

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

APERFEIÇOAMENTO DE UM DETECTOR DE ESPALHAMENTO DE LUZ
LASER EM BAIXO ÂNGULO (LALLS *IN-LINE*) PARA ACOMPANHAMENTO
EM TEMPO REAL DO PROCESSO DE EXTRUSÃO

Thiago Manha Gasparini

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**

**APERFEIÇOAMENTO DE UM DETECTOR DE ESPALHAMENTO DE LUZ
LASER EM BAIXO ÂNGULO (LALLS *IN-LINE*) PARA ACOMPANHAMENTO
EM TEMPO REAL DO PROCESSO DE EXTRUSÃO**

Thiago Manha Gasparini

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

Orientador: Dr. Sebastião Vicente Canevarolo Júnior

Agência Financiadora: CNPq

São Carlos

2015

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais Solange e Hélio, aos meus tios Cidinha e Marcos e aos meus avós Florinda e Carmo (*in memoriam*).

VITAE DO CANDIDATO

Bacharel em Engenharia de Materiais pela UFSCar (2013)



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 Dissertação de Mestrado do candidato Thiago Manha Gasparini, realizada em 27/02/2015:

Prof. Dr. Sebastião Vicente Canevarolo Junior
UFSCar

Profa. Dra. Rosario Elida Suman Bretas
UFSCar

Prof. Dr. Luis Antonio Pinheiro
UEPG

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus,

Ao professor Canevarolo pela orientação e amizade.

Aos professores Luis Pinheiro, da UEPG, e Lidiane Costa, do Dema - UFSCar pela ajuda no fracionamento dos pós cerâmicos.

Aos demais professores do Dema e PPG-CEM pelos conhecimentos transmitidos durante os cursos de graduação e mestrado.

Aos técnicos do NRPP pela durante os experimentos: Fernando Passareli, Lourival Varanda, Osvaldo Correa, Osvaldinho, e Walter Mariano.

Ao técnico da oficina mecânica Leomar Scarpa pela usinagem das peças.

Ao técnico José Ferro, do IFSC, pela ajuda durante o desenvolvimento dos circuitos eletrônicos.

À professora Mônica Lopes Aguiar e ao técnico Marcos Oishi do Departamento de Engenharia Química da UFSCar pela ajuda com a caracterização do particulado cerâmico.

Ao amigo Pedro Ernesto (Pepe) do IFSC, pela ajuda nas dúvidas sobre o laser.

Aos alunos de iniciação científica Caio e Rodolfo.

Aos amigos de grupo pela ajuda, discussões e convívio: Adillys, Gabriel, Letícia Luciana, Luís, Jorge e Pablo.

À Gabriela (Gabi) pelo apoio incondicional durante os últimos meses da realização do trabalho.

Aos técnicos da secretaria do PPG-CEM pelo auxílio burocrático.

Aos funcionários da limpeza, especialmente a dona Maria de Lourdes.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro sob a forma de bolsa de estudos.

RESUMO

A morfologia de sistemas poliméricos polifásicos é usualmente avaliada através de métodos de caracterização *off-line*, tal como a microscopia, os quais demandam muito tempo para a preparação das amostras e para a análise dos resultados. Este trabalho teve como principal objetivo o aperfeiçoamento de um detector óptico para medida em tempo real da morfologia de misturas e compostos poliméricos no processamento por extrusão, através do espalhamento de luz laser em baixo ângulo (LALLS). Tal equipamento inclui *hardware* e *software* e baseia-se na medida da intensidade da luz que provém de um laser e que é espalhada através do material fundido e sob fluxo. Os sinais são coletados por um arranjo de 91 fotodetectores, enviados a um computador, e apresentados em tempo real num gráfico tridimensional da intensidade de luz espalhada formando uma superfície definida por 321 pontos. Ao se analisar o perfil de espalhamento tem-se valiosas informações que ajudam elucidar a morfologia das partículas de segunda fase presentes. O detector de LALLS foi testado em bancada com o uso de amostras-padrão, as quais foram elaboradas de maneira que um de seus parâmetros (orientação, concentração de segunda fase, tamanho de partícula dispersa ou tipo de partícula dispersa) tivesse sido alterado de forma conhecida. Isso permitiu o estudo sistematizado dessas amostras e a validação do dispositivo detector. Por fim, o dispositivo foi testado em tempo real no processo de extrusão, sob diferentes condições materiais e de operação. Com isso, o dispositivo detector de LALLS criado pelo grupo foi aperfeiçoado possibilitando avaliar-se de forma prática e em tempo real: a morfologia de misturas poliméricas na forma de filmes sólidos e algumas misturas e compostos poliméricos durante a extrusão.

Palavras-chave: Espalhamento de luz laser em baixo ângulo; Caracterização in-line; Morfologia; Sistemas poliméricos polifásicos; Extrusão.

IMPROVEMENT OF A LOW ANGLE LASER LIGHT SCATTERING – LALLS DETECTOR TO ACCESS IN-LINE THE EXTRUSION PROCESS

ABSTRACT

The morphology of extruded multiphase polymer systems is usually assessed through off-line characterization methods such as microscopy, which require much time for sample preparation and analysis of the results. This work aimed to the improvement of an optical detector to measure in real time the morphology of blends and polymeric composites in processing by extrusion, by laser light scattering at low angle (LALLS). Such equipment includes hardware and software and is based on measuring the intensity of light from a laser and is spread across and under the melt flow. The signals are collected by an array 91 of photodetectors sent to a computer, and displayed in real time on a three-dimensional plot of scattered light intensity to form a surface defined by 321 points. When analyzing the scattering profile valuable information can be determined that help to elucidate the morphology of the second phase particles. The LALLS detector was tested on bench using standard samples, which were prepared so that one of its parameters (orientation, second phase concentration, dispersed particle size or type of dispersed particle) were known. This allowed the systematic study of these samples and the detector device validation. Finally, the device was tested in real time on the extrusion process, and under different materials and operating conditions. Thus, the LALLS detector device created by the group was improved making it possible to evaluate in a practical way and in real time polymer blends in solid films and morphology of some blends and polymeric composites during extrusion.

Keywords: Low Angle Light Laser Scattering; In-line characterization; Morphology; Multiphase polymer systems; Extrusion.

PUBLICAÇÕES

GASPARINI, T. M.; CANEVAROLO, S. V. **Espalhamento de luz laser em baixo ângulo (LALLS) para caracterização morfológica *in-line* na extrusão.** In: 13º Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPol), Anais 13º CBPol. Natal-RN: 18 a 22 de Outubro, 2015

Pedido de patente depositado no INPI:

CANEVAROLO, S. V.; GASPARINI, T. M.; CACERES, C.; COSTA, L. C.; DAMIANI, J. C.. **Equipamento para detecção óptica de espalhamento de luz laser em baixo ângulo (LALLS) *in-line*, uso do mesmo e método para o monitoramento morfológico em tempo real de sistemas polifásicos.** 2016, Brasil. Submissão de pedido de patente: Privilégio de Inovação. Número do pedido: BR 10 2016 002791-8, Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 10/02/2016. Instituição financiadora: CAPES; CNPq, Titular: UFSCar.

SUMÁRIO

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xxi
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	5
2.1 A interação da luz com a matéria	5
2.2 Turbidez	6
2.3 O espalhamento elástico da luz	6
2.4 Modelo de espalhamento de Mie	9
2.5 Modelo de difração de Fraunhofer.....	12
2.6 Intensidade da luz espalhada por uma distribuição de partículas	13
2.7 Espalhamento múltiplo da luz.....	15
2.8 Técnicas de espalhamento da luz em baixo ângulo	15
2.9 Microrreologia de misturas poliméricas imiscíveis.....	17
2.10 Comportamento do fluxo na matriz tipo fenda.....	20
2.11 Distribuição de tempos de residência na extrusão	22
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	25
4 OBJETIVOS DO TRABALHO PROPOSTO	33

5	MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E MÉTODOS.....	35
5.1	Materiais utilizados	35
5.2	Equipamentos.....	36
5.2.1	Extrusora dupla rosca.....	36
5.2.2	Detector óptico de LALLS.....	36
5.3	Métodos.....	49
5.3.1	Centralização do laser.....	49
5.3.2	Nivelamento.....	51
5.3.3	Monitoramento.....	54
5.3.4	Fracionamento do particulado cerâmico.....	55
5.3.5	Preparo dos concentrados sólidos	58
5.3.6	Preparo dos filmes-padrão	58
5.3.7	Validação em bancada	59
5.3.8	Validação na extrusora.....	61
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	65
6.1	Análise da distribuição de tamanhos das partículas de referência	65
6.2	Medidas realizadas para a validação em bancada	68
6.3	Medidas realizadas para a validação na extrusora	75
6.4	Discussão geral dos resultados	93
7	CONCLUSÕES	97
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	99
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	101
	APÊNDICE A.....	107
	APÊNDICE B.....	109
	APÊNDICE C.....	111
	APÊNDICE D.....	113

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 5.1 Algumas informações dos materiais utilizados.....	35
Tabela 5.2 Massas de poliestireno e do concentrado sólido utilizados para o preparo dos filmes-padrão	59
Tabela 5.3 Materiais e quantidades utilizadas nos pulsos de segunda fase ...	63
Tabela 6.1 Resumo da caracterização de DTP para as amostras de alumina obtidas por sedimentação gravitacional	67
Tabela 6.2 Valores de viscosidade aparente na parede obtidos pela extrusão de PS à 200°C.	88

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1 Espalhamento elástico da luz por uma partícula esférica [5].	7
Figura 2.2 Distribuições de luz espalhada para 3 tamanhos de partícula, de acordo com as 3 teorias [8].	8
Figura 2.3 Intervalos de aplicação das principais teorias de espalhamento ou difração da luz, com a variação do índice de refração relativo, m , e da dimensão das partículas; R: Rayleigh, D: Debye [23].	9
Figura 2.4 Perfis de intensidade da luz espalhada calculados a partir do modelo de Mie, para partículas de alumina em matriz de poliestireno; comprimento de onda da luz de 632,8 nm.	10
Figura 2.5 Perfil de intensidade da luz difratada em partículas pequenas e grandes [25].	13
Figura 2.6 Diagrama de espalhamento para partículas pequenas e grandes, com comparação dos resultados experimentais e cálculos teóricos baseados no modelo de Mie. \circ = experimental e Θ = teórico, ambos com 10% de 4,5 μm e 90% de 1,5 μm ; \square = teórico com 1,5 μm ; Δ = teórico com 5,5 μm [5].	14
Figura 2.7 Esquema do espalhamento da luz em baixo ângulo [22].	16
Figura 2.8 Visualização do efeito do fluxo cisalhante em uma mistura polimérica imiscível amolecida/fundida ao passar pela matriz de fenda e a variação na morfologia da fase dispersa ao longo de um plano de corte longitudinal [6].	21
Figura 3.1 Padrões de espalhamento típicos de partículas de segunda fase (a) esféricas e (b) elipsoidais [34].	25
Figura 3.2 Evolução dos padrões LALLS para 1% PDMS/PIB durante cisalhamento e relaxação [35].	26
Figura 3.3 Vista lateral do sistema desenvolvido por Migler e colaboradores, mostrando célula óptica e o final da rosca de extrusão [3].	27
Figura 3.4 LALLS em tempo real obtido com um pulso de 0,5 g de PA6 em fluxo de PP (Central, B4, C5, D5, E3, F2 e G4 referem-se às fotocélulas em	

diferentes posições da placa detectora, com ângulo de espalhamento θ crescente) [17].....	28
Figura 3.5 Curva de distribuição de tempos de residência (DTR) na extrusão e os concomitantes padrões de espalhamento de luz [36].....	29
Figura 3.6 (a) Evolução do padrão de espalhamento durante a extrusão da blenda PP/PS com concentração transiente; (b) Evolução do padrão de espalhamento durante a extrusão da mistura PP/MMT com concentração transiente [19].....	31
Figura 3.7 Sobreposição do arranjo de 64 fotocélulas do detector LALLS com (a) uma imagem do padrão de espalhamento da mistura PP/PS e com (b) uma imagem do padrão de espalhamento do composto PP/MMT (MD = <i>machine direction</i> , TD = <i>transversal direction</i>) [19].....	31
Figura 3.8 Efeito da concentração no perfil de intensidades de partículas de PS de 10,02 μm suspensas em PDMS [37].	32
Figura 5.1 Esquema em corte lateral mostrando o detector de LALLS acoplado ao cabeçote de extrusão (dimensões desproporcionais ao real).....	37
Figura 5.2 Matriz de extrusão do tipo fenda utilizada [32].	38
Figura 5.3 Corte lateral esquerdo na matriz de extrusão mostrando a posição das janelas, J1, J2, J3 e J4, e dos transdutores de pressão, T1, T2 e T3 (unidades em mm).....	39
Figura 5.4 Espectro de emissão do laser de He-Ne utilizado [18].	40
Figura 5.5 Esquema da câmara escura cônica de LALLS <i>in-line</i> (por simplicidade, o sistema de refrigeração do cone não aparece na figura).....	42
Figura 5.6 (a) Vista frontal da placa detectora com os 91 fotodetectores dispostos em 9 raios de 10 elementos e 1 ao centro; (b) vista lateral da placa detectora com os ângulos de espalhamento fixos para cada nível.	44
Figura 5.7 (a) Esquema do circuito de conversão e amplificação dos sinais; (b) esquema de um fototransistor bipolar NPN, onde a junção p – n entre a base e o coletor é a porção fotossensível desse elemento.....	47

Figura 5.8 Vista frontal da placa detectora com todos os 321 pontos lógicos (círculos vazios) que serão obtidos a partir dos 91 fotodetectores reais (círculos pretos).	49
Figura 5.9 Aba de centralização do laser, do painel frontal do software de LALLS.	50
Figura 5.10 Aba de nivelamento, do painel frontal do software de LALLS.	51
Figura 5.11 Respostas (a) não-niveladas e (b) niveladas, dos fototransistores à variação da intensidade luminosa em quatro níveis discretos e constantes ao longo de toda a área de espalhamento dentro do cone.	53
Figura 5.12 Aba de monitoramento, do painel frontal do software de LALLS.	54
Figura 5.14 Detector de LALLS preso ao suporte para as medidas de validação em bancada.	60
Figura 5.15 Detector de LALLS <i>in-line</i> montado no cabeçote da extrusora dupla rosca W&P ZSK-30 e as placas A/D e microcomputador para a coleta dos sinais.	62
Figura 6.1 Distribuição de tamanho de partículas para a amostra de alumina com diâmetro almejado de 0,5 μm	65
Figura 6.2 Distribuição de tamanho de partículas para a amostra de alumina com diâmetro almejado de 2 μm	66
Figura 6.3 Superfícies de intensidade luminosa espalhada para os filmes-padrão de PS contendo particulado de alumina, $D_{50} = 0.58 \mu\text{m}$, sob diferentes concentrações percentuais em peso.	68
Figura 6.4 Perfis de espalhamento de luz para os filmes-padrão de PS contendo particulado de alumina, $D_{50} = 0.58 \mu\text{m}$, sob diferentes concentrações percentuais em peso e as curvas calculadas pelo modelo de espalhamento de Mie.	70
Figura 6.5 Superfícies intensidade luminosa espalhada para os filmes sólidos estirados de HDPE/LLDPE (80/20) sob diferentes níveis de estiramento; Y é a direção de estiramento; NE: não estirado	71

Figura 6.6	Curvas de iso-intensidade luminosa espalhada para os filmes sólidos estirados de HDPE/LLDPE (80/20) sob diferentes níveis de estiramento; Y é a direção de estiramento; NE: não estirado	72
Figura 6.7	Perfis de espalhamento de luz na direção do estiramento para os filmes sólidos de HDPE/LLDPE (80/20) sob diferentes níveis de estiramento; NE: não estirado; LIN: limite inferior de nivelamento; LSN: limite superior de nivelamento.	73
Figura 6.8	Superfícies de intensidade luminosa difratada e as respectivas curvas de nível de intensidade luminosa difratada para um filamento de PET orientado nas direções (a) paralela e (b) perpendicular, em relação a direção do canal da matriz de extrusão (Y).....	74
Figura 6.9	Superfícies de intensidade luminosa espalhada para a extrusão de PS com a adição de um pulso de 0,2 g do concentrado de alumina (16,67%p), $D_{50} = 0.58 \mu\text{m}$; Y é a direção do fluxo.....	77
Figura 6.10	Perfis de espalhamento de luz para a extrusão de PS contendo particulado de alumina, $D_{50} = 0,58 \mu\text{m}$, e as curvas calculadas pelo modelo de espalhamento de Mie para diferentes tamanhos de partículas.	78
Figura 6.11	Superfícies de intensidade luminosa espalhada para a extrusão de PS com a adição de um pulso de 0,1 g do concentrado de alumina (16,67%p), $D_{50} = 2,38 \mu\text{m}$; Y é a direção do fluxo.....	79
Figura 6.12	Superfícies de intensidade luminosa espalhada para a extrusão de PS com a adição de um pulso de 0,2 g do concentrado de alumina (16,67%p), $D_{50} = 2,38 \mu\text{m}$; Y é a direção do fluxo.....	79
Figura 6.13	Perfis de espalhamento de luz para a extrusão de PS contendo particulado de alumina, $D_{50} = 2,38 \mu\text{m}$, e as curvas calculadas pelo modelo de espalhamento de Mie.	80
Figura 6.14	Intensidade luminosa detectada (a) crua e (b) nivelada, na direção perpendicular ao fluxo para a extrusão de PS com a adição de um pulso de 0,2 g do concentrado de alumina (16,67%p), $D_{50} = 2,38 \mu\text{m}$; LIN: limite inferior de nivelamento; LSN: limite superior de nivelamento.....	82

Figura 6.15 Superfícies de intensidade luminosa espalhada para a extrusão de PS com a adição de um pulso de 0,09 g de PP; Y é a direção do fluxo.	84
Figura 6.16 Superfícies de intensidade luminosa espalhada para a extrusão de PS com a adição de um pulso de 0,15 g de PP; Y é a direção do fluxo.	85
Figura 6.17 Superfícies de intensidade luminosa espalhada para a extrusão de PS com a adição de um pulso de 0,21 g de PP; Y é a direção do fluxo.	85
Figura 6.18 Intensidade de luz espalhada média em função da massa de PP lançado no pulso durante a extrusão de PS.	87
Figura 6.19 Perfis de espalhamento de luz obtido na direção do fluxo para o pulso 0,15 g de PP em fluxo de PS, e as curvas calculadas pelo modelo de espalhamento de Mie para diferentes tamanhos de partículas.	89
Figura 6.20 Superfícies de intensidade luminosa espalhada e curvas de nível de intensidade luminosa espalhada para a extrusão de PS com a adição de pulsos PA6; Y é a direção do fluxo.	91
Figura 6.21 Intensidade de luz espalhada média em função as massa de PA6 lançado no pulso durante a extrusão de PS.	91
Figura 6.22 Perfis de espalhamento de luz obtido na direção do fluxo para o pulso 0,09 g de PA6 em fluxo de PS, e as curvas calculadas pelo modelo de espalhamento de Mie para diferentes tamanhos de partículas.	93
Figura A.1 Variação no índice de refração em função da temperatura, para alguns polímeros selecionados	107
109	
Figura B.1 Perfil de rosca 2KB45 utilizado na extrusora dupla rosca durante as medidas <i>in-line</i> [38]. KB: bloco de malaxagem (<i>Kneading Block</i>); LH: elemento de passo reverso (<i>Left Hand</i>).....	109
Figura C.1 Tensão de resposta em função da luminosidade, do ensaio de seleção do fototransistor para uso no detector de LALLS.....	111
Figura D.1 Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o PS N 2560 [44]......	113

Figura D.2 Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o PP H 301 [44].	113
Figura D.3 Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o PA6 Technyl C 217 [44].	114
Figura D.4 Curvas de viscosidade em função da temperatura para os polímeros utilizados na extrusão, na taxa de cisalhamento de 100 s^{-1}	114

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

a	Raio de uma partícula esférica
A/D	Sistema de conversão Analógico/Digital
AO	Amplificador operacional
c	Ordem do máximo de difração
C_f	Capacitância do capacitor de filtragem
C_{vol}	Fração volumétrica de partículas
d	Diâmetro de uma partícula esférica
d_{Wu}^*	Diâmetro de partículas esféricas pelo modelo de Serpe
D_{10}	Diâmetro volumétrico em que 10% das partículas estão abaixo deste valor
D_{50}	Diâmetro mediano volumétrico, i.e. 50% das partículas estão abaixo deste valor
D_{90}	Diâmetro volumétrico em que 90% das partículas estão abaixo deste valor
DTP	Distribuição de tamanhos de partícula
DTR	Distribuição de tempos de residência
EBA	Copolímero de etileno e acrilato de butila
h	Caminho ópticos ou espessura da amostra
HIPS	Poliestireno de alto impacto
I	Intensidade de luz transmitida
\bar{I}	Intensidade espalhada média
I_0	Intensidade de luz incidente
$I_i(\theta)$	Perfil de intensidade para uma partícula de diâmetro a_i
$\bar{I}_{total}(\theta)$	Intensidade de luz total normalizada
IR	Infravermelho (<i>Infra-Red</i>)
J1	Janela de vidro 1
J2	Janela de vidro 2
J3	Janela de vidro 3
J4	Janela de vidro 4
k	Número de onda

\vec{k}_i	Vetor da onda incidente
\vec{k}_s	Vetor da onda espalhada
KB	Elemento de malaxagem da rosca (<i>Kneading Block</i>)
l	Espessura da amostra
LALLS	Espalhamento de luz laser em baixo ângulo (<i>Low Angle Light Laser Scattering</i>)
LDR	Resistor dependente da luz (<i>Light Dependent Resistor</i>)
LED	Diodo emissor de luz (<i>Light Emitting Diode</i>)
LH	Elemento de passo reverso da rosca (<i>Left Hand</i>)
LIN	Limite inferior de nivelamento
LSN	Limite superior de nivelamento
MD	Direção do fluxo (<i>Machine Direction</i>)
MMT	Argila do tipo montmorilonita
m	Índice de refração relativo entre aquele da partícula e do meio em que está inserida
n	Índice de refração
n_p	Índice de refração da partícula
n_{pot}	Índice da lei das potências
n_m	Índice de refração do meio
N	Número de partículas por unidade de volume
N_1	Primeira diferença de tensões normais
N_{class}	Número de classes correspondentes aos diferentes diâmetros de partículas
N_i	Número de partículas de diâmetro a_i
NPN	Semicondutor de junções $n - p - n$ (coletor-base-emissor)
P_n^1	Função de primeira ordem de Legendre de grau 1
PA6	Poliamida 6
PD	Polidispersividade ou índice de polidispersão
PDMS	Polidimetilsiloxano
PET	Polietileno Tereftalato
PIB	Poliisobuteno

PMMA	Polimetilmetacrilato
POM	Microscopia Óptica de luz polarizada (<i>Polarized Optical Microscopy</i>)
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PT	Fototransistor (<i>Phototransistor</i>)
q	Módulo do vetor de espalhamento
\vec{q}	Vetor de espalhamento
r	Distância entre o centro espalhamento e o detector
R	Raio da partícula
$R_{(\theta,\varphi)}$	Fator de forma de Rayleigh
R_1	Resistor 1
R_2	Resistor 2
REBA	EBA grafitizado com anidrido maleico
SALS	Espalhamento de luz laser em baixo ângulo (<i>Small Angle Light Scattering</i>)
SAN	Copolímero de estireno acrilonitrila
t	tempo
T	Transmitância
T1	Transdutor de pressão 1
T2	Transdutor de pressão 2
T3	Transdutor de pressão 3
T_m	Temperatura de fusão cristalina
TD	Direção transversal ao fluxo (<i>Transversal Direction</i>)
V	Volume da partícula
V_{out}	Voltagem de saída
x	Razão entre a circunferência da partícula e o comprimento de onda no meio
α_a	Coeficiente de absorção ou absortividade
α_s	Coeficiente de espalhamento
$\dot{\gamma}$	Taxa de cisalhamento
Γ	Tensão interfacial

- η Viscosidade
- θ Ângulo de espalhamento azimutal
- λ Comprimento de onda da luz
- ξ Função de Riccati
- τ Turbidez
- φ Ângulo de espalhamento no plano ortogonal ao vetor de onda incidente
- ψ Função de Bessel

1 INTRODUÇÃO

O processamento de materiais poliméricos via extrusão é corriqueiramente empregado na preparação de misturas e compostos poliméricos, que consistem em sistemas poliméricos multifásicos nos quais um polímero matriz é misturado com o material da segunda fase. Nesse processo, é desejável que haja uma boa dispersão e distribuição da segunda fase, ou a formação de uma microestrutura em particular para garantir uma melhoria de determinadas propriedades almejadas para o produto. A redução do tamanho de partícula geralmente atua em prol das propriedades mecânicas do material, evitando-se, portanto, partículas grosseiras ou aglomerados de partículas [1].

