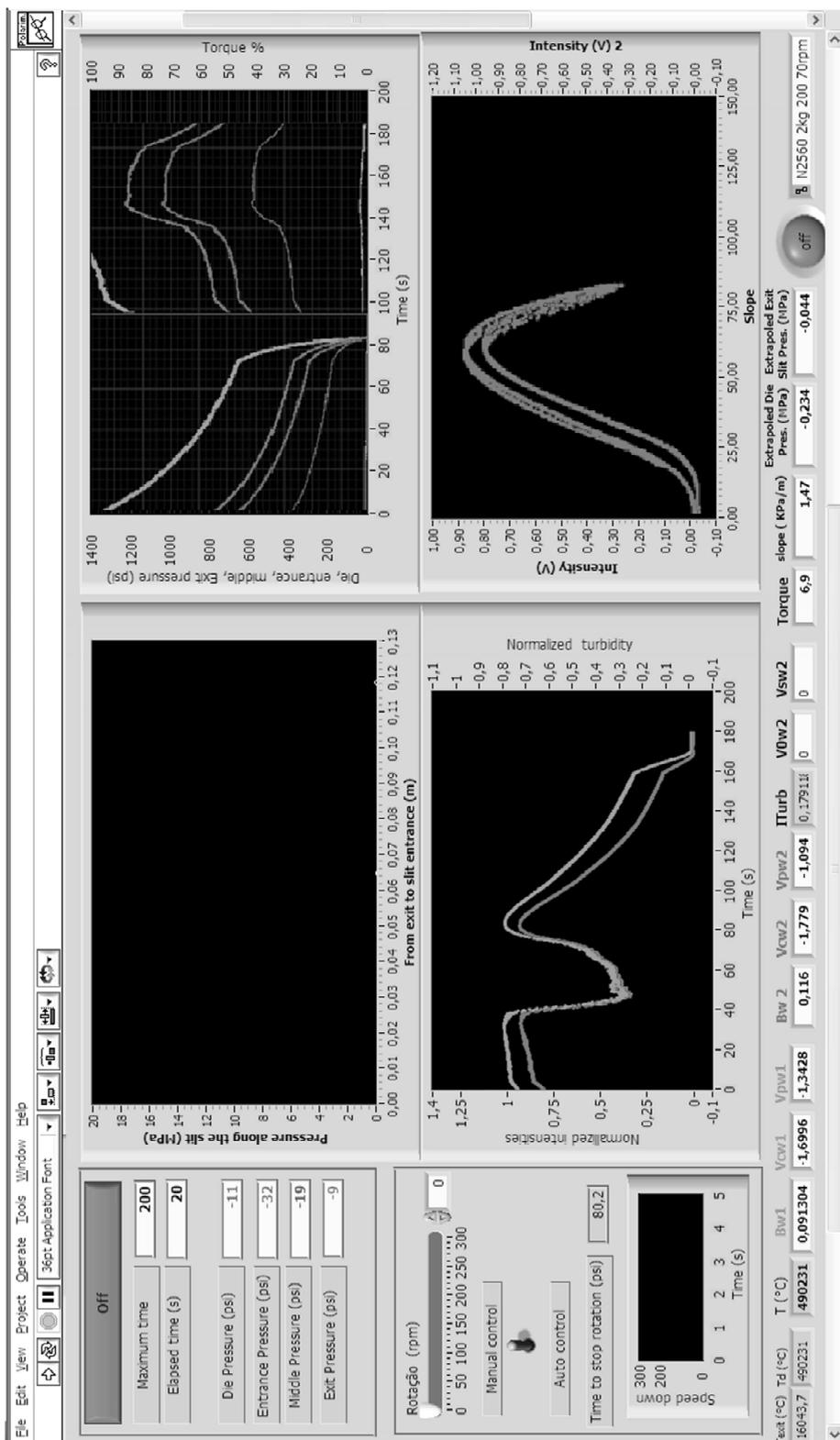


Figura 3.9 Painel frontal do programa desenvolvido em Labview para acompanhamento das variáveis de processo e sinais ópticos.

As respostas dos sinais de intensidade de luz obtidos durante dos ensaios de monitoramento óptico, a voltagem sobre as fotocélulas, são normalizadas de acordo com a Equação 3.2. Para o caso em que a birrefringência é estudada, tem-se que V_c , é a voltagem lida com os polarizadores cruzados (mínima intensidade de luz) e V_p é a voltagem lida com os polarizadores em paralelo, tida como o valor de intensidade mais alta possível.

$$V_N = \frac{V - V_C}{V_P - V_C} \quad 3.2$$

3.9 Monitoramento reo-óptico do processo de extrusão

O monitoramento reo-óptico em tempo real do poliestireno fluindo pela matriz de fenda foi realizado partindo-se, primeiramente, do estado estacionário com posterior interrupção da alimentação. A Figura 3.10 exemplifica melhor o procedimento seguido. O gráfico mostra a evolução da pressão em uma determinada região da matriz de fenda, por exemplo, na entrada, com o tempo. O processo é dividido em três regiões: a região I onde que corresponde à etapa de preenchimento da máquina de extrusão com o polímero base; a região II, vista como a região em que o processo atinge estabilidade, estado estacionário, e por último a região III, onde a alimentação gravimétrica aio funil principal da extrusora é interrompida. Todas estas três regiões são monitoradas em tempo real. A importância prática de se parar a alimentação é a natureza transiente das taxas e tensões aplicadas durante o curso de uma única corrida experimental. O fluxo neste último caso não é homogêneo ao longo do canal. Este fato é interessante, pois já é bastante conhecido que muitos processos se desenvolvem sem necessariamente estarem em um regime estacionário.

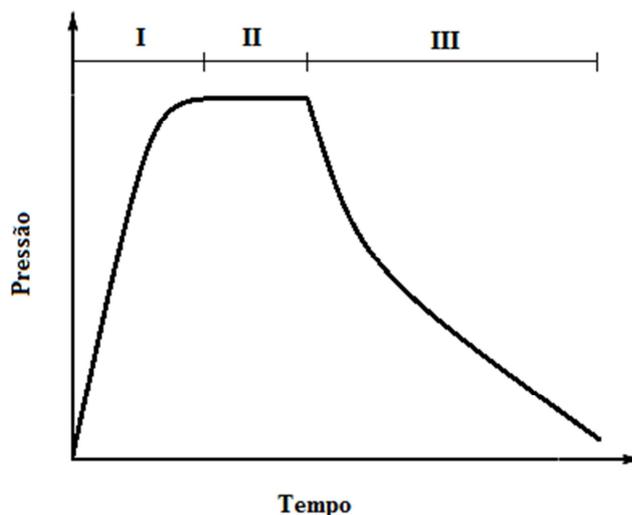


Figura 3.10 Procedimento experimental mostrando a evolução da pressão em uma ponto qualquer do canal em função do tempo: (I) preenchimento do canal de extrusão com o polímero, (II) região de sugerida como estado estacionário e (III) região de interrupção da alimentação ao funil principal de extrusão.

Dois protocolos diferentes de temperaturas foram utilizados no conjunto barril de extrusão / matriz de fenda retangular, a saber: 200 e 230 °C. Em uma primeira etapa, a rotação da rosca foi ajustada em 70 rpm para avaliação das características termomecânicas no fluxo do poliestireno. Posteriormente, a rotação da rosca foi ajustada em 100 e 130 rpm a uma temperatura de 230°C, para verificar a influência da rotação da rosca. Vazões mássicas de 2, 3, 4, 6 e 8 kg/h, vertidas no funil principal da extrusora com o auxílio de um alimentador gravimétrico (K-tron “*loss-in-weight feeder*”), foram empregadas, tendo-se como limitante de vazão mássica máxima os valores percentuais de torque.

O procedimento experimental foi realizado empregando-se dois perfis de rosca diferentes (ver Figura 3.7). Um composto apenas por elementos de condução (CON) e outro mais cisalhante (2KB45). Este último, por sua vez, consistiu de um selo de fundido (composto por dois elementos de malaxagem direto KB45/5/42 seguido de LH 20/10 que gera a barreira de fundido) na zona de plastificação seguido por uma região de dispersão (composto por dois

elementos de malaxagem direto 45/5/28) próxima à saída do cabeçote de melhorextrusão.

Após a interrupção da alimentação para a extrusora, as tensões internas diminuem continuamente com o tempo de corrida. Partindo-se de vazões mais altas, deformação maior, o sinal de voltagem normalizado referente à intensidade de luz incidente nas fotocélulas poderá passar por ciclos de máximos e mínimos à medida que a vazão reduz. A Figura 3.10 exemplifica a resposta dada pelo detector óptico para em corrida experimental para o poliestireno a 200°C, 70 rpm, utilizando-se fonte de luz azul. Em função do tipo de resposta obtido na Figura 3.11, as características reo-ópticas ao longo da matriz serão avaliadas dividindo-se a mesma em duas seções. A primeira seção corresponde àquela que possui a janela óptica na região compreendida entre o primeiro (próximo ao cabeçote) e o segundo transdutor de pressão, ao passo que, a segunda seção corresponde àquela porção onde a janela está situada entre o segundo e terceiro (próximo à saída) transdutor de pressão. Assim, as quedas de tensão na parede por seção serão calculadas pela diferença ente os respectivos transdutores de pressão. Por consequência, na primeira janela tem-se o valor de birrefringência de fluxo referente à primeira seção, enquanto na segunda janela o sinal óptico refere-se à segunda seção.

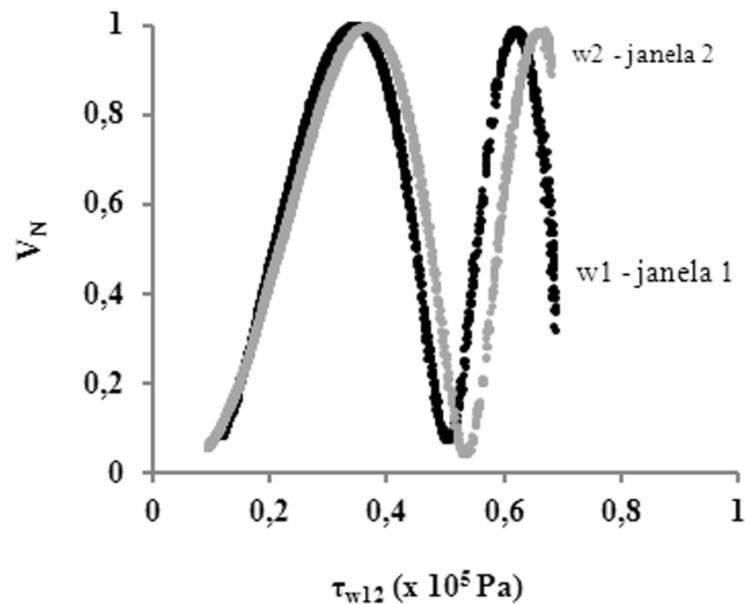


Figura 3.11 Voltagem normalizada relativa à intensidade de luz incidente na fotocélula em função da tensão cisalhante na parede do canal (calculada a partir da queda de pressão) na primeira e segunda janela da matriz de fenda ($W/h=10$). Estes dados são referentes a uma corrida realizada como perfil 2KB45 a 200 °C, 70 rpm e 5 kg/h e tendo o LED azul (470 nm) como fonte de radiação. Dados para vazões menores são mostrados no Apêndice C.

A birrefringência de fluxo média no plano 1-3, representada por $\langle \Delta n_{13} \rangle$, é calculada de acordo com a Equação 3.3 [10],

$$\langle \Delta n_{13} \rangle = \frac{\lambda}{h\pi} \arcsin(V_N)^{1/2} \quad (3.3)$$

No entanto, o cálculo da birrefringência de fluxo média não pode ser realizado de forma direta, pois a Figura 3.11 mostra que o sinal de intensidade luz medida no arranjo de polarizadores cruzados, passa por ciclos de máximos e mínimos. Este comportamento já foi comentado na seção 2.4. Como pode ser

visto na Equação 3.3, o segundo termo nada mais é que a razão entre a diferença de caminho óptico (OPD) e a altura do canal da matriz de fenda (h), vide Equação 2.15 . Cada ciclo completo da figura, definido pelo fato do sinal sair de um mínimo, passar por um máximo e terminar em outro mínimo, significa que a defasagem ente os raios ordinário e extraordinário é de um comprimento de onda completo (vide Equação 2.16). Como o comprimento de onda de luz utilizada no exemplo é de 470 nm (LED azul) isto significa que se atingiu uma ordem no primeiro mínimo e o OPD neste ponto é de exatamente de 470 nm.

Para o cálculo, as curvas devem ser divididas em quadrantes passando-se retas imaginárias nos máximos e mínimos. No primeiro quadrante, o sinal cresce até o valor normalizado de 1. A Equação 3.3 pode ser utilizada de forma direta. No entanto, no segundo quadrante, o sinal cai de 1 para o primeiro mínimo. Neste, deve-se subtrair os valores normalizados de 1, aplicar a Equação 3.3 e, posteriormente, somar a este valor o valor do OPD do primeiro quadrante que é de 235 nm, ou seja, metade de uma ordem. No terceiro quadrante, portanto, aplica-se a equação novamente de forma direta e posteriormente soma-se com 470 nm, cujo valor corresponde ao primeiro ciclo ou primeira ordem. Este raciocínio deve ser aplicado se outras ordens estão presentes. Por fim, os valores do OPD são divididos pela altura da fenda para obter-se a birrefringência de fluxo média. Embora pequenos desvios possam surgir na linha de base, estes não comprometem o cálculo, pois os erros são relativamente baixos frente aos altos valores de birrefringência obtidos nos ensaios.

Em um segundo momento do trabalho, o monitoramento óptico e reológico foi conduzido apenas na segunda seção da matriz de fenda para o perfil de rosca CON. Neste caso em específico, o transdutor de pressão da primeira seção, mais próximo ao cabeçote, deu lugar a um termopar do tipo-J com 1 mm de diâmetro alocado ortogonalmente a direção de fluxo. Este foi adaptado a um corpo idêntico ao de uma ponta de transdutor de pressão (ver Figura 3.12) e rosqueado à matriz (a ponta do termopar avança, aproximadamente, 15 % para dentro do canal que possui uma altura de 1,5

mm). Isso significa que a tensão cisalhante na parede será estimada assumindo-se uma “queda de pressão” (queda de tensão atuante normal à parede) linear.



Figura 3.12 Termopar adaptado a uma ponteira convencional de transdutor de pressão para avaliação da temperatura na região interna da matriz.

De forma a verificar a temperatura no instante em que o fundido polimérico deixa a região interna a matriz de fenda, um segundo termopar (fio termopar tipo-J) foi ajustado à sua saída. Ambos os termopares são conectados a mostradores digital padrão da Gefran, sendo que as milivoltagens geradas na saída dos mesmos são monitoradas em tempo real no programa em LabView.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Validação do detector em bancada

A validação do detector em bancada consistiu basicamente na verificação da resposta de voltagem normalizada do detector, segundo a Equação 3.3 (lembrando que o OPD é produto da birrefringência pela espessura da amostra), frente à inserção de 32 placas de policarbonato, com 1 mm espessura, no canal da matriz de fenda e com valores de OPD conhecidos.

A relação entre a voltagem normalizada e os valores de OPD das placas foi avaliada previamente no próprio microscópio de luz polarizada inserindo-se um módulo de detecção contendo um conjunto fotocélula/analizador adaptado ao “*slot*” do polarizador do microscópio. O conjunto luz branca/filtro verde do equipamento (fornecida pela lâmpada alógena) foi inicialmente usado para as análises. Posteriormente, LED's foram utilizados como fonte de radiação e montados em um “*proto-board*” posicionado logo abaixo da lente condensadora. Conforme discutido na parte experimental (seção 3.6) um circuito do tipo ponte de Wheatstone é conectado a fotocélula formando um circuito elétrico capaz de converter a luz incidente, informação de domínio não elétrico, em voltagem elétrica. Sua função principal é a de garantir uma resposta linear razoável entre o aumento de intensidade de luz e resposta da fotocélula. Logo, é preciso saber se a intensidade de luz aplicada durante os experimentos mantém uma resposta de sinal dentro de uma faixa não compreendendo saturação da fotocélula, para obtermos resultados satisfatórios durante as análises. Como a resposta do sinal é uma função seno quadrado do OPD, uma comparação entre o sinal simulado segundo a Equação 2.16 e os valores obtidos durante a validação seria suficiente.

A Figura 4.1 mostra os resultados do processo de validação do detector para o caso em que se tem como fonte de radiação a lâmpada alógena (luz branca) com filtro verde no microscópio. Uma curva simulada referente à cor verde com comprimento de onda médio de $\lambda = 542,5$ nm [55] é utilizada para

fins de comparação. Através da inserção das placas com diferentes OPD no sistema polariscópio do microscópio e variando-se o valor de voltagem do microscópio de 5 e 8 V verifica-se a disparidade com a curva simulada. Para 8 V o período do sinal senoidal aumenta ao mesmo tempo em que ocorre o deslocamento das voltagens normalizadas para valores mais altos, para o mesmo valor de OPD. Isto pode ser melhor observado fixando-se um valor de OPD (77 ou 85,9 nm) e varrendo-se uma faixa ampla de voltagens, como mostra a Figura 4.1b (pontos fechados, 5 – 12 V).

Duas observações devem ser feitas deste resultado. Visualmente, o aspecto da luz transmitida através do analisador apresenta padrões de cores do tipo encontrado na carta de cores de Michel-Levy, quando do uso do filtro verde. Isto leva a conclusão de que o filtro de luz verde está longe de ser ideal, deixando passar outros comprimentos de onda, os quais interferem entre si no curso do experimento gerando efeitos indesejáveis para a avaliação da birrefringência. O segundo ponto refere-se ao ajuste de voltagem no microscópio para controle de intensidade da fonte de radiação; mesmo com o mínimo de 5 V, para as condições experimentais empregadas, o circuito elétrico parece estar fora da região de trabalho linear. As medidas foram realizadas através da inserção de uma par fotocélula/polarizador no “*slot*” do microscópio antes da divisão do feixe de luz pelo prisma. Assumindo-se que estes apontamentos são coerentes, o uso de LED's resolveria a disparidade apontada pelos pontos experimentais e a curva simulada.

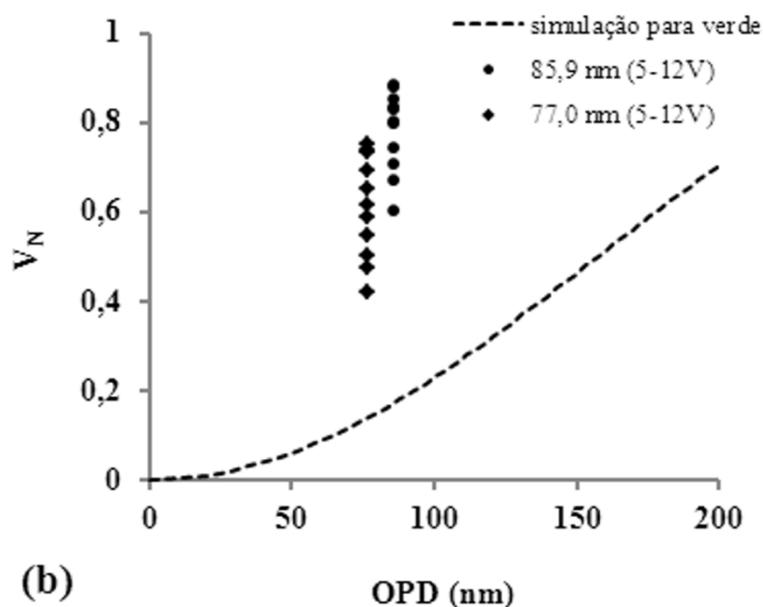
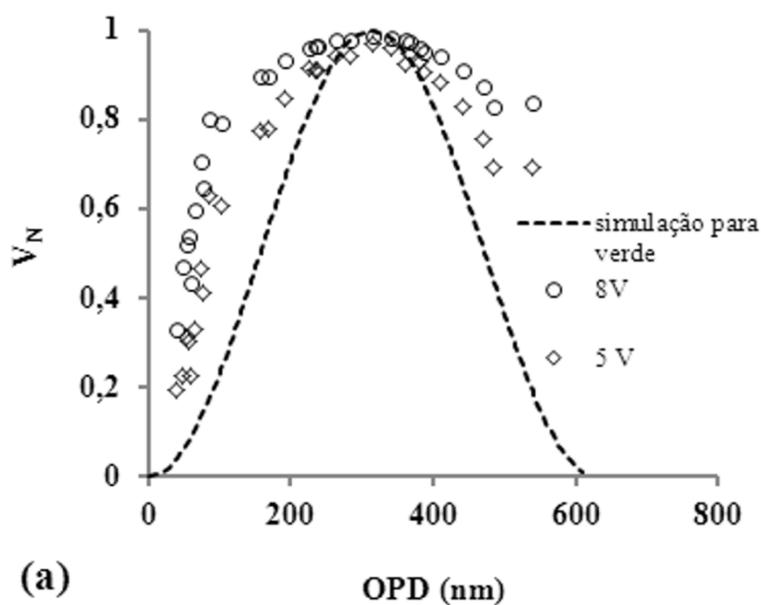


Figura 4.1 Validação em bancada do detector óptico para o conjunto luz branca / filtro verde; (a) aplicou-se duas voltagens fixas na lâmpada e mediu-se várias (32) placas com diferentes e conhecidos valores de OPD e (b) fixou-se a OPD utilizando-se duas placas com valores diferentes e variou-se a voltagem de alimentação da lâmpada.

A Figura 4.2 mostra as curvas de validação do detector fazendo-se uso de LED's como fonte de radiação, cujos comprimentos de ondas foram apresentados na Figura 3.2. Para o caso das medias realizadas no microscópio (Figura 4.2a), os LED's foram montados abaixo da lente condensadora e, imediatamente após esta um filtro polarizador foi posicionado de forma cruzada em relação ao conjunto fotocélula/analizador. Os LED's foram alimentados com voltagens de 2, 2,7 e 3 V para o vermelho, verde e azul. No entanto, variações nas voltagens não mostraram mudanças significativas nos resultados da validação. Isto ocorre, pois, somado a característica de estreita faixa de emissão dos LED's está o fato de que o feixe emitido passa pelas lentes condensadora e objetiva, reduzindo a intensidade do mesmo e evitando a saturação do circuito elétrico. Todos os pontos experimentais obtidos para os diferentes OPD conhecidos se sobrepõem a respectiva curva simulada para os diferentes comprimentos de onda usados.

Para os testes em bancada com a matriz de fenda, inicialmente verificou-se um problema semelhante ao encontrado na Figura 4.1, quando se manteve as voltagens escolhidas para os LED's no microscópio. Neste caso, a fonte de radiação está a uma distância duas vezes menor relativa à fotocélula. Além do mais, o feixe também é transmitido através do par de janelas de borossilicato de c.a. 1 mm de espessura, conjunto ao qual está interposta a amostra. Como consequência disto, o circuito na qual a fotocélula é inserida satura. Deve-se chamar atenção para o fato dos LED's usados serem de alta luminosidade. A redução das voltagens supracitadas para 1,8, 2,5 e 2,7 V, com conseqüente diminuição da corrente elétrica, reduz a intensidade e resolve o problema observado. A Figura 4.2b mostra a sobreposição dos pontos experimentais as curvas teóricas. Curiosamente, as medidas realizadas na extrusora não demonstraram sofrer influência dessa pequena variação nas características elétricas do sistema. Isto, possivelmente, estar relacionado com o fato de que o caminho óptico se tornar maior em função do fundido polimérico preencher toda a geometria do canal, diferentemente das placas de policarbonato 1 mm de espessura, além dos efeitos termomecânicos impostos. Os dados ópticos obtidos durante a extrusão são de polariscópios distintos, no entanto, cada

“*hardware*”, incluindo o circuito eletrônico, foi confeccionado de forma a manter similaridade com o seu par.

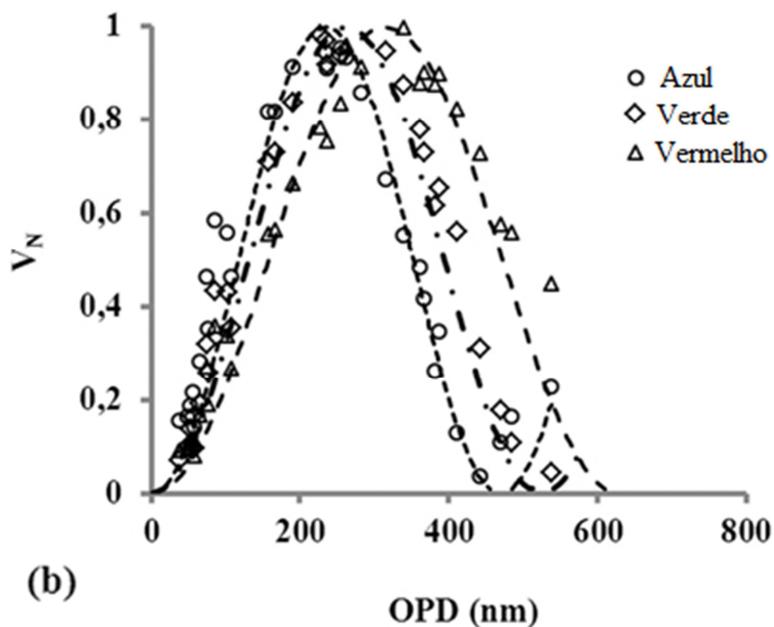
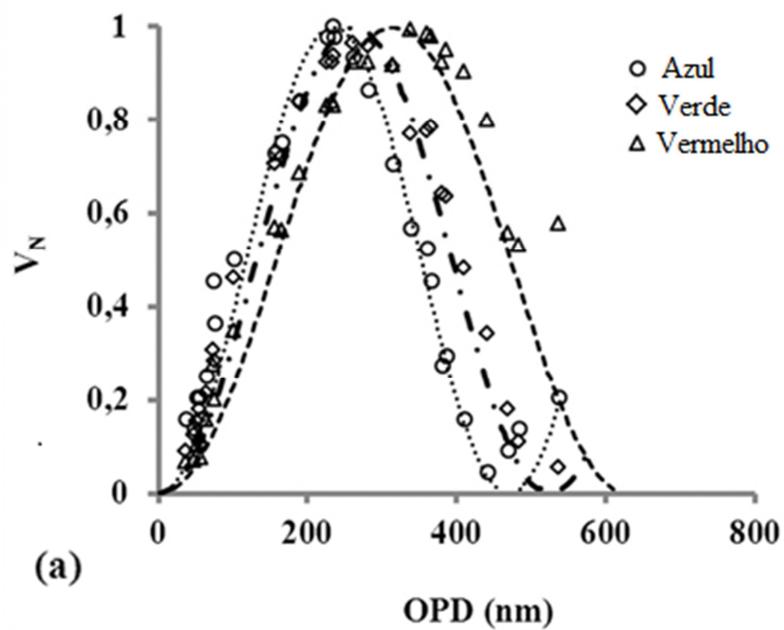


Figura 4.2 Validação em bancada do detector óptico para os LED's azul, verde e vermelho, mostrados no gráfico respectivamente nessa ordem. Os

pontos abertos foram obtidos com as placas de policarbonato de valores conhecidos; as linhas tracejadas correspondem às curvas simuladas referentes aos diferentes comprimentos onda médios dos LED's; (a) medidas feitas no microscópio com luz polarizada e (b) medidas realizadas na matriz de fenda em bancada com o polarímetro. Em ambos os casos as medidas com as placas de referencia seguem a curva teórica esperada validando o experimento

4.2 Monitoramento no estado-estacionário

Nesta seção, são apresentados os dados relativos ao monitoramento reo-ótico durante o estado estacionário. Isto inclui desde medidas de birrefringência de fluxo média em função das tensões e taxas de cisalhamento, como os dados relativos à caracterização reológica do fluxo do polímero na matriz de fenda. Os dados mecânicos e ópticos são comparados e discutidos. Além do mais, as medidas reológicas obtidas em tempo real serão comparadas com as obtidas em bancada.

4.2.1 Comportamento do fluxo na matriz de fenda

Durante o monitoramento em tempo real do fluxo do poliestireno fundido no canal da matriz, a extrusora é continuamente alimentada com polímero até atingir o estado dito estacionário e posteriormente a alimentação é interrompida. De forma simultânea, medidas de queda de pressão (quedas de tensão atuante normal à parede) ao longo do canal e ópticas são realizadas na matriz de fenda desenvolvida, permitindo o acompanhamento e avaliação do comportamento do fluxo no exato momento do processo.

A Figura 4.3 apresenta os dados relativos às quedas de pressão ao longo da distância longitudinal do canal da matriz.

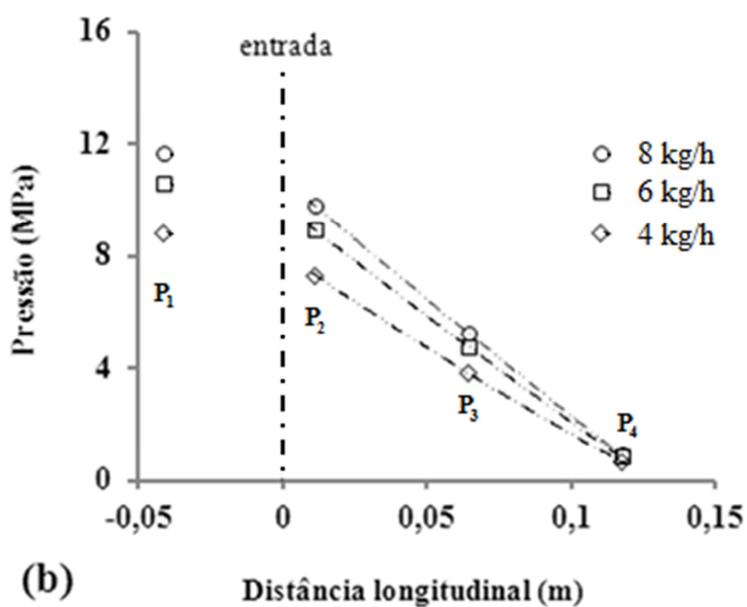
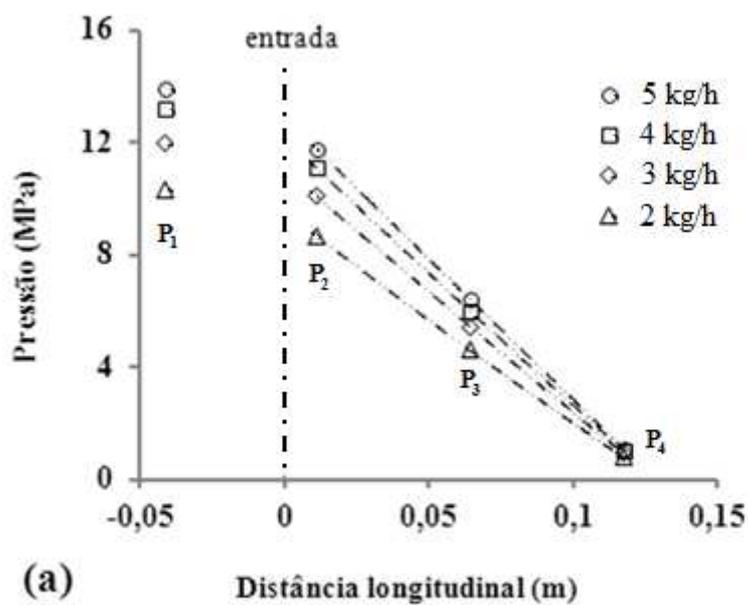


Figura 4.3 Perfil axial de pressão ao longo da matriz de fenda para diferentes vazões mássicas a temperatura de (a) 200°C e (b) 230°C. No é representado os pontos da pressão no cabeçote (P_1), pressão na entrada da matriz de fenda (P_2), pressão no meio da fenda (P_3) e pressão próxima à saída (P_4).

As medidas da Figura 4.3 foram obtidas com o auxílio dos transdutores de pressão montados ao longo da parede do módulo inferior, em diferentes vazões mássicas, durante o estado estacionário. No gráfico são mostrados os pontos referentes à pressão no cabeçote (P_1), a pressão na entrada da matriz de fenda (P_2), a pressão no meio da fenda (P_3) e a pressão próxima à saída (P_4). Os dados são para o perfil 2KB45.

Os dados de quedas de pressão apresentam um comportamento levemente parabólico, com concavidade voltada para cima. Isto, inicialmente, poderia indicar que o fluxo do fundido polimérico não está completamente desenvolvido ao longo do canal, dentro das condições trabalhadas. Perfis não lineares de quedas de pressão já foram observados por vários pesquisadores [19, 20]. Por exemplo, Han e colaboradores [58] observaram tais perfis estudando o fluxo de poliestireno a 200 °C, e atribuem ao fato do fluxo não se encontrar completamente desenvolvido. Neste caso, em específico, o critério usado foi a o fato do gradiente de pressão não ser constante, embora não tenham dado nenhuma explicação para o fato.

No que diz respeito à forma das curvas, pode-se verificar que tal aspecto parece ser função da taxa de cisalhamento. À medida que esta aumenta, dada pelo aumento da vazão mássica do polímero, as curvas parabólicas tendem à “linearidade”. Este tipo de resultado foi observado na literatura [20]. Existem especulações de que os perfis parabólicos sejam função tanto da viscosidade dos polímeros como das suas características elásticas no estado fundido. Além do mais, existe a preocupação com a distância reduzido utilizada para posicionamento do transdutor de pressão próximo à entrada do canal, em adição aos fatores mencionados na fundamentação teórica seção 2.2.

Neste trabalho, em função da não linearidade dos perfis de queda de pressão ao longo do canal, a matriz de fendas é dividida em duas regiões . A primeira (seção 1) corresponde àquele compreendida entre o primeiro transdutor de pressão, localizado próximo à entrada e interno a matriz, e o segundo transdutor de pressão, na zona central. A segunda (seção 2) está localizada entre o transdutor de pressão central e àquele próximo à saída. Dessa forma, assume-se que as quedas de pressão nessa região são dadas

pela diferença entre os respectivos transdutores. Como consequência dessa consideração, somado ao fato dos perfis não lineares de queda pressão, a viscosidade para cada região é vista como aparente.

4.2.2 Caracterização reo-óptica

A Figura 4.4 apresenta a comparação entre evolução da birrefringência média na primeira janela óptica (seção 1) e segunda janela óptica (seção 2) da matriz de fenda para as diferentes taxas de cisalhamento trabalhadas. Da mesma forma, as quedas de pressão em ambas as seções são comparadas entre si e confrontadas com as respostas ópticas para cada região de medida. Para construção do eixo-y, as seguintes relações foram utilizadas,

$$d\Delta n_{13} = \frac{\langle \Delta n_{13} \rangle_1 - \langle \Delta n_{13} \rangle_2}{\langle \Delta n_{13} \rangle_1} \quad 4.1$$

$$dP = \frac{dP_1 - dP_2}{dP_1} \quad 4.2$$

em que $d\Delta n_{13}$ é a quociente dado pela diferença entre os valores de birrefringência de fluxo média na primeira e segunda seção da matriz de fenda (representadas pelos subscritos 1 e 2, respectivamente), em relação aos valores obtidos na seção 1. Similarmente, dP é a razão dada pela a diferença entre os valores de queda de pressão na primeira e segunda seção relativa à primeira seção. Os dados da birrefringência de fluxo média estão nas Tabelas do Apêndice D, assim também como as repetições da corrida para comprimentos de onda diferentes.

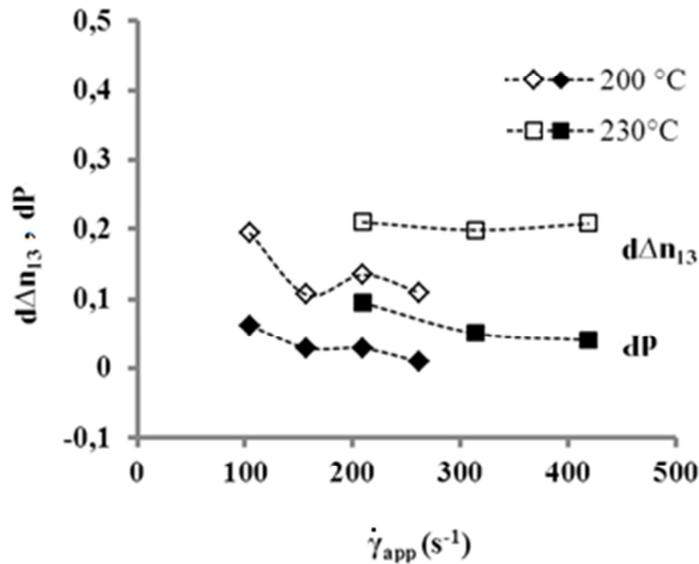


Figura 4.4 Diferença entre as medidas de birrefringência média na primeira e segunda janelas (símbolos abertos) e entre as quedas de pressão medidas na primeira e segunda seção da matriz (símbolos fechados) avaliadas no estado estacionário para as diferentes taxas e temperaturas de 200 e 230 °C, respectivamente. As medidas são para o perfil 2KB45.

As curvas referentes à diferença dos valores de birrefringência de fluxo entre as diferentes seções reduzem com a taxa de cisalhamento. Isto significa que a birrefringência média é sempre maior na primeira seção do canal do que àquela avaliada na região da segunda. Os resultados ópticos mostram claramente que o fundido polimérico possui um maior nível de orientação na primeira seção do que na porção correspondente a segunda janela óptica, próxima à saída matriz da fenda. Como esperado, a queda de pressão medida na primeira seção, onde se encontra o primeiro sítio de medida óptica, é sempre maior que àquela aferida na segunda seção, independentemente da taxa de cisalhamento aparente imposta ao polímero fundido. Este fato, portanto, corrobora os resultados ópticos.

Ao se confrontar os resultados obtidos a diferentes temperaturas, claramente se observam similaridades no comportamento. Para ambas as temperaturas, nomeadamente 200 e 230 °C, a diferença relativa na birrefringência média em função da taxa de cisalhamento aparente segue a mesma tendência que a diferença relativa referente à aos valores de queda de pressão. No entanto, os valores das medidas ópticas excedem, em muito, as diferenças relativas dos dados obtidos mecanicamente. Certamente, já era de se esperar diferenças entre os resultados ópticos e os mecânicos, uma vez que ambos foram obtidos por técnicas completamente dissimilares. A grande razão para se trabalhar com medidas ópticas é o fato de possuírem a característica não invasiva, somada ao tempo curto de resposta e logo a alta sensibilidade às modificações estruturais do meio [31, 37, 53, 59]. O procedimento clássico de medida de pressão ao longo do canal avalia apenas a porção correspondente às redondezas do ponto de medida (parede do módulo inferior da matriz). Por outro lado, o sinal óptico é medido por transmissão e, portanto, quantifica um valor de distribuição de tensão médio ao longo da altura do canal.

Conforme discutido previamente, alguns fatores podem contribuir para a não uniformidade no gradiente de pressão através do canal da matriz de fenda. Wales [41] estudou a influência da distância reduzida (l/h) no processo de instabilidade do fluxo do fundido polimérico ao longo do canal. Para um polietileno de baixa densidade fluindo através do canal da matriz, a birrefringência média medida na direção 1-3 reduziu continuamente com a distância axial sem atingir um valor de estabilidade, mesmo a distâncias reduzidas de 100. No, entanto, para o caso de poliestireno, a condição de fluxo completamente desenvolvido, caracterizado pela não dependência da birrefringência com a distância axial do canal, foi atingido para distância reduzida de 15. Certamente, as características reológicas do PEBD e PS são muito distintas, assim também como seus tempos de relaxação, o que afetam diretamente o comportamento do fluxo no canal. Pode-se aprender também dessa análise que os tempos de ajustes para atingir o estado estacionário são maiores para polímeros de estrutura ramificada [60], o que não é o caso do poliestireno usado.

A distância reduzida do centro do primeiro transdutor de pressão é de aproximadamente 9 (l/h). No entanto, a distância reduzida do primeiro conjunto de janelas de borossilicato deste trabalho é de aproximadamente 27 (l/h), o que excede em muito àquela empregada por Wales [41], não devendo ser um dos fatores que levam a tal disparidade nas medidas reo-ópticas. Deve-se lembrar que as tensões e taxas por ele utilizadas foram relativamente baixas em comparação a este trabalho experimental. Acredita-se que não exista influência considerável no fluxo do polímero fundido pelos transdutores de pressão posicionados ao longo da parede do módulo inferior, uma vez que eles fazem a superfície do canal, além possuírem de diâmetros bem inferiores à sua largura.

Podem-se encontrar dentro da literatura alguns trabalhos que atestam que o aquecimento viscoso e a dependência da viscosidade com a pressão influenciam na estabilidade do fluxo polimérico, pois levariam a uma redução da queda de pressão ao longo da matriz de fenda [21, 61]. No entanto, a dependência da viscosidade com a pressão a altas taxas de cisalhamento é menor em comparação a baixas taxas [62, 63]. Por outro lado, o poliestireno é tido como um polímero que apresenta variações de viscosidades relativamente bruscas com a variação da pressão [64]. Provavelmente, existem diferenças de viscosidade em cada região e, certamente, grandes variações ao se trabalhar com temperaturas variadas. Como consequência, isto leva a níveis de orientação molecular distintos entre as seções da matriz de fenda.

4.2.3 Caracterização reológica no processo versus comportamento em bancada

As características reológicas do fluxo de poliestireno obtidas com a matriz de fenda no estado estacionário são mostradas na Figura 4.5. No gráfico, os valores de viscosidade referentes à matriz de fenda são aparentes, embora no eixo das abscissas isto não seja chamado a atenção, uma vez que os dados obtidos por reometria de placas paralelas estarem também representados para fins de comparação.

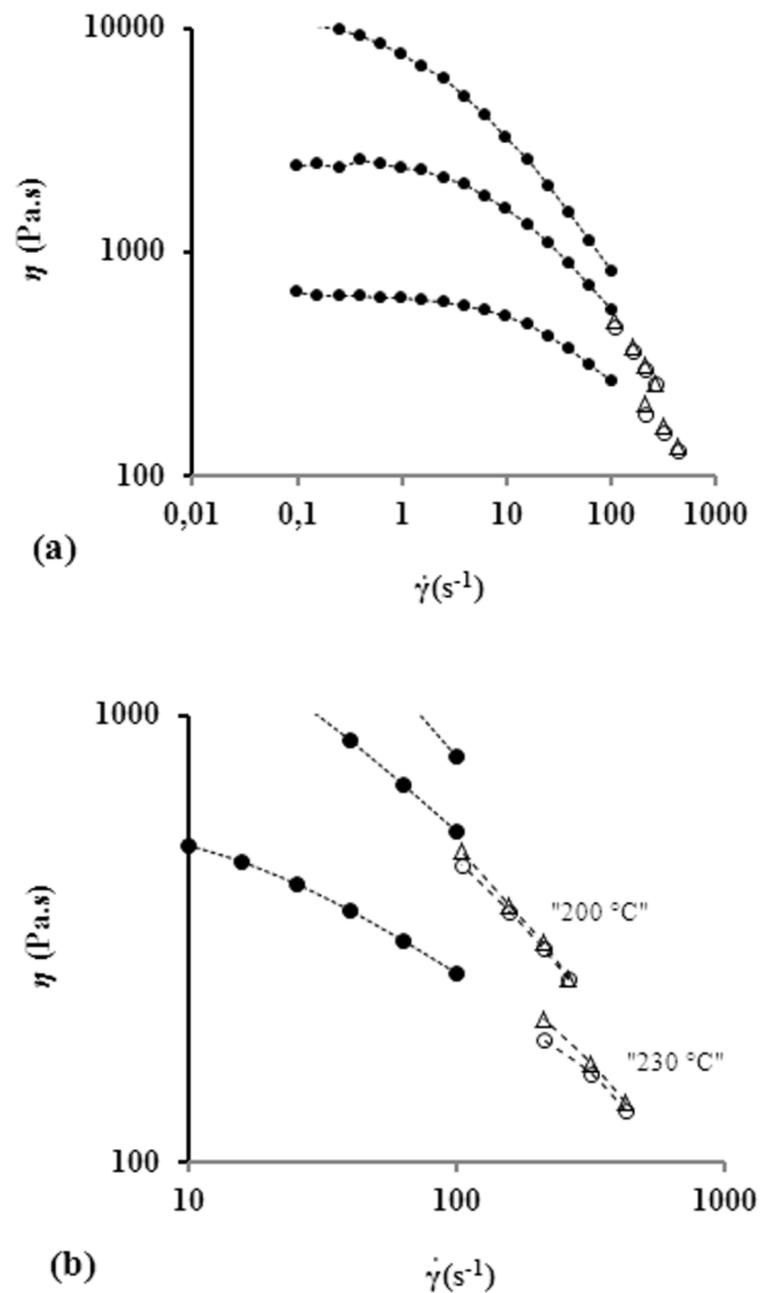


Figura 4.5 (a) Reometria de placas paralelas para o poliestireno a temperaturas de 200, 230 e 260°C, vistas de cima para baixo (círculos fechados). Na figura também é mostrado os resultados de viscosidade estimados na matriz de fenda em diferentes seções durante o monitoramento em tempo real a 70 rpm e temperaturas de 200 °C 230 °C (símbolos aberto). (b) ampliação da Figura 4.5a na região correspondente as taxas de cisalhamento aparente na matriz de

fenda: triângulos abertos referem-se à seção 1 e círculos abertos referem-se à seção 2.

Os valores de viscosidades experimentalmente estimados pelos estudos do fluxo na matriz de fenda para as temperaturas de 200°C e 230°C, tendo-se como elemento de bombeamento do polímero fundido a extrusora dupla-rosca, se encontram consideravelmente abaixo dos valores resultantes da caracterização reológica em bancada (desvios acima de 40%). Embora não seja tão evidente à primeira vista, um olhar mais cuidadoso nos dados para cada temperatura revela que os valores de viscosidade, aparentemente, diferem ligeiramente entre as diferentes seções da matriz, sendo menor para a seção 2. Isto é melhor observado quando se amplia a região de taxas de cisalhamento aparentes correspondentes aos ensaios na matriz de fenda (vide Figura 4.5b). Esta segunda observação está de acordo com a discussão da Figura 4.4, pois quanto maior a viscosidade do polímero, maior o nível de orientação da massa polimérica e, portanto, maior os valores de birrefringência média medidos, dentro da mesma taxa de cisalhamento aparente.

As disparidades dos resultados de viscosidade indicam que o histórico termomecânico influencia nas funções reológicas estudadas. Rawendaal e Fernandez [65] investigaram as características reológicas do polietileno de alta densidade pelo uso de uma matriz de fenda acoplado a uma bomba de dosagem alimentada por uma extrusora monorosca. As viscosidades obtidas divergiram de 10 a 20% dos valores obtidos por reometria capilar e de cone-placa. Foi sugerido que a redução na viscosidade é função do cisalhamento prévio imposto ao fundido polimérico pela extrusora. O tempo entre o cisalhamento na máquina e a medida no canal da matriz de fenda varia de acordo com a vazão, sendo menor que o tempo necessário para relaxar a solicitação anterior, principalmente para altas taxas. Em alguns casos, foram encontrados desvios de até 50%, dependendo do polímero usado. De forma similar, McAfee e McNally [66] encontraram um desvio de 8% do valor de viscosidade obtido “*in-line*”, durante extrusão de rosca simples, para um polietileno metaloceno quando comparado aos dados laboratoriais. Especulou-

se que a diferença de viscosidades entre os métodos poderia está ligada ao aquecimento viscoso, o qual eleva a temperatura da massa fundida reduzindo sua viscosidade. No entanto, o valor de temperatura estimado para o material em questão foi de apenas 0,4 °C. Claramente, fatores preponderantes que atuam durante o processamento dos polímeros são: a temperatura do meio, o histórico de cisalhamento submetido ao polímero e o tempo de residência do polímero tanto na máquina como no canal da matriz.

Assumindo-se que o poliestireno usado é um material termoreologicamente simples, ou seja, que todos os mecanismos que contribuem para os processos de relaxação possuem a mesma dependência com a temperatura, pode-se esperar que a dependência da viscosidade com a temperatura seja descrita pela equação de Arrhenius como segue (Equação 4.3).

$$\eta(T) = A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad 4.3$$

O método de redução de variáveis pode ser aplicado através da superposição-tempo-temperatura (TTS) de forma a determinar o fator de deslocamento de temperatura a_T ("shift factor"), número adimensional, o qual nos permite ampliar a faixa de tempo fornecida pela reometria de placas paralelas através da Equação 2.12.

Para curvas de viscosidade, o fator de deslocamento relativo a uma determinada temperatura deve multiplicar os tempos recíprocos (taxa de cisalhamento) e dividir a viscosidade (função da taxa de cisalhamento), o que por sua vez dará origem a uma curva mestre que abrange uma maior faixa de tempos. Neste trabalho, a temperatura de referência escolhida para aplicação do princípio de superposição-tempo-temperatura foi de 230°C e a curva mestre obtida é mostrada na Figura 4.6. Uma escala linear foi utilizada visto que nem toda curva mestre mostrada em gráfico do tipo log-log apresenta superposição de seus dados quando apresentados em escala linear [30].

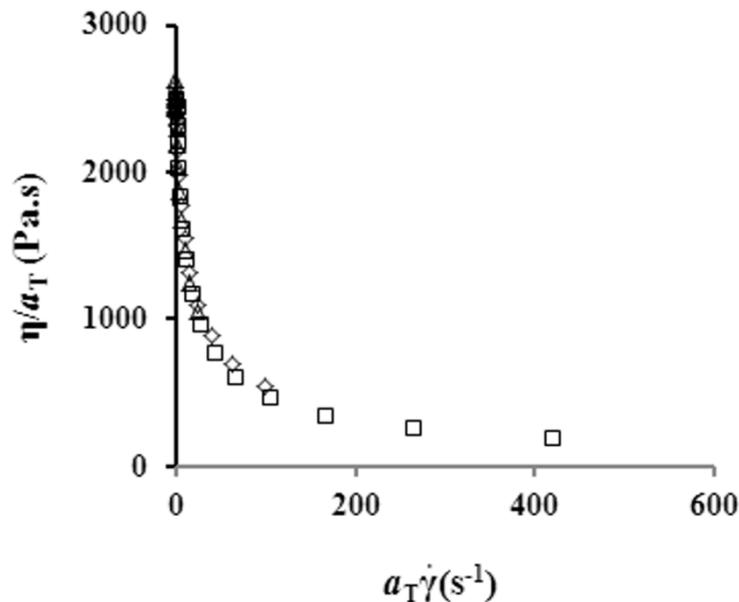


Figura 4.6 Curva mestre mostrando a superposição dos dados de viscosidade obtidas a partir da caracterização reológica em bancada através do reômetro rotacional apresentados na Figura 4.5a, tendo-se como temperatura de referência 230°C.