Para o controle de qualidade dos materiais processados, geralmente são empregadas técnicas convencionais de microscopia óptica ou eletrônica, as chamadas técnicas *off-line*. Contudo, tais técnicas geram altos custos e demandam um tempo que a indústria geralmente não dispõe, principalmente no que diz respeito à coleta e a preparação de amostras, com a possibilidade de alteração superficial e interfacial destas. Ademais, há um lapso muito grande entre a ocorrência de um defeito e a sua detecção, possibilitando a perda de uma grande quantidade de material processado. Recentemente, pesquisas têm sido realizadas para o desenvolvimento de técnicas não invasivas de caracterização *in situ* e em tempo real, nas quais o acompanhamento da morfologia é feito em tempo real ao longo do processamento. Dentre essas técnicas *in-line*, i.e., ao longo da linha de fluxo principal do processo de extrusão, estão aquelas baseadas no espalhamento de luz, com destaque para a técnica de espalhamento de luz laser de baixo ângulo [2-7], que permite monitorar a morfologia de misturas e compostos poliméricos devido ao amplo domínio de detecção possível (0,02 - 2000 μm) [8].

Nosso grupo de pesquisa¹ tem se dedicado a construção e aplicação de dispositivos ópticos para medidas *in-line* durante a extrusão de polímeros.

¹ Grupo liderado pelo Prof. Dr. Sebastião Canevarolo Jr, que integra o Núcleo de Reologia e Processamento de Polímeros (NRPP), do Departamento de Engenharia de Materiais (Dema), na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

Dentre esses dispositivos, foi desenvolvido um turbidímetro para o acompanhamento da distribuição de tempos de residência [9,10], assim como para estudar-se a degradação de polímeros [11] e a morfologia de blendas poliméricas [12,13] e nanocompósitos [14]. Posteriormente, alterações naquele dispositivo levaram ao desenvolvimento de um reopolarímetro para quantificar a birrefringência de fluxo [15]. Ainda, foi criado um colorímetro para a aferição da degradação durante a extrusão [16].

Este trabalho baseou-se em protótipos do detector de espalhamento de luz laser de baixo ângulo (LALLS), desenvolvidos pelo grupo para monitorar em tempo real (*in-line*) a morfologia de misturas e compostos poliméricos durante a extrusão. O primeiro protótipo foi criado durante o trabalho de mestrado de Damiani [17], sendo que o projeto privilegiou o baixo custo dos componentes. A forma final deste Protótipo 1 consistiu de uma fonte de luz laser fixada abaixo de uma matriz de fenda, a qual era provida de duas janelas transparentes (por entre as quais passava o fluxo polimérico) e uma câmara escura cônica contendo a placa detectora (com 64 fotocélulas) e fixada acima da matriz. O controle era feito através de um microcomputador executando um *software* que adquire, armazena e apresenta os dados.

Durante o trabalho de mestrado de Costa [18] foi desenvolvido o Protótipo 2, que trouxe como inovação a substituição da fonte de radiação de um laser semiconductor (sólido) por outro de He-Ne (gasoso), mais estável e monocromático. Este segundo protótipo também contou com um sistema de nivelamento das respostas das fotocélulas, utilizando para tal quatro LEDs que emitem luz numa faixa de comprimentos de onda que abrange aquela emitida via laser. O pesquisador Cáceres [19] trouxe contribuições para o aperfeiçoamento do detector de LALLS com a modificação dos circuitos, além de acoplar uma câmera de vídeo ao sistema para obter as imagens dos padrões de espalhamento de luz.

A construção de um dispositivo de caracterização traz consigo vantagens, tais como: superar as limitações de um equipamento comercial e flexibilidade, podendo ser ajustado para novas necessidades da pesquisa. Dessa forma, neste trabalho é apresentado o desenvolvimento do Protótipo 3

do detector de LALLS, assim como sua validação e sua instalação na extrusora W&P ZSK30, permitindo o acompanhamento em tempo real das mudanças qualitativas (forma) e quantitativas (tamanho) da morfologia das partículas da fase dispersa de misturas e compostos poliméricos.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 A interação da luz com a matéria

Ao incidir sobre um material homogêneo a luz pode sofrer quatro fenômenos básicos: transmissão, reflexão, absorção e refração. Na transmissão, a luz incidente se propaga através do material sem alteração em sua direção, mas seu estado de polarização pode mudar [1]. No caso da reflexão, a luz incidente é absorvida e reemitida pelos átomos da superfície do material. Na absorção, pelo menos uma parte da energia radiante é convertida em calor e dissipada pelo material. A refração é caracterizada pelo desvio do caminho óptico da luz incidente, devido à polarização da nuvem eletrônica dos átomos constituintes do material, com a interação do campo elétrico da luz [20].

Se ao invés disso, a luz incidir sobre um material heterogêneo, pode ocorrer o chamado espalhamento da luz. O espalhamento é originado pela reflexão e refração da luz ao incidir sobre partículas transparentes dispersas numa matriz também transparente, porém com um índice de refração desta diferente daquela. Se os raios de luz forem desviados de sua trajetória sem perda de energia o fenômeno é chamado de espalhamento elástico (ou estático), do contrário, se houver perda de energia, é chamado de espalhamento inelástico (ou dinâmico) [20,21].

Um fenômeno distinto do espalhamento, e que muitas vezes é confundido com este, é a difração da luz. Assim como o espalhamento, a difração também ocorre num meio material heterogêneo, mas neste caso as partículas dispersas devem ser opacas. Por serem opacas, significa que elas absorvem totalmente a luz ou que tenham índice de refração muito distinto do meio em que se encontram e suas dimensões sejam grandes em relação ao comprimento de onda da luz. Na difração, a luz é desviada de sua trajetória ao passar entre as partículas dispersas, gerando interferência entre as ondas, que se revela através da formação de máximos e mínimos na intensidade luminosa [20,21].

2.2 Turbidez

A turbidez ou extinção da luz ocorre quando um feixe de luz atravessa um meio material heterogêneo e a sua propagação é afetada, sendo que o raio transmitido possui intensidade menor do que o incidente, i.e., sofre atenuação. A turbidez é uma função aditiva dos processos de absorção e espalhamento da luz, onde parte da intensidade da radiação incidente é extinta [20,22]. Para sistemas diluídos (0,5% em volume), a medida da turbidez é feita através da transmitância (T), conforme mostra a relação de Beer-Lambert na Equação 2.1 [21].

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\tau x} \quad (2.1)$$

sendo: I_0 a intensidade de luz incidente; I a intensidade de luz transmitida; τ a turbidez, x a espessura da amostra.

Assim, a turbidez é a soma do coeficiente de absorção com o de espalhamento (Equação 2.2), sendo que cada contribuição varia de acordo com o sistema.

$$\tau = \alpha_a + \alpha_s \quad (2.2)$$

sendo: α_a é o coeficiente de absorção, ou absortividade; α_s é o coeficiente de espalhamento.

2.3 O espalhamento elástico da luz

Conforme já enunciado, o espalhamento de luz ocorre em meios heterogêneos, contendo partículas cujo tamanho seja comparável com o comprimento de onda da luz e, que possuam índice de refração diferente daquele do meio em que estão inseridas.

No espalhamento elástico, a luz que incide numa amostra (Figura 2.1), propaga-se na direção especificada pelo vetor de onda incidente \vec{k}_i , mas ao

encontrar uma inclusão (idealmente esférica) e atravessá-la, a luz é desviada em uma direção distinta da original. Considerando-se a origem como no centro da amostra, um raio de luz espalhado é definido por um vetor de onda espalhada \vec{k}_s e pelo ângulo de espalhamento azimutal, θ , no plano formado pelos vetores de onda \vec{k}_i e \vec{k}_s [5].

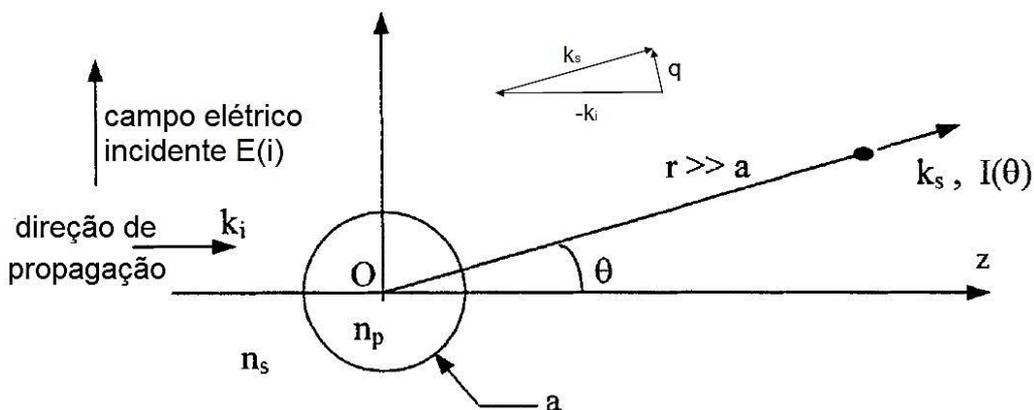


Figura 2.1 Espalhamento elástico da luz por uma partícula esférica [5].

É definido na Equação 2.3 o vetor de espalhamento \vec{q} . No caso do espalhamento elástico, é válido que $|\vec{k}_i| = |\vec{k}_s|$, pois não há perda de energia.

$$\vec{q} = \vec{k}_s - \vec{k}_i \quad (2.3)$$

São três as principais teorias sobre espalhamento de radiação eletromagnética por partículas. O primeiro estudo quantitativo das leis que regem o espalhamento por partículas pequenas foi feito por Lord Rayleigh, que apresentou uma solução para espalhamento de radiação por uma partícula dielétrica de formato arbitrário que seja muito menor que o comprimento de onda dessa radiação. Debye formulou uma teoria que se aplica a partículas de qualquer forma, que possuam diâmetros menores e próximos ao comprimento de onda da luz incidente. Já a teoria de Mie, considera partículas esféricas cujos diâmetros sejam da mesma ordem ou maiores que o comprimento de onda da luz utilizada. Portanto, conforme o tamanho de partícula aumenta,

temos: espalhamento Rayleigh ($d < 0,05\lambda$), espalhamento Debye ($0,05\lambda < d < \lambda$), espalhamento de Mie ($d > \lambda$) [8].

O ângulo no qual ocorre o espalhamento da luz é inversamente proporcional ao tamanho da partícula, desta forma, partículas pequenas espalham mais luz a ângulos maiores do que as partículas grandes, conforme se vê na Figura 2.2. Por convenção, quando θ está no intervalo de $0 - 90^\circ$ o espalhamento é dito para frente, ao passo que no intervalo $90 - 180^\circ$ corresponde ao espalhamento para trás ou retro espalhamento [22].

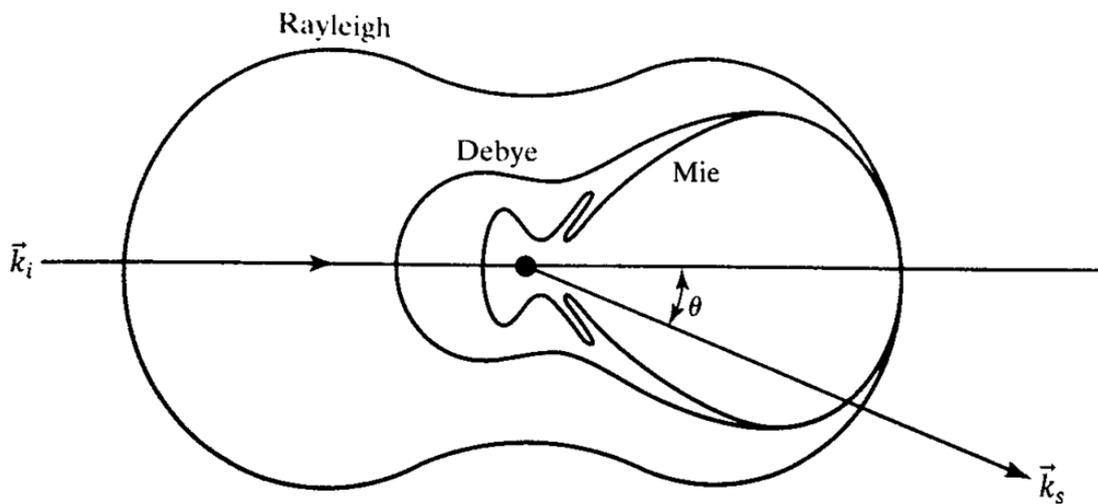


Figura 2.2 Distribuições de luz espalhada para 3 tamanhos de partícula, de acordo com as 3 teorias [8].

A intensidade do espalhamento por uma única partícula, com dependência do tamanho e forma da partícula e do índice de refração do material que a compõe, pode ser descrito pelas várias teorias. A Figura 2.3 mostra esquematicamente as relações gerais entre as propriedades da partícula e as principais teorias aplicáveis ao espalhamento ou difração da luz (tratada no Item 2.5).

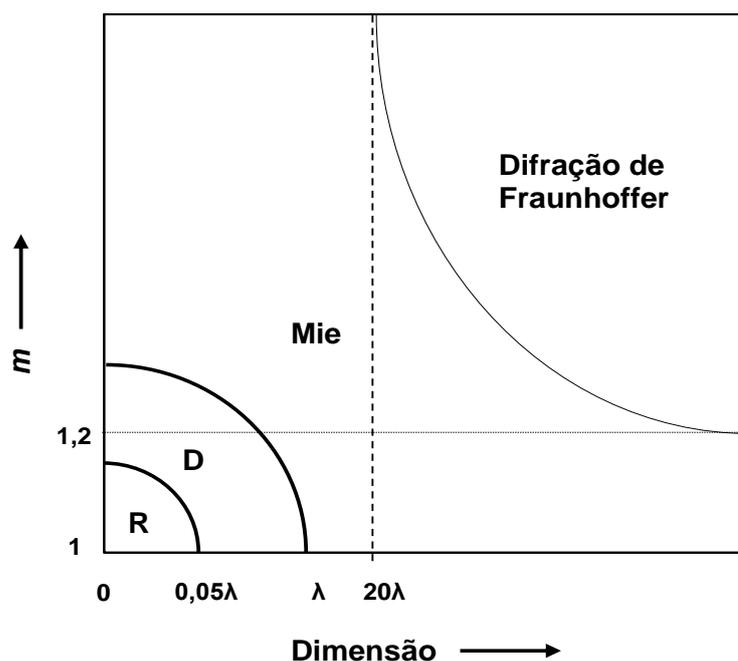


Figura 2.3 Intervalos de aplicação das principais teorias de espalhamento ou difração da luz, com a variação do índice de refração relativo, m , e da dimensão das partículas; R: Rayleigh, D: Debye [23].

2.4 Modelo de espalhamento de Mie

A teoria de espalhamento de Mie é um dos modelos mais utilizados para se calcular a intensidade da luz espalhada por partículas dispersas cujos diâmetros sejam maiores do que o comprimento de onda da luz utilizada, como em um composto ou em uma mistura polimérica [24]. O modelo idealiza as partículas como esféricas, isotrópicas, não magnéticas e com uma superfície lisa, dispersas em um meio não absorvente [20].

Segundo Mie, as partículas são objetos finitos que contém distribuídos um número de centros de espalhamento que é proporcional ao seu volume, ou seja, ao seu tamanho. Quando essas partículas espalham a luz, os centros de espalhamento estão suficientemente distanciados para que possa ocorrer interferência entre os raios emitidos das diferentes regiões da partícula [21]. Com isso, partículas de diferentes diâmetros possuem distribuição de intensidades ou perfis de espalhamento distintos, o que permite sua identificação, como está mostrado na Figura 2.4.

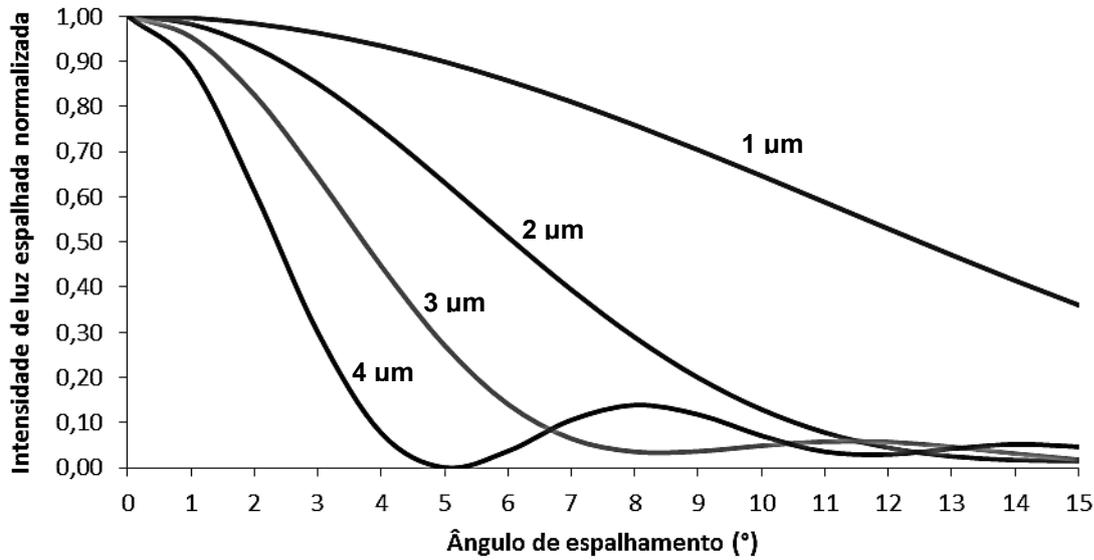


Figura 2.4 Perfis de intensidade da luz espalhada calculados a partir do modelo de Mie, para partículas de alumina em matriz de poliestireno; comprimento de onda da luz de 632,8 nm.

Por este modelo, a intensidade da luz espalhada, I_s , para uma partícula esférica, é função do índice de refração relativo, m , da razão entre a circunferência da partícula e o comprimento de onda no meio, x , e do ângulo de espalhamento, θ , conforme mostra a Equação 2.4 [22].

$$I_s(m, x, \theta) = \frac{I_0}{2k^2r^2} (|S_1|^2 + |S_2|^2) \quad (2.4)$$

sendo: I_0 a intensidade inicial do feixe de luz; k o número de onda, que é igual a $2\pi/\lambda$; r a distância entre o centro espalhador (amostra) e o detector; S_1 e S_2 funções compostas por séries de Fourier.

O índice de refração relativo, m , é dado por:

$$m = \frac{n_p}{n_m} \quad (2.5)$$

sendo: n_p o índice de refração do material que compõe a partícula; n_m o índice de refração do material que compõe a matriz.

Além disso, a razão entre a circunferência da partícula e o comprimento de onda no meio (x) é definida por:

$$x = \frac{\pi D}{\lambda} \quad (2.6)$$

sendo: λ o comprimento de onda da luz e D o diâmetro da partícula

As funções S_1 e S_2 são dadas por:

$$S_1(m, x, \theta) = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} \{a_i \pi_i + b_i \tau_i\} \quad (2.7)$$

$$S_2(m, x, \theta) = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} \{a_i \tau_i + b_i \pi_i\} \quad (2.8)$$

Sendo que:

$$a_i = \frac{m\psi_i(mx)\psi_i'(x) - \psi_i(x)\psi_i'(mx)}{m\psi_i(mx)\xi_i'(x) - \xi_i(x)\psi_i'(mx)} \quad (2.9)$$

$$b_i = \frac{\psi_i(mx)\psi_i'(x) - m\psi_i(x)\psi_i'(mx)}{\psi_i(mx)\xi_i'(x) - m\xi_i(x)\psi_i'(mx)} \quad (2.10)$$

$$\pi_i = \frac{P_i^1(\cos \theta)}{\sin \theta} \quad (2.11)$$

$$\tau_i = \frac{d}{d\theta} [P_i^1(\cos \theta)] \quad (2.12)$$

sendo: ξ e ψ as funções de Riccati e Bessel, respectivamente, que expressam a diminuição da intensidade da luz com o aumento da distância e P_n^1 a função de primeira ordem de Legendre.

O índice de refração é uma característica do material de suma importância para o modelo de espalhamento da luz de Mie. Trata-se de um número complexo e como tal possui uma componente real, associada com a mudança de direção da luz, e uma componente imaginária, relacionada com a absorvidade do material. Para partículas não absorventes de luz, pode-se considerar a componente imaginária como sendo nula [20].

2.5 Modelo de difração de Fraunhofer

No caso de um meio material heterogêneo contendo partículas dispersas opacas a luz, i.e., formadas por um material cujo índice de refração complexo seja (ou a componente real ou a imaginária) muito alto, a Teoria de Mie é simplificada para o conceito de difração de Fraunhofer. O fenômeno é chamado de difração, e caracteriza-se pelo desvio da luz ao passar tangenciando a superfície das partículas dispersas. Isso gera interferência das ondas e se revela a certa distância do local onde ocorreu através de máximos e mínimos de intensidade luminosa [20].

A teoria da difração de Fraunhofer considera um sistema com partículas opacas, esféricas e cujos diâmetros sejam maiores que aproximadamente 20 vezes o comprimento de onda da luz incidente. Dessa forma, os espaços entre as partículas comportam-se como aberturas ou fendas, por onde a luz passa e difrata resultando no chamado padrão de Airy (Figura 2.5).

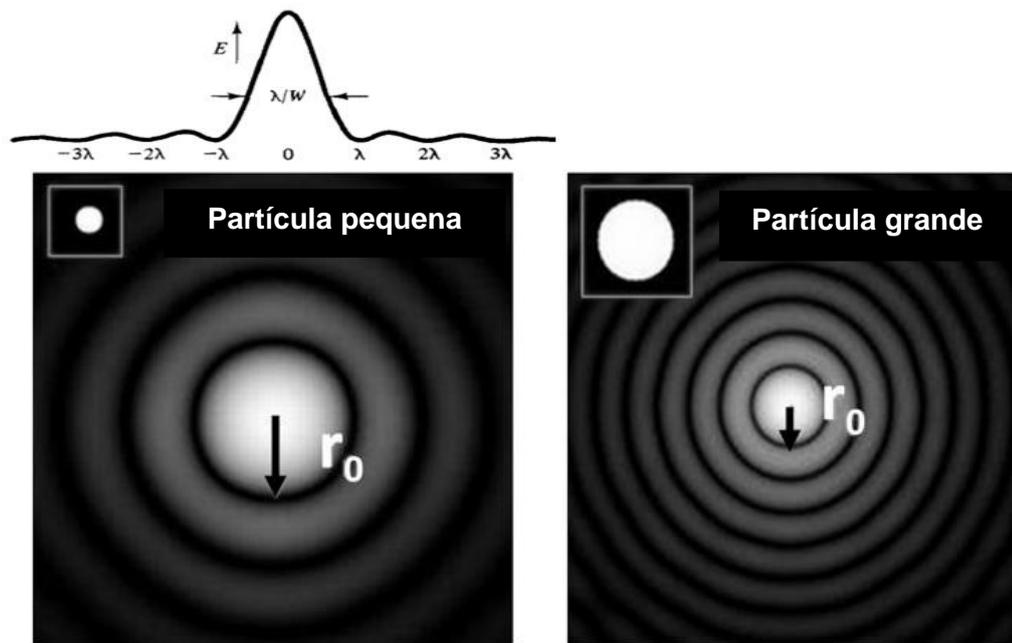


Figura 2.5 Perfil de intensidade da luz difratada em partículas pequenas e grandes [25].

Nesse padrão, a posição angular dos máximos e mínimos de intensidade da luz difratada é característica do tamanho das partículas que o geraram. Assim, os ângulos de difração (θ) de cada máximo de intensidade tem uma relação íntima com o diâmetro da partícula difratora (D), como mostrado na Equação 2.13.

$$D \sin \theta = c \lambda \quad (2.13)$$

sendo: $c = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, define a ordem do máximo

2.6 Intensidade da luz espalhada por uma distribuição de partículas

No caso de sistemas altamente diluídos, a intensidade da luz espalhada para uma distribuição de N partículas corresponde à soma daquelas individuais. Isso significa que se dobrarmos o número de partículas a intensidade da luz espalhada será dobrada. A partir desta regra aditiva, o padrão de espalhamento percebido corresponde à soma dos padrões de

espalhamento de cada faixa de tamanho da distribuição de tamanhos de partículas. O mesmo princípio vale no caso de difração da luz [5,20].

Partículas pequenas, em relação ao comprimento de onda da luz incidente, produzem uma leve redução da intensidade da luz espalhada com o aumento do ângulo de espalhamento θ como se pode observar na Figura 2.6. Além disso, há uma simetria entre as porções espalhada para frente e retro espalhada. No entanto, quando o tamanho da partícula espalhadora se torna maior, a intensidade espalhada aumenta, sendo que a maior parte da luz é espalhada para frente, gerando uma assimetria na distribuição.

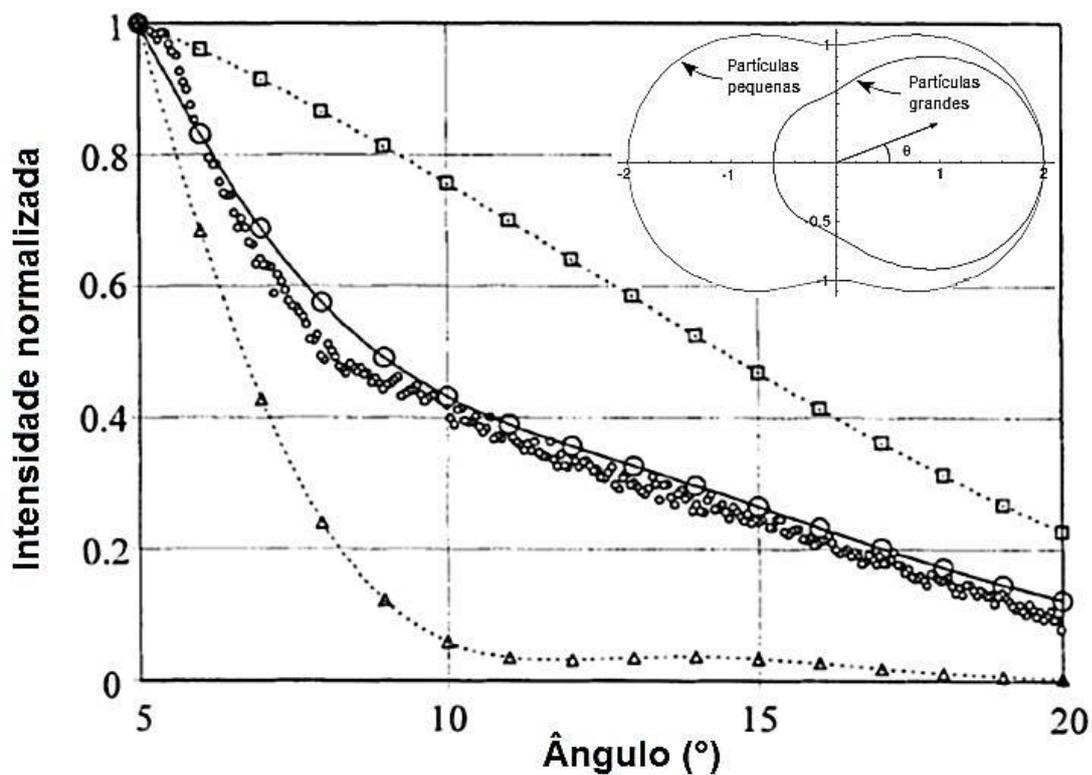


Figura 2.6 Diagrama de espalhamento para partículas pequenas e grandes, com comparação dos resultados experimentais e cálculos teóricos baseados no modelo de Mie. \circ = experimental e Θ = teórico, ambos com 10% de 4,5 μm e 90% de 1,5 μm ; \square = teórico com 1,5 μm ; Δ = teórico com 5,5 μm [5].

2.7 Espalhamento múltiplo da luz

O espalhamento múltiplo da luz ocorre em sistemas muito concentrados, ou caso do caminho a ser percorrido pela radiação seja longo (como numa amostra espessa), ou ainda quando a diferença de índices de refração é alta. Nesses sistemas, as partículas são expostas não somente à luz do feixe original, mas também à luz espalhada por outras partículas. Desta forma, a luz é espalhada em ângulos maiores e não há uma relação de proporcionalidade simples entre a intensidade da luz espalhada e o número de partículas [5,20]. Portanto, as teorias anteriores não se aplicam a tais sistemas. Um critério que assegura a não ocorrência de espalhamento múltiplo está apresentado na Equação 2.14 [5].

$$C_{vol} \frac{h}{8a} \leq 0,2 \quad (2.14)$$

sendo: C_{vol} a fração volumétrica de partículas; h o caminho óptico ou espessura da amostra; a o raio médio das partículas.

Como consequência disto, se houver espalhamento múltiplo o cálculo do tamanho de partículas a partir das intensidades luminosas medidas em diversos ângulos de espalhamento, resulta em diâmetros menores do que são na realidade [5].

Segundo Van de Hulst [20], o espalhamento único é quantitativamente adequado para sistemas cuja transmitância é maior que 90%. Com 75% de transmitância, há um desvio de 10%, enquanto que em 50% de transmitância o erro estimado é de 22%.

2.8 Técnicas de espalhamento da luz em baixo ângulo

O espalhamento de luz laser em baixo ângulo é uma técnica estatística de caracterização morfológica e de tamanho de partícula, sendo que o resultado é sempre uma média das populações de partículas dispersas. A análise da forma do padrão de espalhamento fornece informações quanto à

morfologia das fases dispersas presentes no sistema polifásico, incluindo tamanho médio de partícula, presença e grau de orientação da segunda fase.

Sistemas polifásicos de interesse comercial frequentemente têm concentração suficientemente alta para que se enquadrem no regime de espalhamento múltiplo. Logo, são necessárias algumas suposições ou condições para que os modelos teóricos de espalhamento da luz sejam aplicáveis, tais como: (i) fase minoritária monodispersa; (ii) pequena diferença de índices de refração entre matriz e segunda fase; (iii) cada fase deve ser isotrópica; (iv) a luz espalhada não deve ser polarizada; (v) sistema em regime de espalhamento único [20].

Nessas técnicas de espalhamento elástico da luz, a intensidade espalhada média é medida como função do ângulo de espalhamento azimutal, θ , ou do vetor de espalhamento, \vec{q} . Para ângulos pequenos (baixo ângulo), \vec{q} pode ser considerado ortogonal ao vetor de onda incidente, \vec{k}_i , ou seja, pode-se considerar \vec{q} como localizado no plano da malha de que consiste o detector (Figura 2.7) [22]. Mewis e colaboradores [7] consideram baixo ângulo a faixa de 0° a 11° , sendo o máximo aceitável 15° . Assim, as intensidades são detectadas vários pontos da malha, cujas coordenadas são dadas pelos ângulos θ e φ , sendo φ o ângulo de espalhamento no plano da malha.

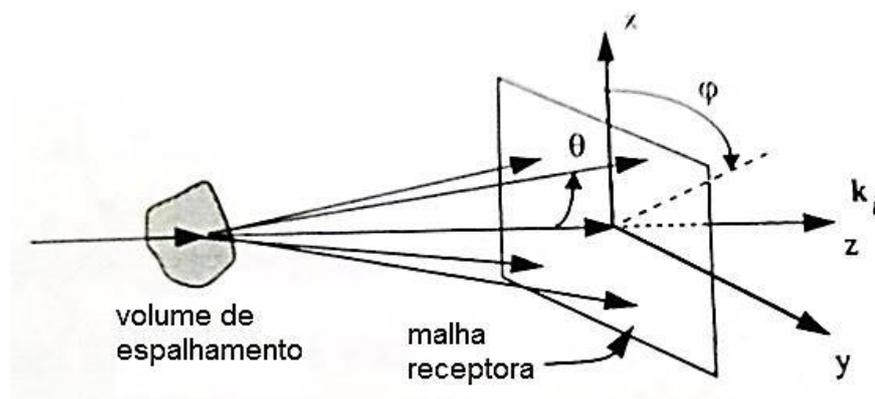


Figura 2.7 Esquema do espalhamento da luz em baixo ângulo [22].

No caso de se utilizar uma fonte de luz um laser, a técnica é designada pelo acrônimo LALLS (*Low Angle Laser Light Scattering*) ou, de forma mais

genérica SALLS (*Small Angle Laser Light Scattering*), que em português se traduz por Espalhamento de Luz Laser em Baixo Ângulo.

Através dessa técnica não se mede partículas individuais, mas ela possibilita que se calcule uma estatística de distribuição de tamanho dessa população de partículas. Para uma distribuição monomodal de partículas é possível se calcular exatamente a DTP. Acontece que a quase totalidade das distribuições reais de partículas são mais complexas, resultando na impossibilidade de encontrar uma solução única [8].

A equação de Mie (Equação 2.4) permite obter resultados quantitativos confiáveis para partículas de tamanho próximo ou maior que o comprimento de onda da luz utilizada. Nesse modelo é necessário considerar o índice de refração e de extinção do material que compõem as partículas. No entanto, o modelo de Mie somente resolve partículas esféricas. Para partículas não esféricas não existe uma solução prática e o que se faz é aplicar correções empíricas. Para partículas bem maiores do que o comprimento de onda da luz utilizada, não é necessário conhecer as propriedades ópticas da amostra nem do meio. Nessa situação é válida a equação de Fraunhofer (Equação 2.13), que é uma simplificação da equação de Mie.

2.9 Microrreologia de misturas poliméricas imiscíveis

A microrreologia é o estudo que correlaciona o comportamento de fluxo e a processabilidade das misturas poliméricas com sua morfologia.

Ao serem fisicamente misturados em uma extrusora dupla rosca, dois polímeros imiscíveis amolecidos/fundidos, a microestrutura da mistura polimérica resultante pode se apresentar de duas formas [26]:

- (i) estrutura de uma fase discreta dispersa numa fase contínua (matriz), sendo que a fase dispersa pode se apresentar sob a forma de gotículas (*droplets*) ou corpos cilíndricos fibrilares (*threads*);
- (ii) estrutura de fases co-contínuas.

Os parâmetros que afetam a microrreologia de mistura e, conseqüentemente a morfologia da mistura polimérica imiscível são:

- (i) composição ou razão volumétrica dos componentes;
- (ii) razão de viscosidades e de elasticidade entre os componentes;
- (iii) tensão interfacial entre os fluidos;
- (iv) condições de mistura durante o processamento, tais como o tipo de escoamento (cisalhante ou elongacional, sendo que o elongacional é mais efetivo para a dispersão que o cisalhante), nível de tensões e taxas de cisalhamento ou alongação, além do tempo e temperatura de mistura;
- (v) presença e influência de agentes compatibilizantes interfaciais.

A morfologia da fase minoritária, assim como sua interação com a matriz polimérica, afeta as propriedades mecânicas e físicas da mistura polimérica, logo, esta será escolhida de maneira a aperfeiçoar uma dada propriedade. Essas morfologias são formadas pela deformação da fase dispersa sob a atuação de diferentes forças, as quais são:

- (i) forças de pró-deformação (termomecânicas): tensão de cisalhamento na matriz e tensões normais na matriz (que são proporcionais à elasticidade do material);
- (ii) forças de recuperação (termodinâmicas): tensão interfacial e tensões normais na fase dispersa.

Considerando o caso de uma fase dispersa sob a forma de gotículas em uma matriz, durante o fluxo as gotículas da fase dispersa podem sofrer deformações e se romperem quando sujeitas a tensão de cisalhamento ou elongacional. Por outro lado, a tensão interfacial e a elasticidade da fase dispersa oferecem resistência a essas deformações. A deformação da gota pode ser prevista pelo número capilar (Ca) ou razão de tensões, S_r , conforme definido na Equação 2.15 [27].

$$S_r = \frac{\text{forças pró-deformação}}{\text{forças de recuperação}} = \frac{\eta_m \dot{\gamma} + N_{1m}}{\Gamma/R + N_{1d}} \quad (2.15)$$

sendo: η a viscosidade; $\dot{\gamma}$ a taxa de cisalhamento; Γ a tensão interfacial; R o raio inicial da partícula; N_1 a primeira diferença de tensões normais e os subscritos m e d denotam matriz e fase dispersa, respectivamente.

Se esse número adimensional, S_r , for pequeno, a gotícula assume a forma esférica ou no máximo elipsoidal e há tendência das gotículas coalescerem para formar outras maiores. Acima de um valor crítico, $S_{r(critico)}$, a gota torna-se instável, sendo passível de deformação e cominuição. Então, para que haja cominuição, o seguinte critério deve ser obedecido:

$$S_r > S_{r(critico)} \quad (2.16)$$

A coalescência é um processo que compete com a cominuição e ocorre a partir da colisão das gotículas e drenagem do filme líquido entre elas. A frequência de colisões entre partículas é diretamente proporcional à fração volumétrica e à taxa de cisalhamento. A força motriz para a drenagem do filme líquido entre gotículas é a chamada força de contato ou força de empuxo de Stokes, que age durante certo tempo de interação. A coalescência geralmente ocorre para fração volumétrica da fase dispersa maior que 0,5% em volume [22].

Para a estimativa de tamanho da partícula de segunda fase em equilíbrio existem alguns modelos teóricos, sendo que para o caso de misturas poliméricas extrudadas o modelo de Serpe [28] talvez seja um dos mais adequados. Este modelo é uma correção do modelo de Wu [29] e permite o cálculo do diâmetro de partículas esféricas, d_{Wu^*} , levando em conta as diferentes proporções entre matriz e fase dispersa, como mostra a Equação 2.17.

$$d_{Wu^*} = \frac{4 \Gamma (\eta_d/\eta_b)^{\pm 0,84}}{\eta_b \dot{\gamma} [1 - (4\phi_d\phi_m)^{0,8}]} \quad (2.17)$$

sendo: η_b a viscosidade da mistura polimérica; ϕ a fração volumétrica; os subscritos m e d denotam matriz e fase dispersa, respectivamente. Se $\eta_d/\eta_b > 1$, o sinal do expoente será positivo (+) e $\eta_d/\eta_b < 1$, o expoente deve ser negativo (-).

Pela Equação 2.17, o diâmetro da fase dispersa é mínimo quando $\eta_d/\eta_b = 1$.

2.10 Comportamento do fluxo na matriz do tipo fenda

O polímero fundido/amolecido escoar através de uma matriz do tipo fenda devido ao fluxo conduzido por diferença de pressão, a qual é afetada pela geometria do canal, propriedades de fluxo do polímero, distribuição de temperatura no polímero fundido e taxa de fluxo através da matriz. A análise do fluxo nesta região é complicada pela natureza viscoelástica dos polímeros e essa característica é, portanto, desconsiderada por facilitar os cálculos. Dessa maneira, por simplificação, o polímero fundido/amolecido é tratado como fluido puramente viscoso [30].

O perfil de velocidades para esses fluidos pseudoplásticos pode ser descrito como uma parábola achatada ao centro (Figura 2.8). Esse perfil de velocidades conduz a diferentes taxas de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) desde a parede da matriz até sua região central, onde $\dot{\gamma}$ é nula. Quando uma mistura polimérica está sendo extrudado, as tensões cisalhantes podem gerar deformações no polímero de segunda fase, permitindo que coexistam ao longo deste perfil diferentes morfologias da segunda fase, fazendo com que o extrudado tenha uma microestrutura “pele-núcleo” [31].

A Figura 2.8 mostra, simplificada em três pontos, que estas morfologias vão desde partículas esféricas ao centro, passando por partículas elipsoidais, até fibrilas na região próxima à parede interna da matriz [6].

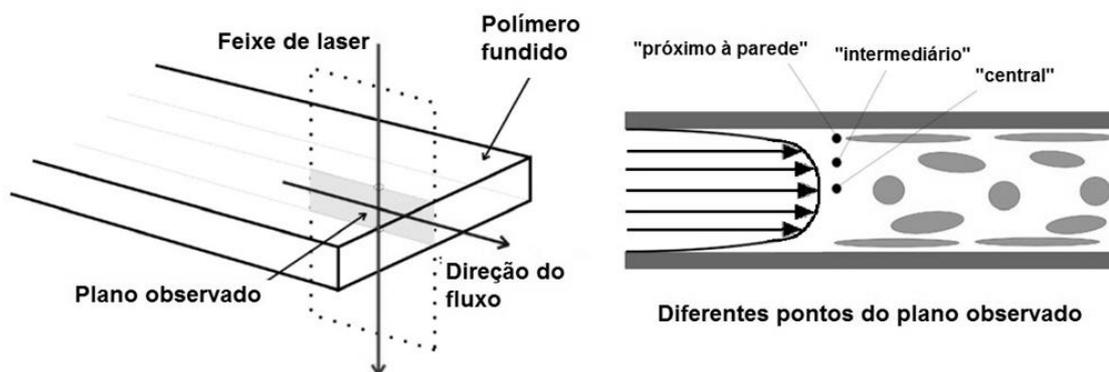


Figura 2.8 Visualização do efeito do fluxo cisalhante em uma mistura polimérica imiscível amolecida/fundida ao passar pela matriz de fenda e a variação na morfologia da fase dispersa ao longo de um plano de corte longitudinal [6].

A orientação das partículas segue os campos deformacionais, podendo tornar-se alongadas na direção das tensões cisalhantes, dependendo dos parâmetros enunciados no Item 2.9.

Além disso, as maiores taxas de cisalhamento próximas à parede geram aquecimento devido à dissipação viscosa, aumentando a temperatura nessa região e provocando queda da viscosidade. O fato de os polímeros serem maus condutores de calor contribui para tal sobreaquecimento [30].

A geometria de parede plana de uma matriz do tipo fenda permite a determinação da queda de tensão atuante normal à parede ao longo da fenda, onde o fluxo é completamente desenvolvido. Para tal, os transdutores de pressão devem ser montados faceados com a parede, a fim de evitar descontinuidades que influenciem o fluxo interno [32].

A literatura estabelece que numa matriz de fenda com razão de aspecto maior do que 10 pode-se aceitar o conceito de placas paralelas de largura infinita. Dessa forma, o fluxo pode ser visto como unidimensional e os efeitos de borda podem ser omitidos, sendo a tensão cisalhante na parede (σ_w) dada pela Equação 2.17 [33].

$$\sigma_w = \frac{h}{(1+h/W)} \frac{dp}{dx} \quad (2.17)$$

sendo: h altura da fenda; W a largura da fenda; $\frac{dp}{dx}$ o “gradiente de pressão” ao longo da fenda.

A taxa de cisalhamento aparente na matriz de fenda retangular ($\dot{\gamma}_a$) é dada pela Equação 2.18 [33].

$$\dot{\gamma}_a = \frac{6Q}{Wh^2} \quad (2.18)$$

sendo: Q a vazão volumétrica.

A natureza pseudoplástica (não-newtoniana) dos polímeros exige que correções para perfis de velocidade não-parabólicos sejam realizadas, de maneira similar a correção de Rabinowitch encontrada em capilares. Com isso, a taxa de cisalhamento corrigida na parede ($\dot{\gamma}_w$) fica como mostrada pela Equação 2.19 [33].

$$\dot{\gamma}_w = \left(\frac{2n_{pot}+1}{3n_{pot}} \right) \dot{\gamma}_a \quad (2.19)$$

sendo: $n_{pot} = \log \sigma_w / \dot{\gamma}_a$, o índice da lei das potências.

Uma das preocupações na determinação tanto das características viscosas como elásticas dos polímeros é de que fluxo interno a matriz esteja completamente desenvolvido. Um critério importante, mas não o suficiente, para garantir essa característica do fluxo é o de que o gradiente de pressão seja constante ao longo da fenda [32].

2.11 Distribuição de tempos de residência na extrusão

O transporte de material polimérico fundido ao longo da extrusora sofre restrições para que haja efetivamente a mistura. Dessa forma, a massa fundida

é subdividida pela rosca e muda de direção várias vezes, induzindo diferentes velocidades às cadeias poliméricas, as quais chegam à saída da matriz com diferentes tempos de permanência, ou residência, dentro da extrusora. Ou seja, haverá uma distribuição de tempos de residência (DTR) em torno de um valor médio.

A DTR traz consigo importantes informações do transporte do polímero fundido pela extrusora, podendo ser diretamente determinada pelo perfil de velocidade na extrusora [30].

A determinação da DTR geralmente é feita observando a resposta a um pulso de material traçador, que deve possuir uma propriedade diferente daquela própria do material de fluxo. Esse traçador é alimentado instantaneamente em algum ponto ao longo da extrusora durante o fluxo já desenvolvido e sua concentração é medida em função do tempo, tradicionalmente por técnicas *off-line* de caracterização, que podem ser analíticas ou espectroscópicas.

3 REVISÃO DA LITERATURA

A relação entre a morfologia de sistemas poliméricos bifásicos e o padrão de espalhamento de luz deve ser feita por meio da análise de curvas que relacionam o ângulo de espalhamento θ com a intensidade luminosa. Como auxiliar na análise qualitativa, podem ser utilizados gráficos tridimensionais, similares àqueles que Bélanger e colaboradores [34] obtiveram quando simularam a morfologia bifásica de misturas poliméricas imiscíveis (Figura 3.1). Eles imitaram a morfologia pele/núcleo através de um composto de fibras de vidro em matriz de PS e esferas de vidro dispersas em matriz epóxi.

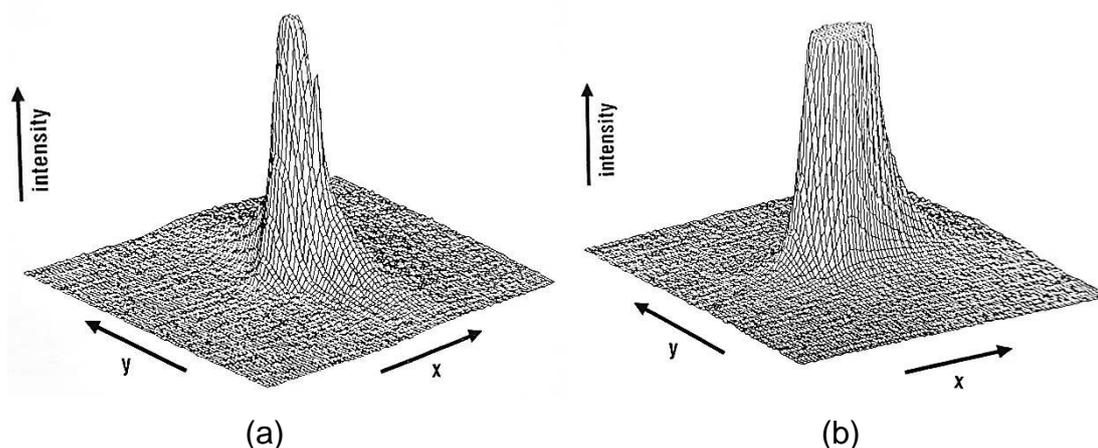


Figura 3.1 Padrões de espalhamento típicos de partículas de segunda fase (a) esféricas e (b) elipsoidais [34].