Levando em consideração o erro experimental do método, pode-se verificar que os dados de viscosidade se sobrepõem a curva mestre à temperatura de referência escolhida. Os deslocamentos foram realizados pelo uso do programa Orchestrator v7.2.0.4 TA Instruments e também através de planilhas em Excel. Ambos geram fatores de deslocamentos da ordem de 4,34 ($T = 200^\circ\text{C}$) e 0,27 ($T = 260^\circ\text{C}$) e uma energia de ativação em torno de 96,8 kJ/mol, próximo do valor apresentado na referência [26] para um material similar. Com o intuito de estimar o valor da temperatura do polímero fluindo pela matriz de fenda durante o processo de extrusão, a dependência do fator de deslocamento com a temperatura vista durante os ensaios reológicos foi levada em consideração. Aplicando-se os fatores de deslocamento e deslocando-se a curva mestre de forma a sobrepôr aos dados de viscosidades obtidas durante o processamento pelo uso da matriz de fenda, têm-se como resultado as curvas mestres representadas na Figura 4.7 para cada seção da matriz e temperatura de trabalho utilizada. No Apêndice E as curvas são

magnificadas na região de taxas de cisalhamento medidas com matriz de fenda, para facilitar a visualização.

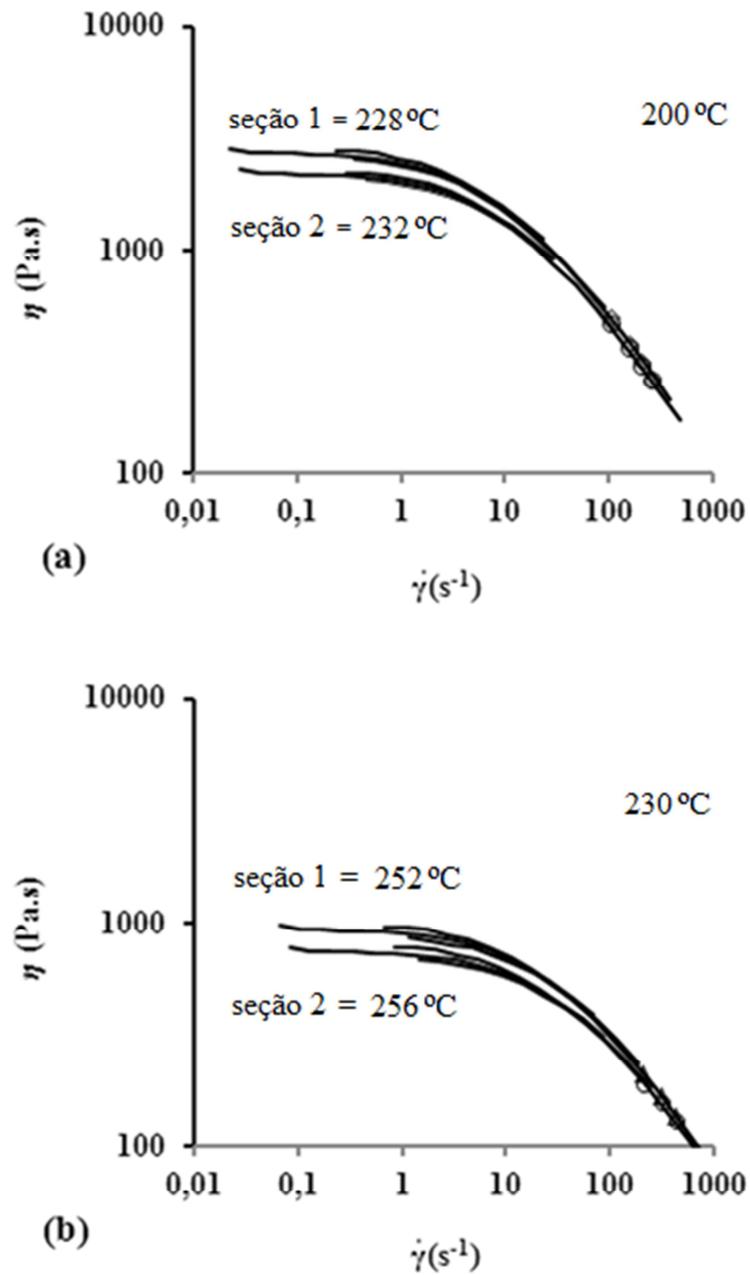


Figura 4.7 Estimativa das temperaturas do poliestireno fluído ao longo do canal da matriz para os “set-points” de temperatura de (a) 200 ° C e (b) de 230 ° C, obtidas pelo princípio da superposição tempo-temperatura.

Através do princípio da superposição-tempo-temperatura, estima-se que os valores das temperaturas na primeira e segunda seção da matriz de fenda são de aproximadamente 228 e 232 °C, para o “*set-point*” de temperatura de 200 °C, e de 252 e 256 °C, para o “*set-point*” de temperatura de 230°C, isto é, incrementos de temperatura em entorno de 28 e 32°C e 22 e 26 °C, respectivamente. Deve-se chamar atenção para fato de que a temperatura aqui estimada não é a real. O valor verdadeiro, provavelmente, estaria muito acima para o caso em que as taxas de cisalhamento são corrigidas. Este fato que influenciaria no processo de deslocamento das curvas mestres obtidas pelo método da superposição tempo temperatura.

De forma a corrigir as taxas de cisalhamento, assumiu-se a correção proposta por Schümmer [67] e posteriormente aplicada para matrizes de fenda por Laun [21]. Aqui, leva-se em conta uma aproximação baseada na determinação da taxa de cisalhamento e viscosidade ao longo da distância vertical (altura a partir da linha de centro da matriz a parede do canal) onde a taxa de cisalhamento aparente iguala-se a verdadeira (considerando o perfil de velocidades como não-Newtoniano). Após a correção e, posteriormente, aplicando-se o método de redução de variáveis, os novos incrementos de temperatura estimados são em torno de 36 e 39 °C, trabalhando a 200 °C e de 29 e 33 °C para 230 °C. Dessa forma, tem-se, aproximadamente, 20 % a mais de incremento de temperatura após correção. Neste momento deve-se adiantar que estas últimas estimativas, em parte, fazem mais sentido, embora o fluxo, aparentemente, não esteja completamente desenvolvido. Isto será visto um mais a frente na seção 4.4, quando do monitoramento da temperatura do fundido para um perfil puramente condutivo. Os dados referentes aos incrementos de temperaturas estão organizados na Tabela E (Apêndice E).

A base teórica para a determinação das funções reológicas de um material polimérico, pelo emprego das técnicas reológicas de bancada mais conhecidas, considera sempre uma condição de fluxo isotérmico do sistema estudado, conforme discutido no capítulo de fundamentação teórica. Por outro lado, essa consideração, sem dúvida nenhuma, não poderia ser estendida para o caso em que o investigador trabalha com caracterizações realizadas no exato

momento do processamento, isto é, onde as mudanças estruturais são consequência das condições impostas pelo de processo. O histórico termomecânico imposto pelo processo de extrusão é visto como o principal fator responsável pela queda de viscosidade apresentada pelo material estimada pelas medidas realizadas na matriz de fenda (vide Figura 4.5). O mecanismo governante na redução da viscosidade pode ser atribuído à dissipação viscosa resultante da sollicitação mecânica imposta entre os limites do perfil de rosca e o barril [1], além da parcela de contribuição do fluxo conduzido por diferença de pressão dentro da matriz de fenda, como encontrado na literatura [24].

4.2.4 Superposição-tempo-temperatura dos dados reo-ópticos

Os resultados das medidas de birrefringência de fluxo média e tensão na parede para os “*set-points*” temperatura de 200 e 230 °C, anteriormente apresentados na Figura 4.4 (seção 4.22), são novamente mostrados na Figura 4.8 em função das taxas de cisalhamento (100 a 420 s⁻¹) estimadas em tempo real. Deve-se lembrar aqui que estas não são as temperaturas reais da massa.

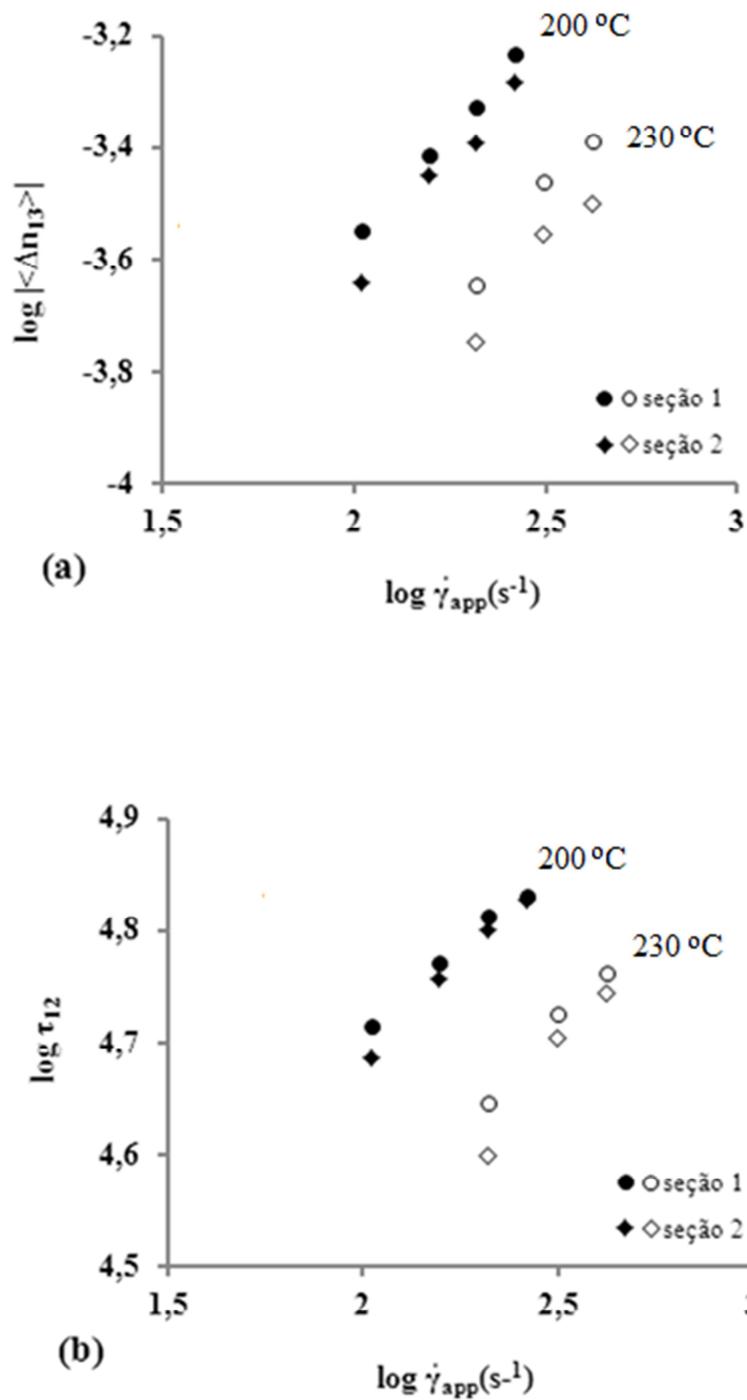


Figura 4.8 Evolução da (a) birrefringência de fluxo média e (b) tensão cisalhante na parede em função da taxa de cisalhamento aparente medidas ao longo do canal da matriz de fenda.

A birrefringência de fluxo média medida em ambas as janelas ópticas e a diferentes temperaturas aumentam à medida que a taxa de cisalhamento aparente se eleva. O processo de deformação imposto pelo fluxo conduzido por diferença de pressão na no canal da matriz de fenda leva, por consequência, a um maior número de segmentos moleculares tendendo a alinhar-se na direção de fluxo. O efeito anisotrópico de cada segmento da cadeia de poliestireno, representado pela diferença de polarizabilidade existente, é, portanto, intensificado ao se avaliar o efeito global na massa de fundido polimérico frente ao aumento da taxa de cisalhamento. A partir destes gráficos, claramente se observa as diferenças entre o nível de orientação e tensão nas diferentes regiões da matriz.

Na seção 4.2.3, verificou-se que as temperaturas mais próximas das reais ao qual o polímero foi submetido eram bem maiores do que os “*set-points*” de temperatura do conjunto extrusora/matriz de fenda escolhido, conforme estimado pelo princípio da superposição tempo-temperatura. Levando-se em consideração tais estimativas e seus respectivos fatores de deslocamento obtidos por reometria de placas paralelas, pode-se deslocar as curvas de birrefringência de fluxo média e tensão na parede obtidas a 200°C da Figura 4.8 (temperaturas estimadas de 228 e 232 °C) segundo o eixo da taxa de cisalhamento aparente para verificar uma possível sobreposição com as curvas obtidas as temperaturas de referência correspondentes às medidas a 230°C (temperaturas estimadas de 252 e 256°C), como é mostrado na Figura 4.9. De uma maneira interessante, ao aplicarem-se os fatores de deslocamentos a_T calculados pelos experimentos em bancadas para as respostas obtidas em tempo real, tanto para as medidas ópticas quanto mecânicas, observa-se uma boa superposição entre os dados, para as diferentes seções.

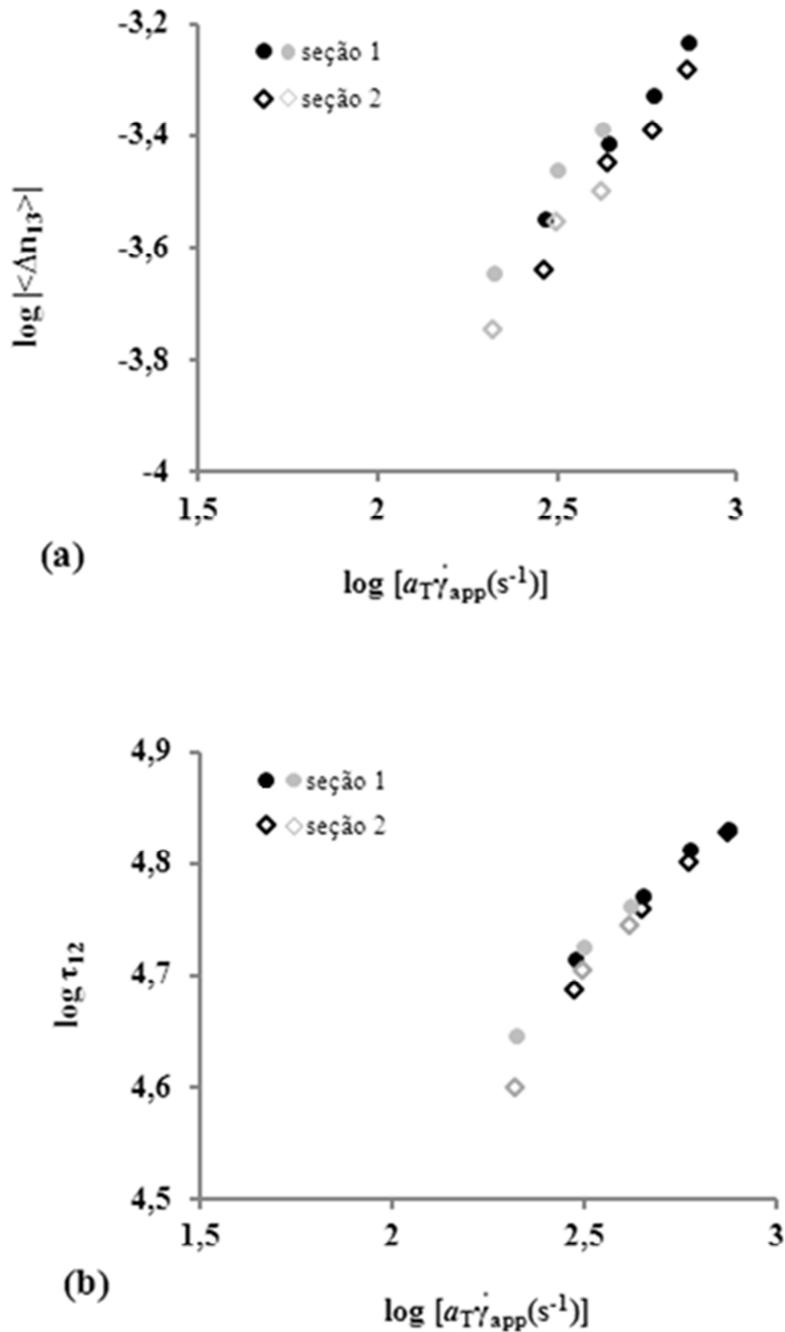


Figura 4.9 (a) Birrefringência de fluxo média e (b) tensão cisalhante na parede

em função de $a_T \dot{\gamma}_{app}$ obtidas nas diferentes seções da matriz de fenda. Símbolos de cor preta referem-se aos ensaios a temperatura de 200°C (temperaturas estimadas de 228 e 232 °C) e os símbolos de cor cinza a temperatura de 230°C (temperaturas estimadas de 252 e 256°C). Para este deslocamento utilizou-se os

fatores de deslocamento calculados a partir dos dados obtidos pela reometria rotacional para as temperaturas estimadas.

O método de redução de variáveis tem uma base empírica forte para a região de viscoelasticidade linear [30]. Uma vez que os valores de viscosidade obtidos em tempo real com a matriz reduzem com a taxa de cisalhamento, ou seja, estão dentro da região da Lei das Potências, isto caracteriza uma resposta dentro de uma região não linear. Dessa forma, pode-se dizer que as medidas reo-ópticas e mecânicas aqui realizadas para o poliestireno usado apresentam um comportamento reológico que atendem ao princípio da superposição tempo-temperatura. Wales [41] realizou medidas de birrefringência de fluxo, com o auxílio de um compensador de Berek, para um poliestireno a baixas taxas para seis temperaturas diferentes. Ele encontrou uma boa correlação entre os fatores de deslocamento estimados opticamente e àqueles obtidos por G' e G'' em função de ω e T .

Como consequência do exposto acima, é muito razoável esperar que as curvas de birrefringência de fluxo média em função da tensão cisalhante na parede sejam independentes da temperatura e das vazões trabalhadas, como mostra a Figura 4.10. Dentro do erro experimental, pode-se afirmar que as curvas se sobrepõem, embora algumas disparidades possam ser visualizadas na Figura 4.10a. Ademais, nos Apêndices F e G são apresentadas as repetições dos ensaios para diferentes fontes de radiação (comprimentos de onda distintos) utilizadas, porém mantendo-se sempre as mesmas condições de processo. Este resultado sugere que a regra do coeficiente de tensão óptica é válida para o poliestireno dentro das condições aqui trabalhadas, dado a independência da razão entre a birrefringência de fluxo média e tensões serem constantes.

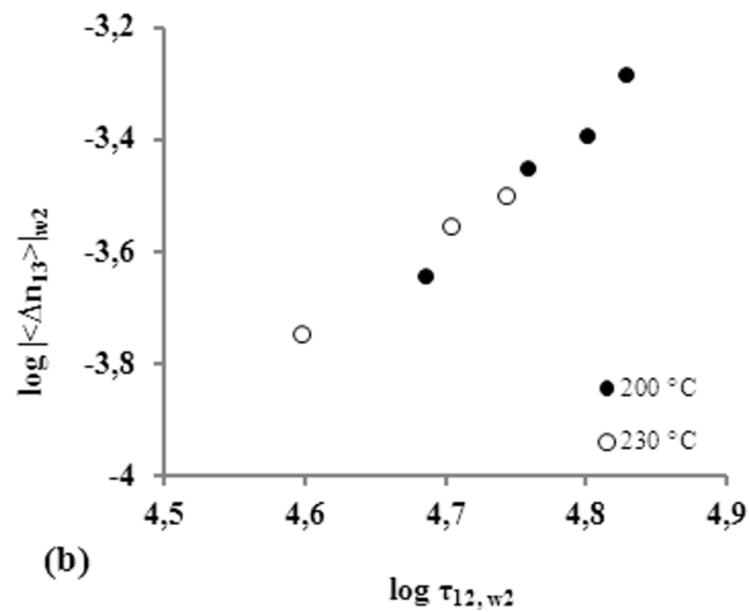
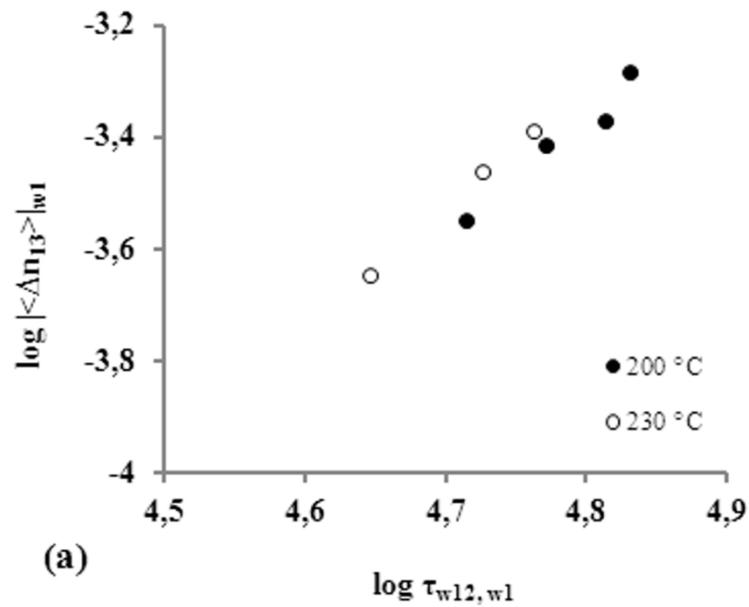


Figura 4.10 Birrefringência de fluxo média em função da tensão cisalhante na parede do canal para (a) primeira janela óptica (w_1) e (b) para a segunda janela óptica (w_2).

As inclinações das curvas de birrefringência de fluxo em função da tensão na parede no estado estacionário variam entre 1,6 e 2,2. Wales [41] encontrou uma relação quadrática entre a medida de birrefringência de fluxo no

plano 1-3 e tensão na parede para poliestirenos com distribuição estreita de massa molar. Seus resultados demonstraram existir uma relação direta entre a razão dada por $n_{11}-n_{33}/\sigma_{12}^2$ e a compliância de equilíbrio, desprezando por um momento as diferenças entre o equivalente óptico da primeira diferença de tensões normais (vide Equação 2.24) e àquele medido no plano 1-3. A birrefringência na parede $(n_{11}-n_{33})_w$ é igual à soma entre a primeira e a segunda diferença de tensões normais [68]. Esta pode ser calculada fazendo-se uma correção semelhante à correção de Rabinowitsch, como proposto na referência [41].

4.3 Monitoramento no transiente de vazão mássica

O monitoramento em tempo real durante o processamento por extrusão foi estendido para a condição experimental onde se adota o estado transiente de vazão mássica a partir do momento que se interrompe a alimentação. Este é um procedimento atrativo, pois evita que grande quantidade de polímero seja desperdiçada durante ensaios realizados a várias vazões mássicas no estado estacionário, além de economizar tempo [69, 70]. De forma curiosa, pode-se obter por este procedimento uma natureza variante de taxas de cisalhamento e tensões cisalhantes em uma corrida única. Embora não se possa estimar a taxa de cisalhamento ao longo do experimento, o que permitiria de certa forma cálculos de viscosidade aparente, uma tensão transiente pode ser definida para fins de análises, tensão esta calculada a partir da queda de pressão medida pelos os transdutores de pressão montados ao longo da parede do canal. As Figuras 4.11 e 4.12 mostram o monitoramento da evolução da birrefringência de fluxo média e das tensões cisalhantes transientes com o tempo, calculadas a partir da Equação 2.2, para a segunda seção da matriz de fenda a uma temperatura 230 °C. Os dados para 200 °C estão no Apêndice H.

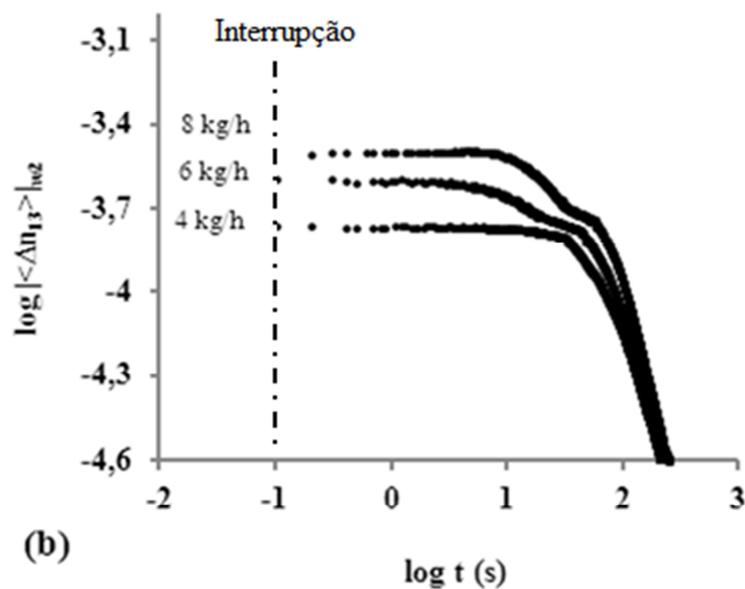
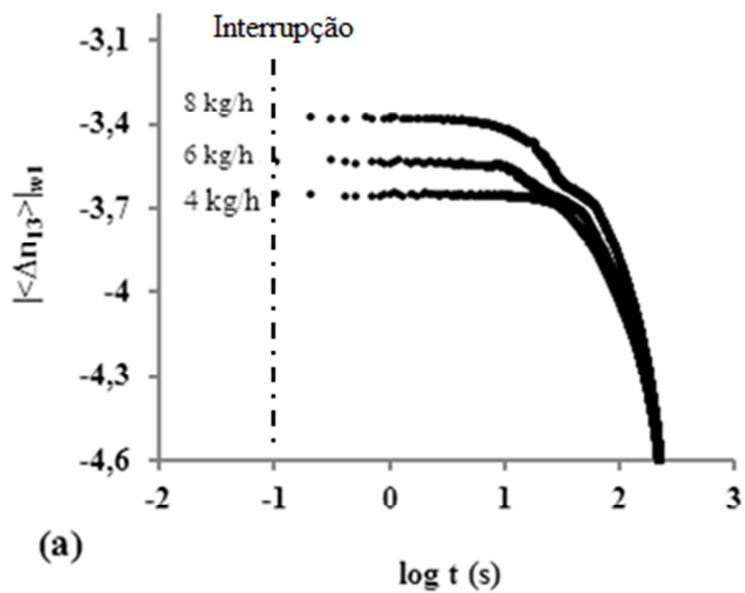


Figura 4.11 Birrefringência de fluxo média em função do tempo para a (a) seção 1 e (b) seção 2 medidas no transiente de vazão mássica a 230 °C. A linha tracejada indica o ponto de interrupção da alimentação mássica inicial, também mostrada no gráfica.