Conforme foi enunciado no Item 2.10, a fase dispersa pode apresentar a forma esférica, elipsoidal, de fita ou fibrilar. No caso de partículas de segunda fase com morfologia fibrilar, estas atuam como lentes cilíndricas e espalham luz principalmente no plano ortogonal ao seu eixo. Já quando há uma fase dispersa com partículas esféricas ou elipsoidais, o espalhamento da luz ocorre em uma geometria tridimensional.

Li e colaboradores [2] publicaram, em 1997, o estudo sobre o desenvolvimento de um fotômetro de espalhamento de luz e microscopia óptica para estudo *in-line* da extrusão de polímeros. A fim de demonstrar a capacidade do instrumento, utilizaram uma dispersão de PS em PE.

Concluíram que esta é uma técnica conveniente e relativamente rápida para se estudar a morfologia de materiais não Newtonianos, sob alto cisalhamento.

Em 1998, Mewis e colaboradores [35] mostraram que a técnica de espalhamento de luz de baixo ângulo pode ser utilizada com o apoio de modelos de difração da luz para mensurar a morfologia formada durante o processamento de misturas poliméricas imiscíveis. Para tal, utilizaram o equipamento Rheometrics Optical Analyser modificado, com uma fonte de luz laser He-Ne ($\lambda = 633 \text{ nm}$) polarizada de 10 mW. O ângulo máximo de espalhamento foi de 15° e as imagens foram capturadas por uma câmera CCD. Os padrões de espalhamento obtidos estão dispostos na Figura 3.2.

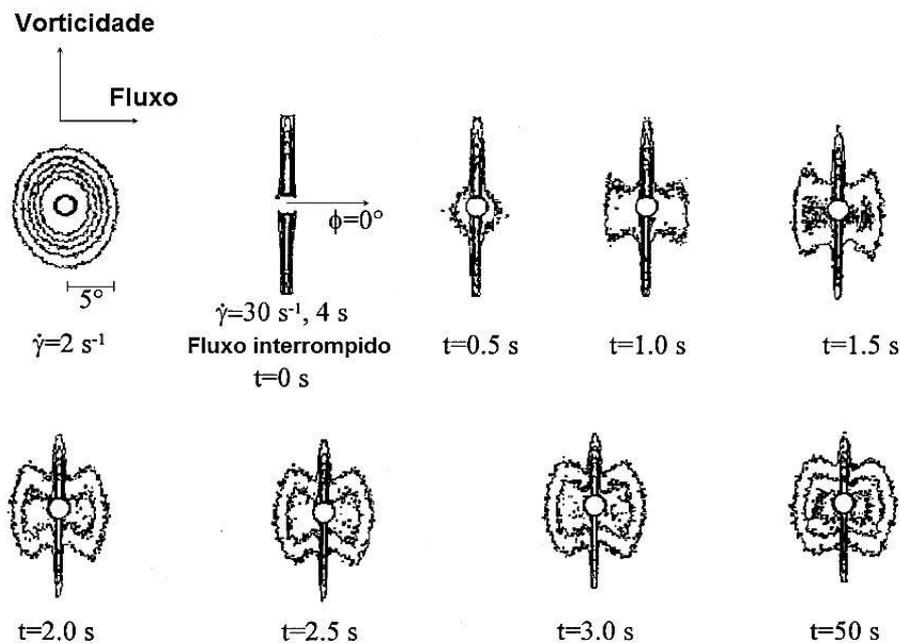


Figura 3.2 Evolução dos padrões LALLS para 1% PDMS/PIB durante cisalhamento e relaxação [35].

Migler e colaboradores [3] publicaram, em 1999, um estudo realizado *in-line* no processo de extrusão, relativo à deformação de partículas em misturas poliméricas no canal de fluxo, utilizando uma célula óptica localizada na saída da extrusora dupla rosca (Figura 3.3).

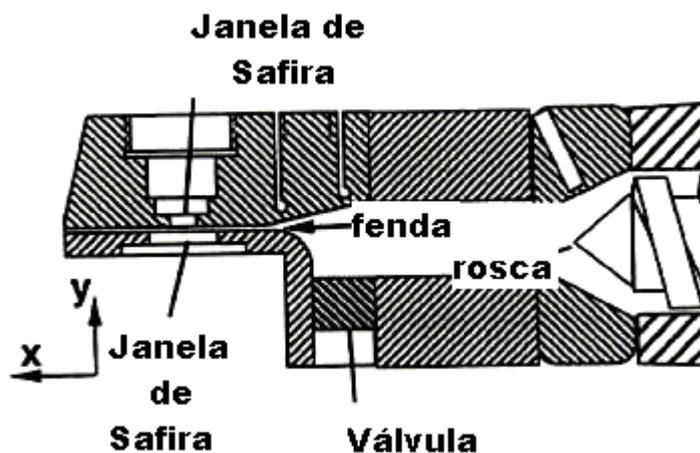


Figura 3.3 Vista lateral do sistema desenvolvido por Migler e colaboradores, mostrando célula óptica e o final da rosca de extrusão [3].

Sob baixas tensões de cisalhamento, encontraram suaves deformações elipsoidais nas partículas, ao passo que para uma taxa de cisalhamento moderada, encontraram a coexistência de filamentos com grande razão de aspecto e partículas elipsoidais. Os resultados foram confirmados qualitativamente através da técnica de espalhamento de luz.

Gianinoni e colaboradores [4] apresentaram, em 2002, 3 sistemas ópticos *on-line* desenvolvidos para medir o tamanho de partículas em três aplicações industriais diferentes. Duas delas são baseadas no mesmo princípio de operação, espalhamento de luz de baixo ângulo, e tem sido designada a monitorar, respectivamente, muito baixa e muito alta concentração de partículas em um fluxo carregado. O terceiro instrumento, que é baseado na técnica de extinção com múltiplos comprimentos de onda, foi concebido para caracterizar a quantidade de partículas de grandes regiões (superior a 10 m).

Schlatter e colaboradores [5] publicaram no mesmo ano um artigo que mostra o desenvolvimento de um dispositivo de espalhamento de luz de baixo ângulo para estudo *on-line* da morfologia das misturas poliméricas PS/PP, PA6/EBA e PA6/REBA durante o processo de extrusão. Seus resultados mostraram que a intensidade de espalhamento de luz permite obter informação sobre a distribuição de tamanho de partícula e por meio da anisotropia do padrão de espalhamento também permite analisar a relaxação e alongamento

das partículas da segunda fase. O equipamento mostrou-se também sensível à morfologia da blenda reativa e não reativa gerando diferentes padrões de espalhamento de luz. Além disso, suas análises foram comparadas com os resultados de microscopia de eletrônica de varredura e concluiu-se que o equipamento permite obter informação sobre o desenvolvimento da morfologia ao longo da extrusora.

Em 2005, Damiani [17] desenvolveu um protótipo do detector de espalhamento de laser em baixo ângulo (LALLS) *in-line*. Este equipamento usou um laser semiconductor de baixo custo (apontador laser) como fonte luminosa, que transpassa uma matriz de extrusão tipo fenda através de duas janelas de vidro que vedam o extrudado, e 64 fotocélulas do tipo *LDR* como detectores de luz. Foi usado como fase dispersa PS, PA6, TiO_2 e Al_2O_3 , sendo um dos resultados obtidos mostrado na Figura 3.4.

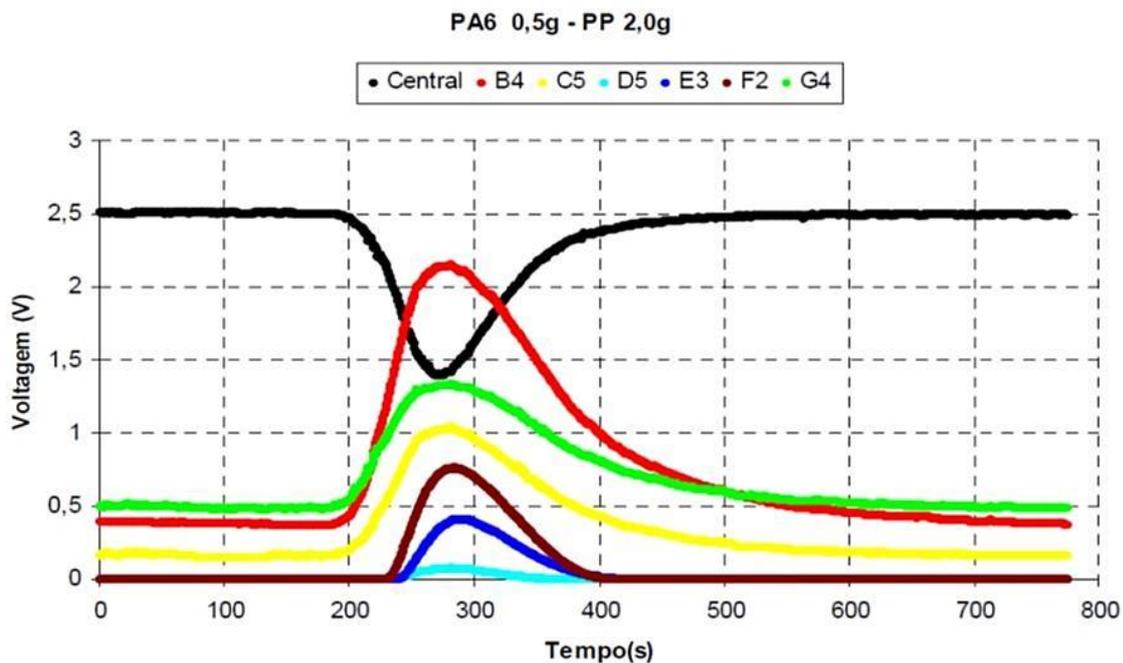


Figura 3.4 LALLS em tempo real obtido com um pulso de 0,5 g de PA6 em fluxo de PP (Central, B4, C5, D5, E3, F2 e G4 referem-se às fotocélulas em diferentes posições da placa detectora, com ângulo de espalhamento θ crescente) [17].

O detector de LALLS permitiu que fosse obtida a curva de DTR em tempo real, a partir da variação na transmitância do feixe de laser. A Figura 3.5 mostra uma curva típica de DTR, no qual, a partir da adição de um pulso de PS, foi registrada a turbidez com o decorrer do tempo de extrusão. A mesma figura mostra as mudanças no padrão da luz espalhada através do fluxo polimérico fundido ao passar por uma matriz de fenda.

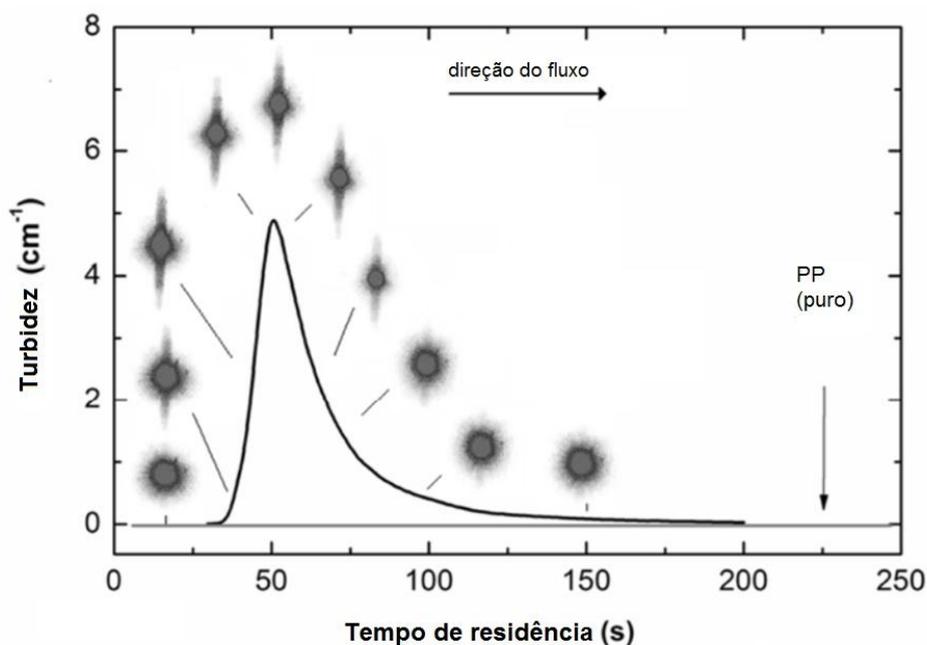


Figura 3.5 Curva de distribuição de tempos de residência (DTR) na extrusão e os concomitantes padrões de espalhamento de luz [36].

Tais mudanças ocorrem em função da concentração da segunda fase, do tamanho e da morfologia das partículas dispersas que passam pelo estreito canal da matriz. Nota-se inicialmente um padrão circular, relativo ao PP puro. O padrão evolui para um padrão circular com faixas superpostas (perpendiculares à direção do fluxo principal), quando da passagem das partículas de PS espalhadoras de luz. Este tipo de padrão denota a existência de domínios contendo partículas esféricas (padrão circular) elipsoides/fibrilas (padrão de faixas) na blenda polimérica fundida.

Os autores concluíram que o sistema de LALLS em tempo real é sensível às diferentes misturas poliméricas processadas, pois as curvas

resultantes para cada tipo de pulso são bem distintas entre si. O detector também é altamente sensível à concentração da fase dispersa, diferenciando os perfis de espalhamento único e múltiplo, pois este último apresenta picos invertidos nas curvas, indicando alto número de partículas no sistema óptico.

Alig e colaboradores [6] estudaram em 2010 a morfologia da blenda SAN/PPMA através de espalhamento de luz de baixo ângulo a fim de observar a cinética da formação da segunda fase de forma *in-line*. O detector óptico utilizado foi acoplado em uma matriz do tipo fenda instalado na saída de uma extrusora. Os autores mostraram que o espalhamento de luz de baixo ângulo é um método útil para observar a morfologia das misturas poliméricas e suas mudanças em tempo real.

Ainda em 2010, Cáceres e colaboradores [19] captaram através de uma câmera de vídeo os diferentes padrões de espalhamento que são gerados quando diferentes tipos e concentrações de fase dispersa atravessam o feixe de laser durante o processamento de uma mistura e um composto polimérico por extrusão, sob fluxo transiente. O padrão de espalhamento da luz muda conforme a razão de aspecto muda. As partículas de PS na blenda PP/PS tomam a forma elipsoidal e alongada ao passar pela matriz de extrusão, o que gera um padrão que evolui com o tempo conforme a Figura 3.6.a. Este padrão é assimétrico e alongado na direção ortogonal ao fluxo e portanto ao eixo maior dos elipsoides.

Estes resultados revelam que a concentração e o tempo de residência das partículas da segunda fase influenciam na morfologia final da blenda polimérica.

No compósito PP/MMT, os resultados (Figura 3.6.b) mostram que o padrão de espalhamento muda quando da passagem das partículas inorgânicas mas mantem-se circular. Os padrões observados podem ser relacionados à concentração, forma e tamanho das partículas da argila MMT gerados durante o processo de extrusão.

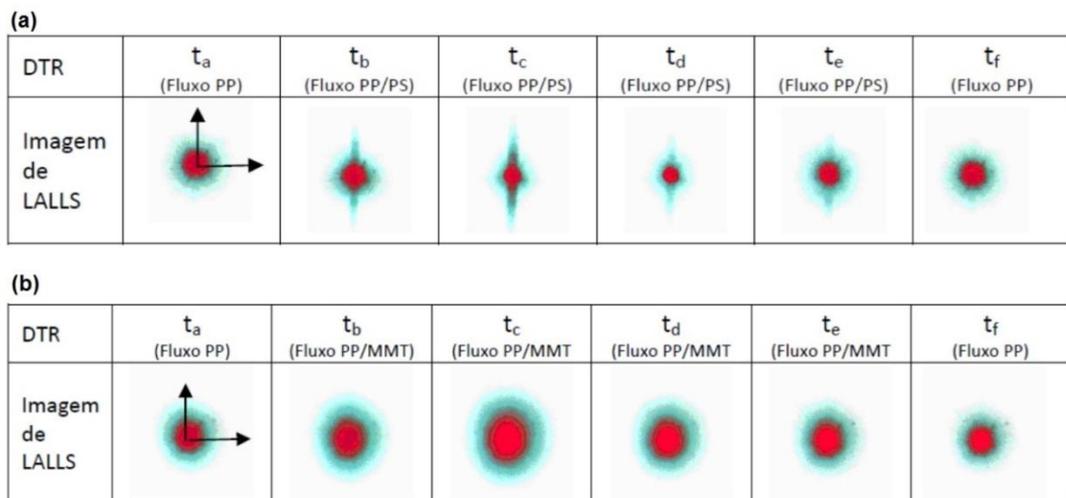


Figura 3.6 (a) Evolução do padrão de espalhamento durante a extrusão da blenda PP/PS com concentração transiente; (b) Evolução do padrão de espalhamento durante a extrusão da mistura PP/MMT com concentração transiente [19].

A Figura 3.7 mostra uma superposição da imagem da intensidade do padrão de espalhamento de luz laser de baixo ângulo (no tempo t_c) obtido durante a extrusão da mistura PP/PS e do composto PP/MMT e a sua correlação com o arranjo das 64 fotocélulas presentes na placa de detecção do detector de LALLS.

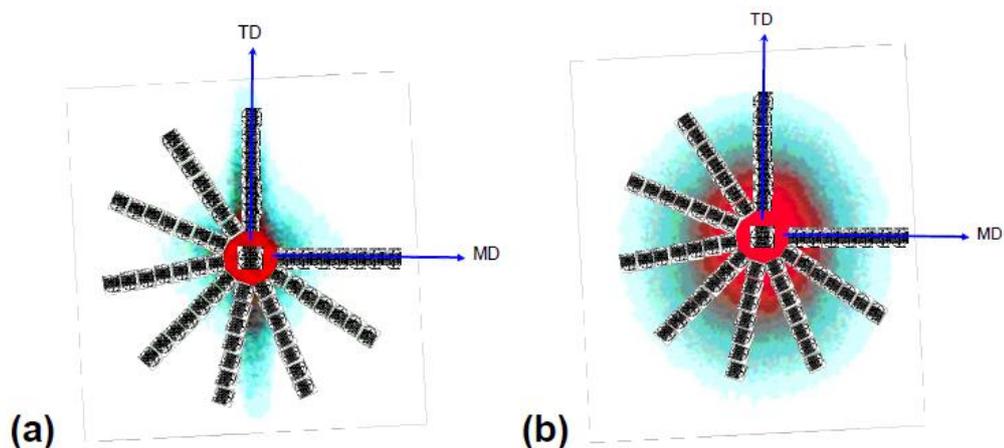


Figura 3.7 Sobreposição do arranjo de 64 fotocélulas do detector LALLS com (a) uma imagem do padrão de espalhamento da mistura PP/PS e com (b) uma imagem do padrão de espalhamento do composto PP/MMT (MD = *machine direction*, TD = *transversal direction*) [19].

Em 2014, Teixeira e colaboradores [7] reportaram a validação de um sistema composto por uma matriz de fenda acoplada a uma mini extrusora dupla rosca, em que a caracterização era feita *in-situ* através de espalhamento de luz em baixo ângulo e microscopia de luz polarizada (POM). A validação foi realizada aferindo-se partículas de PS, de tamanhos bem definidos, suspensas numa matriz newtoniana de PDMS. A Figura 3.8 mostra os pontos experimentais obtidos pelos pesquisadores, variando-se a concentração volumétrica de partículas espalhadoras, em relação à curva calculada pelo modelo de Mie para partículas de 10,02 μm de diâmetro.

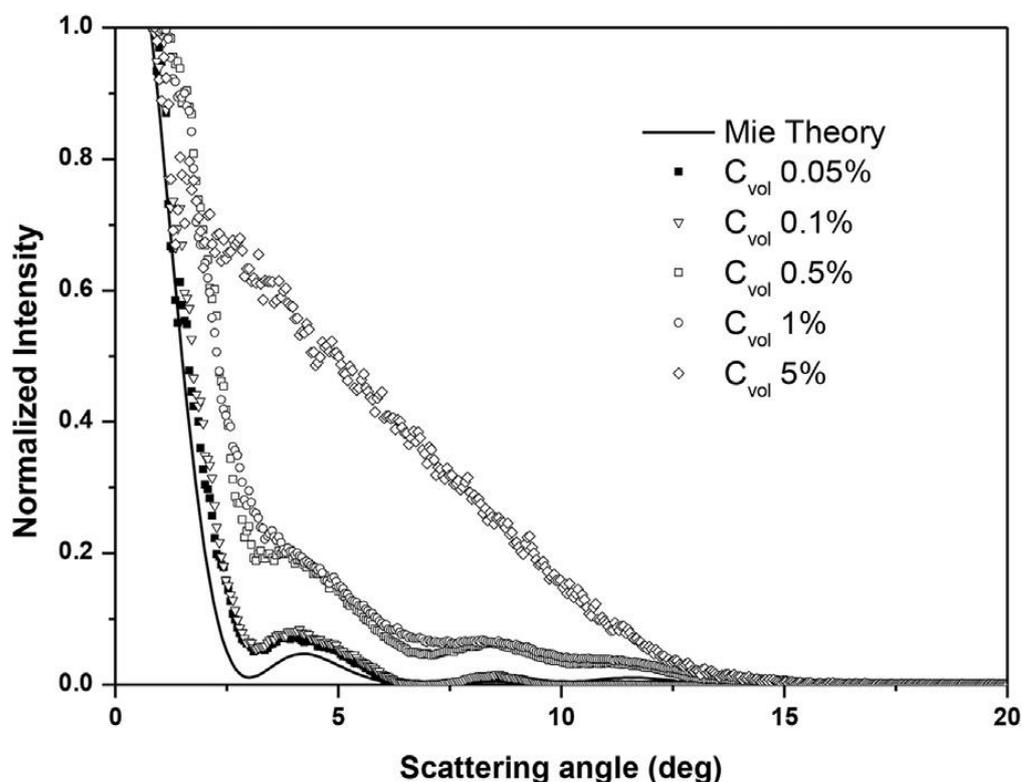


Figura 3.8 Efeito da concentração no perfil de intensidades de partículas de PS de 10,02 μm suspensas em PDMS [37].

Além disso, realizaram o estudo morfológico de um sistema polimérico de PMMA/PS através das mesmas técnicas. Concluíram que a técnica de SALS permite medir precisamente partículas de tamanho menor que 1 μm , mesmo acima do limite teórico de concentração que gera espalhamento múltiplo.

4 OBJETIVOS DO TRABALHO PROPOSTO

Os objetivos deste trabalho foram: (i) aprimorar o *hardware* e *software* do protótipo de um equipamento óptico de detecção baseado no espalhamento da luz laser em baixo ângulo “LALLS *in-line*”, a partir de protótipos anteriormente criados em nosso grupo de pesquisa; (ii) desenvolver metodologias de validação de medidas em tempo real em bancada; (iii) realizar a instalação do dispositivo na saída da extrusora W&P ZSK-30; (iv) desenvolver metodologias de validação de medidas em tempo real (*in-line*) na extrusora.

A versão atual do dispositivo detector de LALLS, chamada de Protótipo 3, contou com: aumento da sensibilidade e confiabilidade do sistema de detecção, com a troca dos elementos fotossensíveis de fotocélulas por fototransistores, com a concomitante troca dos circuitos de controle; desenvolvimento de um novo sistema de nivelamento, muito mais eficiente e automatizado, o que possibilita que todos os fototransistores respondam igualmente a uma dada intensidade luminosa; desenvolvimento de um software que permite a coleta dos sinais, a apresentação em tempo real dos dados de forma gráfica e a gravação destes para análise posterior.

5 MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E MÉTODOS

5.1 Materiais utilizados

Neste estudo foram utilizados polímeros e particulados cerâmicos em dois ambientes diferentes: (i) em bancada, usando-se filmes de poliestireno (PS), com fase dispersa de alumina (Al_2O_3) e filmes de HDPE/LLDPE estirados à quente; (ii) na extrusora dupla rosca, acompanhando-se a dispersão de uma segunda fase de alumina, polipropileno (PP) ou poliamida 6 (PA6) em fluxo de poliestireno (PS).

O parâmetro crítico na seleção desses materiais foi o índice de refração (n), que deve ser distinto entre os materiais da matriz e da fase minoritária (Tabela 5.1). No entanto, essa diferença não deve ser muito grande, já que as teorias de espalhamento de luz por partículas assumem meios com índices de refração próximos para evitar o chamado espalhamento múltiplo.

Tabela 5.1 Algumas informações dos materiais utilizados

Material	Grade / Fabricante	Tg (°C)	Tm (°C)	Densidade 25°C (g/cm ³)	n 25°C
PP (homopolímero)	H301 / Braskem	-10*	175*	0,905*	1,47**
Vidro de borossilicato	-	827*	-	2,23*	1,47*
PA6	Technyl C217/ Rhodia	55*	225*	1,14*	1,53**
PS	N2560 / Innova	100*	-	1,05*	1,59**
Alumina (α)	A1000-SG, APC-SG / Alcoa	1197*	2050*	3,99*	1,76*

* [37], ** [1]

Deve-se atentar para o fato de que os índices de refração variam com a temperatura, mas esta variação é da ordem de centésimos para os polímeros (Apêndice A, Figura A.1) e de milésimos para as cerâmicas, utilizados. Portanto, a variação nos índices de refração com a temperatura será desconsiderada neste trabalho.

A alumina calcinada A1000-SG possui distribuição de tamanhos entre 0,15 e 3 μm , sendo o diâmetro mediano volumétrico $D_{50} = 0,32 \mu\text{m}$, ou seja,

metade das partículas está abaixo deste diâmetro. Já a alumina calcinada APC-SG possui distribuição de tamanhos entre 3 e 10 μm , sendo $D_{50} = 4,4 \mu\text{m}$.

Os filmes de HDPE/LLDPE foram fornecidos pela Motechfilm, sendo obtidos por extrusão-sopro seguida de estiramento à quente (125°C) em rolos de laminação, sob cinco níveis de estiramento (2, 3, 4, 5 e 6 vezes o comprimento inicial).

O filamento de PET utilizado em um dos experimentos em bancada possuía diâmetro de 10 μm e foi produzido pela Unifi.

5.2 Equipamentos

5.2.1 Extrusora dupla rosca

Para o processamento das misturas e compostos poliméricos foi usada neste trabalho uma extrusora dupla rosca do tipo modular, corrotativa e totalmente interpenetrante da marca Werner & Pfleiderer (W&P), modelo ZSK-30, do laboratório de Polímeros do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar.

Os parâmetros de processamento utilizados foram os mesmos dos trabalhos de Pinheiro [38] e Costa [18]. O perfil de rosca utilizado (Apêndice B, Figura B.1) conta com dois elementos de malaxagem e um de passo reverso a 280 mm do início, a fim de garantir a completa fusão do material a partir dessa região. A 310 mm a frente destes foram colocados dois elementos de malaxagem KB45/5/28.

5.2.2 Detector óptico de LALLS

O sistema de detecção é mostrado esquematicamente na Figura 5.1 quando montado na extrusora. Este é constituído por uma matriz do tipo fenda (*slit die*) com janelas transparentes de vidro de borossilicato, de maneira que um feixe de laser incida sobre o fluxo polimérico que passa pelo canal da matriz. A fonte de luz laser é fixada abaixo da matriz. Na parte superior da matriz é

acoplada a câmara escura cônica, a qual sustenta a placa de detecção constituída por 91 fotodetectores (fototransistores), dispostos em 9 raios, cada um com 10 desses elementos e 1 no centro.

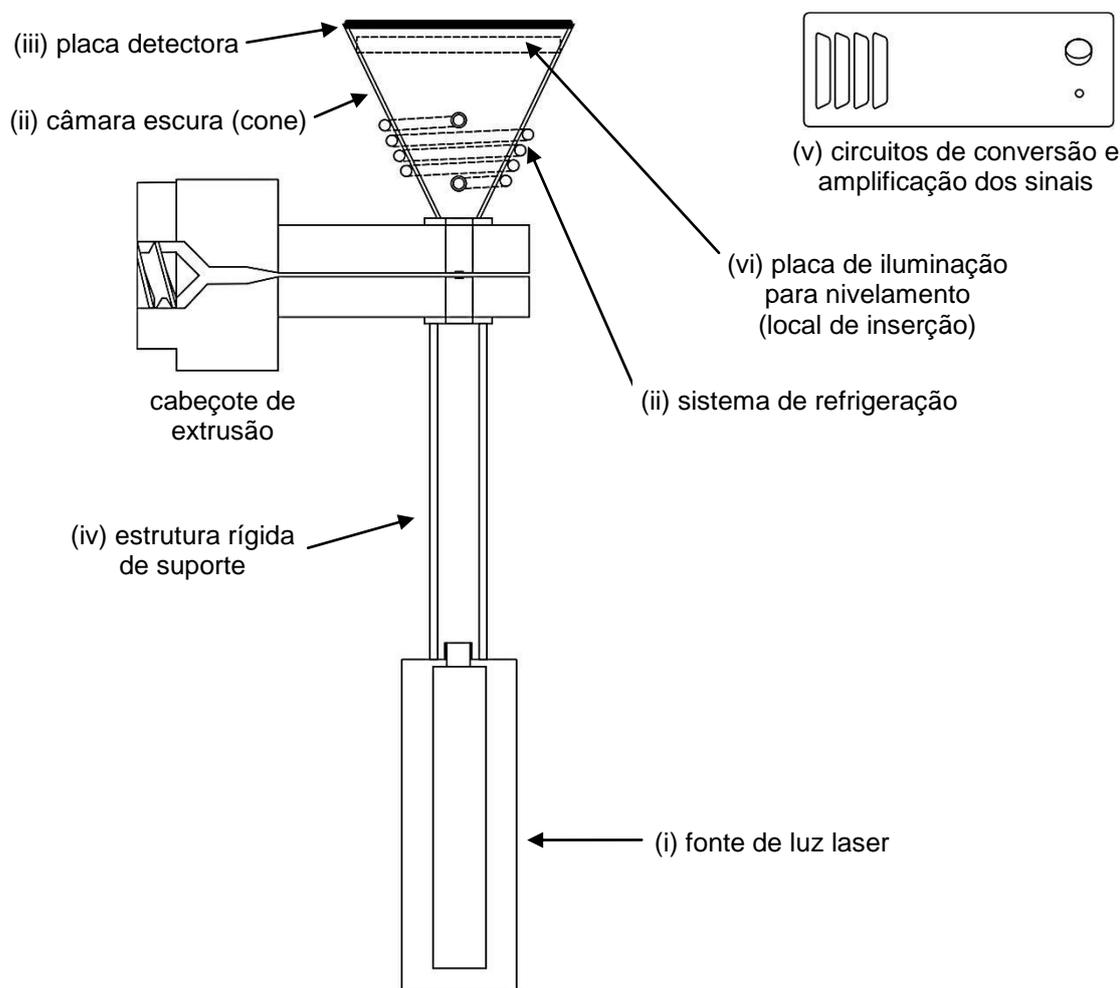


Figura 5.1 Esquema em corte lateral mostrando o detector de LALLS acoplado ao cabeçote de extrusão (dimensões desproporcionais ao real).

Todos esses elementos são conectados, através de cabos à caixa de conversão e amplificação dos sinais e depois são conduzidos até as placas de conversão analógico/digital da National Instruments. Por fim, um computador portátil adquire os 91 sinais digitalizados e controla a placa de iluminação para nivelamento dos fototransistores, utilizando-se de um software feito na

plataforma de programação LabVIEW. A partir disso, os dados são processados, apresentados em tela e gravados.

5.2.2.1 Matriz de extrusão

A matriz (Figura 5.2) utilizada neste trabalho foi desenvolvida pelo grupo de pesquisa especialmente para permitir o acoplamento dos detectores ópticos utilizados [32]. É uma matriz de aço do tipo fenda (*slit die*) modular, i.e., composta de dois módulos (superior e inferior) entre os quais são encaixados espaçadores (direito e esquerdo) formando assim a fenda por onde deve fluir o material polimérico fundido ou amolecido. Isso possibilita a alteração da geometria da fenda, tanto da secção transversal (largura e altura) como de seu perfil (convergente, divergente ou constante). Neste estudo foi escolhido o perfil constante com fenda de 15 mm de largura por 1,5 mm de altura.

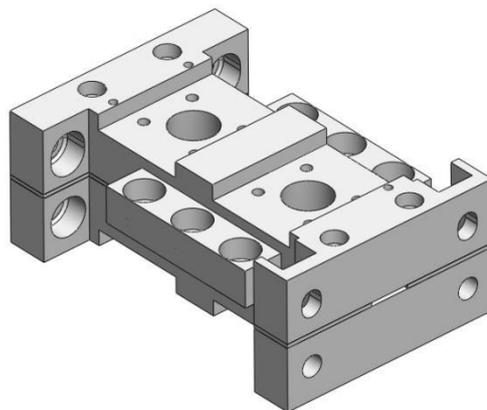


Figura 5.2 Matriz de extrusão do tipo fenda utilizada [32].

Ambos os módulos possuem dois furos, nas posições mostradas pela Figura 5.3, e nos quais são encaixadas quatro janelas transparentes cilíndricas de vidro de borossilicato (J1, J2, J3 e J4), com 10 mm de diâmetro por 1 mm de altura. Ao serem inseridas nos furos da matriz as janelas mantem-se no mesmo nível do canal, evitando perturbações indesejadas no fluxo do material polimérico. Na mesma linha central de cada janela fica um engate-rápido de

latão, que permite o acoplamento dos diferentes detectores de maneira simples e rápida. Os engates-rápidos e a matriz são separados por um isolador térmico feito de Celeron[®], para dificultar a passagem do calor da matriz aquecida para os sensíveis detectores acoplados.

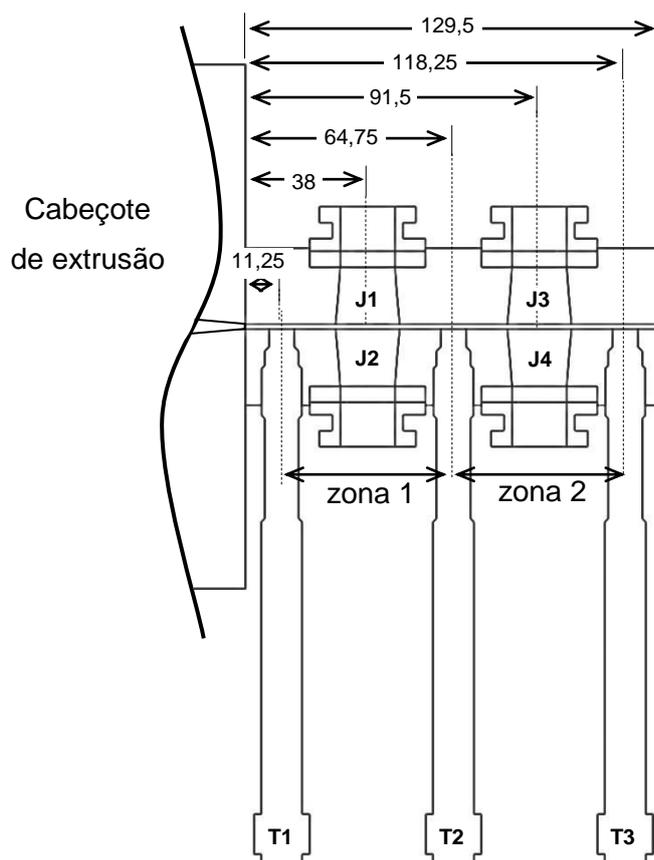


Figura 5.3 Corte lateral esquerdo na matriz de extrusão mostrando a posição das janelas, J1, J2, J3 e J4, e dos transdutores de pressão, T1, T2 e T3 (unidades em mm).

Além disso, podem-se acoplar três transdutores de pressão (T1, T2 e T3) ao longo do canal, permitindo o acompanhamento da tensão normal na parede (queda de pressão) e com a qual se pode calcular a tensão de cisalhamento na parede (Item 2.10). A partir da razão entre a tensão e taxa de cisalhamento pode-se obter a viscosidade aparente, que é útil na estimativa do tamanho de partícula. Os segmentos do canal compreendidos entre os

transdutores de pressão são chamados de zona 1, entre T1 e T2, e zona 2, entre T2 e T3.

Por fim, a matriz conta ainda com dois cartuchos de aquecimento inseridos um em cada módulo, cuja temperatura pode ser acompanhada por meio de um termopar do tipo J.

5.2.2.2 Fonte de luz laser

A fim de que o fenômeno do espalhamento de luz possa ser estudado há necessidade de um feixe de radiação eletromagnética (dentro do espectro visível) que tenha alta intensidade, seja colimado e monocromático. Durante o desenvolvimento do Protótipo 2 do detector de LALLS, Costa [18] empregou um laser de He-Ne, modelo 05-LHP-401, fabricado pela Melles Griot. Esse laser possui potência nominal de 1 mW e emite radiação no comprimento de onda de 632,8 nm, polarizada linearmente cujo feixe possui diâmetro médio de 1,5 mm. Na ocasião, Costa avaliou o quão estável e monocromático era este laser, que concluiu ser estável e com uma banda de emissão bastante estreita (suficientemente monocromático), conforme a Figura 5.4.

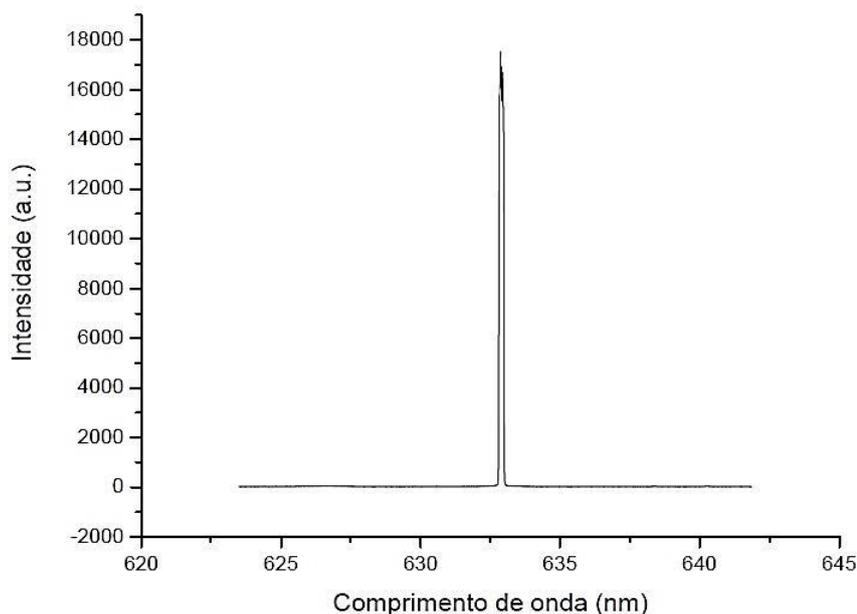


Figura 5.4 Espectro de emissão do laser de He-Ne utilizado [18].

O dispositivo emissor de laser fica contido em um cilindro de metal (*case*) que possui um sistema de alinhamento deste, formado por 3 pontos de contato, dispostos a 120° um do outro e que transpassam a lateral do cilindro. Dois desses contatos são parafusos e o terceiro é um pino atrás do qual há uma mola, que empurra este pino. Dessa forma, é possível corrigir o alinhamento do feixe de laser em pequenos ângulos, apenas ajustando o avanço dos parafusos. Duas contraporças, uma em cada parafuso, e um parafuso traseiro, confeccionado em poliacetal, permitem o travamento na posição onde ocorreu o alinhamento do feixe com o elemento central da placa detectora (Item 5.2.2.4).

A fim de que o laser fique preso à matriz, centralizado e que não haja condução de calor da matriz aquecida até este, foi colocado um tubo conector refrigerado a água. Este tubo conector do laser possui 293 mm de comprimento por 32 mm de diâmetro e foi usinado em latão. Seu comprimento é suficiente para que elementos transdutores de pressão (pressostatos) possam ser conectados a matriz sem impedirem a fixação do laser. Em uma extremidade possui um engate-rápido que permite acoplá-lo à matriz, seguido por uma seção onde há um canal para circulação de água e na outra extremidade, possui uma abertura de 19 mm, para o encaixe do dispositivo de laser. O travamento das partes é feito por parafusos laterais em ambas as extremidades.

5.2.2.3 Câmara escura cônica

O feixe de luz laser ao passar pelo fluxo polimérico, localizado no canal da matriz do tipo fenda durante a extrusão, é espalhado em todas as direções, sendo de interesse para o detector de LALLS apenas aquela contida num pequeno ângulo sólido. De maneira a otimizar as dimensões da câmara, foi escolhida a forma geométrica cônica para tal construção. Baseando-se em detectores comerciais e em trabalhos como o de Schlatter e colaboradores [5], Damiani projetou e construiu uma câmara escura cônica, com ângulo de 30° de

abertura (ângulo de espalhamento θ máximo de 15° , a partir da linha de centro). Esta mesma câmara foi usada neste estudo.

A câmara escura foi construída a partir de uma chapa de aço enrolada e soldada (Figura 5.5), em cuja extremidade menor há uma abertura circular de 20 mm, por onde entra a luz espalhada. Do outro lado, possui uma base circular de 119 mm de diâmetro onde é fixada a placa detectora. A câmara escura cônica é acoplada à matriz através de engate-rápido. Para isolamento térmico, uma peça de Celeron[®] separa as partes metálicas, boas condutoras de calor. Ademais, um duto de cobre foi soldado entorno da câmara, ao redor da zona mais próxima à matriz, permitindo que água circule para refrigeração, como mais uma forma de evitar a passagem de calor da matriz aquecida para a sensível placa detectora.

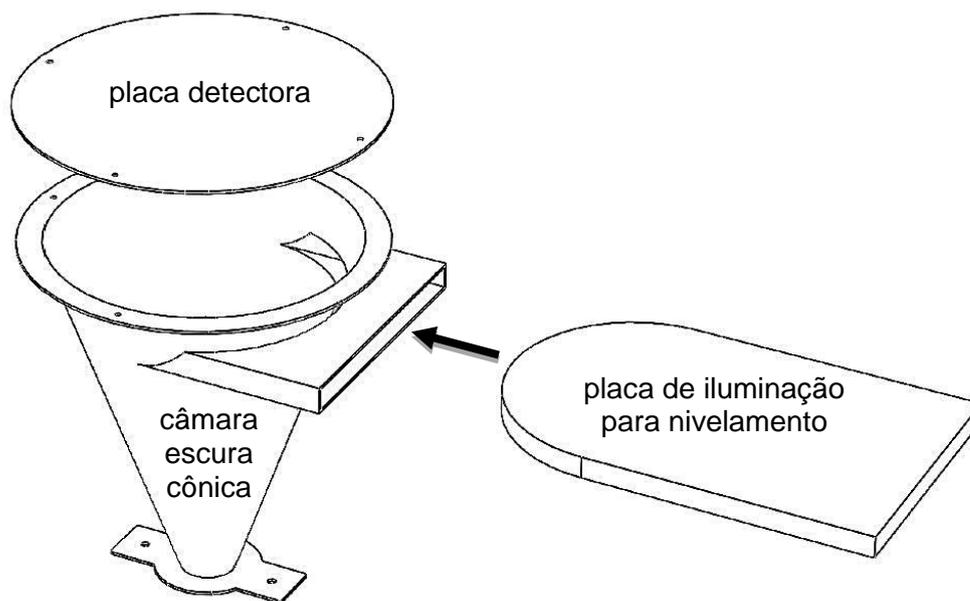


Figura 5.5 Esquema da câmara escura cônica de LALLS *in-line* (por simplicidade, o sistema de refrigeração do cone não aparece na figura).

Todo o interior da câmara é revestido na cor preta fosca para reduzir ao máximo quaisquer reflexões internas que possam chegar à placa detectora e prejudicar as medidas.

Por fim, durante este trabalho foi realizada uma modificação no sistema de nivelamento das respostas dos elementos detectores, havendo a necessidade de uma modificação no desenho da câmara original. Para tal, foi feito uma abertura lateral na estrutura de aço, como mostrado na Figura 5.5. Essa abertura permite a inserção da placa de iluminação para nivelamento dos fototransistores (Item 5.2.2.5).

5.2.2.4 Placa detectora

Esta placa constitui o “coração” do detector de LALLS, pois é ela a responsável por captar a luz laser espalhada, a qual é analisada para caracterizar o material. A placa é composta basicamente por um arranjo de elementos fotossensíveis, transdutores que convertem a energia radiante da luz (fótons) em uma diminuta corrente elétrica (da ordem de nano-ampères).

No Protótipo 2 do detector LALLS [18], eram utilizadas fotocélulas de sulfeto de cádmio (CdS) como elementos fotossensíveis, porém, percebeu-se que o tempo de resposta delas diminui com a intensidade luminosa, o que foi ratificado pela literatura [39]. Esse tempo de resposta podia chegar a 0,5 segundo (2 Hz) nos baixos níveis de luminosidade a que são submetidas no LALLS. Isso inviabiliza a aplicação destes componentes no sistema, visto que as variações de luminosidade decorrentes do espalhamento são rápidas no início da passagem de um pulso da fase dispersa durante a extrusão. Além disso, as fotocélulas não foram capazes de detectar os baixos níveis de luminosidades durante os testes preliminares em bancada.

Pelos motivos citados, neste Protótipo 3 foi escolhido o fototransistor como elemento fotossensível, já que seu tempo de resposta é da ordem de décimos de milissegundo e consegue detectar intensidades luminosas extremamente baixas. Foi realizado um ensaio com 4 tipos de fototransistores comerciais para a escolha daquele que tivesse a maior amplitude de resposta frente a mudanças na luminosidade incidente (Apêndice C, Figura C1). O circuito utilizado neste ensaio será apresentado no Item 5.2.2.6 com maiores detalhes.

A Figura 5.6.a mostra a disposição dos fotodetectores na placa detectora, formando raios (numerados de 1 a 9) defasados de $33,75^\circ$ ($270^\circ/8$) um do outro e ocupando três quadrantes (270°). Essa disposição foi necessária para que, com a menor quantidade de elementos, pudesse ser obtida a maior quantidade de informação por área, ou seja, maior resolução. Assumindo-se que existem pelo menos dois eixos de simetria no padrão de espalhamento, foi possível distribuir os raios em três quadrantes para a coleta da informação. Os detalhes da multiplicação do número de pontos coletados serão comentados no Item 5.2.2.8.