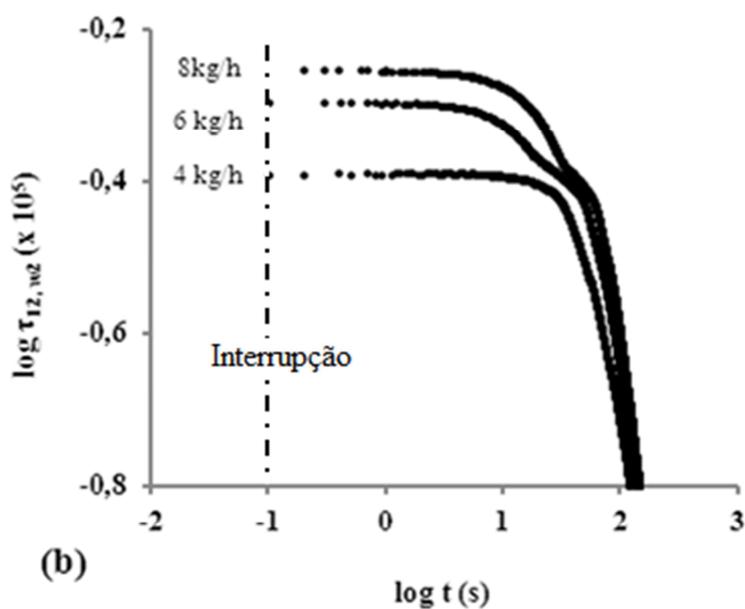
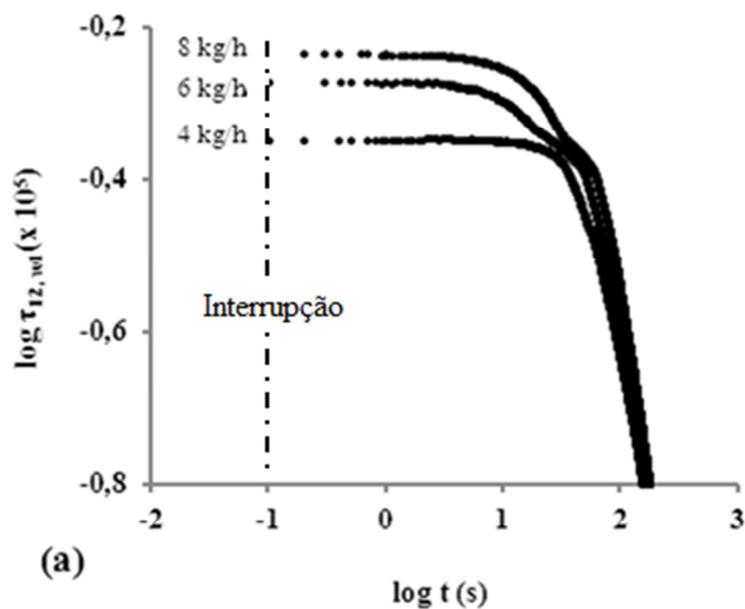


Figura 4.12 Tensão cisalhante na parede em função do tempo para a (a) seção 1 e (b) seção 2 medidas no transiente de vazão mássica a 230 °C. A linha tracejada indica o ponto de interrupção da alimentação mássica inicial, também mostrada no gráfica.

Ao se interromper a alimentação gravimétrica, mantendo-se a rotação da rosca constante, a resposta transiente surge em função da descarga do restante de material na extrusora ao longo do seu comprimento axial com o tempo. De forma marcante, tanto a birrefringência de fluxo média como as tensões de cisalhamento seguem a mesma tendência. As curvas de resposta mecânica e óptica apresentam o mesmo formato e decrescessem monotonicamente até um valor limite único de tempo, independente da vazão mássica aplicada. Para altas vazões, altas taxas de cisalhamento, o nível de orientação molecular é maior, o que explica a maior sensibilidade nas medidas de birrefringência e tensão nessa região. No entanto, as curvas convergem para um mesmo valor de birrefringência de fluxo média para baixas taxas, como indicado nos gráficos. Além do mais, claramente se observa o aparecimento de ombros ao longo de ambas as curvas, os quais, possivelmente, estão ligados com as características do perfil de rosca usado, além das características reológicas do polímero.

Os ombros, aparentemente, estreitam-se com o aumento da vazão mássica e o tempo de aparecimento dos mesmos é deslocado para tempos maiores. As extrusoras dupla rosca co-rotativas trabalham na condição de semi-preenchimento e a vazão de saída geralmente é controlada pela taxa de alimentação. Em condições normais de processamento no estado estacionário, o aumento da vazão mássica leva a uma considerável diminuição do tempo de residência do polímero no canal da extrusora [53]. Este conceito não pode ser aplicado no transiente de vazão mássica, uma vez que a alimentação é interrompida. O processo de densificação da massa polimérica é alto a para valores maiores de vazões mássicas. Como consequência, os efeitos térmicos não superam os mecânicos para altas vazões, o que faz com que esta região de “relaxação” definida pelos ombros das curvas de birrefringência venha a surgir mais tardiamente em comparação àquelas presentes em um fluxo mássico menor.

Embora muitos trabalhos da literatura busquem separar os efeitos das condições de processo através dos vários protocolos experimentais propostos, deve-se ter em mente que se isto é consideravelmente difícil, como se pode

verificar neste trabalho, principalmente em se tratando do procedimento no estado transiente de vazão. Os experimentos aqui realizados estão sujeitos a vários fatores que governam as características do fluxo, os quais atuam de forma conjunta. Pode-se citar, por exemplo, a geometria de rosca, a taxa de alimentação inicial e mesmo a temperatura escolhida durante os ensaios, ambos influenciando na temperatura final do fundido, corriqueiramente deixada de lado pela dificuldade e falta de acuidade em sua aferição.

Similarmente ao encontrado no estado estacionário, observa-se que, ao se representar as curvas de birrefringência de fluxo média em função da tensão cisalhante transiente, para uma mesma seção, os dados se sobrepõem em uma única curva mestre, independentemente da taxa aplicada, conforme mostra a Figura 4.13. Estes mesmos dados são novamente mostrados em um mesmo gráfico (Figura 4.14) com um fundo de escala ampliado para facilitar a visualização e comparação entre as diferentes seções e mesma temperatura do conjunto extrusora / matriz de fenda (230 °C). O mesmo tipo de representação pode ser visto para as curvas a 200 °C no Apêndice I. Para esta temperatura a discussão aqui realizada é a mesma em função do comportamento das curvas serem similares. Para o transiente de vazão mássica tem-se que a inclinação das curvas varia entre 1,4 – 1,5.

As curvas na Figura 4.14 estão deslocadas para diferentes quedas de tensões cisalhantes. Inicialmente pode ser difícil entender o porquê de curvas com a mesma queda de tensão, resultarem em valores de birrefringência de fluxo média diferentes. O primeiro ponto que se deve recordar é que a comparação é feita, uma vez mais, entre seções diferentes da matriz. O segundo ponto está nos valores estimados de temperatura do fundido polimérico para cada seção. Como estes são maiores na região onde se localiza a segunda janela óptica (seção 2), a viscosidade do polímero nessa seção é sempre menor. Dessa forma, para se atingir o mesmo nível de orientação molecular da primeira seção, é necessária a aplicação de uma deformação maior, conseqüentemente, de uma queda de pressão maior. Assim, o mesmo valor de birrefringência de fluxo média entre as seções se dá a diferentes níveis de tensão, explicando o deslocamento, como mostram as

linhas tracejadas da figura. Esta mesma avaliação se aplica para o estado estacionário, embora não tenha chamado atenção anteriormente.

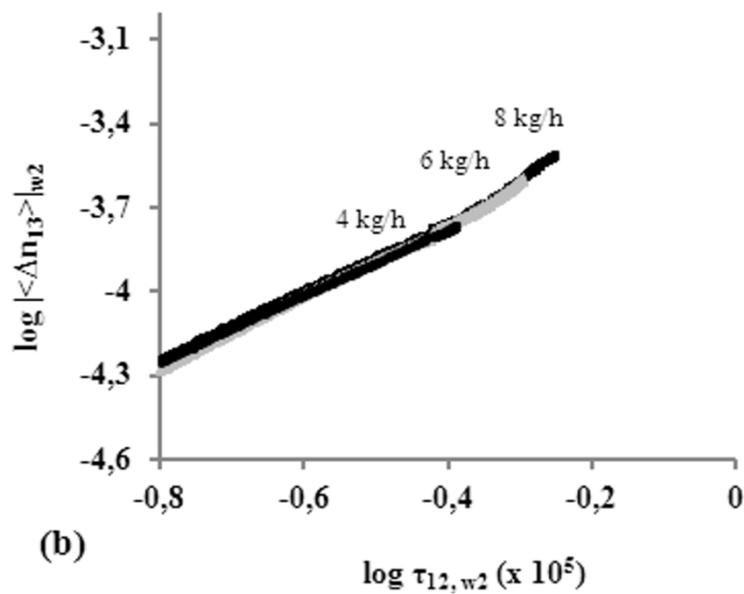
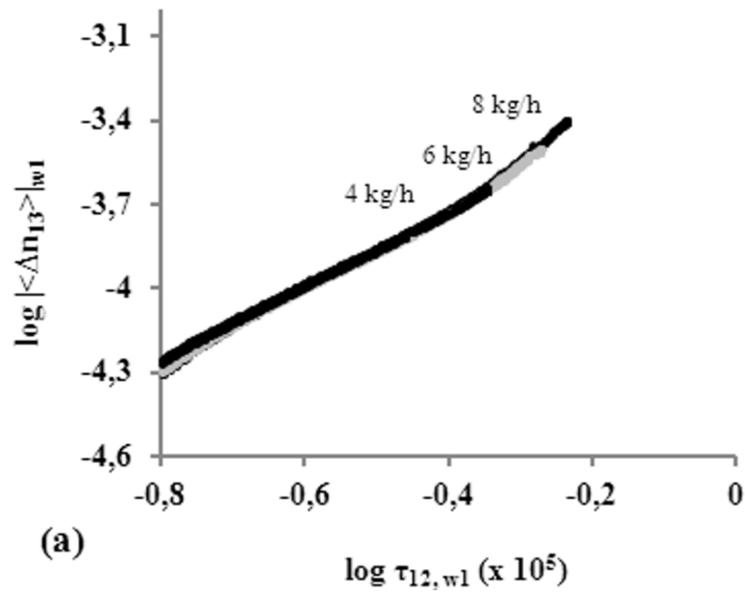


Figura 4.13 Curvas mestre da birrefringência de fluxo média em função da tensão cisalhante na (a) seção 1 e (b) seção 2, a 230°C.

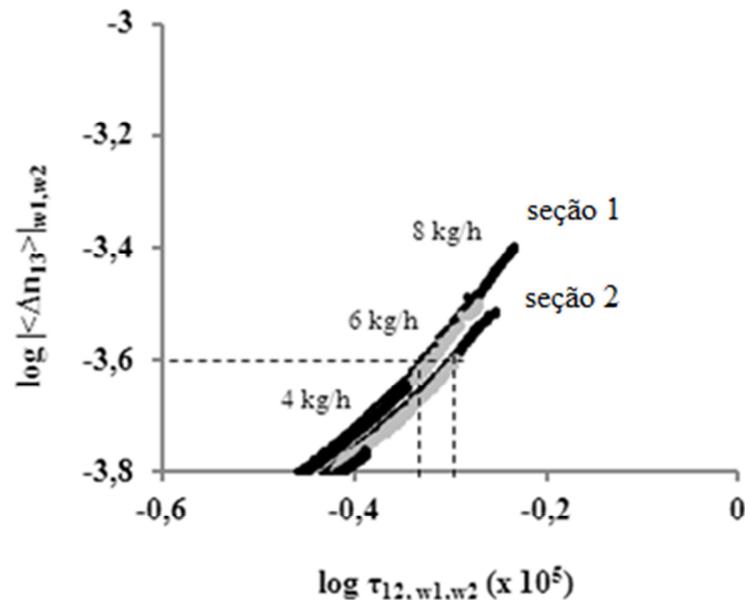


Figura 4.14 Curvas mestre da birrefringência de fluxo média em função da tensão cisalhante para as diferentes seções da matriz de fenda, a 230°C (para 200°C ver Apêndice I).

Um fator capaz de dissipar a energia mecânica e dificultar a transferência de tensões para a massa polimérica fundida na região interna da matriz de fenda é o mecanismo de escorregamento na parede (“*slip mechanism*”). Isto, provavelmente provocaria distúrbios capazes de modificar o perfil de tensões ao longo do canal. No entanto, as tensões calculadas na parede do módulo inferior tanto no estado estacionário como no estado transiente estão bem abaixo do valor de tensão crítica de 10^5 Pa corriqueiramente citado na literatura para desencadear tal fenômeno, como pode ser visto na revisão da referência [71].

Uma das informações mais interessantes obtidas no estado transiente de vazão mássica resulta da representação da birrefringência de fluxo média em função da tensão cisalhante a diferentes temperaturas de trabalho, porém em um mesmo gráfico (Figura 4.15).

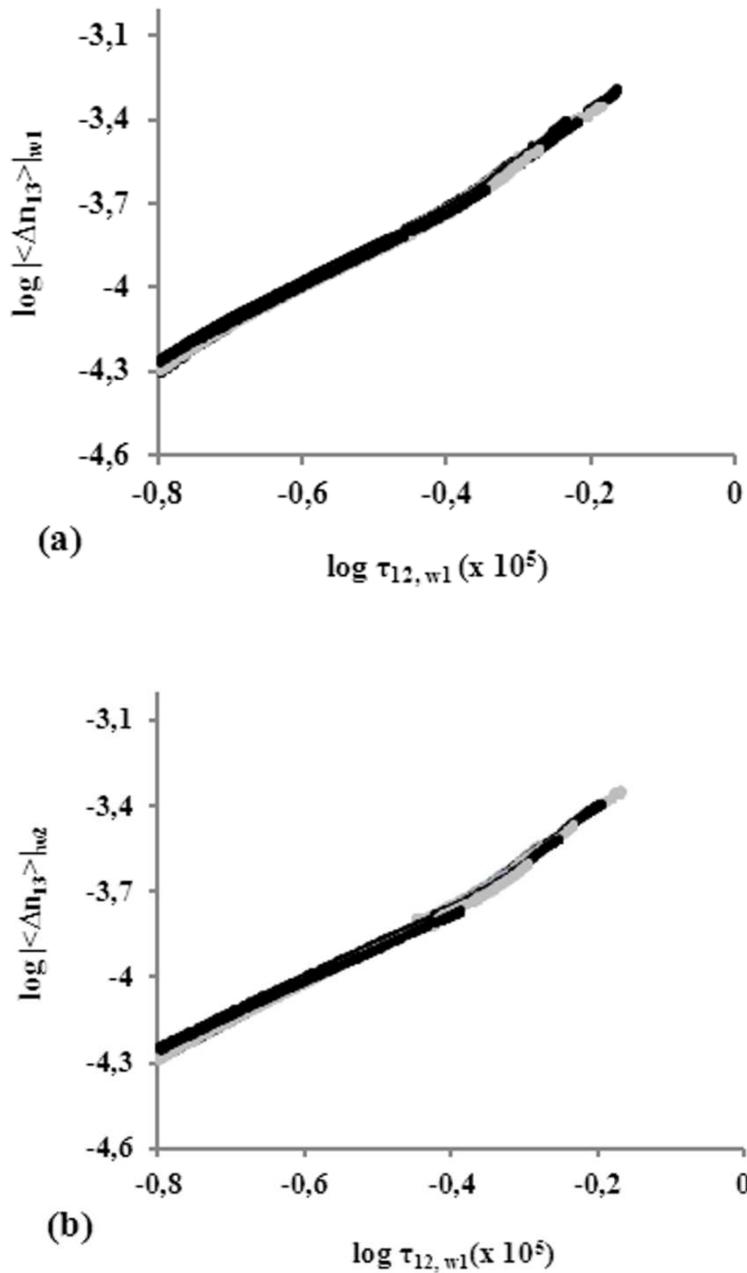


Figura 4.15 Sobreposição das curvas mestres de birrefringência de fluxo média em função da tensão cisalhante obtidas a diferentes temperaturas (200 e 230°C) para a (a) seção 1 e (b) seção 2. sobre os dados obtidos a para Nos gráficos, todas as vazões mássicas são representadas (2 – 8 kg/h).

Os dados se sobrepõem numa única curva mestre como demonstrado na Figura 4.15a para a seção 1 e na Figura 4.15b para seção 2. A independência do coeficiente de tensão óptica com a temperatura e tensões já foi verificada para as curvas obtidas no estado estacionário, embora alguns desvios pontuais tenham sido encontrados. Este fato se repete aqui, porém numa faixa de tensões bem mais ampla e num tipo de experimento que se desenvolve durante a descarga do material, ou seja, em um estado transiente de vazão mássica.

4.4 Estimativa da dissipação viscosa para o perfil CON

Para se ter uma ideia da temperatura do fundido polimérico na região interna à matriz de fenda e em sua saída, considerou-se à proposição feita anteriormente no procedimento experimental: um termopar foi ajustado nas proximidades da parede da matriz de fenda na posição do primeiro transdutor de pressão, projetando-se no canal cerca de 15% de sua altura, ao passo que um segundo termopar, com diâmetro próximo a altura do canal, foi acoplado à saída da matriz para acompanhar a temperatura nessa região. O termopar de saída tem não toca nas paredes do canal e seu contato é apenas com o fundido polimérico. Uma vez que os termopares estão em contato direto com o fluxo do fundido polimérico, ou seja, de modo invasivo, o procedimento apresentado impõe a dificuldade de se perceber os possíveis efeitos na temperatura medida por não se conhecer as mudanças ocasionadas no balanço final de energia, ou seja, como as condições de contorno são afetadas e o quão confiáveis são as medidas realizadas. Embora essa preocupação exista, em uma primeira aproximação, ela será desprezada, principalmente no caso da medida feita internamente, dado que o diâmetro do termopar é relativamente pequeno comparado à largura do canal. Como consequência, tem-se a minimização de um possível distúrbio no fluxo [72].

Por uma questão cronológica, só serão apresentadas as medidas realizadas com perfil de rosca puramente condutivo, denominado CON. Os

resultados de dissipação viscosa obtidos em tempo real através do procedimento supramencionado são mostrados na Figura 4.16.

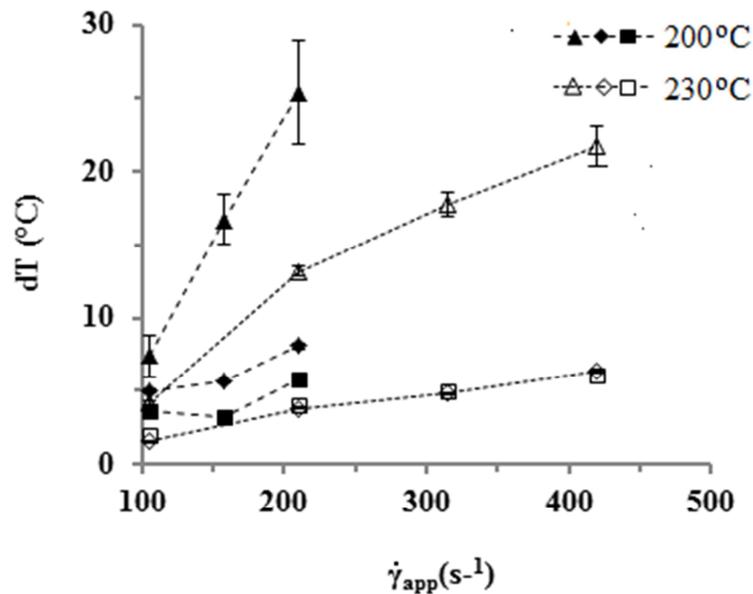


Figura 4.16 Incremento de temperatura (dT) medido na saída (triângulos) da matriz, na região interna (diamantes) e no cabeçote (quadrados) a diferentes taxas de alimentação e temperaturas, e a uma rotação de rosca de 70 rpm.

Alguns aspectos importantes podem ser observados. Primeiramente, o acréscimo de temperatura, dP , aferido pelos termopares e resultante da dissipação viscosa depende da taxa de alimentação mássica usada. O aumento no fluxo mássico de material implica em uma maior densificação do fundido polimérico dentro da extrusora. Sendo assim, a transferência de energia mecânica é melhorada. Além do mais, as tensões e taxas de cisalhamento são maiores. Como consequência, a dissipação viscosa é mais pronunciada e contribui para o aumento da temperatura do fundido polimérico. Segundo, o incremento de temperatura é consideravelmente maior quando se compara corridas experimentais realizadas a diferentes temperaturas do conjunto barril de extrusão/matriz de fenda, nomeadamente 200 e 230°C, mantendo-se todas as outras condições de processo constantes. Já é bastante

conhecido na literatura que a dissipação viscosa é função da viscosidade do fundido polimérico, aumentando com ela [6, 13, 24]. Logo, é de se esperar que a redução do valor de temperatura fixada no equipamento de processo acarrete em maior liberação de energia interna na forma de calor devido à maior resistência ao processo de deformação oferecido pelo polímero.

Por último, as leituras dos valores de temperatura avaliadas nas vizinhanças da parede do módulo são bem menores que aquelas realizadas na saída da matriz de fenda retangular, que a contribuição em toda a altura do canal. Esta última consideração é abordada na seção 4.4.1. O incremento de temperatura no cabeçote, cuja altura do canal é de 9 mm, é semelhante àquele lido na região interna da matriz a uma distância reduzida de 9 (lembrar que a altura da matriz é de 1,5 mm).

O aumento de temperatura para a vazão máxima dentro do “*set-point*” do conjunto barril de extrusão / matriz de fenda de 200 °C é de aproximadamente 6 e 8 °C no cabeçote e região interna da matriz de fenda, ao passo que o valor é de 25 °C em sua saída. Já para o caso em que a temperatura de processo de 230 °C, tem-se cerca de 6 °C no cabeçote e na região interna da matriz e de 22 °C, aproximadamente, na saída.

O incremento de temperatura lido no cabeçote de extrusão, também aferido com um termopar do tipo usado no canal da matriz, enfatiza o efeito do histórico termomecânico experimentado pelo poliestireno durante seu deslocamento ao longo da distância axial do perfil de rosca. A ponta do termopar está fixada com um avanço de 3% do canal dessa região, logo, não sondando o valor de temperatura na linha de centro, o qual deve ser muito maior. Embora estimativas de temperatura tenham sido feitas para os dados reológicos apresentados na Figura 4.5, os quais sustentam, em parte, o comportamento das curvas de viscosidade obtidas em tempo real, deve-se ter em mente que cada ponto corresponde a uma medida realizada a temperaturas diferentes. É interessante verificar novamente os gráficos mostrados na Figura 4.10 e nas figuras do Apêndice G, em que se tem a representação da birrefringência de fluxo média em função da tensão na parede para o estado estacionário a diferentes taxas. Todos os pontos obtidos a diferentes vazões

mássicas e, como visto nesta seção, a diferentes temperaturas, apresentam uma tendência de sobreposição numa única curva mestre. As estimativas de temperatura obtidas através do princípio da superposição tempo-Temperatura valorizam mais as respostas experimentais a altas taxas.

A Figura 4.17 faz um comparativo entre as viscosidades aparentes medidas segundo o perfil CON (condutivo) e aquelas obtidas com o bombeamento feito através do perfil 2KB45 (cisalhante) apenas na segunda seção da matriz de fenda. As curvas são novamente representadas na Figura J1 (Apêndice J) comparando-se com os dados de viscosidades obtidos pelo reômetro rotacional.

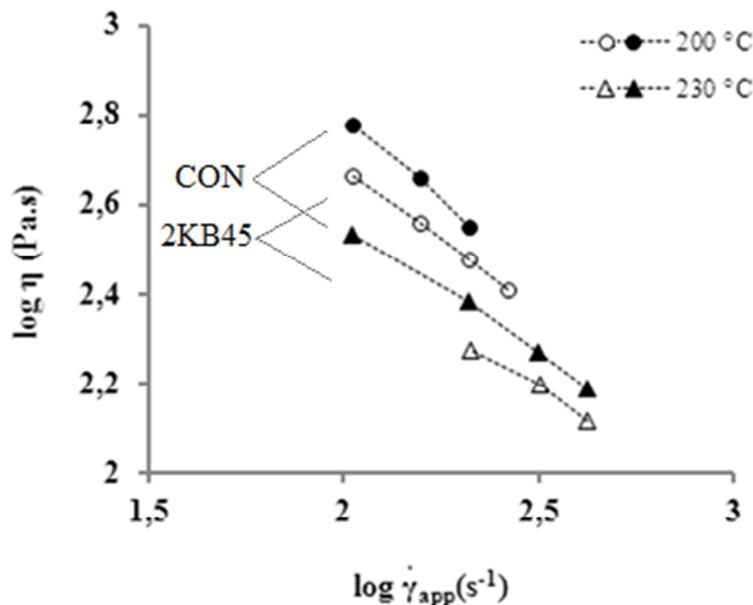


Figura 4.17 Comparação entre as viscosidades aparentes medidas com o perfil puramente condutivo, CON, (símbolos fechados) e o perfil cisalhante – 2KB45 (símbolos abertos).

Como esperado, os dados de viscosidade obtidos através do bombeamento de polímero com um perfil um pouco mais cisalhante (perfil 2KB45) são bem menores do que aqueles obtidos com o perfil puramente condutivo (perfil CON). Isto, certamente, resulta de um maior efeito do histórico

termomecânico sobre as funções reológicas à medida que o polímero é submetido a condições mais severas de cisalhamento. Ao se comparar com os dados obtidos por reometria rotacional, verifica-se que os valores dos desvios de viscosidade para o perfil CON e para o perfil 2KB45 a 2 kg/h são em torno de 25 e 43%, respectivamente. As estimativas de temperatura segundo o método de redução de variáveis são também apresentadas na Tabela E, avaliadas apenas na seção 2 da matriz de fenda. Os incrementos de temperatura medidos em tempo real quando se trabalha com temperaturas de processo de 200 e 230 °C são de 17 e 14 °C. Com a correção da viscosidade, de acordo com o procedimento sugerido na seção 4.2.3, e aplicação do método de redução de variáveis, os incrementos de temperaturas passam a ser de 27 e 23 °C, ou seja, as temperaturas seriam de 227 e 253 °C. Tais incrementos de temperaturas estariam, provavelmente, mais próximos dos valores médios medidos em tempo real a altas vazões mássicas (vide Figura 4.16).

As estimativas de temperatura pelo princípio da superposição tempo-temperatura ignoram os efeitos distintos de histórico termomecânicos impostos ao polímero fundido pela variação da vazão mássica durante o processo de extrusão na extrusora ZSK-30, tida como uma máquina semi-industrial, cuja importância dos efeitos mecânicos na evolução do histórico térmico do material deve ser observada frente à energia fornecida pelas bandas de aquecimento.

A queda de viscosidade no perfil 2KB45 é quase que o dobro daquela lida com o perfil CON. Se assumirmos válidas as análises feitas pelo princípio da superposição-tempo-temperatura, a diferença entre os incrementos de temperatura lidos entre as seções para uma mesma corrida é de aproximadamente 4°C. Isto faz muito sentido ao se recordar que tanto as diferenças de quedas de pressão entre as seções como de medidas ópticas, mais sensíveis às mudanças estruturais, não ultrapassaram valores de 10 a 20 %, respectivamente. Logo, sendo semelhantes os valores de temperatura do cabeçote e entrada da matriz, tem-se que a dissipação viscosa gerada no canhão de extrusão supera em muito àquela gerada dentro da matriz, dado que a viscosidade do polímero já está muito baixa na vizinhança da entrada do canal. Isto significa que a temperatura na entrada da matriz é mais alta que

aquela na parede da matriz de fenda. Embora se possa cogitar em possível resfriamento do polímero no poço de fundido entre as roscas e a entrada da matriz de fenda, deve-se chamar a atenção para fato de que esta região foi desenhada de forma a se ter o menor volume morto possível [53].

Valores altos de dissipação viscosa em canais retangulares gerado por diferença de pressão são costumeiramente encontrados na moldagem por injeção, resultado dos elevados níveis de taxas e tensões cisalhantes impostos ao polímero, característicos deste processo [73, 74]. No processo de moldagem por injeção, o histórico de plastificação anterior do polímero parece não afetar significativamente as estimativas de viscosidades obtidas em tempo real, em comparação aos dados de bancada [16, 75].

4.4.1 Balanço de energia na matriz de fenda

Para se avaliar o balanço de energia, para o caso em que o fundido polimérico flui através de canal de uma matriz de geometria retangular, quatro contribuições devem ser levadas em consideração, a saber: a condução de calor ao longo da direção de fluxo, a condução de calor na direção transversal (linha de centro à parede da matriz), o calor por convecção (assistido por transporte de massa) e a geração de calor por dissipação viscosa, supracitada [74, 76]. A razão entre o calor resultante do fenômeno de convecção e àquele gerado por condução na direção de fluxo pode ser avaliada por meio de um número adimensional conhecido como número de Peclet (Pe), o qual é definido pela Equação 4.4,

$$Pe = \frac{UL}{\alpha} \quad 0.4$$

sendo U a velocidade média do fluxo polimérico no canal da matriz, L o comprimento do canal ($L=128,5$ mm) e α o coeficiente de difusividade térmica do polímero.

A razão entre o tempo necessário para o calor difundir da linha de centro do canal para a parede do mesmo e o tempo de residência médio é

conhecida como número de Graetz. Este número adimensional é definido pela Equação 4.5,

$$Gz = \frac{Uh^2}{\alpha L} \quad 0.5$$

Lembrando que a vazão volumétrica é dada pelo produto entre a velocidade média do fluxo polimérico pela seção transversal do canal ($Q=UA$) e substituindo na Equação 3, fazendo-se os devidos rearranjos, pode-se obter uma expressão que permite a estimativa da velocidade média do fluido a partir da taxa de cisalhamento. Dado que o comprimento do canal da matriz de fenda é de 128.5 mm e, tomando-se a difusividade térmica $1,3 \times 10^{-7}$ m/s [77] podem-se estimar o número de Peclet e o tempo de residência médio do fluido ($t_m=U/L$) percorrendo o comprimento do canal. Os números adimensionais de Peclet, Graetz e o tempo de residência médio são apresentados na Figura 4.18.

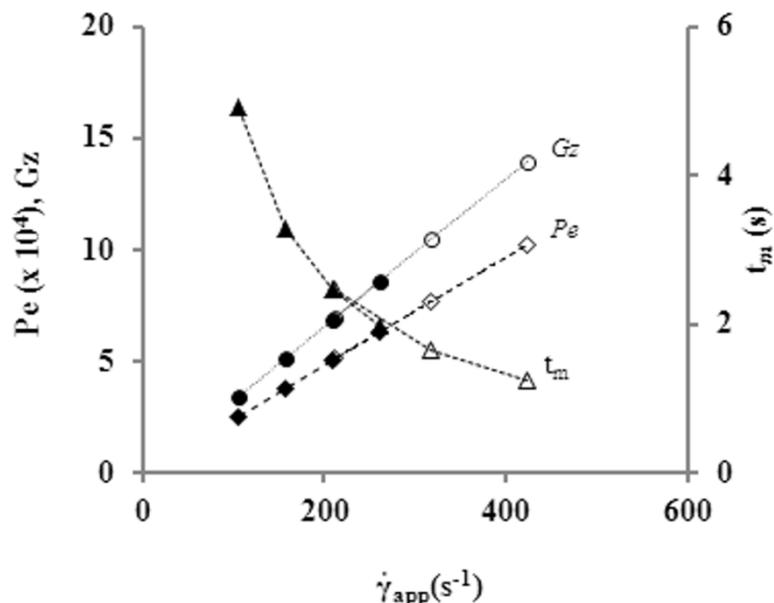


Figura 4.18 Estimativa dos números adimensionais Peclet (Pe) e Graetz (Gz) e do tempo de residência médio (t_m) na matriz de fenda. Símbolos fechados e abertos dizem respeito às temperaturas a 200 e 230 °C, respectivamente.

De acordo com o número de Peclet, o calor transferido por convecção é que domina os fenômenos de transferência de calor frente ao aumento da taxa de cisalhamento. O tempo médio de residência do fundido polimérico reduz drasticamente à medida que a taxa de fluxo mássica aumenta de uma forma discreta de 2 a 8 kg/h.

O número de Graetz mostra que a convecção ao longo do fluxo ainda é mais importante do que o calor conduzido transversalmente. O termopar posicionado na região interna da matriz de fenda avalia apenas ao gradiente de temperatura nas redondezas da parede do módulo inferior. Nesta região da matriz, em específico, o valor de temperatura estimado depende da ação combinada entre o calor conduzido e o tempo médio de residência do material fluindo ao longo do comprimento da matriz. Um aumento no número de Graetz causa uma redução na temperatura lida, já que não é dado tempo para o calor ser transferido ao termopar por condução [72]. Por outro lado, o termopar posicionado na saída da matriz de fenda deve provavelmente sondar a contribuição total ao longo da altura da fenda, i.e., a partir das vizinhanças das paredes dos módulos como também a contribuição da linha de centro (a ponta do fio termopar tem um diâmetro similar à altura da fenda). Este, por sua vez, avalia principalmente a contribuição do calor de convecção transferido pela extrusora somado a contribuição gerada pelo fluxo conduzido por diferença de pressão. Sendo assim, é muito razoável esperar que os valores de temperatura lido na saída sejam mais altos (vide Figura 4.16).

De acordo com Brown e colaboradores [78], que investigaram a homogeneidade de temperatura em extrusão de rosca simples em um canal imediatamente à frente da rosca, a temperatura na linha de centro do fluxo pode estar muitos graus acima da temperatura lida nas proximidades da parede. Deve-se lembrar de que, diferentemente do perfil de velocidades que se desenvolve mais rápido, o perfil de temperatura só irá se desenvolver completamente a maiores distâncias reduzidas, ou seja, o que provavelmente leva a valores de temperatura maiores nas proximidades da saída, mesmo estimadas nas redondezas da parede. Isto é função da natureza variante das tensões da linha de centro até a parede. Além do mais, a baixa difusividade

térmica característica dos polímeros, seja no estado sólido ou fundido, deve dificultar, mas não impedir, uma transferência de calor por condução efetiva para a parede do canal.

A velocidade das camadas do polímero fluindo próximo à parede é bem mais baixa quando se compara com a linha de centro. O fundido polimérico perderá calor para a parede no curso dos experimentos e possivelmente irá agir como um meio isolante que dificulta a transferência de calor por condução. Se o tempo de residência médio é baixo, como para o caso em que se tem maior vazão mássica, a transferência de calor tende a ser baixa, embora a dissipação viscosa seja alta. Quando a vazão é baixa, embora o tempo aumente, razoavelmente, o gradiente de temperatura é mais baixo e mais próximo do valor escolhido para os ensaios, o que acarreta em uma baixa inércia na transferência térmica pela semelhança dos valores de temperatura.

Neste trabalho, a temperatura do fundido polimérico foi avaliada nas proximidades da parede do cabeçote de extrusão, na região interna da matriz de fenda nas redondezas da parede do módulo inferior e na saída do canal da matriz de fenda. Infelizmente não foi possível acompanhar a temperatura na linha de centro dessa geometria, a qual provavelmente daria um indicativo da temperatura média do fundido polimérico.

O número adimensional de Brinkman é definido como a razão entre o calor gerado pela dissipação viscosa frente aquele advindo da contribuição de condução térmica na região interna da matriz de fenda, de acordo com a Equação, 4.6 a seguir,

$$Br = \frac{\eta U^2}{k \Delta T} \quad 0.6$$

em que k é a condutividade térmica do polímero, e ΔT a diferença entre a temperatura da parede do canal e a temperatura do fundido polimérico. Dado que a condutividade térmica do poliestireno é aproximadamente igual a $0,13 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [79], assumindo que metade do valor do incremento de temperatura na saída $dT/2$ (valores de incrementos para cada vazão utilizada) iguala-se a diferença de temperatura ΔT , pode-se estimar a relação entre o aquecimento

viscoso e o processo de transferência de calor por condução como mostra a Figura 4.19. Quando o número de Brinkman ≥ 1 , a dissipação viscosa teria um efeito mais significativo do que a perda de calor por condução térmica [73, 74]. O número de Brinkman é função da taxa de cisalhamento, aumentando com ela; além do mais, a contribuição da dissipação viscosa aumenta para baixos valores de temperaturas de processamento, como mencionado antes. O efeito de transferência por condução seria predominante para baixas taxa, frente à geração de calor por dissipação viscosa.

Caso, a temperatura da linha de centro fosse avaliada na região do cabeçote, provavelmente seu valor seria maior em comparação aos valores da consideração feita acima, já que é assumido não haver resfriamento considerável. Isto faria com que as curvas da Figura 4.19 deslocassem para valores menores do número de Brinkman. Apesar da observação aqui mostrada se tratar de um exercício, ela pode indicar que o aquecimento viscoso existe dentro da matriz, mas sua contribuição é pequena. Dessa forma, as pequenas diferenças de viscosidade estimadas entre as diferentes seções da matriz pelo método de redução de variáveis estariam de acordo com o comportamento de transferência de calor aqui discutido.

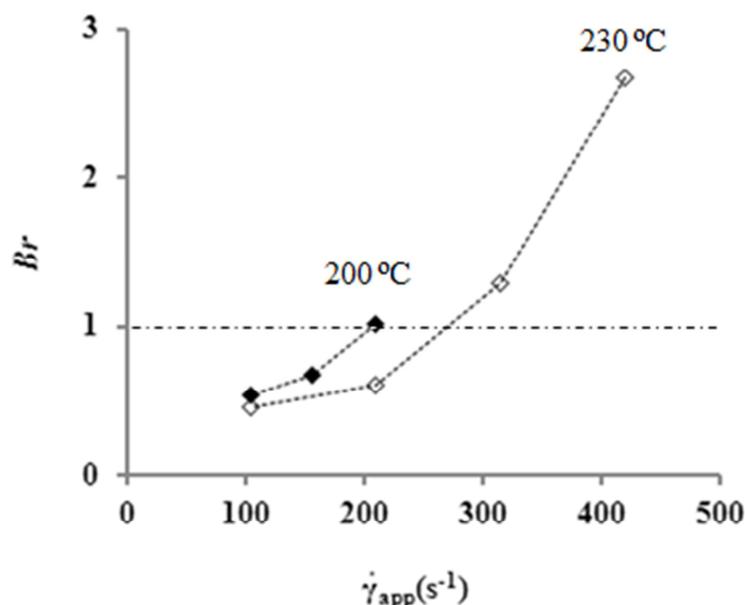


Figura 4.19 Estimativa do número adimensional de Brinkman.

Os valores de temperatura aqui estimados resultantes da dissipação viscosa são relativamente altos para as diferentes condições de alto cisalhamento aqui estudadas. Em função da baixa condutividade térmica dos polímeros é esperada a liberação considerável de energia interna [66]. O poliestireno possui a condutividade térmica baixa, por exemplo, ao se comparar com as poliolefinas [79]. Isto lhe garante uma liberação alta de calor para as condições de alto cisalhamento, como pode ser visto na literatura [80].

4.5 Influência do perfil de rosca no comportamento reo-óptico transiente

A Figura 4.20 mostra o monitoramento em tempo real da birrefringência de fluxo média e das tensões cisalhantes transientes na segunda seção, e da matriz de fendas para o perfil CON, a uma rotação de 70 rpm. Para não se tornar repetitivo, apenas os dados relativos às medidas para a temperatura de 230 °C são mostrados. No entanto, toda a discussão se aplica para as medidas obtidas a 200 °C.

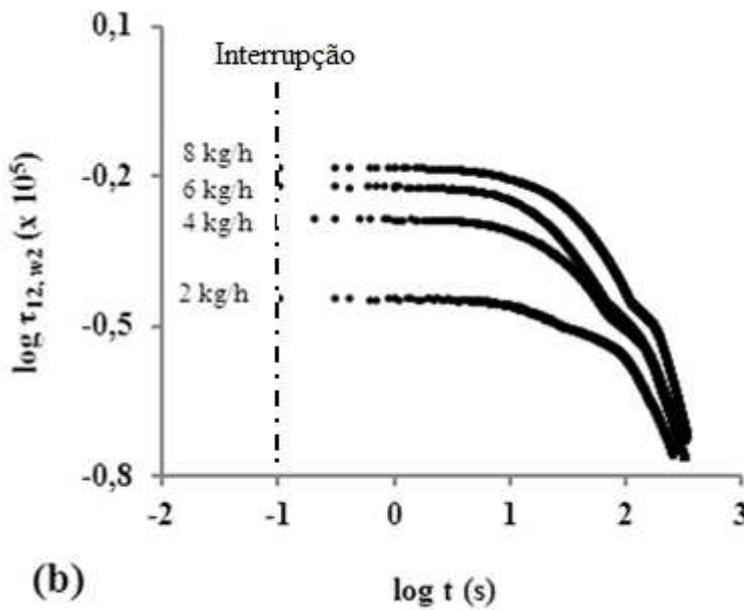
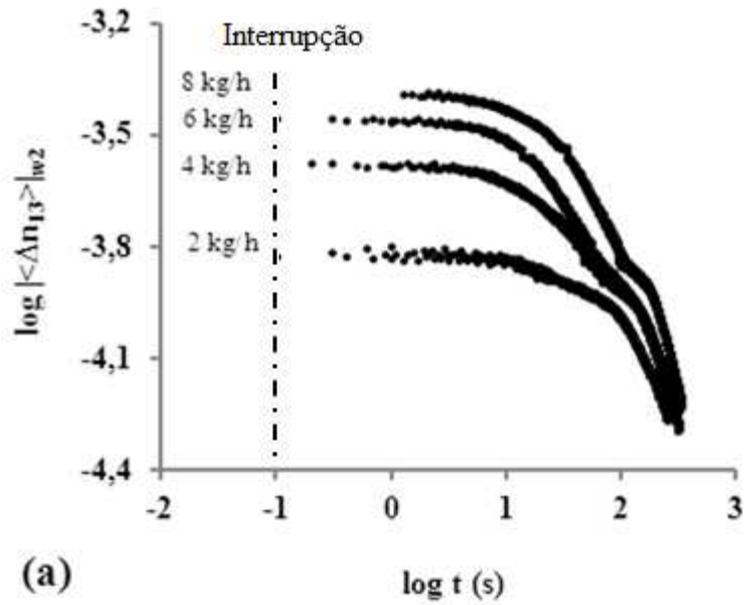


Figura 4.20 (a) birrefringência de fluxo média e (b) e tensão na parede avaliadas no transiente de vazão mássica a 230 °C para a seção 2. A linha tracejada indica o ponto de interrupção da alimentação mássica inicial, também mostrada no gráfica.

Para verificar a influência do tipo de perfil de rosca usado durante o processamento por extrusão da resina de poliestireno, os dados obtidos com o perfil de rosca 2KB45 foram comparados aos do perfil CON no estado transiente. A Figura 4.21 mostra as curvas de birrefringência de fluxo média no estado transiente de vazão mássica para ambos os perfis de rosca, isto é, o perfil condutivo e o perfil razoavelmente cisalhante apenas para a vazão mássica inicial de 8 kg/h, de forma a não sobrepor as curvas para outras vazões. No entanto, o comportamento para as outras vazões é mostrado no Apêndice K.

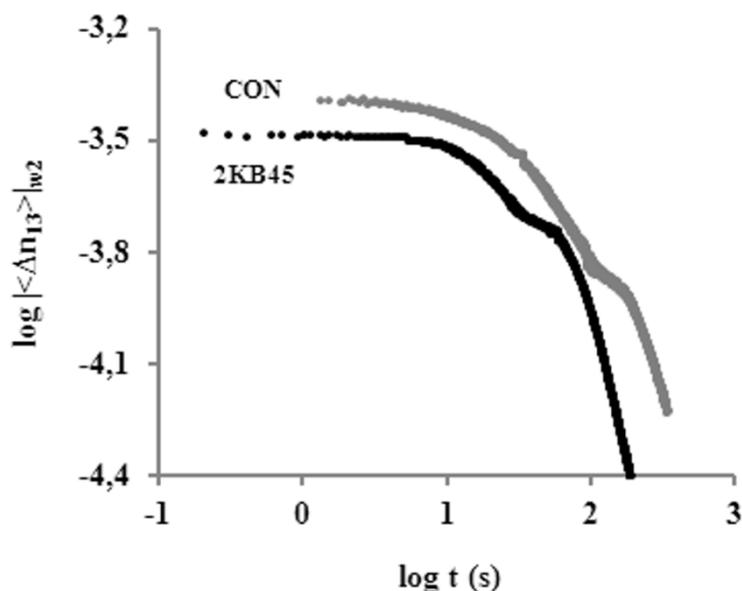


Figura 4.21 Gráficos mono-log mostrando e comparando a evolução da birrefringência média no transiente, entre o perfil CON e o perfil 2KB45, para uma vazão mássica inicial de 8 kg/h, 70 rpm e 230 °C.

As diferenças entre as curvas da Figura 4.21 são facilmente percebidas. A birrefringência de fluxo média para o perfil puramente condutivo inicialmente é mais alta do que àquela medida com a introdução do conjunto de elementos de malaxagem KB45. Se tomarmos por base as observações feitas anteriormente, relativo à influência do cisalhamento na geração de calor extra

por aquecimento viscoso durante os ensaios no estado estacionário, uma vez mais verifica-se que o efeito da dissipação viscosa para perfil cisalhante supera aquele do perfil condutivo, uma vez que a redução da viscosidade do fundido é maior no primeiro. Isto se estende por todo o tempo do ensaio. A birrefringência de fluxo é diretamente proporcional à viscosidade do meio, o que leva a concluir que o valor da viscosidade neste perfil é menor, reduzindo, portanto, o valor da leitura óptica em comparação ao ensaio realizado com perfil condutivo. Um ponto que se deve chamar a atenção é o de que os valores de birrefringência no patamar das curvas do transiente são semelhantes aos valores obtidos no estado estacionário, para cada vazão. Assim, o comportamento aqui discutido está de acordo com os dados de viscosidade da Figura 4.17, embora estes tenham sido obtidos no estado estacionário.

O efeito termomecânico advindo do perfil de rosca também se revela no transiente de vazão mássica. Os ombros antes discutidos para o perfil 2KB45 surgem para o perfil CON, no entanto, deslocado para um tempo maior. Para que tal fenômeno ocorra, não parece existir ligação com o fato do perfil de rosca conter ou não elementos de malaxagem, ou seja, elementos de mistura.

Em condições normais de trabalho no estado estacionário, espera-se que a capacidade de bombeamento do perfil CON seja maior em comparação ao perfil cisalhante. No entanto, no estado transiente de vazão mássica a quantidade de polímero reduz substancialmente em um período de tempo menor para o perfil 2KB45. Isto se dá em função das altas tensões cisalhantes e maior liberação de calor que levam a redução da viscosidade do polímero, o que facilita o fluxo. Embora os ensaios tenham sido realizados em corridas diferentes, já que os perfis de rosca são geometricamente distintos, é assumido que as condições de processo escolhidas, nomeadamente temperatura do conjunto extrusora / matriz de fenda e vazão mássica (neste caso de 8 kg/h, inicial), mantém-se razoavelmente próximas.

Apesar de até o momento ter-se discutido parte dos resultados desta sessão a partir de medidas ópticas, é preciso chamar a atenção para o fato de que o procedimento clássico do monitoramento do processo pelo uso de transdutores de pressão, também aqui utilizados, mostra comportamento

similar ao obtido pelo detector óptico, apesar deste último ser sensível a distribuição espacial das tensões resultando em tais efeitos anisotrópicos, além de apresentar um tempo de resposta mais curto.

Os ensaios no estado transiente de vazão mássica foram realizados procurando-se manter o sincronismo entre as mudanças na alimentação gravimétrica para as diferentes corridas e o momento da leitura dos sinais provenientes da máquina de extrusão e da matriz de fenda. Dessa forma, é possível, por exemplo, acompanhar toda a evolução do perfil de temperatura próximo à parede do canal com o tempo, região interna à matriz de fenda, conforme mostra a Figura 4.22 abaixo, e compará-lo com o perfil da tensão transiente medido na parede do módulo inferior, como mostra a Figura 4.23.

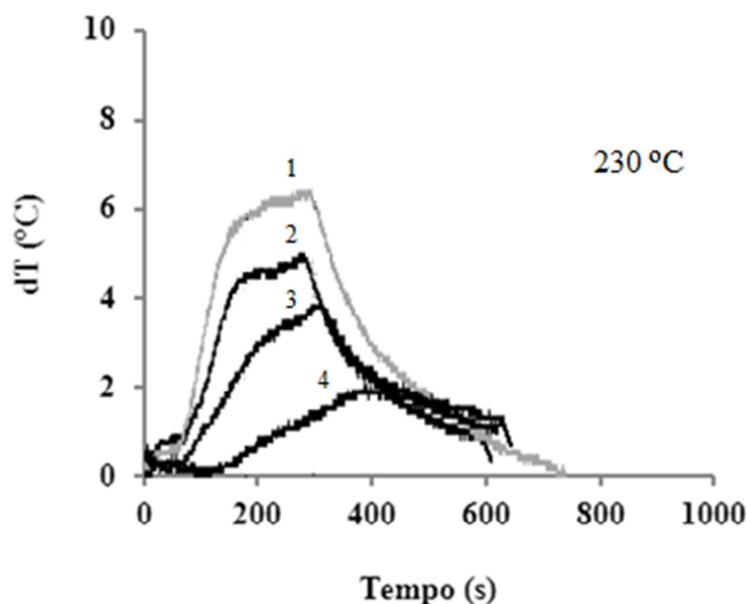


Figura 4.22 Evolução do incremento de temperatura dT na parede da matriz de fenda na seção 1 desde do preenchimento da extrusora até a descarga do material na etapa de interrupção da alimentação mássica . Os números 1, 2, 3 e 4 referem-se a 8, 6, 4 e 2 kg/h, respectivamente.