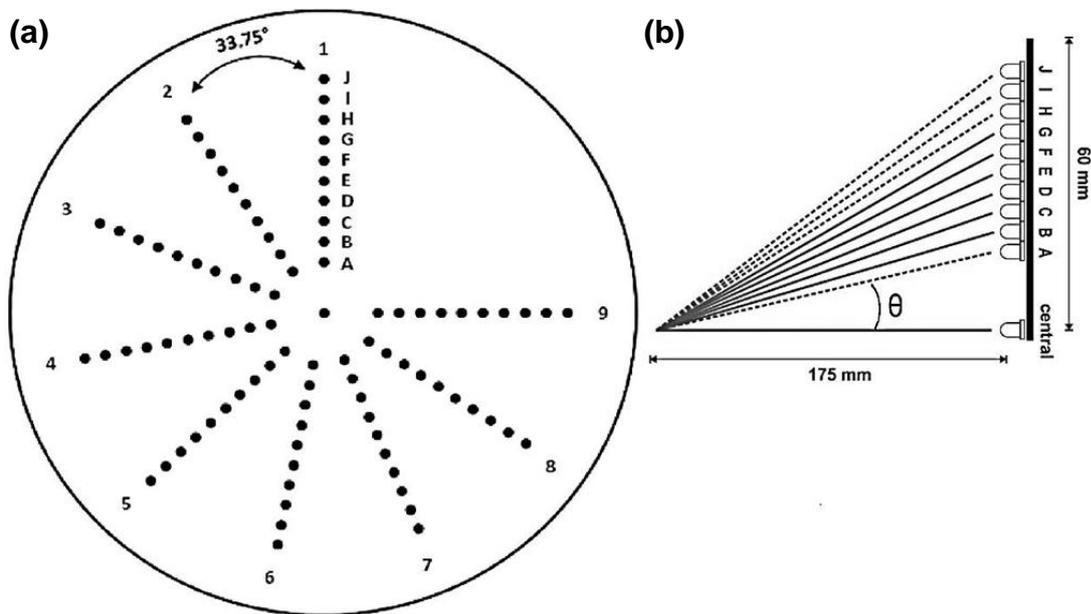


Figura 5.6 (a) Vista frontal da placa detectora com os 91 fotodetectores dispostos em 9 raios de 10 elementos e 1 ao centro; (b) vista lateral da placa detectora com os ângulos de espalhamento fixos para cada nível.

A partir da linha de centro ortogonal a placa detectora e, considerando-se o centro da amostra, posicionada a 175 mm, como ponto de referência, os fototransistores de cada nível (de A até J) estão fixados na placa detectora formando os seguintes ângulos de espalhamento θ : A= $3,25^\circ$, B= $4,59^\circ$, C= $5,92^\circ$, D= $7,26^\circ$, E= $8,58^\circ$, F= $9,89^\circ$, G= $11,18^\circ$, H= $12,47^\circ$, I= $13,74^\circ$, J= $15,00^\circ$.

Estes são os ângulos de espalhamento para os pontos de um mesmo nível, conforme mostra a Figura 5.6.b.

O fototransistor central recebeu um tratamento, diferente dos demais. Por estar exatamente na linha de centro onde é atingido pelo feixe de luz de alta intensidade proveniente do laser, esse fototransistor teve de ser dessensibilizado. Para tanto, esse elemento foi encapsulado dentro de um pequeno cilindro de aço inoxidável, de 3 mm de diâmetro por 10 mm de altura, dentro do qual foi inserido plasticina (massa de modelar). Essa medida visa evitar: a saturação do sinal pela incidência direta do intenso feixe de laser e, a reflexão lateral da luz ao incidir sobre a superfície do filme escuro mais externo, que seria detectada pelos fototransistores vizinhos.

Este elemento central serve tanto para o alinhamento do feixe de laser como para medir a perda de intensidade do feixe, podendo atuar como um turbidímetro. A medida da turbidez pode ser usada para calcular o tamanho médio de partícula de segunda fase, resultado este que pode ser confrontado com a medida feita via espalhamento de luz [22]. Outra importância da medida de turbidez é que ela possibilita o acompanhamento do tempo de residência do material na extrusora [9,10,40].

5.2.2.5 Placa de iluminação para nivelamento dos fototransistores

Uma grande contribuição deste estudo para a melhoria do detector de LALLS foi o desenvolvimento de um sistema de nivelamento automatizado para que a resposta de cada fototransistor estivesse dentro da mesma escala dos demais. Essa resposta normalizada só foi possível com a criação de um *hardware* e um *software* na plataforma LabVIEW.

Na versão anterior do protótipo havia sido tentado um nivelamento a partir da instalação de 4 LEDs na parede da câmara escura cônica, distribuídos 1 por quadrante, os quais tinham sua emissão luminosa regulada por um sistema eletrônico manual. No entanto, percebeu-se que a partir da luz emitida por quatro fontes pontuais, seria impraticável obter-se uma emissão plana de referência.

A placa de iluminação consiste em um conjunto de 18 LEDs dispostos linearmente e justapostos à borda de uma placa transparente de acrílico. Cada LED teve sua lente lixada para que sua emissão seja difusa e, ao incidir sobre a lateral da placa transparente, a luz seja transmitida e refletida (internamente) por toda a placa. Esta placa possui em uma de suas superfícies uma textura que a torna translúcida deste lado; este é o lado por onde a luz advinda dos LEDs irá sair da placa. Neste mesmo caminho foram empilhados três filmes plásticos por onde a luz irá passar antes de deixar a placa de nivelamento: um primeiro filme dispersor, um filme prismático e um segundo filme dispersor. Todo esse conjunto possibilita que a luz emitida por fontes pontuais (LEDs) seja dispersa e saia sob a forma de uma fonte plana de luz.

Os LEDs escolhidos foram aqueles que emitem numa faixa de comprimentos de onda estreita e que contém aquele emitido pelo laser (vermelho). A intensidade da luz emitida pelos LEDs varia discretamente em intervalos definidos por meio de um circuito específico da caixa de conversão e amplificação de sinais (Item 5.2.2.6), sendo o controle feito pelo *software* executado no computador.

5.2.2.6 Caixa de conversão e amplificação dos sinais

Com a substituição dos elementos fotodetectores de LDRs para fototransistores, houve a necessidade da construção de novos circuitos de amplificação. A fim de blindar os circuitos de interferências eletromagnéticas externas, pelo princípio da gaiola de Faraday, foi escolhida uma caixa de metal. Esta caixa de metal contém todos os circuitos que foram criados para converter a pequena corrente elétrica que vem de cada um dos 91 fototransistores em um sinal de voltagem, para que seja adquirido pela placa de conversão analógico/digital (A/D) e depois lido pelo computador.

O circuito desenvolvido para a conversão e a amplificação do sinal proveniente de cada fototransistor é mostrado na Figura 5.7.a. O esquema mostra que o fototransistor (PT) é conectado no modo fotovoltaico a um amplificador operacional (AO). Quando incidido por luz (do visível ao

infravermelho), uma corrente elétrica (foto-corrente) é gerada na junção semicondutora base-coletor do fototransistor (Figura 5.7.b) e flui do coletor para o emissor deste componente. Esta corrente é, então, convertida em voltagem (V_{out}) pelo amplificador operacional ao mesmo tempo em que é amplificada por um fator da ordem de milhões, que depende da razão entre os resistores R_1 e R_2 . O capacitor C_f ligado em paralelo ao resistor forma um filtro contra ruídos (filtro *bypass*).

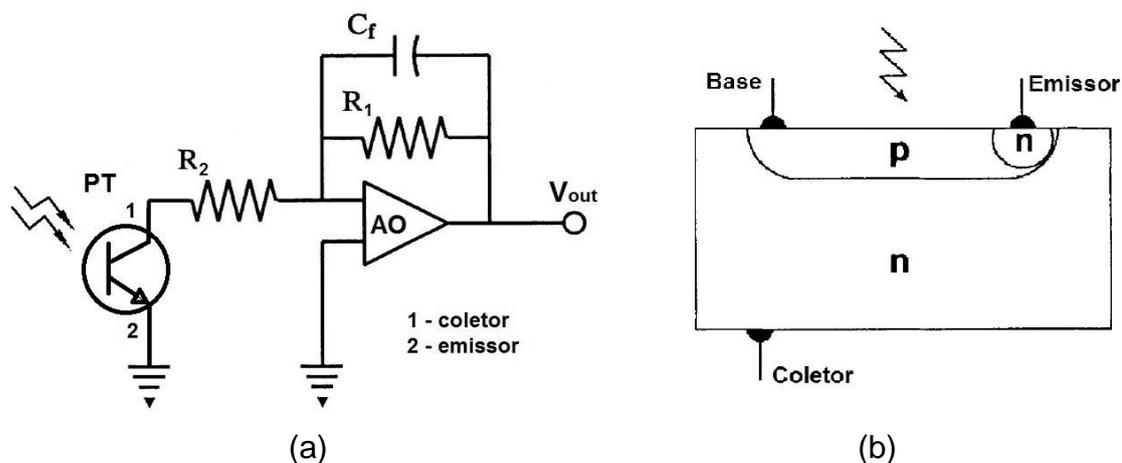


Figura 5.7 (a) Esquema do circuito de conversão e amplificação dos sinais; (b) esquema de um fototransistor bipolar NPN, onde a junção $p - n$ entre a base e o coletor é a porção fotossensível desse elemento do circuito.

O circuito é alimentado com uma tensão de 9 V em corrente contínua e o intervalo de tensão de saída vai de 2,75 V a 8,4 V, na saturação. As especificações dos componentes utilizados neste circuito foram: fototransistor NPN L-32P3C, amplificador operacional UA741, resistores de 4,7 M Ω (R_1) e 1 k Ω (R_2) e capacitor de 2,2 nF. Esses componentes foram escolhidos após exaustivos testes em bancada para definir um circuito que gerasse um ganho suficiente para amplificação dos sinais, com o menor ruído e que fossem de baixo custo.

A caixa contém também um circuito dedicado de controle do sistema de nivelamento. Ao ser executado o software correspondente, este circuito recebe o sinal enviado pelo computador, após passar pela placa A/D e que altera a intensidade de luz da placa de nivelamento.

5.2.2.7 Placas de conversão analógico/digital

Como o próprio nome sugere, estas placas contêm circuitos que convertem sinais analógicos em digitais e vice-versa. Foram utilizadas duas placas feitas pela National Instruments, sendo os modelos: NI USB-6225 (80 canais analógicos de entrada e 2 de saída) e NI USB-6218 (32 canais analógicos de entrada e 2 de saída). Destas, foram usados todos os 80 canais de aquisição e 1 canal de saída da placa NI USB-6225 e 11 canais de aquisição da placa NI USB-6218.

5.2.2.8 Software

O *software* consiste num conjunto de algoritmos, ou instruções lógicas, executáveis por um computador e cuja função é controlar o *hardware*. O dispositivo de LALLS exigiu um *software* específico para seu monitoramento e controle, que foi escrito na plataforma LabVIEW (versão 8.6) da National Instruments. Nesta o *software* é implementado através de funções (representados por pictogramas) e conexões virtuais.

O detector de LALLS conta com um *software* dividido em abas, sendo que cada aba representa uma seção responsável por determinada função. Temos na atual versão do *software* três funções: centralização do laser, nivelamento, monitoramento. Cada função é explicada no Item 0.

Como enunciado no Item 5.2.2.4, a suposição de simetria do padrão de luz espalhada permite que as medidas coletadas pelos 9 raios de fototransistores da placa de detecção possam ser condensadas num único quadrante, o qual pode ser espelhado para os outros três. Isto faz com que virtualmente os raios estejam distanciados de apenas $11,25^\circ$ ($90^\circ/8$) um do outro, o que gera 321 pontos lógicos (Figura 5.8). Tal arranjo físico não seria possível de ser realizado com os fototransistores, visto que a distância exigida entre eles seria menor que o seu diâmetro (3 mm).

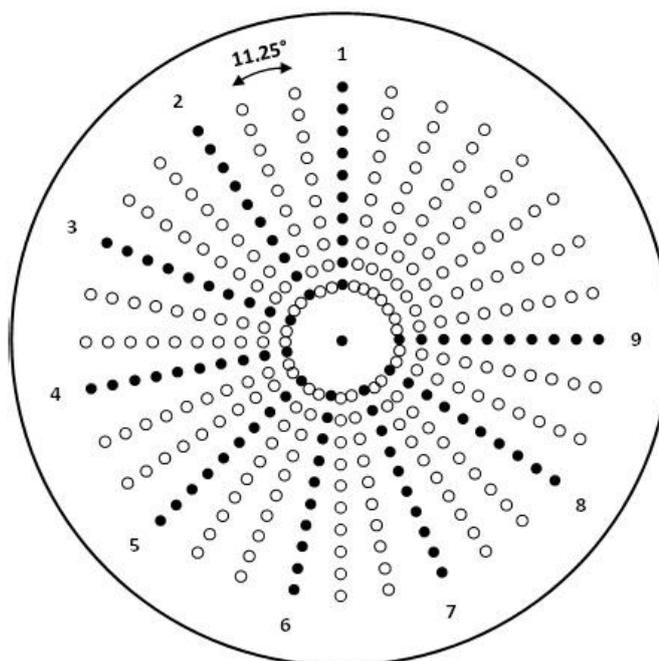


Figura 5.8 Vista frontal da placa detectora com todos os 321 pontos lógicos (círculos vazios) que serão obtidos a partir dos 91 fotodetectores reais (círculos pretos).

5.3 Métodos

5.3.1 Centralização do laser

No software de monitoramento do LALLS, a aba de centralização do laser (Figura 5.9) é usada sempre que o detector é montado ou transferido de lugar para assegurar que o feixe de laser está incidindo sobre o fototransistor central, exatamente no centro da placa detectora e ortogonal a esta. Isto é necessário para que os modelos de espalhamento possam ser aplicados corretamente.

O laser utilizado no Protótipo 3 apresenta uma oscilação na intensidade da luz emitida, oscilação esta, que é amortecida com o decorrer do tempo e passa a ser insignificante após 2 horas de pré-aquecimento.



Figura 5.9 Aba de centralização do laser, do painel frontal do software de LALLS.

Em um primeiro momento o alinhamento grosseiro para centralização é realizado observando-se através da abertura lateral da câmara escura cônica, onde se insere a placa de nivelamento, a posição que o feixe de laser atinge na placa detectora. Os dois parafusos de alinhamento do laser são acionados até que se note que a incidência está totalmente dentro do pequeno cilindro no qual está alojado o fototransistor central.

Em um segundo momento um alinhamento mais fino é feito observando-se no software a alteração nos valores de tensão nos fototransistores centrais, à medida que os parafusos de posicionamento do dispositivo de laser são novamente acionados. Enquanto o feixe de laser estiver desalinhado, uma porção da luz incidirá sobre estes elementos vizinhos ao central, gerando um aumento na voltagem lida. Como auxílio, sinalizadores em forma de LED foram dispostos na tela, representando os fototransistores na placa detectora. Quando a voltagem aumenta acima de certo valor de tensão limite (*threshold*), os respectivos sinalizadores são ativados (“acendem”). Dessa forma, o alinhamento estará concluído no momento em que o sinal no elemento central for bem superior aos demais.

5.3.2 Nivelamento

Devido a características intrínsecas naturais dos componentes eletrônicos comerciais, os fototransistores respondem de forma diferente aos estímulos luminosos. Logo, para assegurar que todos esses receptores respondam igualmente às mesmas variações de luminosidade, faz-se necessário o seu nivelamento. O nivelamento é, portanto, o processo de obtenção dos parâmetros de resposta característicos de cada fototransistor, de maneira a permitir a normalização de suas respostas.

Para isso é utilizada a placa de iluminação para nivelamento dos fototransistores (Item 5.2.2.5), que deve ser inserida numa abertura própria, na lateral da câmara escura cônica (Figura 5.5). Essa placa emite luz homogeneamente sobre toda a placa detectora e possibilita a alteração da luminosidade de forma discreta e incremental.

Quando selecionada a aba de nivelamento (Figura 5.10) e posto a executar, o *software* incrementa a luminosidade, de um nível $VLED_{\min}$ até $VLED_{\max}$, à medida que registra a resposta de cada fototransistor. Definidos os valores de contorno, mínimo e máximo, os incrementos são definidos automaticamente, ao se entrar com um valor na caixa “Número de níveis”.

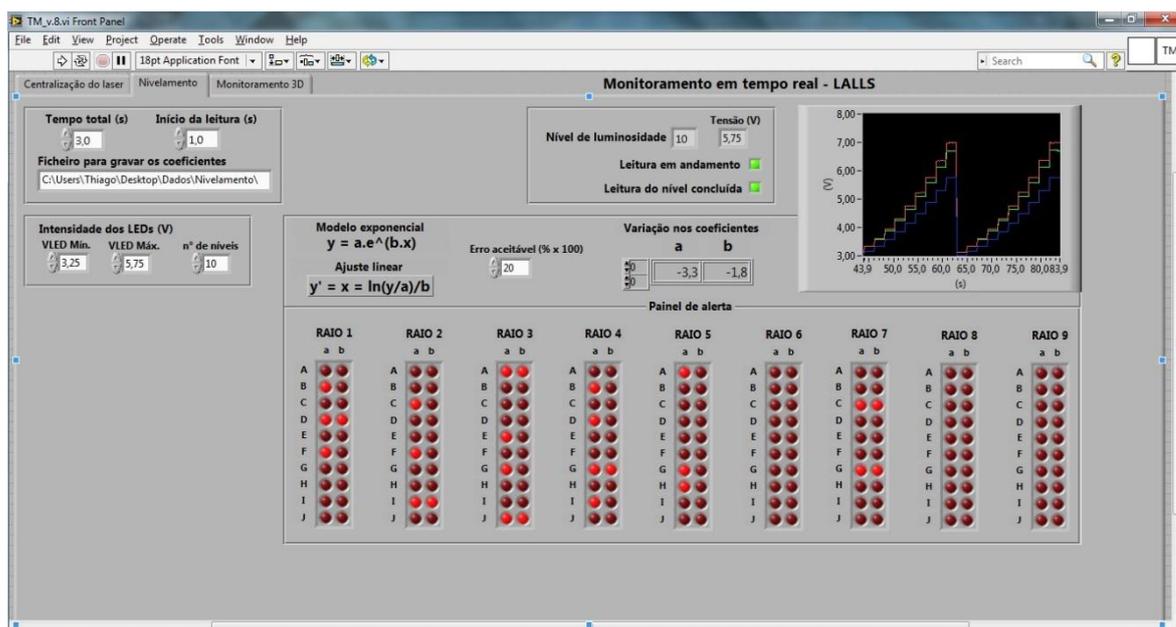


Figura 5.10 Aba de nivelamento, do painel frontal do software de LALLS.

A partir da análise da resposta de cada elemento fototransistor com a variação discreta da intensidade luminosa (Apêndice C, Figura C.1), concluiu-se que sua resposta pode ser modelada por uma curva exponencial Equação 5.1.

$$y = ae^{bx} \quad (5.1)$$

sendo: x a intensidade luminosa, em unidades arbitrárias; y a resposta do fototransistor, em Volts; a e b os coeficientes do modelo de ajuste exponencial, amplitude e amortecimento, respectivamente.

Através do Método dos mínimos quadrados e adotando-se o modelo exponencial (Equação 5.1), são calculados os coeficientes a e b resultantes do melhor ajuste. Esses coeficientes são gravados em arquivo para uso posterior durante o monitoramento.

Com os coeficientes, têm-se as equações individuais de resposta de cada fototransistor e os sinais linearizados, como mostra a equação 5.2.

$$x = \frac{1}{b} \ln(y/a) \quad (5.2)$$

sendo: x a intensidade luminosa espalhada, em unidades arbitrárias.

Assim, a linearização desses elementos para uma reta leva à função logarítmica, inversa da exponencial (Equação 5.2). Esta função é aplicada aos sinais de resposta de cada fototransistor de forma que todas as respostas após o nivelamento passem a ter uma dependência linear, onde a voltagem de resposta é numericamente igual à intensidade luminosa aplicada.

A partir das respostas niveladas pode-se compará-las entre si, tornando possível a análise dos resultados obtidos. A Figura 5.11 mostra o efeito dessa correção e explicita sua necessidade.

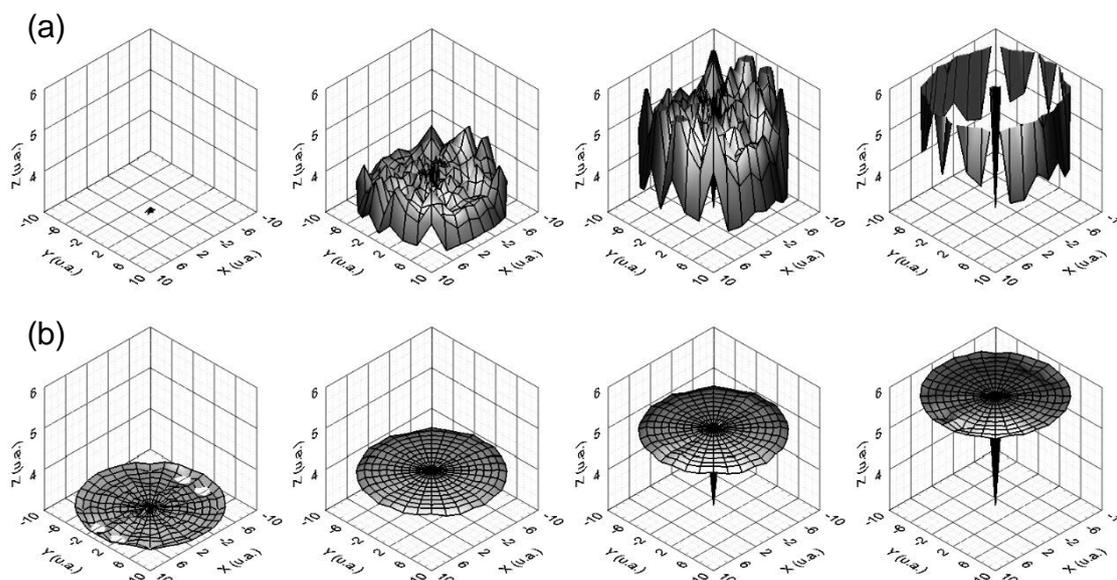


Figura 5.11 Respostas (a) não-niveladas e (b) niveladas, dos fototransistores à variação da intensidade luminosa em quatro níveis discretos e constantes ao longo de toda a área de espalhamento dentro do cone.

O fototransistor central não foi submetido ao nivelamento, pois como ele foi dessensibilizado, só responde a intensidades luminosas bem mais altas, como a do feixe de laser. Para que este elemento central pudesse ser nivelado, teria de ser criado um sistema específico para ele, ou um controle da intensidade do laser. Isso não pôde ser implementado nesse trabalho e, portanto, medidas precisas de turbidez não puderam ser feitas, já que demandariam o conhecimento de sua curva de resposta (coeficientes a e b).

Nesta aba de nivelamento, tem-se ainda um pequeno gráfico no canto superior direito, que se presta ao acompanhamento do aumento incremental da luminosidade incidindo sobre os fototransistores. Apenas com a finalidade de monitorar o andamento do processo, o gráfico limita-se a mostrar apenas as respostas cruas dos três elementos mais internos do raio 1 (A1, B1 e C1).

O painel de alerta foi criado para que se pudesse verificar o estado de operação dos fototransistores. Nele, tem-se um par de indicadores para cada fototransistor, representando as variações nos coeficientes a e b , do modelo exponencial adotado. Se algum dos coeficientes sofrer variação maior que o valor definido na caixa “Erro aceitável”, o indicador torna-se vermelho vivo.

5.3.3 Monitoramento

O monitoramento de LALLS é executado após a placa de nivelamento ser removida da câmara cônica, permitindo que a luz espalhada incida sobre a placa detectora. Selecionando-se a aba monitoramento (Figura 5.12), podem-se acompanhar os sinais de intensidade luminosa através de quatro tipos de gráficos: superfície de intensidade luminosa espalhada, curvas de iso-intensidade luminosa espalhada, intensidade luminosa espalhada *versus* ângulo de espalhamento θ , transmitância do feixe de laser *versus* tempo. Todos os resultados podem ser gravados para análise posterior.