Através da Figura 4.22 pode-se reforçar ainda mais a discussão apresentada na Figura 4.16 que destacou principalmente a influência da vazão

mássica no incremento térmico tanto na região interna à matriz de fenda como em sua saída. O gráfico mostra claramente o desenvolvimento térmico ao longo de todo o procedimento experimental sugerido (vide Figura 4.23). Inicialmente, durante preenchimento do canal da extrusora, a vazão na região interna da matriz de fenda aumenta aos poucos com conseqüente aumento da temperatura da massa ao longo do tempo. A taxa de aumento da temperatura é lenta no início do processo, já que a taxa de cisalhamento é baixa, porém aumenta consideravelmente até atingir a região onde assumida como estado estacionário. Neste último caso, a taxa de aumento de temperatura diminui, porém não se observa estabilidade térmica. Após a interrupção da alimentação (estado transiente de vazão mássica), a vazão mássica reduz o que leva a uma redução monofônica de temperatura ao longo do tempo de experimento.

A Figura 4.23 mostra a evolução da tensão na parede na seção 2 da matriz de fenda para as diferentes vazões mássicas ao longo do tempo.. Em comparação com as curvas de evolução térmica (Figura 4.22), aparentemente, a queda de pressão parece se desenvolver mais rapidamente, a uma taxa de crescimento maior, indicando que o perfil de velocidades desenvolve mais rápido do que o perfil térmico. Isso ocorre, principalmente, na etapa que antecede o estado estacionário, assumido como o ponto a partir do qual as curvas de tensão na parede atingem um patamar . No estado estacionário, as curvas térmicas parecem ainda estar em uma crescente, com o perfil não totalmente desenvolvido, pelo menos dentro das condições trabalhadas e na região de medida.

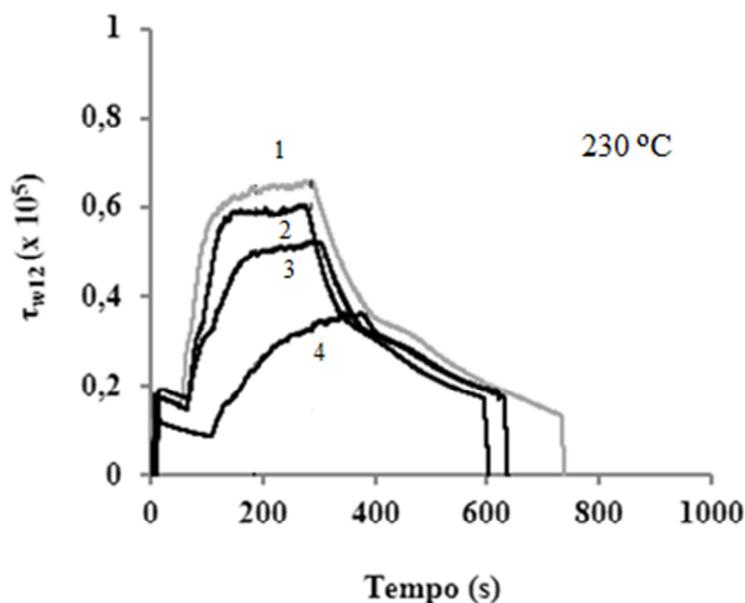


Figura 4.23 Evolução da tensões na parede da matriz de fenda na seção 2 desde do preenchimento da extrusora até a descarga do material na etapa de interrupção da alimentação mássica . Os números 1, 2, 3 e 4 referem-se a 8, 6, 4 e 2 kg/h, respectivamente.

A Figura 4.24 apresenta a evolução do incremento de temperatura de após a interrupção da alimentação para a Figura 4.22. , e rearranjando-se As escalas de tempo foram ajustadas de forma a se ter o mesmo ponto de partida inicial. O comportamento do perfil térmico ao longo do tempo mostrado neste gráfico assemelhe-se ao encontrado nas curvas apresentadas na Figura 4.20, referente às respostas mecânicas e ópticas. As curvas térmicas também decrescem monotonicamente com o tempo até um valor em que a temperatura final se equilibra. Os tais ombros discutidos anteriormente para as medidas mecânico-ópticas surgem nas curvas térmicas, nos mesmos intervalos de tempo, como indicado pelo círculo tracejado na Figura 4.24. Este são mais evidentes nas curvas experimentais obtidas a vazões de mássicas de 6 e 4 kg/h, Provavelmente, as limitações de resposta do termopar utilizado a avaliação de tais flutuações térmicas.

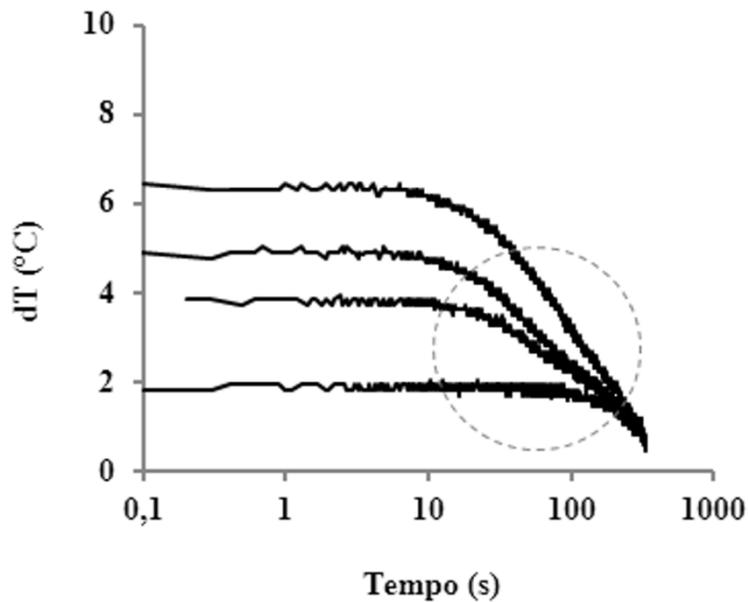


Figura 4.24 Evolução do incremento de temperatura (dT) nas vizinhanças da parede do canal no estado transiente de vazão mássica, após a interrupção da alimentação, durante os ensaios apresentados na Figura 4.21.

Nos dados da Figura 4.20, em que se têm os ensaios no transiente para o perfil CON a 230 °C e 70 rpm a diferentes vazões mássicas, são mostrados na Figura 4.25 para a birrefringência de fluxo em função da tensão na parede. Embora esta forma de apresentação já tenha sido apresentada antes para o perfil 2KB45, nesta etapa o comportamento térmico do fluxo do fundido polimérico foi acompanhado simultaneamente a medida da birrefringência de fluxo média.. Até este momento foi mostrado que todos os ensaios realizados, principalmente aqueles no transiente de vazão mássica, se processam em uma condição não isotérmica, diferente do que se assume em ensaios realizados em reômetros de bancada. No entanto, de forma marcante, observa-se mais uma vez a sobreposição das curvas de birrefringência média em função da tensão na parede para as diferentes vazões estudadas. Fica claro neste momento que os processos de relaxação, independentemente da tensão aplicada ou da vazão usada possuem a mesma dependência com a

temperatura, evidenciada pela sobreposição dos dados em uma curva mestra, relacionando medidas mecânicas com ópticas.

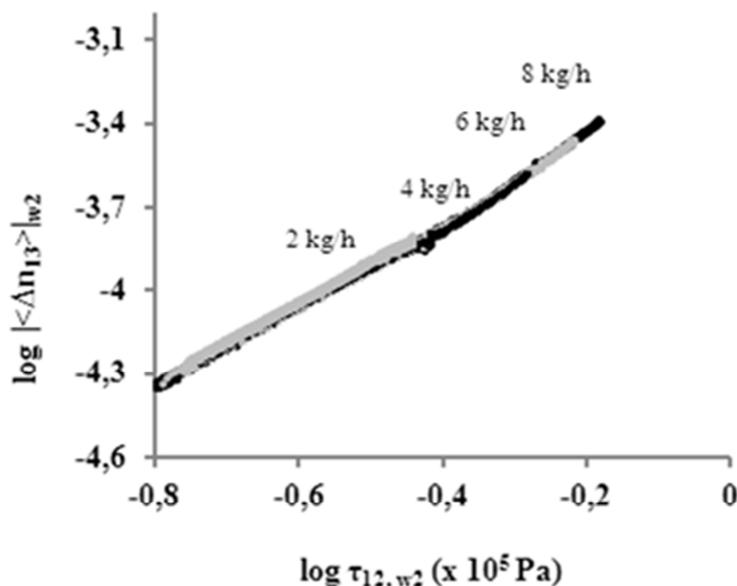


Figura 4.25 Sobreposição das curvas de birrefringência média medida na janela 2 em função da tensão na parede durante os ensaios no transiente de vazão mássica a 230°C e 70rpm.

Neste momento, deve-se reforçar que não somente as curvas de birrefringência de fluxo média em função da tensão na parede obtidas a diferentes vazões mássicas sobrepõem entre si, para o ensaio a temperatura de 230 °C, embora se saiba que o aquecimento viscoso está presente aumentando esta temperatura a depender da vazão mássica escolhida, como também se sobrepõem a estas as curvas obtidas a 200 °C. Logo, todas elas mantêm uma inclinação semelhante. Tal comportamento é coerente com a hipótese da validade do coeficiente de tensão óptica discutido na seção 2.5.1 e, conseqüentemente sua independência relativa à temperatura do ensaio.

4.6 Influência da rotação da rosca na viscosidade do poliestireno

A taxa de cisalhamento a qual o polímero fundido é submetido é diretamente proporcional à rotação da rosca, porém quando os canais se encontram cheios [1]. A solicitação imposta ao polímero através da variação da rotação é um fator importante para a compreensão da influência do histórico termomecânico no fluxo interno da matriz. Do ponto de vista reológico, é de se esperar que, com o aumento da taxa de cisalhamento a viscosidade do polímero diminua [13, 28, 34], desde que as taxas impostas ultrapassem a região de transição.

A Figura 4.26 mostra o comportamento da viscosidade do poliestireno obtido em tempo real na matriz de fenda à medida que este é submetido a diferentes rotações de rosca e vazões variadas. Embora se tenha feito uma ampliação das curvas na região de interesse, a mudança de viscosidade em função da rotação da rosca é relativamente pequena dentro das condições usadas, provavelmente inexistentes em função do erro do método. Possivelmente, uma das melhores opções experimentais a ser implementada em um trabalho futuro é aumentar o incremento de rotação e a vazão mássica. No entanto, é preciso recordar que qualquer proposição experimental é limitada pela alta pressão gerada pela presença da matriz de fenda à frente do cabeçote de extrusão, o que pode ultrapassar o fundo de escala dos primeiros transdutores de pressão (20 MPa), torque da máquina, além da possibilidade de quebra das janelas ópticas de borossilicato.

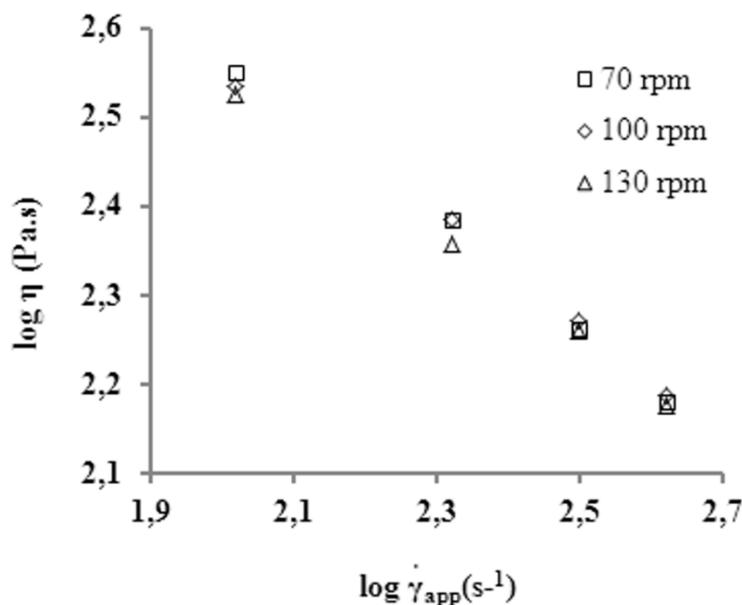


Figura 4.26 Viscosidade do poliestireno medido na matriz de fenda a diferentes rotações de roscas para o perfil de extrusão CON. Os valores foram obtidos na segunda seção a temperatura do conjunto barril de extrusão/matriz de fenda de 230 °C.

A evolução da temperatura na saída da matriz de fenda para os ensaios supracitados foi monitorada e as curvas são apresentadas na Figura 4.27. Cada ponto da curva é resultado de uma média de mais de cem pontos (ou mais) ao longo da porção da curva de temperatura dentro de um intervalo de tempo onde um patamar térmico é atingido, isto dentro da região assumida como estado estacionário. O aumento da rotação causa uma maior liberação de calor, em função do aumento da taxa de cisalhamento. Todavia, de forma curiosa, a curva térmica para a rotação de 70 rpm passa a interpor as outras duas também a partir do segundo conjunto de pontos (vazão de 4 kg/h). O erro nas medidas térmicas é muito pequeno, como visto pelas barras de erro das curvas, o demonstra a estabilidade da medida no intervalo de tempo escolhido. O incremento médio de temperatura entre curvas para as diferentes rotações de rosca é de aproximadamente 4 °C. As medidas reológicas na matriz não parecem ser sensíveis as mudanças de temperatura dessa magnitude,

explicando o comportamento a apresentado na Figura 4.26. Isto pode ser estendido às avaliações de viscosidade feitas entre as diferentes seções a uma única corrida, pelo menos dentro das condições operacionais trabalhadas. Na região interna da matriz de fenda a temperatura não parece seguir o mesmo comportamento apresentado pelos resultados obtidos na saída. Aparentemente, a temperatura aumenta com o aumento da rotação para cada vazão, exceto no caso de 6 kg/h. Estes resultados demonstram a característica não uniforme da distribuição de temperatura dentro da matriz de fenda.

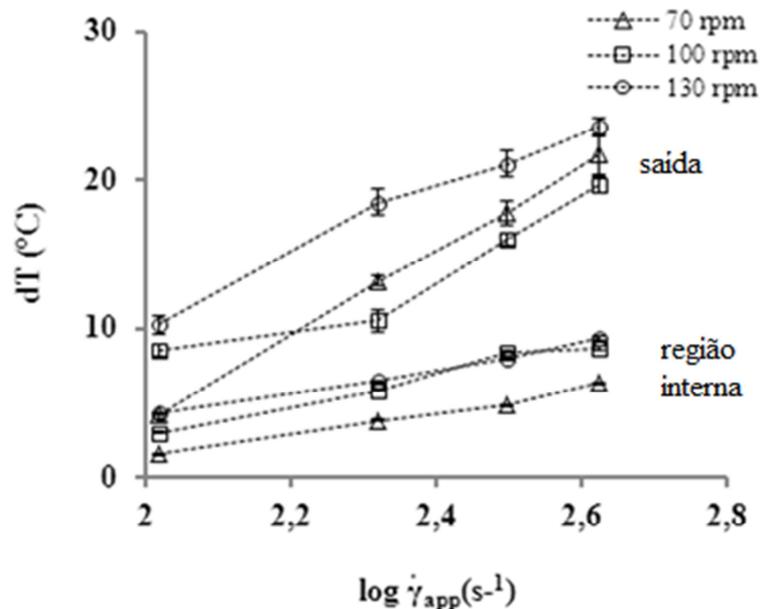


Figura 4.27 Incremento de temperatura (dT) medido na saída da matriz (curvas mais acima) e na região interna próximo a entrada da matriz (curvas mais abaixo) referentes aos ensaios da Figura 4.26.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi apresentado o resultado bem sucedido do desenvolvimento de uma nova célula de fluxo (matriz do tipo fenda) que pode ser utilizada tanto para monitoramento em tempo real das características reológicas do fundido polimérico, como de suas características ópticas, em específico da birrefringência de fluxo média.

As medidas reo-ópticas mostraram disparidades entre as duas janelas. Tanto os valores de viscosidades entre as duas seções como os valores de birrefringência média diferiram. As medidas reológicas (*“off-line”*) em reômetro de placas-paralelas mostraram que as viscosidades aparentes obtidas em tempo real na matriz de fenda estavam bem abaixo dos valores levantados em bancada. Assumindo-se que o poliestireno usado é termoreologicamente simples e aplicando o princípio da superposição tempo- Temperatura estimou-se valores de incrementos de temperatura que vão de duas até três décadas acima dos valores de temperaturas definidos durante os experimentos.

O fato das viscosidades medidas *“in-situ”* estarem bem abaixo daquelas estimadas *“off-line”* foi atribuída principalmente à dissipação viscosa gerada tanto pelas deformações impostas pelo conjunto rosca / barril como àquela oriunda da diferença de pressão na região interna à matriz de fenda.

A determinação da temperatura real da massa polimérica é reconhecidamente ainda muito difícil de ser obtida experimentalmente. Neste trabalho foi feita uma estimativa baseada em leituras com o uso de termopares, um posicionado no furo do primeiro transdutor de pressão e outro na saída da matriz. Embora este tipo de avaliação ainda esteja em discussão na literatura os resultados mostraram-se bastante satisfatórios e corroboraram as estimativas feitas pela reometria rotacional. Os resultados claramente indicam a dependência da temperatura do meio com a taxa de alimentação, ou seja, a dissipação viscosa é maior com o aumento da vazão mássica. Logo, cada ponto de viscosidade levantada corresponde a uma medida realizada em uma temperatura distinta do protocolo do ensaio, além de serem distintas entre elas. Para temperaturas mais baixas, em função da maior viscosidade do meio, a

liberação de energia interna na forma de calor eleva ainda mais a temperatura da massa frente o valor de temperatura de ensaio escolhida.

O método de interrupção da alimentação é capaz de gerar resultados em uma ampla faixa de tensões e taxas de cisalhamentos dentro de uma corrida única, o que não seria viável para o estado estacionário em função do alto gasto de material. Embora não se possa determinar características viscosas do polímero por este método em função de sua natureza transiente, a determinação simultânea das tensões na parede do canal nas duas seções permitem comparações entre a natureza do fluxo em distância reduzidas distintas. Por este método, foi possível também verificar a evolução da temperatura na região interna da matriz de fenda com o auxílio do termopar.

Pela variação da rotação de rosca foi possível verificar uma ligeira mudança na viscosidade do poliestireno, passível de visualização apenas com magnificação das escalas. No entanto, as curvas de incremento de temperatura seguiram o mesmo comportamento das curvas de viscosidade. Deste experimento, conclui-se que as estimativas de viscosidade com a matriz de fenda não são sensíveis a variações de temperatura menores ou iguala 4 °C. Isto, interessante, está de acordo com as estimativas pelo princípio de superposição-Tempo-Temperatura e com as avaliações rheo-ópticas.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Desenvolver um protótipo de matriz de fenda que possa ser adaptada às outras extrusoras existentes no laboratório.

Testar desenhos de janelas ópticas que permitam a avaliação do fluxo em sítios distintos na largura do canal, por exemplo, contemplando regiões próximas à parede lateral.

Realizar estudos reo-ópticos em diferentes polímeros, principalmente as poliolefinas, por serem materiais “*commodities*”. Lembrar que devido à baixa polarizabilidade destes polímeros, maiores quedas de pressão são requeridas para se obter um significativo efeito anisotrópico para as medidas de birrefringência. Verificar a evolução térmica ao longo do canal.

Adaptar a matriz de fenda existente ou desenvolver uma nova célula de fluxo de forma a acompanhar a evolução térmica ao longo de todo o canal, simultaneamente às medidas reo-ópticas e mecânicas nas duas seções da matriz. Durante tais avaliações, testar termopares mais sensíveis; isso pode ser realizado pela confecção de furos em regiões opostas ao posicionamento dos transdutores de pressão de forma alinhada ou descentralizada.

Investigar o desenvolvimento do perfil de temperatura ao longo do canal e na saída da matriz de fenda pelo uso de pirômetros de infravermelho e comparar com os dados obtidos com os termopares.

Desenvolver um protótipo de matriz de fenda que possa ser adaptada na saída da injetora para estudar o fluxo do polímero conduzido por diferença de pressão em altas taxas de cisalhamento, típicas deste processo. Esta pode conter monitoramento óptico ou apenas medida da queda de pressão ao longo do canal. Este tipo de estudo está em ênfase na literatura.

7 REFERÊNCIAS

- [1] WHITE, J. L. **Twin screw extrusion: technology and principles**. New York: Hanser, 1990.
- [2] XANTHOS, M., **Reactive extrusion: Principles and Practice**. Oxford University Press, 1992.
- [3] SUN, Y-J., HU, G-H., LAMBLA, M., KOTLAR, H.K., In situ compatibilization of polypropylene and poly(butylene terephthalate) polymer blends by one-step reactive extrusion, **Polymer**, v.37, n.18, p.4119-4127, 1996.
- [4] MOAD, G., The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion, **Progress in Polymer Science**, v.24, p.81-142, 1999.
- [5] RAQUEZ, J-M., NARAYAN, R., DUBOIS, P., Recent advances in reactive extrusion processing of biodegradable polymer-based compositions, **Macromolecular Materials and Engineering**, v.293, p.447-470, 2008.
- [6] RAUWENDAAL, C. **Polymer Extrusion**, 4th. ed. Munich, Hanser Gardner, 2001.
- [7] DREIBLATT, A., EISE, K., **Intermeshing Corotating twin-screw extruders**; ed. RAUWENDAAL, C. New York: Marcel Dekker, Inc. 1991.
- [8] TADMOR.,Z. , GOGOS, C.G., **Principles of polymer processing**, John Wiley & Son, Inc., New York, 1979.
- [9] QUIAN, B., GOGOS, C.G. , The importance of plastic energy (PED) to the heating and melting of polymer particulates in intermeshing co-rotating twin-screw extruders, **Advances in Polymer Technology**, v.19, e.4, 287-299, 2000.

- [10] GOGOS, C.G., QUIAN, B., Plastic energy dissipation during compressive deformation of individual polymer pellets and polymer particulate assemblies , **Advance in Polymer Technology**, v.21, n.4, p.287-298, 2002.
- [11] BAWISKAR, S., WHITE, J.L., Melting model for modular self-wiping corrotating twin screw extruders, **Polymer Engineering and Science**, v.38, e.5, p.727-740, 1998.
- [12] GOGOS, C.G., TADMOR, Z., KIM, M.H., Melting phenomena and mechanisms in polymer processing equipment, **Advance in Polymer Technology**, v.17, p.285-305, 1998.
- [13] MACOSKO, C.W., Rheology: Principles, measurements and applications, VCH, New York, 1994.
- [14] HAN, C.D., On slit- and capillary-die rheometry, **Transactions of the Society of Rheology**, v.18, e.1, p.163-190, 1974.
- [15] TEIXEIRA, P.F., HILLIOU, L., COVAS, J.A., Assessing the practical utility of the hole-pressure method for the in-line rheological characterization of polymer melts, **Rheologica Acta**, v.52, p.661-672, 2013.
- [16] AHO, J., SYRJÄLÄ, Shear viscosity measurements of polymer melts using injection molding machine with adjustable slit die, **Polymer Testing**, v.30, p.595-601, 2011.
- [17] GOU, G., XIE, P., WANG, W., DING, Y., Online measurement of the rheological properties of polypropylene based on an injection molding

- machine to simulate the injection-molding process, **Polymer Processing**, v.30, p.826-832, 2011.
- [18] FERNADEZ, A., MANUEL, M., JAVIERRE, C., In-line rheological testing of thermoplastics and a monitored device for an injection molding machine: Application to raw and recycled polypropylene, **Polymer Testing**, v.33, p.107-115, 2014.
- [19] WALES, J.L.S., OTTER, J.L., JANESHITZ-KRIEGL, H., Comparison between slit viscometry and capillary viscometry, **Rheologica Acta**, v.4, n.4, p.146-152, 1965.
- [20] LEBLANC, J.L., New slit die rheometer: some results with a butadiene-styrene block copolymer, **Polymer**, v.17, p.235-240, 1976.
- [21] LAUN, H.M., Polymer melt rheology with slit die, **Rheologica Acta**, v.22, 171-185, 1983.
- [22] ROYER et al, High-pressure rheology of polystyrene melts plasticized with CO₂: Experimental measurement and predictive scaling relationships, **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v.38, p.3168-3180, 2000.
- [23] SON, Y., Determination of shear viscosity and shear rate from pressure drop and flow rate relationship in rectangular channel, **Polymer**, v.48, p.632-637, 2007.
- [24] HAN, What is the role of “pressure” in the use of capillary and slit flows to determine the shear- rate dependent viscosity of a viscoelastic fluid?, **Polymer Engineering and Science**,

- [25] HOVART, M., et al, A multiple-step slit die rheometer for rheological characterization of extruded starch melts, **Journal of Applied Food Engineering**, v.116, p.398-403, 2013.
- [26] TEIXEIRA, P., HILLIOU, L., COVAS, J.A., MAIA, J.M., Assessing the practical utility of the hole-pressure method for the in-line rheological characterization of polymer melts, **Rheologica Acta**, v.52, p.661-672, 2013.
- [27] NGUYEN, B.K., MCNALLY, G., CLARKE, A., Real time measurement and control of viscosity for extrusion processes using recycled materials, **Polymer Degradation and Stability**, v.102, p212-221, 2014.
- [28] FERRY, J. D., **Viscoelastic properties of polymers**, 2 Ed., New York: John Wiley & Sons, Inc.; 1970.
- [29] DEALY, J.M., WISSBRUN, K.F., **Rheology and its role in plastic processing – Theory and applications**, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1999.
- [30] DEALY, J., PLAZEK, D., Time-temperature superposition – A users guide, **Rheology Bulletin**, v.78, e.2, 16-31, 2009.
- [31] MEETEN, G. H., **Optical Properties of Polymers**, Elsevier Science Publication, London, (1986).
- [32] HECHT, E. **Óptica**, 2. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1998.
- [33] DELLY, J.G., The Michel-Lévy Interference Color Chart – Microscopy's Magical Color Key. Em: <<http://www.modernmicroscopy.com>> acesso em 2 de outubro de 2013.