Outra informação que pode ser obtida pelo monitoramento *in-line* é o gráfico de intensidade de luz detectada *versus* tempo. Esse tipo de gráfico permite acompanhar-se a variação da luminosidade espalhada detectada pelos 90 fototransistores, com o decorrer do tempo do experimento, a partir do lançamento do pulso de segunda fase. Além disso, esse gráfico permite acompanhar a variação da intensidade de luz transmitida pelo material com o decorrer do tempo, o que é útil para o acompanhamento do tempo de residência do material na extrusora. Essa detecção é feita pelo fototransistor central, que está alinhado com o feixe de luz laser não espalhado.

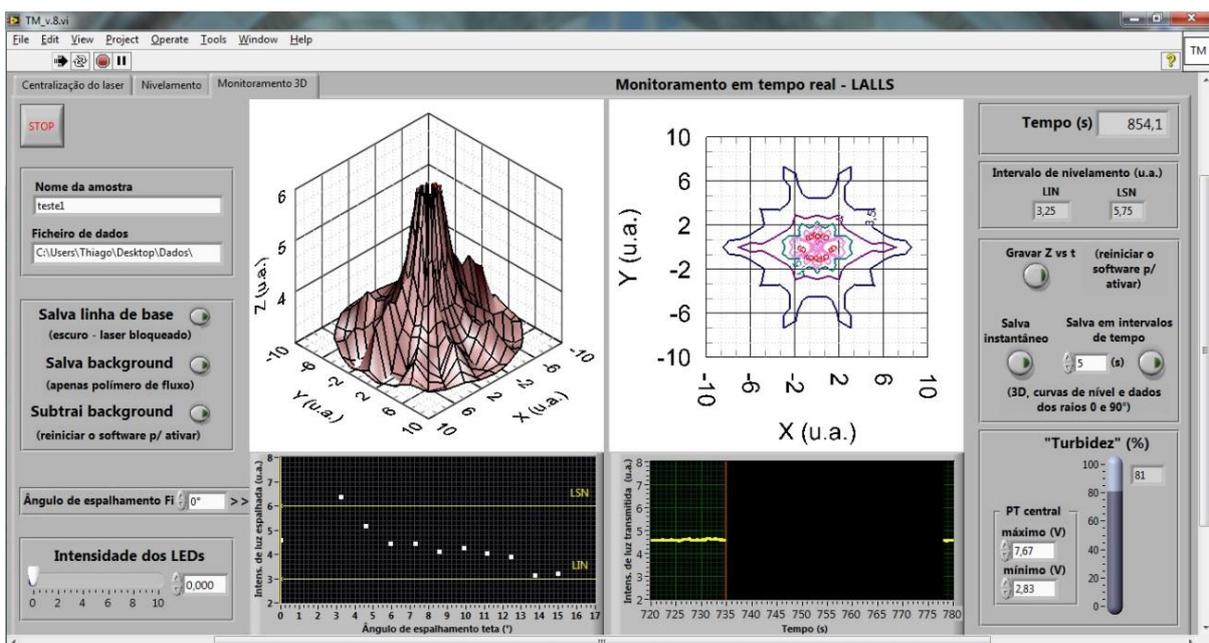


Figura 5.12 Aba de monitoramento, do painel frontal do software de LALLS.

Ao ser executado o monitoramento, o *software* automaticamente lê os arquivos contendo os coeficientes de normalização e os aplica na correção dos sinais vindos dos detectores. Uma caixa de texto mostra o intervalo dentro do qual a normalização dos sinais é válida, definido pelos valores de $VLED_{\min}$ e $VLED_{\max}$. Portanto, as leituras só são confiáveis dentro desse intervalo.

A interface do software, possui ainda um conjunto de 3 botões para o acerto da linha de base (*background*). O primeiro botão aciona a gravação da linha de base na situação de escuro, sendo que para isso, deve-se obstruir o feixe de laser. O segundo botão aciona a gravação da linha de base na situação em que apenas o polímero matriz está no caminho do feixe de laser. O terceiro botão faz com que os valores gravados de linha de base no escuro sejam subtraídos daqueles da linha de base com o polímero matriz e, subtrai de cada sinal essa diferença.

5.3.4 Fracionamento do particulado cerâmico

Dada a necessidade em se avaliar o espalhamento da luz em sistemas com tamanhos de partículas dispersas bem definidos, optou-se pelas dispersões de particulado cerâmico em matriz polimérica. Cerâmicas são estáveis sob uma ampla faixa de temperaturas, se comparadas aos polímeros, ou seja, mantêm suas propriedades, dentre as quais as mecânicas e ópticas.

Dentre as cerâmicas, a alumina foi escolhida como padrão de referência dimensional por possuir índice de refração (1,76) que forma uma razão adequada (1,1) com o índice de refração do poliestireno (1,59), utilizado como matriz. Essa razão entre os índices de refração é conhecida como índice de refração relativo e o fato de estar próxima da unidade assegura que não haja espalhamento múltiplo da luz.

Visto que a matéria-prima de alumina possui larga distribuição de tamanhos de partículas (DTP), foi necessário o fracionamento destas, de modo a se obter DTP mais estreitas para servirem de referência dimensional. Os tamanhos de partícula escolhidos para gerarem diferentes perfis de

espalhamento de luz foram de 500 nm, bem próximo do comprimento de onda da luz utilizada (632,8 nm) e 2 μm .

Além disso, buscaram-se aquelas matérias-primas de alumina que contivessem a faixa de tamanho almejado em maior proporção, para se ter bom rendimento no processo de fracionamento. Para o particulado de diâmetro almejado de 0,5 μm , utilizou-se a alumina A1000-S e, para o de 2 μm , optou-se pela alumina APC-SG, ambas da ALCOA.

O método utilizado foi a sedimentação gravitacional, baseando-se na Lei de Stokes, conforme propôs Pinheiro [38]. Segundo a Lei de Stokes, na sedimentação gravitacional, as partículas maiores sedimentam-se em intervalos de tempo mais curtos que as partículas menores. A concentração de partículas na altura de coleta representa aquelas cujos tamanhos são menores ou iguais ao diâmetro equivalente de Stokes (d_{Stokes}) após o tempo de sedimentação (t) que pode ser calculado através da Equação 5.3 [8].

$$t = \frac{18 \eta L}{g d_{Stokes}^2 (\rho - \rho_0)} \quad (5.3)$$

sendo: t o tempo de sedimentação (s); η a viscosidade do meio dispersor (0,0009 Pa.s, a 25°C); L a distância de sedimentação, da superfície da suspensão até a altura do bocal do sifão (0,05 m); g a aceleração da gravidade (9,807 m/s²); d_{Stokes} o diâmetro equivalente de Stokes (m); ρ e ρ_0 as densidades a 25°C da alumina (Tabela 5.1) e da água (1000 kg/m³), respectivamente.

Uma consideração importante para a validade da lei de Stokes é que as partículas devem se mover independentemente, sem interferência das demais. Para tal, a concentração da suspensão deve ser baixa o suficiente para haver separação entre as partículas, i.e., menor que 1% [8].

As suspensões foram preparadas utilizando-se água destilada e poliacrilato de amônio como defloculante, para coibir a aglomeração das

partículas. As dispersões de cada um dos particulados foram realizadas sob a ação de ultrassom, durante 5 minutos.

As suspensões foram feitas dentro de béqueres, onde se punham as dispersões e completava-se com água destilada. Cada béquer recebeu um sifão de cobre, cujo bocal de drenagem foi mantido a uma distância de sedimentação de 50 mm da superfície. Os bocais dos sifões foram modelados para criar-se a geometria mostrada na Figura 5.13, com uma entrada horizontal na forma de leque. Com isso, visou-se evitar que fosse dragado o líquido das camadas inferiores desse nível L.

O fracionamento de tamanho de partículas foi realizado em duas etapas: (i) corte da porção mais grossa e (ii) corte da porção mais fina. Desta forma, foram consideradas as partículas contidas numa estreita faixa de tamanhos, estipuladas de 0,4 - 0,6 μm para o tamanho-alvo de 0,5 μm e de 1,9 - 2,3 μm para aquele de 2 μm .

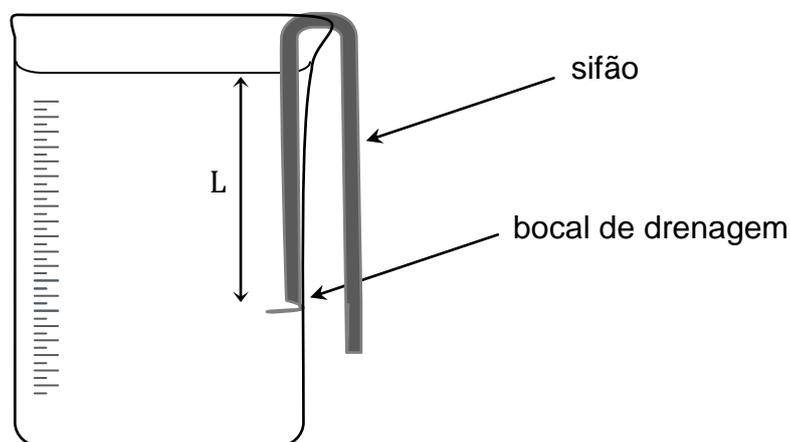


Figura 5.13 Sistema utilizado para sedimentação gravitacional

Cada suspensão ficou em repouso durante o tempo calculado pela lei de Stokes para a sedimentação das partículas maiores ou iguais ao d_{Stokes} . Na primeira etapa, este líquido sobrenadante contendo as menores partículas foi reservado e foi descartado aquele que restou no béquer. Na segunda etapa, o líquido reservado na etapa anterior foi novamente sedimentado, agora num tempo maior (pois as partículas são menores) e o líquido sobrenadante foi

descartado desta vez, sendo que o que restou no béquer continha o corte das partículas na faixa de tamanho de interesse. A suspensão final foi seca por evaporação natural e o particulado cerâmico sedimentado e seco foi desaglomerado e guardado para as análises.

A determinação da DTP de cada uma das amostras foi feita no equipamento Mastersizer Microplus da Malvern, sendo os resultados apresentados no Item 6.1.

5.3.5 Preparo dos concentrados sólidos

As partículas cerâmicas separadas foram, então, utilizadas no preparo de concentrados (*masterbatches*) para uso no preparo de filmes-padrão (Item 5.3.6) e para uso sob a forma de pulsos no experimento realizado na extrusora (Item 6.3).

Foi utilizado poliestireno como matriz, o qual foi dissolvido em clorofórmio. Para cada concentrado foram utilizados 10 ml de clorofórmio para dissolver 1,5 g de poliestireno, resultando numa solução de 9,2% em peso. Com o auxílio de ultrassom, foi disperso nesta solução 0,3 g do particulado cerâmico. Por fim, cada suspensão cerâmica em solução polimérica foi vertida sobre uma placa de vidro para evaporar o clorofórmio (*casting*) sob temperatura ambiente, obtendo-se assim, concentrados de 16,67% em peso.

5.3.6 Preparo dos filmes-padrão

Para os ensaios em bancada, visando-se o estudo do espalhamento em sistemas com morfologia de fase dispersa estável, foram confeccionados filmes a partir da diluição dos concentrados de partículas cerâmicas (Item 5.3.5). As concentrações são necessariamente baixas para evitar-se o espalhamento múltiplo da luz.

O preparo destes filmes foi realizado dissolvendo-se uma dada massa de poliestireno e dos concentrados cerâmicos (Tabela 5.2) em clorofórmio. Em

seguida, foram vertidos sobre placas de vidro e deixado o solvente evaporar em temperatura ambiente.

Tabela 5.2 Massas de poliestireno e do concentrado sólido utilizados para o preparo dos filmes-padrão

concentração inicial (%p)	16,67	16,67	16,67	16,67	16,67
concentração almejada (%p)	0,10	0,30	0,50	0,70	1,00
massa total (g)	5,0000	5,0000	5,0000	5,0000	5,0000
massa da fase dispersa (g)	0,0050	0,0150	0,0250	0,0350	0,0500
massa do concentrado necessária (g)	0,0300	0,0900	0,1500	0,2100	0,3000
massa de poliestireno necessária (g)	4,9700	4,9100	4,8500	4,7900	4,7000

A seguir, os filmes obtidos foram picados em pequenos pedaços e cada qual foi prensado sob 1 tonelada de carga a 200°C. A prensa utilizada foi a LPB-35-15, da Luxor. Foi usada uma folha de Kapton[®] (poliimida) de 200 mm x 200 mm e 130 µm de espessura para produzir uma janela de abertura 110 mm x 110 mm, que foi usada como espaçador em prol do controle da espessura. Também, foram recortadas duas folhas de Kapton[®] de 200 mm x 200 mm e 75 µm de espessura, para serem usadas entre o material e as paredes da prensa, para evitar adesão.

Os filmes assim obtidos foram cortados em tiras retangulares de 50 mm x 14 mm, para que pudessem ser inseridos na fenda da matriz e avaliados. Os resultados obtidos são expostos e discutidos no Item 6.1.

5.3.7 Validação em bancada

Para a validação em bancada, o Protótipo 3 do detector de LALLS *in-line* foi preso a um suporte através da matriz (Figura 5.14), na mesma posição em que é acoplado à extrusora durante a caracterização *in-line*.

A principal diferença é que neste caso, os ensaios foram realizados a temperatura ambiente e utilizando-se amostras sólidas ao invés do polímero

fundido/amolecido. Outra diferença é que a análise é estática, ou seja, sem alteração da morfologia dos filmes sólidos com o tempo.

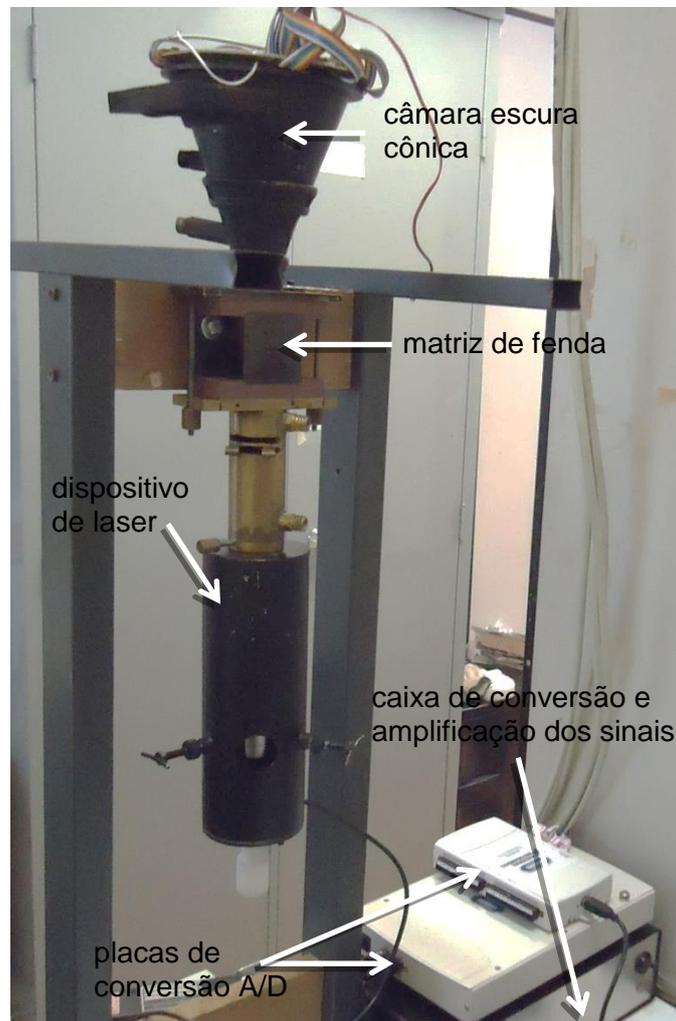


Figura 5.14 Detector de LALLS preso ao suporte para as medidas de validação em bancada.

Nessa situação, foram inicialmente analisados os filmes-padrão contendo partículas de alumina dispersas, de tamanho conhecido e com concentração variada de forma sistemática. Os tamanhos médios das partículas da alumina dispersa são mostrados e discutidos no Item 6.1. As concentrações utilizadas foram baixas e incrementais: 0,1, 0,3, 0,5, 0,7 e 1,0 % em peso. Esses filmes foram feitos a fim de se averiguar o efeito do tamanho de partícula e concentração.

Em seguida, foram avaliados filmes da mistura polimérica HDPE/LLDPE orientados por estiramento a quente. Os filmes foram produzidos por extrusão-sopro em sopradora industrial e, em seguida, estirados a quente (125°C) em rolos de laminação, em diferentes níveis: 2, 3, 4, 5 e 6 vezes o comprimento inicial. Tais polímeros são semicristalinos e o efeito da orientação da fase cristalina no espalhamento da luz foi analisado.

Os filmes foram cortados em retângulos de 30 mm por 14 mm e colados sequencialmente, do menor para o maior estiramento, em uma estrutura de papel-cartão, para que o manuseio fosse facilitado na inserção e na retirada da fenda da matriz de extrusão.

Por fim, foi preso a um retângulo de papel cartão de 30 mm por 14 mm, um único filamento de PET, posicionado paralela e perpendicularmente em relação à borda do papel. O intuito deste foi de verificar a resposta do Protótipo detector de LALLS a difração da luz em uma morfologia fibrilar.

Todos os resultados obtidos em bancada encontram-se expostos e discutidos no Item 6.2.

5.3.8 Validação na extrusora

O Protótipo 3 do detector de LALLS *in-line* foi fixado ao cabeçote da extrusora dupla rosca W&P ZSK-30 como mostra a Figura 5.15. Na mesma imagem se pode ver as placas A/D e microcomputador pronto para a coleta dos sinais. Para as medidas, utilizou-se a segunda zona de detecção, localizada a 91,5 mm da entrada da matriz (Figura 5.3).

As medidas durante o processo de extrusão foram realizadas mantendo-se constantes: o perfil de rosca 2KB45 (Apêndice B, Figura B.1), a taxa de alimentação de 2 kg/h e a rotação de 75 rpm. O perfil de temperatura utilizado foi constante em todas as zonas a partir da zona de alimentação (185°C), sendo de 200°C para os compostos poliméricos com alumina e de 220°C para as misturas poliméricas.

Foram avaliadas duas condições da fase dispersa: (i) uma morfologia estável, a partir de compósitos poliméricos com partículas cerâmicas de

alumina dispersas em PS, e (ii) uma morfologia variável, a partir de misturas poliméricas PS/PP ou PS/PA6.



Figura 5.15 Detector de LALLS *in-line* montado no cabeçote da extrusora dupla rosca W&P ZSK-30 e as placas A/D e microcomputador para a coleta dos sinais.

Os ensaios foram realizados com concentração transiente da fase dispersa, i.e., um pulso de particulado cerâmico de alumina, ou de um segundo polímero, PP ou PA6, foi adicionado ao fluxo de PS extrudado permanentemente. Os pulsos de partículas cerâmicas foram realizados a partir dos concentrados sólidos (descritos no Item 5.3.5), enquanto que os pulsos de segunda fase polimérica foram feitos a partir de grânulos (*pellets*) dos polímeros. A Tabela 5.3 resume as quantidades dos materiais utilizados nos pulsos.

Tabela 5.3 Materiais e quantidades utilizadas nos pulsos de segunda fase

massa do <i>masterbatch</i> de alumina fina (g)	0,10	0,15	0,20
massa do <i>masterbatch</i> de alumina grossa (g)	0,10	0,15	0,20
<i>pellets</i> de PP (unidade)	3	5	7
massa de PP (g)	0,09	0,15	0,21
<i>pellets</i> de PA6 (unidade)	10	14	17
massa de PA6 (g)	0,09	0,12	0,15

Uma vantagem de se trabalhar com concentração transiente da segunda fase é o grande número de informação que se pode obter. Outra vantagem é a pequena quantidade de material de segunda fase necessária. Isso é importante no desenvolvimento de compostos e misturas poliméricas experimentais, em que haja pouca disponibilidade ou alto custo do material a ser disperso. A desvantagem é a maior complexidade dos resultados obtidos, devido à grande quantidade de informação distribuída ao longo do tempo de residência.

Os resultados obtidos durante a extrusão são expostos e discutidos no Item 6.3.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Análise da distribuição de tamanhos das partículas de referência

A análise da DTP cada uma das duas amostras de particulado de alumina foi realizada de maneira a assegurar-se dos tamanhos de partícula realmente obtidos pelo método de fracionamento por precipitação de uma suspensão. As curvas de percentual e percentual acumulado *versus* tamanho de partícula encontram-se na Figura 6.1, para o particulado mais fino, e na Figura 6.2, para aquele mais grosso.

Os gráficos indicam que o método de separação foi insatisfatório para a amostra mais fina de alumina, visto que não se obteve o estreitamento suficiente da curva de DTP em torno do valor almejado de tamanho de 0,5 μm . A amostra mais grossa, no entanto, apresentou um resultado razoável, com partículas cujos diâmetros ficaram próximos do valor almejado de 2 μm e uma polidispersão dentro do aceitável.

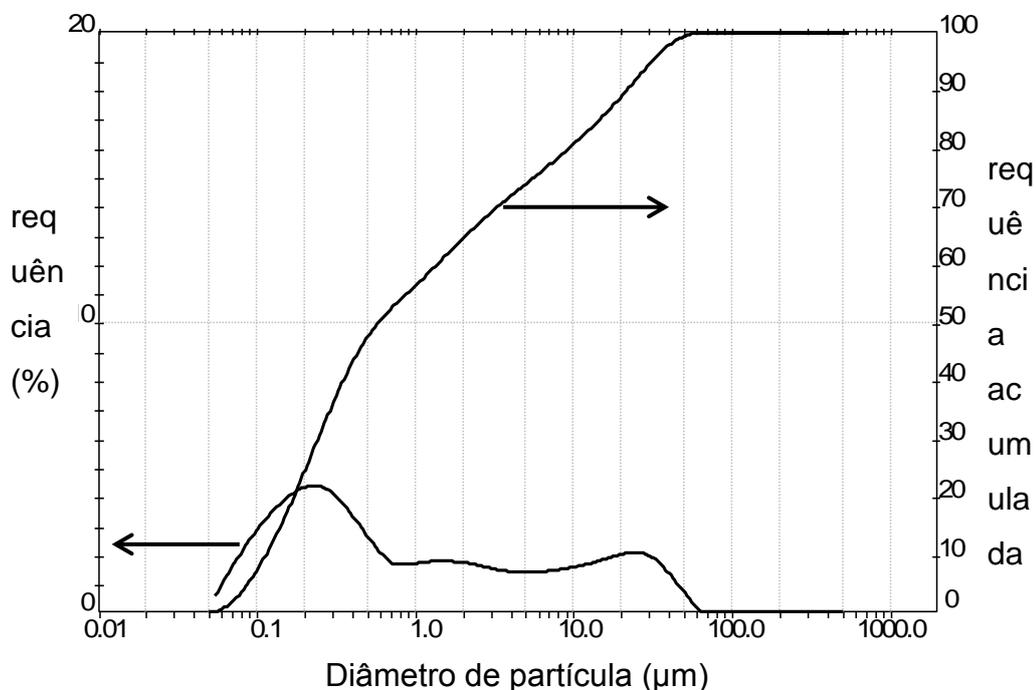


Figura 6.1 Distribuição de tamanho de partículas para a amostra de alumina com diâmetro almejado de 0,5 μm .