- [34] BRETAS, R.E.S, D'ÁVILA, M.A.D, **Reologia de Polímeros fundidos**, Edfscar, São Carlos, 2005.
- [35] van AKEN J.A., Birefringence and Stress in Polymer Melts Under Shear and Extension, PhD thesis. Technische Hogeschool Delft (1981).
- [36] BIRD, R.B., ARMSTRONG, R.C., HASSAGER, O. Dynamics of Polymeric Liquids. v.1. New York, USA: John Wiley & Sons, 1987.
- [37] JANESCHITZ-KRIEGL, H. **Polymer Melt Rheology and Flow Birefringence**. Berlin: Springer-Verlag, 1983.
- [38] STEIN, R.S., FINKELSTEIN, R.S., Optical properties of polymers, **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 24, 207-234, 1973.
- [39] NOORDERMEERA, J.W.M., Flow birefringence study of polymer conformation, PhD thesis, Technische Hogeschool Delft (1974).
- [40] GORTEMAKER, F.H., A flow birefringence study of stress in sheared polymer melts, Phd thesis, Technische Hogeschool Delft (1976).
- [41] WALES, J. L. S. **The Application of Flow Birefringence to Rheological Studies of Polymer Melts**. Rotterdam, Delft University Press, (1976).
- [42] FULLER, G.G, LEAL, G., Flow birefringence of concentrated polymer solutions in two-dimensional flow, **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v.19, e.4, p.557-587, 1981.
- [43] FRATTINO, P.L., FULLER, G.G., A note phase modulated flow birefringence: a promising rheo-optical method, **Journal of Rheology**, v.28, p.61-70, 1984.

- [44] ZEBROWSKI, B.E., FULLER, G.G., Rheo-optical studies of concentrated polystyrene solutions subject to transient simple shear flow, **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v.23, e.3, p.575-589, 1985.
- [45] TAKAHASHI, T., SHIRAKASHI, M., MYIAMOTO, K., FULLER, G.G., Development of a double-bean rheo-optical analyzer for full measurement of optical anisotropy in complex fluid flow, **Rheologica Acta**, v.41, p.448-445, 2002.
- [46] BARONE, J., WANG, S.-Q., Flow birefringence study of sharkskin and stress relaxation in polybutadiene melts, **Rheologica Acta**, v.38, e.5, 404-414, 1999.
- [47] BARONE, J., WANG, S.-Q., Rheo-optical observations of sharkskin formation in slit-die extrusion, **Journal of Rheology**, v.45, n.1, p.49-60, 2001.
- [48] CHAI, C. K., CREISSEL, J., RANDRIANANTOANDRO, H. Flow-induced birefringence of linear and long chain-branched metallocene polyethylene melts subject to steady start-up flow, **Polymer**, v. 40, 4431-4436, 1999.
- [49] MARTYN, M.T., NAKASON, C., COATES, P.D., Stress measurements for contraction flows of viscoelastic polymer melts. **Journal of Non-newtonian Fluids Mechanics**, v.91, p.123-142, 2000.
- [50] SOARES, K. **Dispositivo óptico para medida em tempo real da birrefringência de polímeros durante a extrusão**. 2010. 121f. Tese (doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – UFSCar, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

- [51] GUAN, W-S., HUANG, H-X., Superimposed effects in high-shear-rate capillary rheology of polystyrene melt, **Polymer Engineering and Science**, v.53, e.7, p.1563-1570, 2003.
- [52] COX, W.P., MERZ, E.H., Correlation of dynamic and steady flow viscosities, **Journal of Polymer Engineering and Science**, v.28, p.619-621, 1958.
- [53] MÉLO, T.J.A., **Determinação por transmissão de luz da distribuição de tempos de residência em tempo real na extrusão**, 2002. 163f. Tese (doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – UFSCar, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2002.
- [54] FRADEN, J. **Handbook of MODERN SENSORS: Physics, Designs, and Applications**, 2 ed. New York, Springer-Verlag, 1996.
- [55] Catálogo, CdS Light-dependet Photoresistors for Sensors Application (PGM), Token, Tawan.
- [56] Leitz Tilting Compesator B, Instructions and Tables, Germany.
- [57] SOARES, K., SANTOS, A.M.C., CANEVAROLO, S.V., In-line rheo-polarimetry: A method to measure in real time the flow birefringence during polymer extrusion, **Polymer Testing**, v.30, p.848 -855, 2011.
- [58] HAN, C. D., CHARLES, M. AND PHILIPPOFF, W., Measurements of the Axial Pressure Distribution of Molten Polymers in Flow Through a Circular Tube, *Transaction of the Society of Rheology*, v.13, p.455-466, 1969.

- [59] SONDERGAARD, K., LYGAAE-JORGENSEN, J. **Rheo-Physics of Multiphase Polymer Systems**: Characterization by Rheo-Optical Techniques. Pennsylvania, Technomic Publishing Company, 1995.
- [60] JANESCHITZ-KRIEGL, H. Previous experimental polymer rheology versus flow induced crystallization, **International Polymer Processing**, v.3, p.261-266, 2013,
- [61] BINDING, D.M., COUCH, M.A., WALTERS, K., The pressure dependence of the shear and elongational properties of polymers melts, **Journal of Non-Newtonian Fluid**, v.79, p.137-155, 1998.
- [62] KORAN, F., DEALEY, J.M., A high-pressure sliding plate rheometer for melts and elastomers, **Journal of Rheology**, v.43, p.1279, 1999.
- [63] LIANG, J.-Z, Pressure effect of viscosity for polymer fluids in die flow, **Polymer**, v.42.,e.8,p.3709-3712, 2001.
- [64] MAXWELL, B., JUNG A., Hydrostatic pressure effect on polymer melt viscosity, **Mod Plast**, v.35,p.174-182, 1957.
- [65] RAUWENDAAL, C., FERNANDEZ, F., Experimental study and analysis of a slit die viscometer, **Polymer Engineering and Science**, v.25, e.12, p.765-771, 1985.
- [66] MCAFEE, M., MCNALLY, Real-time measurement of melt viscosity in single-screw extrusion, **Transactions of the institute of measurement and control**, v.28, n.5, p.481-497, 2006.
- [67] SCHÜMMER, R.H.J.P., An elementary method for the evaluation of a flow curve, **Chemical Engineering Science**, v.33, p.759-763, 1978.

- [68] BROWN, E.E., BURGHARDT, W.R., KAHVAND, H., VENERUS, D.C., Comparison of optical and mechanical measurements of second normal stress difference relaxation following step strain, **Rheologica Acta**, v.24. e.3, p.221-224, 1995.
- [69] SANTOS, A.M.C., **Monitoramento em tempo real da orientação molecular de poliestireno e em misturas com polimetilmetacrilato durante a extrusão**, 2011. 77f, Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – UFSCar, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.
- [70] DA CUNHA SANTOS, A.M., CÁCERES, C.A., CALIXTO, L.S., ZBOROWSKI, L., CANEVAROLO, S.V., In-line optical techniques to characterize the polymer extrusion, **Polymer Engineering and Science**, v.54, e.2, p.386-395, 2014.
- [71] HATZIKIRIAKOS S.G., Wall slip of molten polymers, **Progress in polymer science**, 37, 624-643, 2012
- [72] FORSYTH, T.H., MURPHY, N.F., Experimental measurement of temperature profiles of molten polymers in a heat exchanger, **Polymer engineering and science**, v.26,e.1, p.22-26, 1969.
- [73] SZUCS, A., BELINA, K., Rheological and Thermal analysis of the filling injection moulding, **eXpress Polymer Letters**, v.6, n.8, p.672-679, 2012.
- [74] ZHANG, N., GILCHRIST, M.D., Characterization of thermo-rheological behavior of polymer melts during the microinjection moulding process process, **Polymer Testing**, v.31, p.748-758, 2012.

- [75] BARIANI, P.F., SALVADOR, M., LUCCHETTA, G., Development of a test method for the rheological characterization of polymers under the injection moulding process conditions, **Journal of Materials Processing Technology**, v.191, p.119-122, 2007.
- [76] YAO, D., KIM, B., Scaling issues in miniaturization of injection moulding parts, **Journal of Manufacturing Science and Engineering**, v.126, p.773-739, 2004.
- [77] YU, S., HING, P., HU, X., Thermal conductivity of polystyrene aluminum nitride composite, **Composites: Part A**, v.33, p.289-292, 2002.
- [78] BROWN, E.C., KELLY, A.L., COATES, P.D., Melt temperature homogeneity in single screw extrusion: effect of material type and screw geometry, **Society of Plastics Engineers**, v.1, p.183-87, 2004.
- [79] BRANDRUP, J., IMMERGUT, E.H., **Polymer Handbook**, 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 1975. V-60 p.
- [80] HASSAN, H., REGNIER, N., PUJOS, C., DEFAYE, G., Effect of viscous dissipation on the temperature of the polymer during injection molding filling, **Polymer engineering and science**, v.48, e.6, p.1199-1206, 2008.

APÊNDICE A

Curvas de calibração dos transdutores de pressão usados no canal da matriz de fenda para obtenção da queda de pressão ao longo do canal. Estes dados foram obtidos através do fechamento da saída da matriz de fenda com o auxílio de uma válvula de fechamento e pressurização posterior utilizando a extrusora como uma bomba.

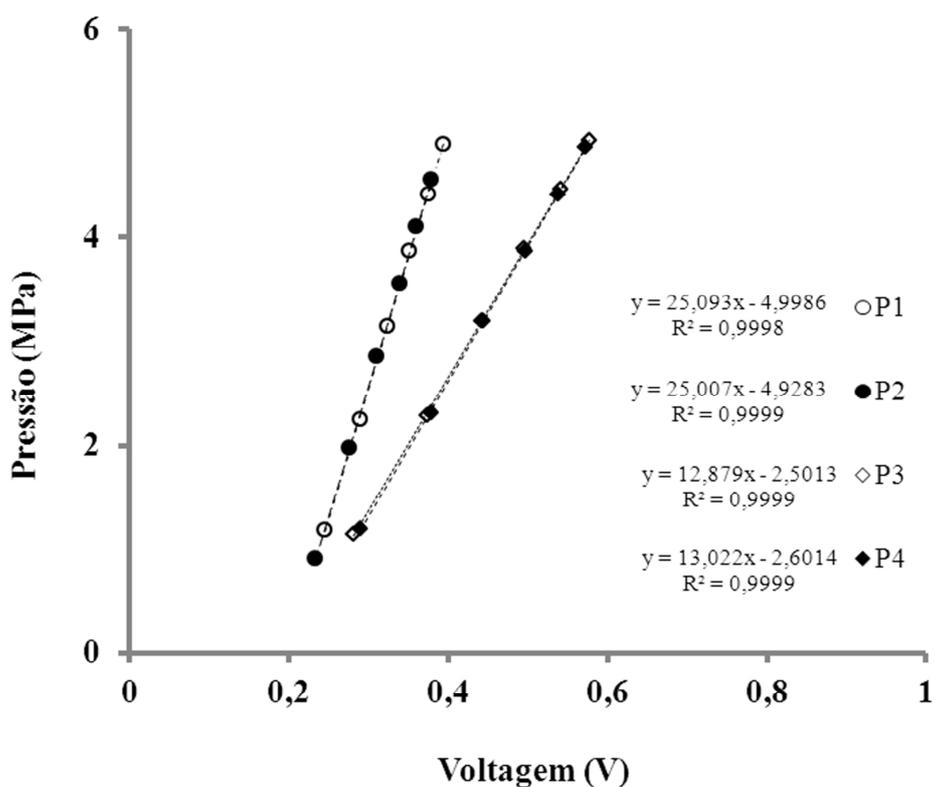


Figura A1 Curvas de calibração para os transdutores de pressão GEFTRAN utilizados neste trabalho. As curvas de P1 e P2, que se sobrepõem, diferem de P3 e P4 em função dos fundos de escalas distintas de 200 bar e 100 bar, respectivamente, de acordo com os dados fornecidos pelo fabricante.

APÊNDICE B

Tabela B1 Elementos de rosca componentes dos perfis CON e 2KB45.

Perfil de rosca	
CON	2KB45
60/60 3 x	42/42 6x
42/42 19x	28/14 1x
42/21 1x	20/20 1x
28/28 1x	KB45/5/42 2x
28/14 1x	20/10 L/H 1x
20/20 1x	42/42 7x
	42/21 1x
	KB45/5/28 2x
	42/42 4x
	28/28 1x
	28/14 1x
	20/20 5x
L - 1061 mm	L - 1061 mm

APÊNDICE C

Curvas de voltagem normalizada em função da queda de tensão durante os ensaios do estado estacionário até a interrupção da alimentação mássica. São mostrados apenas os ensaios a 200 °C.

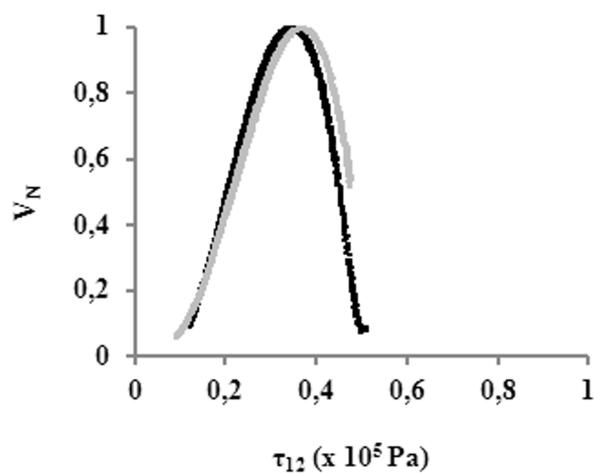


Figura C1 Voltagem normalizada em função da queda de pressão no transiente a 200°C, 2 kg/h, 70rpm e LED azul.

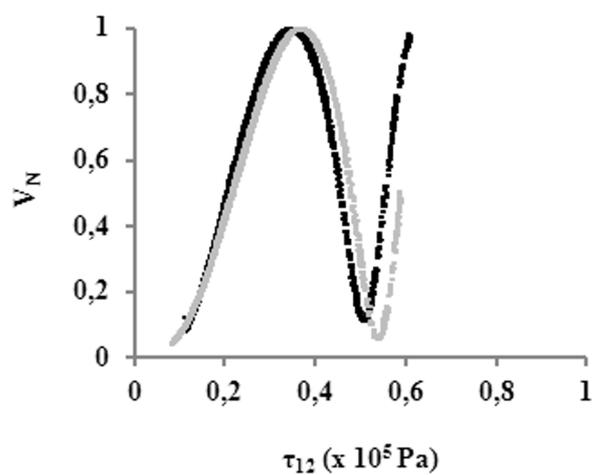


Figura C2 Voltagem normalizada em função da queda de pressão no transiente a 200°C, 3 kg/h, 70rpm e LED azul.

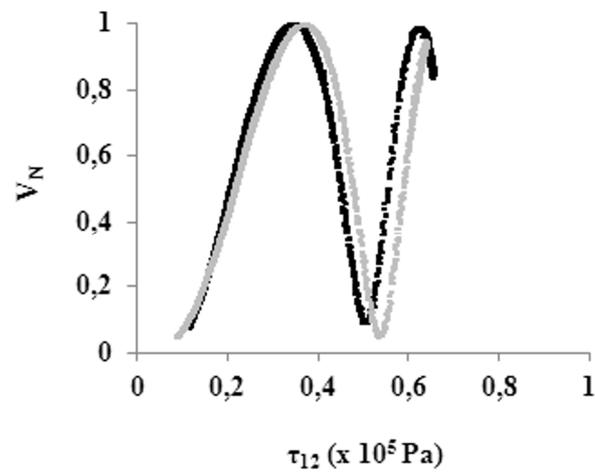


Figura C3 Tensão normalizada em função da queda de pressão no transiente a 200°C, 4 kg/h, 70rpm e LED azul.

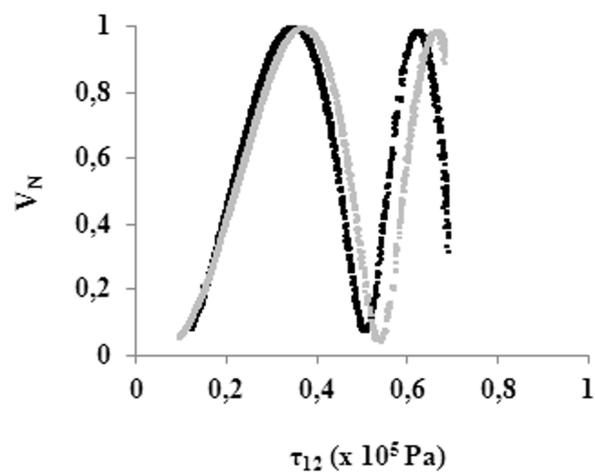


Figura C4 Tensão normalizada em função da queda de pressão no transiente a 200°C, 5 kg/h, 70rpm e LED azul.

APÊNDICE D

Tabela D1 Valores da diferença de caminho óptico e birrefringência médios obtidos durante o monitoramento reo-óptico do processo de extrusão para o LED azul (470 nm).

Vazão (kg/h)		200°C		230°C	
		OPD	$ \Delta n \times 10^{-4}$	OPD	$ \Delta n \times 10^{-4}$
2	w1	425	2,84		
	w2	343	2,29		
3	w1	580	3,87		
	w2	533	3,56		
4	w1	705	4,70	339	2,26
	w2	610	4,07	268	1,79
5	w1	879	5,87		
	w2	783	5,22		
6	w1			518	3,46
	w2			415	2,77
8	w1			614	4,10
	w2			472	3,15

Tabela D2 Valores da diferença de caminho óptico e birrefringência médios obtidos para o monitoramento reo-óptico do processo de extrusão para o LED verde (525 nm).

Vazão (kg/h)		200°C		230°C	
		OPD	$ \Delta n \times 10^{-4}$	OPD	$ \Delta n \times 10^{-4}$
2	w1	405	2,70		
	w2	340	2,27		
3	w1	571	3,81		
	w2	475	3,17		
4	w1	607	4,05	311	2,08
	w2	517	3,45	273	1,82
5	w1	704	4,69		
	w2	652	4,35		
6	w1			428	2,85
	w2			356	2,37
8	w1			440	2,93
	w2			389	2,60

Tabela D3 Valores de da diferença de caminho óptico e birrefringência médios obtidos para o monitoramento reo-óptico do processo de extrusão para o LED vermelho (630 nm).

Vazão (kg/h)		200°C		230°C	
		<i>OPD</i>	$ \Delta n \times 10^{-4}$	<i>OPD</i>	$ \Delta n \times 10^{-4}$
2	w1	416	2,78		
	w2	379	2,53		
3	w1	446	2,97		
	w2	409	2,73		
4	w1	496	3,31	256	1,71
	w2	487	3,25	245	1,63
5	w1	529	3,53		
	w2	525	3,50		
6	w1			331	2,21
	w2			321	2,14
8	w1			521	3,47
	w2			426	2,84

APÊNDICE E

Ampliação das curvas mestre usadas na estimativa do incremento de temperatura na matriz de fenda.

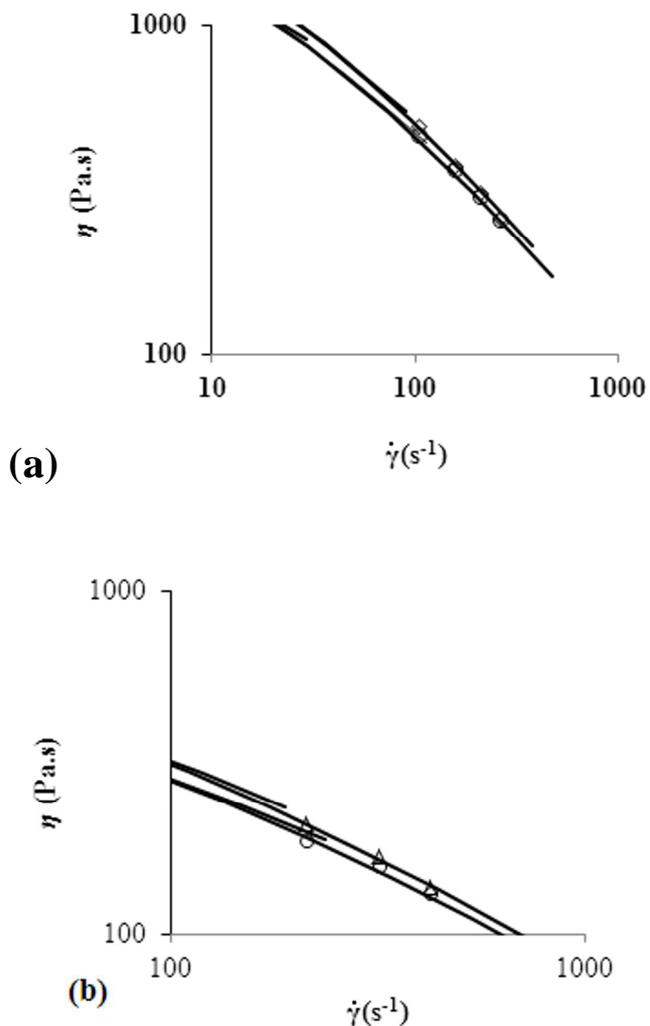


Figura E Ampliação das curvas mestre da Figura 4.7 mostrando para superposição tempo-Temperatura para estimativa das temperaturas “reais” ao longo do canal da matriz para as temperaturas de (a) 200 ° C e (b) de 230 °C.

Tabela E Incremento de temperatura para os diferentes perfis de rosca e condições de processo

		2Kb45		COM	
		dT (°C)		ΔT^{**}	
	“set-point” (°C)	seção 1	seção 2	seção 2	seção 2
$\gamma_{app}(s^{-1})$	200	28	32	3	17
	230	22	26	4	14
$\gamma_{corr}(s^{-1})^*$	200	36	39	3	27
	230	29	33	4	23

* Taxa de cisalhamento corrigida assumindo [21, 67]

** Diferença entre incrementos de Temperatura da seção 2 em relação à seção 1 para o perfil 2KB45

APÊNDICE F

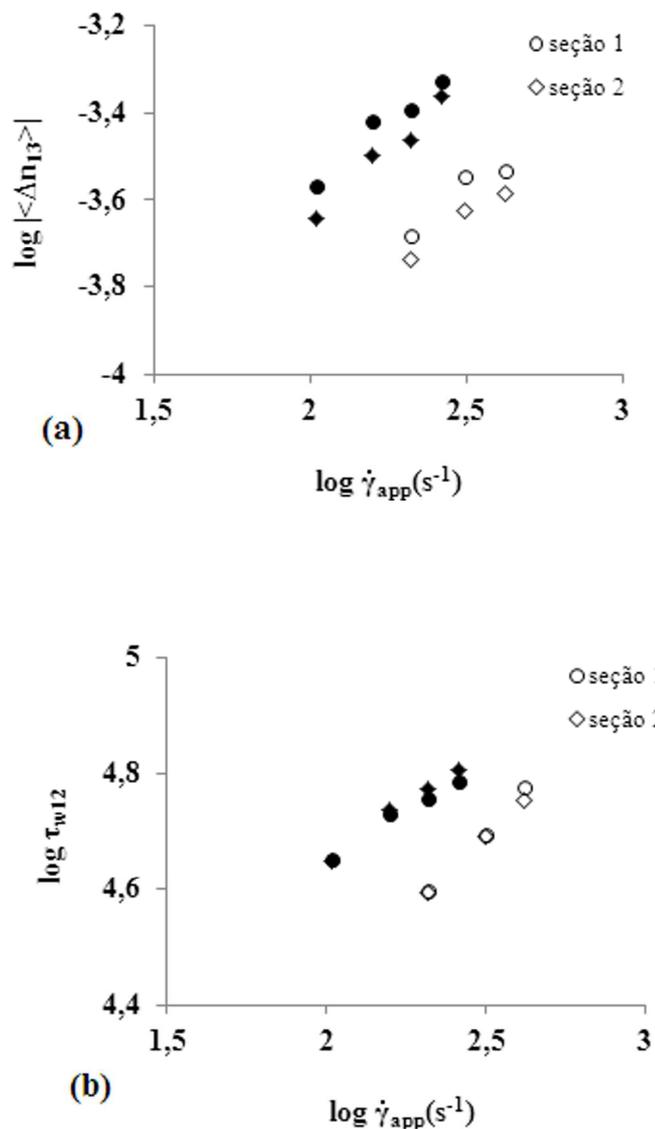


Figura F1 Birrefringência média e tensão na parede em função da taxa de cisalhamento aparente dentro do canal da matriz de fenda. Os símbolos fechados e abertos são para as temperaturas de 200 e 230°C, respectivamente (LED verde).

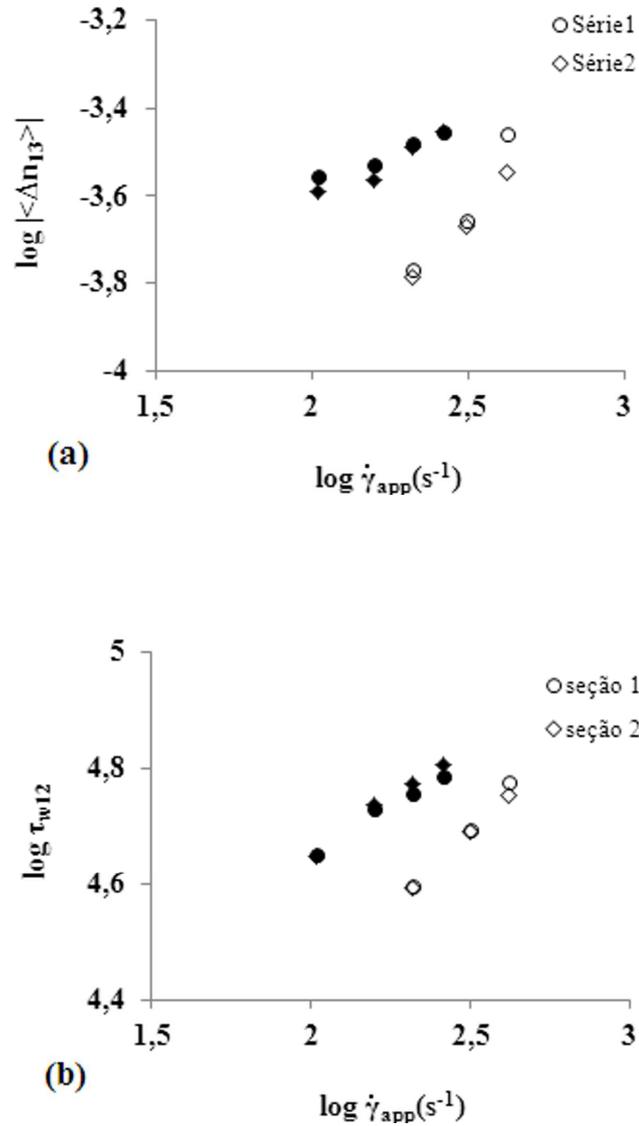


Figura F2 Birrefringência média e tensão na parede em função da taxa de cisalhamento aparente dentro do canal da matriz de fenda. Os símbolos fechados e abertos são para as temperaturas de 200 e 230°C, respectivamente (LED vermelho).

APÊNDICE G

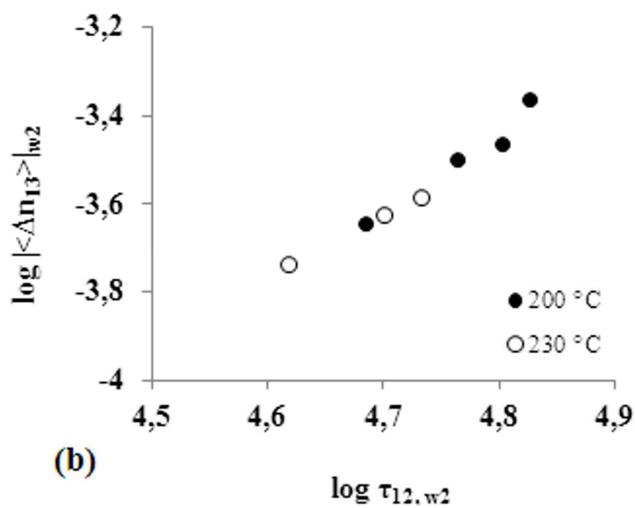
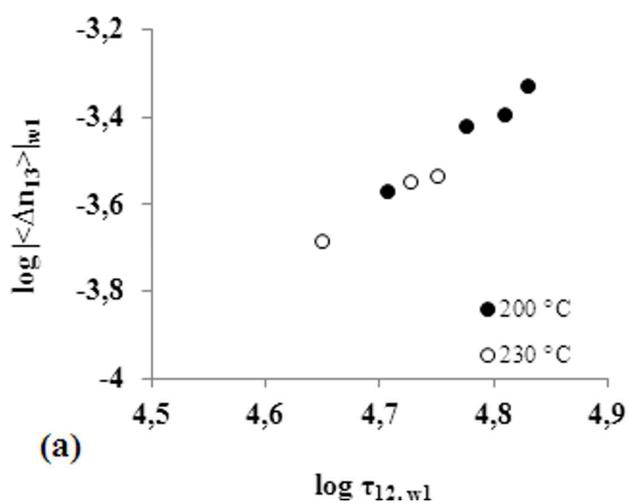


Figura G1 Birrefringência média em função da tensão cisalhante na parede do canal para (a) primeira janela óptica (w_1) e (b) para a segunda janela óptica (w_2). O LED verde (525 nm) foi usado como fonte de radiação.

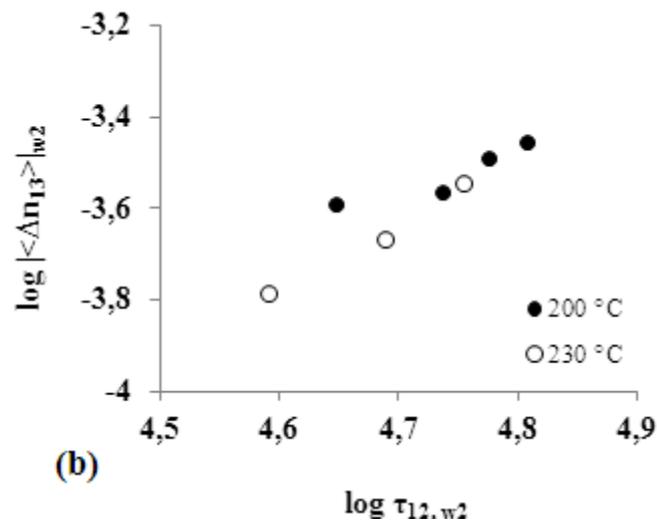
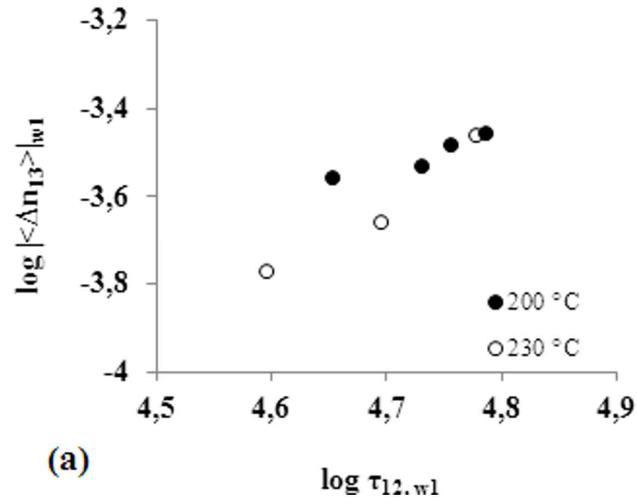


Figura G2 Birrefringência média em função da tensão cisalhante na parede do canal para (a) primeira janela óptica (w_1) e (b) para a segunda janela óptica (w_2). O LED verde (525 nm) foi usado como fonte de radiação.

APÊNDICE H

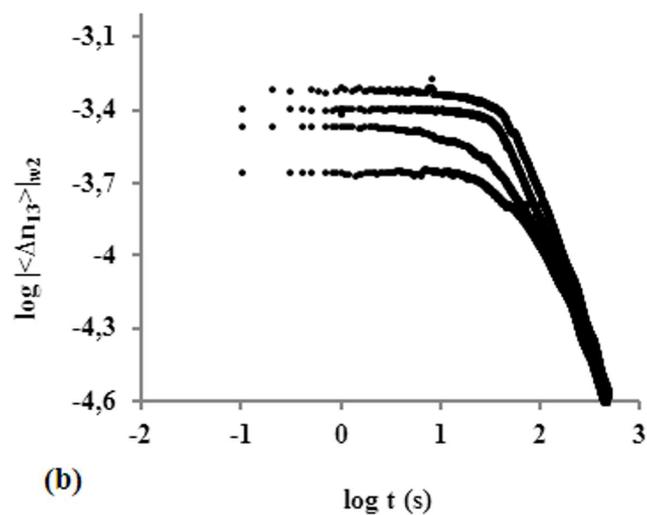
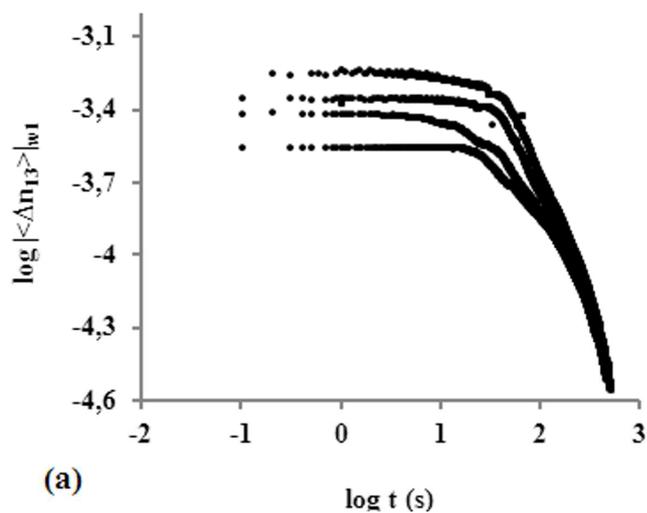


Figura H1 Birrefringência média de fluxo em função do tempo para a (a) seção 1 e (b) seção 2 medidas no transiente de vazão mássica a 200 °C (5, 4, 3 e 2 Kg/h de cima para baixo).

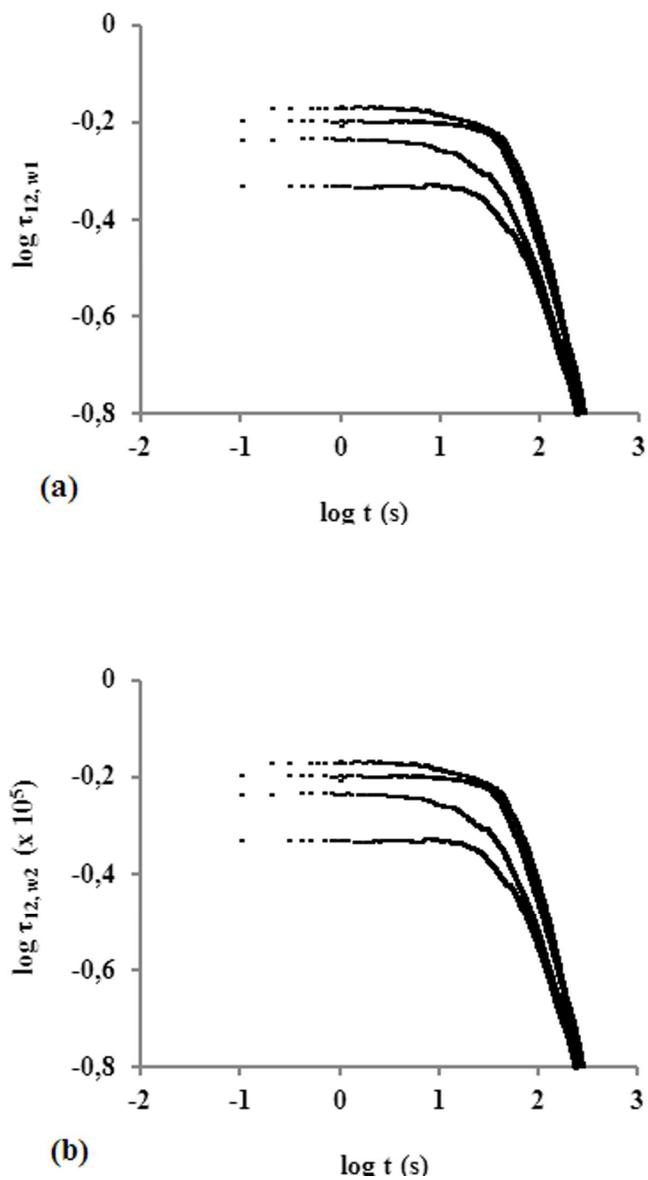


Figura H2 Tensão cisalhante na parede em função do tempo para a (a) seção 1 e (b) seção 2 medidas no transiente de vazão mássica a 230 °C (5, 4, 3 e 2 Kg/h de cima para baixo).

APÊNDICE I

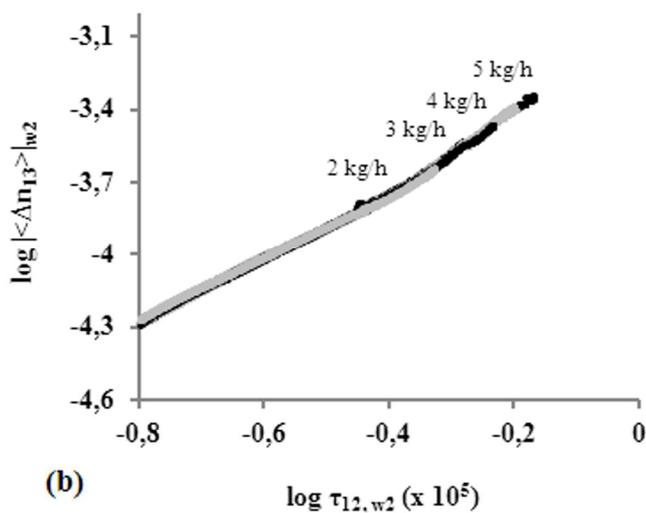
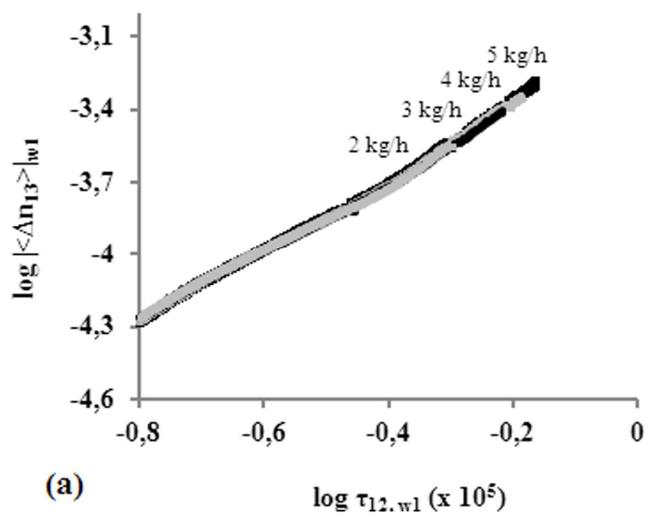


Figura I1 Curvas mestre da birrefringência de fluxo média em função da tensão cisalhante na (a) seção 1 e (b) seção 2, a 200°C

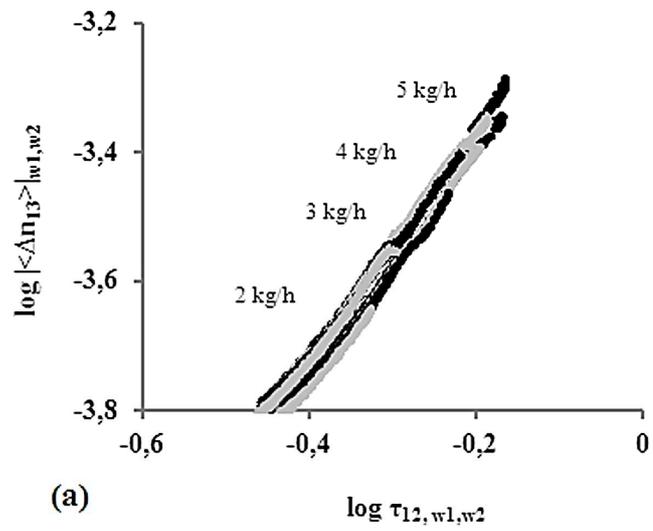


Figura I3 Curvas mestre da birrefringência de fluxo média em função da tensão cisalhante na (a) seção 1 e (b) seção 2, a 200°C.

APÊNDICE J

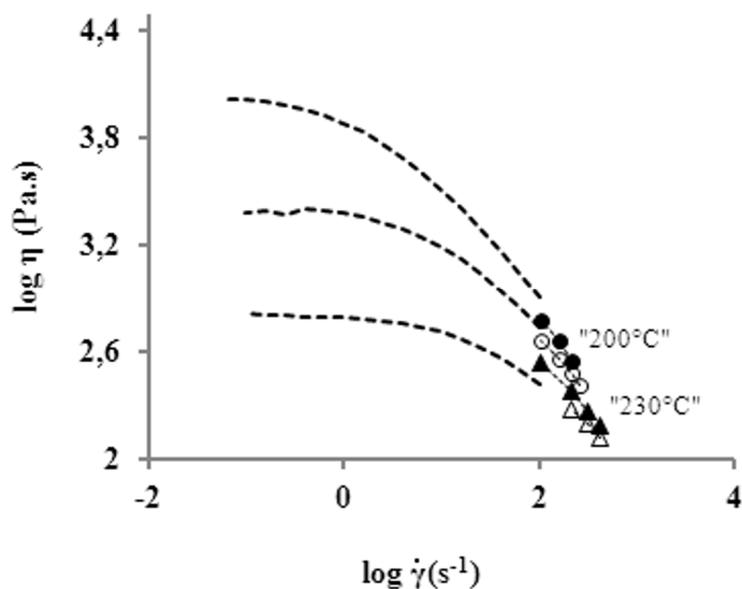


Figura J Reometria de placas paralelas para o poliestireno a temperaturas de 200, 230 e 260°C, vistas de cima para baixo (linhas tracejadas). Na figura também é mostrado os resultados de viscosidade estimados na matriz de fenda para os perfis CON (símbolos fechados) e 2KB45 (símbolos abertos) em diferentes seções durante o monitoramento em tempo real a 70 rpm e temperaturas de 200 °C 230 °C.

APÊNDICE K

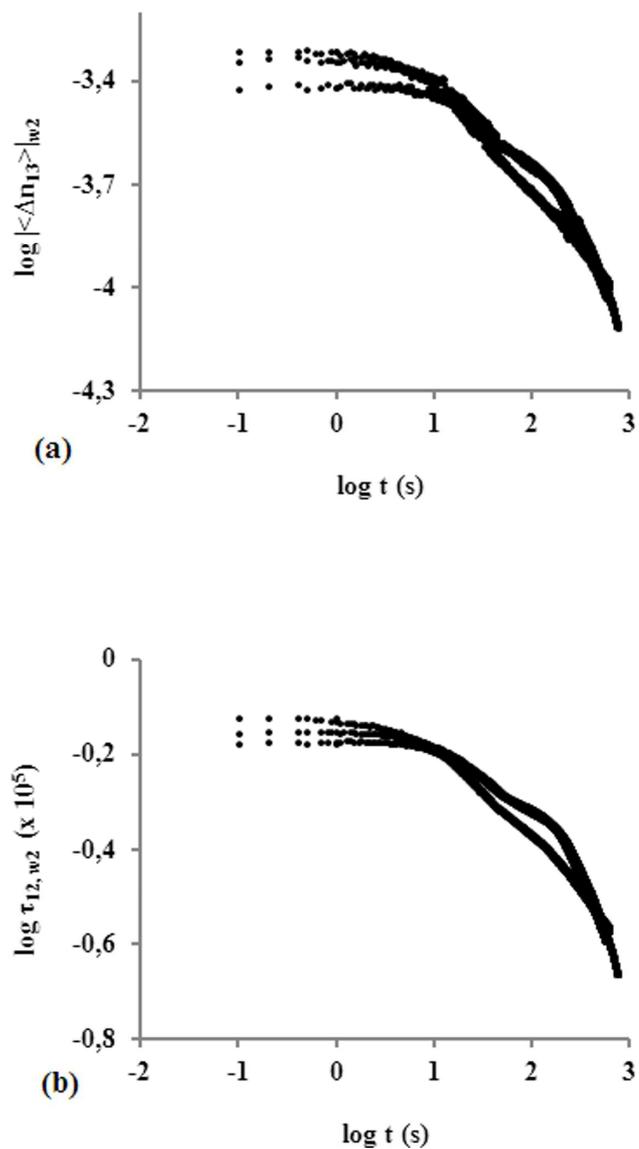


Figura K1 (a) Birrefringência de fluxo média e (b) tensão cisalhante em função do tempo na seção 2, a 200°C (4, 3 e 2 Kg/h de cima para baixo).

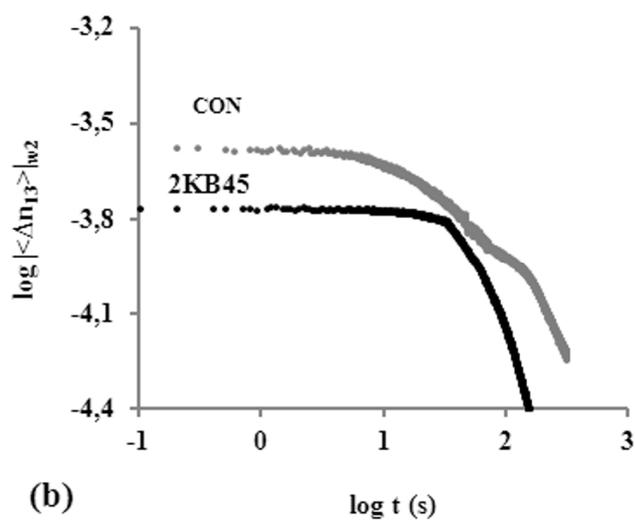
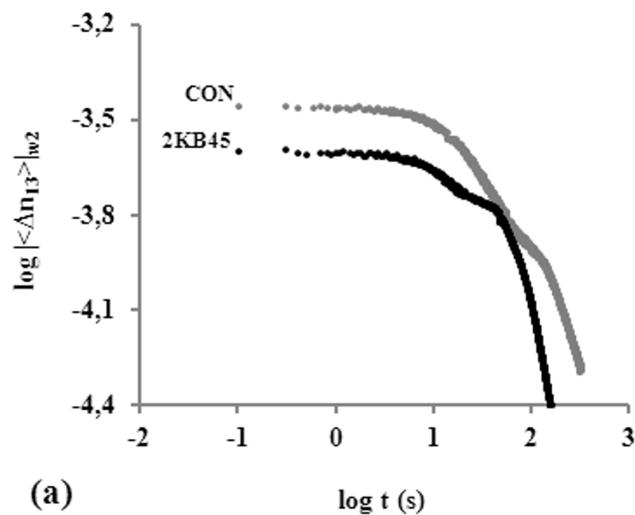


Figura K2 Gráficos mono-log mostrando e comparando a evolução da birrefringência média no transiente, entre o perfil CON e o perfil 2KB45, para uma vazão mássica de (a) 6 kg/h e (b) 4Kg/h, 70 rpm e 230 °C.

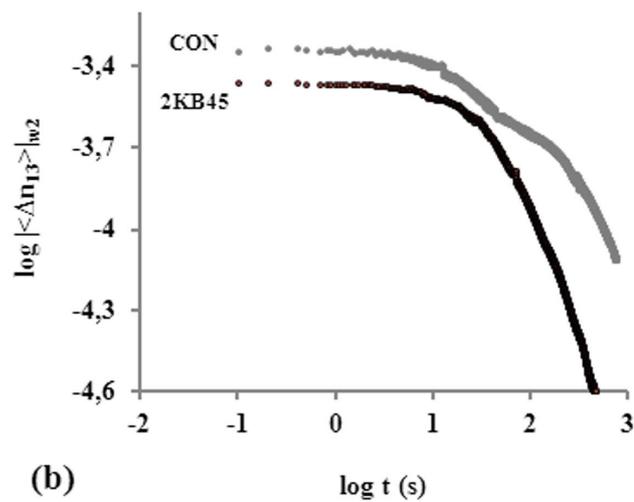
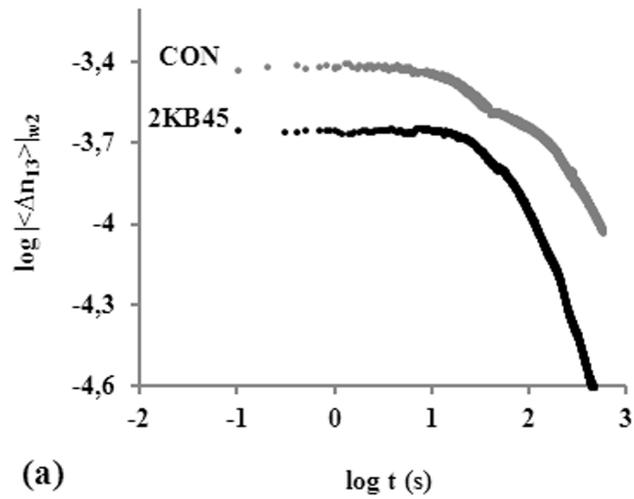


Figura K3 Gráficos mono-log mostrando e comparando a evolução da birrefringência média no transiente, entre o perfil CON e o perfil 2KB45, para uma vazão mássica de (a) 4 kg/h e (b) 3Kg/h, 70 rpm e 200 °C.

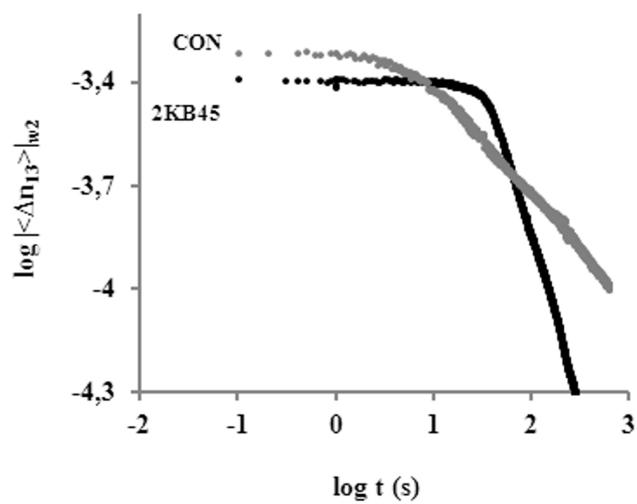


Figura K4 Comparação entre a birrefringência de fluxo média no transiente de vazão mássica na seção para os perfis CON e 2KB45 a 200°C.