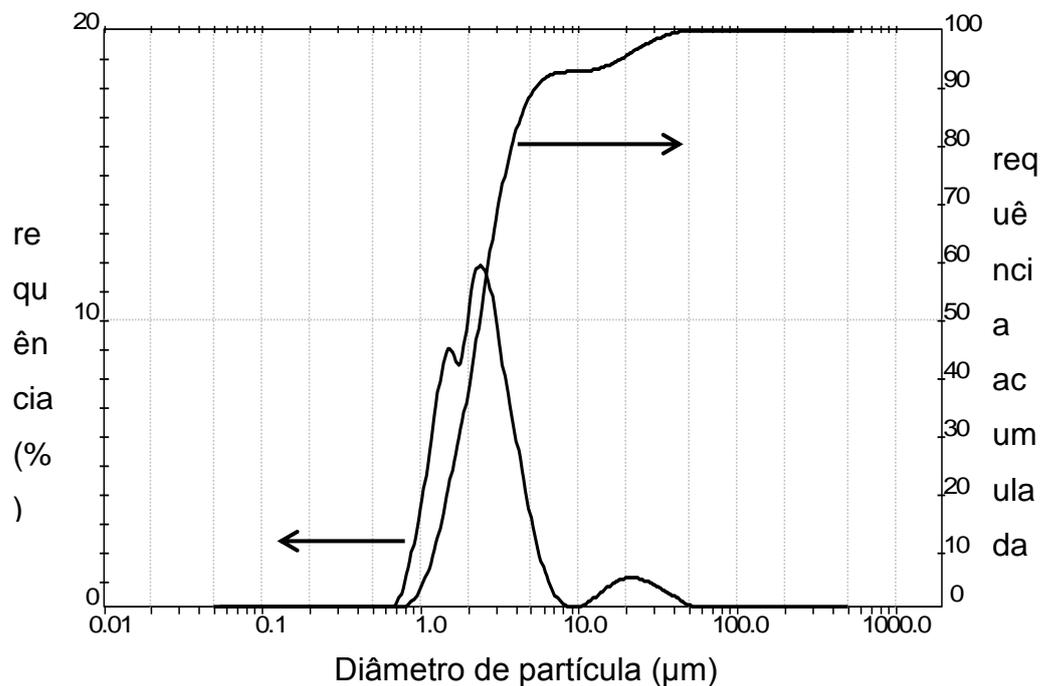


Figura 6.2 Distribuição de tamanho de partículas para a amostra de alumina com diâmetro almejado de 2 μm .

Um fato indesejável e que ocorre com as partículas de alumina (entre outros pós cerâmicos) é a formação de aglomerados fortes, ou agregados, e aglomerados fracos. Os aglomerados fortes são assim denominados por possuírem ligações de caráter forte, i.e., ligações primárias. Os aglomerados fracos são formados por ligações relativamente fracas, como as de Van der Waals, eletrostática ou por capilaridade [41,42,43]. Fez-se o uso de defloculante durante a separação de tamanhos de partículas, para coibir tais formações. Mesmo assim, torna-se difícil obter-se um fracionamento muito eficiente, visto que parte do sedimentado deve ser, na realidade, formado por aglomerados de partículas e não por partículas individuais.

Além disso, durante o manuseio, caracterização ou processamento, pode haver a formação de novos aglomerados ou aqueles existentes podem aumentar de volume com a adesão de novas partículas. Portanto, pode-se justificar parte do desvio dessas curvas de DTP a esse fenômeno.

A contribuição de cada tamanho de partículas dispersas para o perfil de espalhamento de luz é somatória e ponderada por sua fração volumétrica no material. Partículas maiores do que aproximadamente 5 μm pouco afetam as medidas, visto que a intensidade de luz espalhada por eles é concentrada em ângulos menores do que $3,25^\circ$, que é o menor ângulo de detecção deste Protótipo 3. Dessa forma, partículas maiores do que aproximadamente 5 μm contribuem pouco para o perfil de espalhamento medido. No entanto, o que preocupa nesses resultados são as populações de partículas menores do que 5 μm que estejam muito fora dos valores almejados de 0,5 e 2,0 μm .

A Tabela 6.1 resume a análise feita nas amostras de particulado de alumina fracionadas por sedimentação gravitacional.

Tabela 6.1 Resumo da caracterização de DTP para as amostras de alumina obtidas por sedimentação gravitacional

Matéria-prima	Diâmetro almejado (μm)	Resultados obtidos após o fracionamento			
		D ₁₀ (μm)	D ₅₀ (μm)	D ₉₀ (μm)	PD
Alumina A1000-SG	0,5	0,11	0,58	21,67	37,2
Alumina APC-SG	2,0	1,23	2,38	5,33	1,7

D₁₀: Diâmetro volumétrico em que 10% das partículas estão abaixo deste valor; D₅₀: Diâmetro mediano volumétrico; D₉₀: Diâmetro volumétrico em que 90% das partículas estão abaixo deste valor.

A amostra de alumina obtida a partir da matéria-prima A1000-SG e cujo diâmetro almejado era de 0,5 μm resultou num diâmetro satisfatório com D₅₀ = 0,58 μm , porém a polidispersividade ficou muito alta, PD = 37,2. Isso torna essa amostra pouco útil como referência de tamanho de partícula, mas não inviabilizou seu uso com outros intuitos nos experimentos.

Já a amostra obtida a partir da alumina APC-SG atingiu um diâmetro satisfatório com D₅₀ = 2,38 μm , alcançando uma polidispersividade baixa, PD = 1,7. Logo esta amostra atende aos requisitos de DTP necessários para o uso como partícula de referência.

6.2 Medidas realizadas para a validação em bancada

O Protótipo 3 do detector de LALLS *in-line* instalado no suporte de bancada conforme mostrado na Figura 5.14, A seguir, foram realizados os procedimentos de alinhamento do laser (Item 5.3.1) e o nivelamento dos fototransistores (Item 5.3.2).

Inicialmente, foram analisados os filmes-padrão, nos quais a concentração da fase dispersa de alumina foi sistematicamente variada. Foi utilizada a alumina com $D_{50} = 0.58 \mu\text{m}$ e $PD = 37$ nas concentrações de: 0,1, 0,3, 0,5, 0,7 e 1,0 % em peso.

A Figura 6.3 mostra através das superfícies tridimensionais, a variação na intensidade da luz espalhada com o aumento da concentração de alumina dispersa nos filmes sólidos de poliestireno.

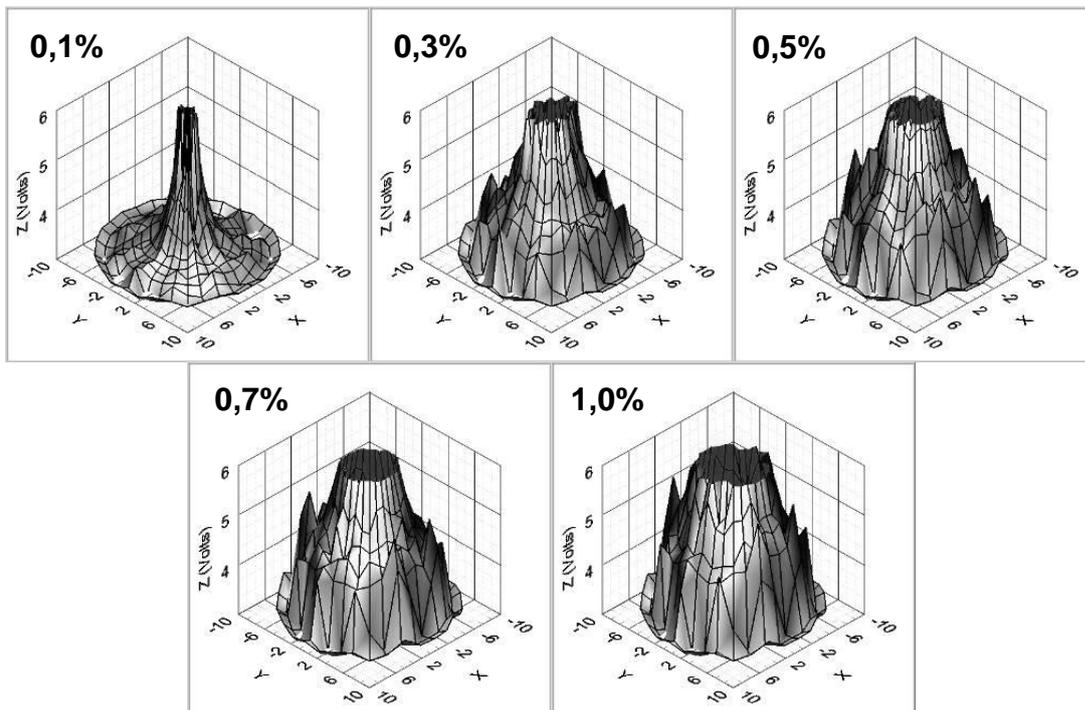


Figura 6.3 Superfícies de intensidade luminosa espalhada para os filmes-padrão de PS contendo particulado de alumina, $D_{50} = 0.58 \mu\text{m}$, sob diferentes concentrações percentuais em peso.

Nesta figura, a sequência de imagens exhibe o aumento da intensidade da luz espalhada com o incremento da concentração da fase dispersa de alumina, como era de se esperar. Os padrões de espalhamento mantêm-se aproximadamente circulares, pois se tratam de partículas ou aglomerados de partículas aproximadamente esféricos e homoganeamente dispersos na matriz polimérica, é evidente a presença de algumas “pontas” na superfície do gráfico, as quais são maiores conforme o aumento da concentração da segunda fase. A origem desses picos de intensidade luminosa localizados não foi bem esclarecida, mas uma hipótese é que são devido à refração da luz em pequenos defeitos da janela de vidro após está já ter sido espalhada no material polimérico. Como os pontos que formam a superfície gráfica são o espelhamento apenas do primeiro quadrante do círculo formado no plano XY, tais defeitos repetem-se nos outros três quadrantes. Esses defeitos são indesejáveis, porém não interferem muito na análise.

Ainda na Figura 6.3, vê-se que à medida que a concentração da fase dispersa de alumina é maior, a intensidade da luz espalhada torna-se maior. Isto é válido desde que essas concentrações sejam baixas. Segundo o modelo de espalhamento de Mie, em sistemas diluídos, a intensidade da luz espalhada é diretamente proporcional à concentração volumétrica de partículas.

O perfil de espalhamento associado a tais partículas permite, segundo os modelos de espalhamento da luz, que se calcule a DTP que o originou. Esse processo é complexo e não pôde ser implementado neste trabalho de mestrado. Por ora, o que se fez foi comparar as curvas calculadas pelo modelo de espalhamento de Mie com os pontos experimentais e, tentar estimar o diâmetro médio das partículas contidas nas amostras, como está disposto na Figura 6.4. O gráfico mostra que as partículas de alumina utilizadas nas amostras devem ter, realmente, um diâmetro mediano entre 0,5 μm e 1 μm , pois os pontos experimentais possuem uma tendência que se enquadra entre as duas curvas de Mie calculadas para estes diâmetros. Essa estimativa, mesmo que grosseira, condiz com a caracterização realizada através do equipamento comercial, no qual foi medido o diâmetro mediano de 0.58 μm , além de uma polidispersividade alta de 37.

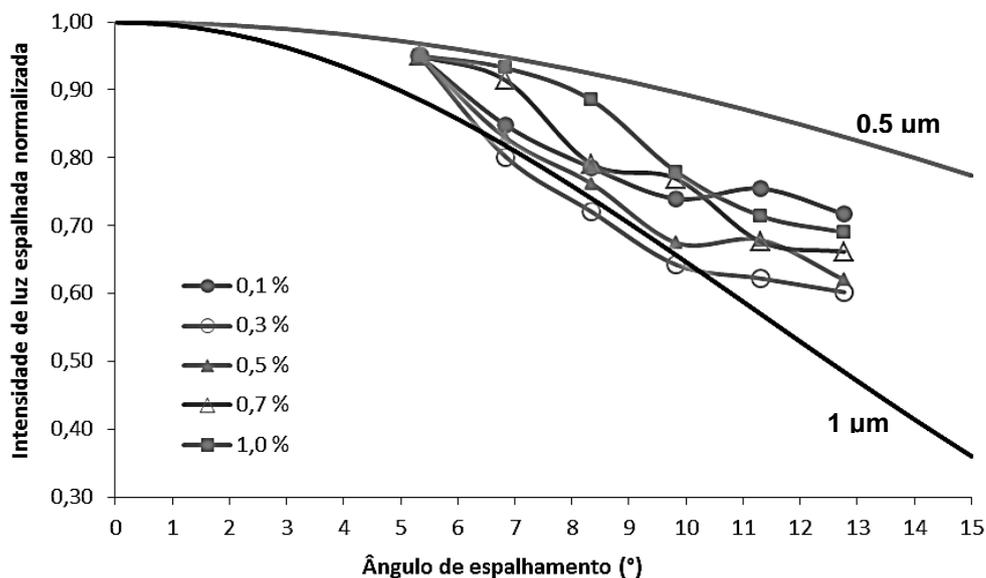


Figura 6.4 Perfis de espalhamento de luz para os filmes-padrão de PS contendo particulado de alumina, $D_{50} = 0,58 \mu\text{m}$, sob diferentes concentrações percentuais em peso e as curvas calculadas pelo modelo de espalhamento de Mie.

Existem, naturalmente, diferenças entre os pontos medidos e a forma das curvas calculadas, pois as partículas reais são polidispersas e o modelo teórico considerou um sistema monodisperso, ou seja, todas as partículas com o mesmo diâmetro. Os pontos experimentais são, portanto, o resultado da superposição de diversos perfis de espalhamento, ponderadamente de acordo com a fração volumétrica de cada porção de tamanhos de partículas. O resultado deste ensaio, demonstra o potencial do Protótipo 3 do detector de LALLS *in-line* na caracterização do tamanho de partículas ou do estado de agregação destas.

As amostras-padrão contendo o particulado de alumina de $D_{50} = 2,38 \mu\text{m}$ e $PD = 1,7$ geraram um espalhamento da luz muito intenso, que atingiu o limite de saturação do detector Protótipo 3. Tentou-se confeccionar filmes mais finos do que aqueles de $130 \mu\text{m}$, porém o controle de espessura e o acabamento superficial não foram satisfatórios. Outra maneira de sanar tal questão seria

reduzindo a concentração, mas não houve tempo hábil para tal. Portanto, os resultados desses filmes não puderam ser analisados.

No segundo ensaio realizado em bancada fez-se o uso dos filmes da mistura polimérica de HDPE/LLDPE (80/20) orientados por estiramento a quente. O estiramento a quente força a rotação e reorientação dos cristais dispersos na matriz amorfa, aumentando seu grau de orientação cristalina ao longo da direção de máquina (*machine direction* - MD) dos filmes. A fase cristalina espalha a luz devido à diferença de índice de refração em relação à fase amorfa e o padrão de espalhamento difere de acordo com o modo como estão estruturados os cristais. Figura 6.5 mostra a sequência de imagens em três dimensões coletadas para cada filme analisado.

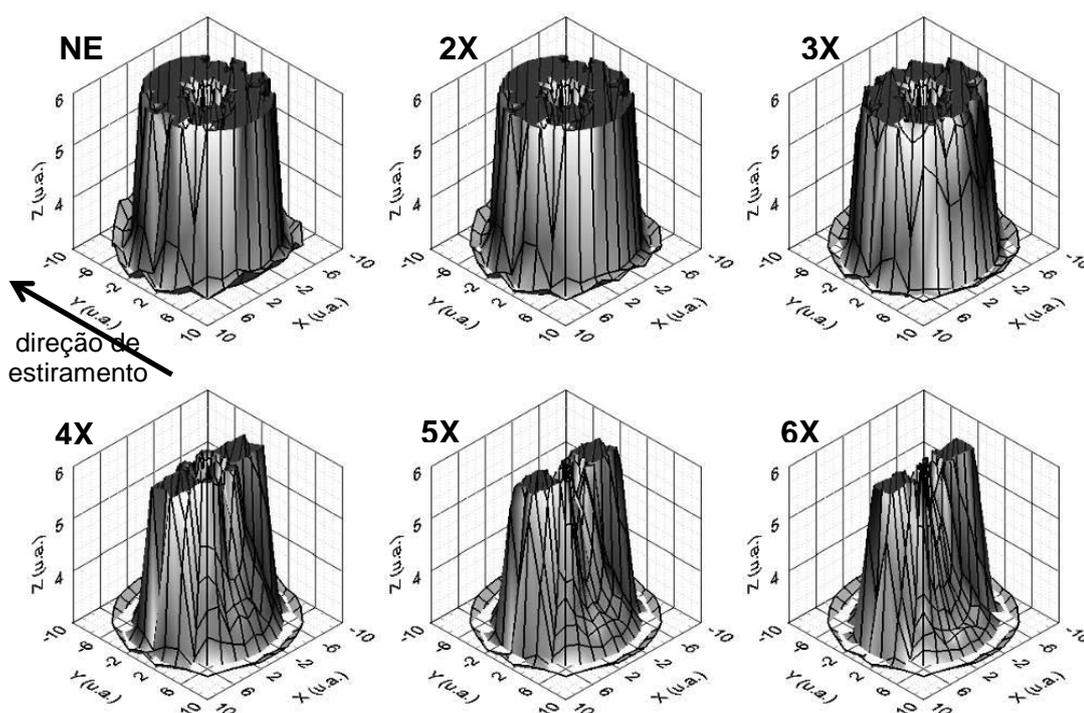


Figura 6.5 Superfícies intensidade luminosa espalhada para os filmes sólidos estirados de HDPE/LLDPE (80/20) sob diferentes níveis de estiramento; Y é a direção de estiramento; NE: não estirado

Nessa sequência de imagens, pode-se ver a variação no padrão de espalhamento com o aumento do grau de estiramento e, portanto, de orientação cristalina. Deve-se atentar que a espessura do filme, originalmente

em torno de $140\ \mu\text{m}$, diminui progressivamente com o estiramento, chegando a aproximadamente $20\ \mu\text{m}$ naquele estirado 6 vezes o comprimento original. A espessura é um fator geométrico que desempenha um papel importante na intensidade da luz espalhada, com efeito equivalente ao da concentração volumétrica de centros espalhadores. Isso significa que os filmes com menor nível de estiramento oferecem um maior percurso óptico à passagem do laser, que espalha em um maior número de cristais. O mesmo pode ser notado sob uma perspectiva bidimensional em curvas de iso-intensidade, na Figura 6.6.

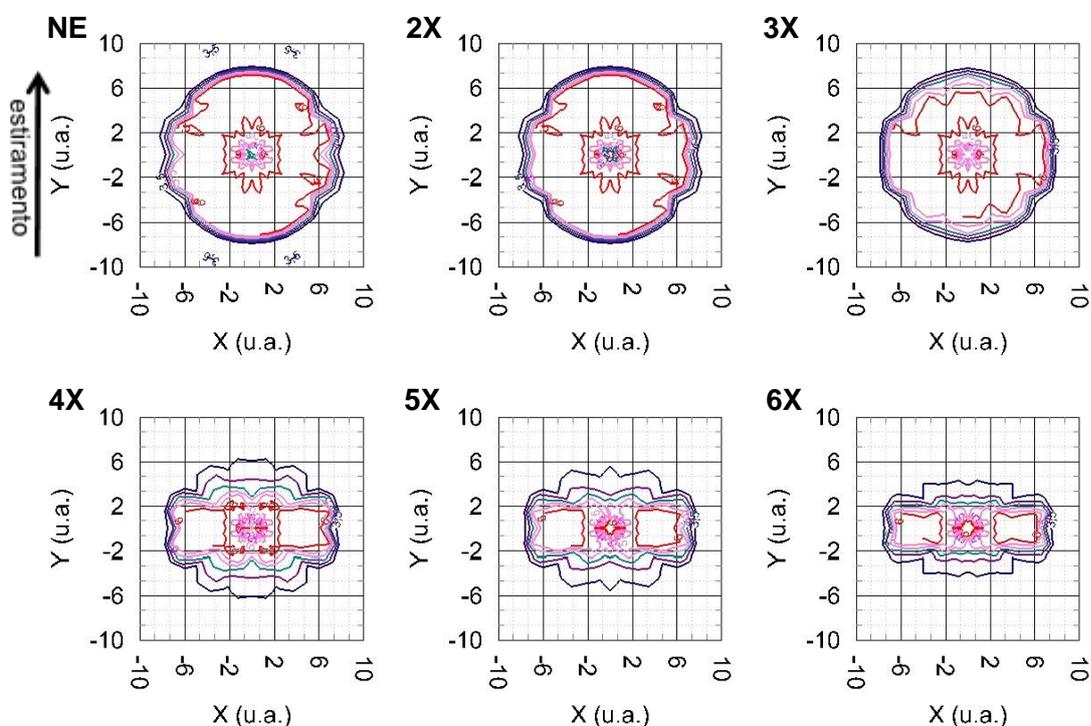


Figura 6.6 Curvas de iso-intensidade luminosa espalhada para os filmes sólidos estirados de HDPE/LLDPE (80/20) sob diferentes níveis de estiramento; Y é a direção de estiramento; NE: não estirado

Inicialmente, em baixos níveis de orientação o padrão de espalhamento é circular, homogêneo e simétrico em todas as direções, pois os cristais estão dispostos sem orientação preferencial pelo volume do filme. Com o aumento do grau de estiramento tem-se a transformação deste padrão de espalhamento para um alongado, que se torna mais evidente quanto maior é o grau de estiramento. Isso ocorre, pois à medida que a orientação dos cristais aumenta,

seu volume naquela direção também aumenta, atingindo dimensões próximas ao comprimento de onda da luz laser utilizada, o que causa o espalhamento. Este conjunto de cristais fica preferencialmente disposto ao longo da direção de orientação/estiramento aumentando sua razão de aspecto nesta direção. Isto produz um padrão de espalhamento característico cada vez mais delgado, na direção ortogonal àquela na qual os filmes foram estirados.

A Figura 6.7 exhibe os perfis de espalhamento na direção do estiramento para cada um dos filmes analisados. Os pontos experimentais dos filmes não estirados (NE) e daqueles estirados 2X, coincidem.

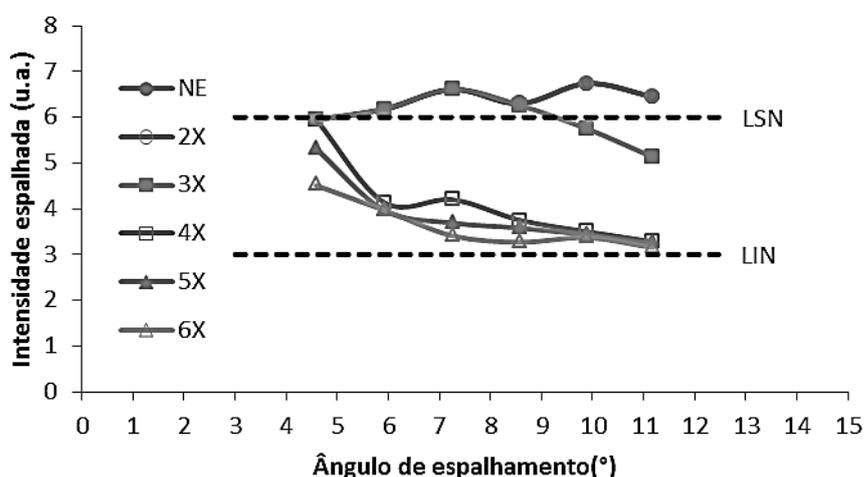


Figura 6.7 Perfis de espalhamento de luz na direção do estiramento para os filmes sólidos de HDPE/LLDPE (80/20) sob diferentes níveis de estiramento; NE: não estirado; LIN: limite inferior de nivelamento; LSN: limite superior de nivelamento.

Pelos resultados, nota-se claramente que, com o aumento incremental do estiramento a morfologia da fase cristalina sofre mudanças, as quais se tornam mais pronunciadas a partir do nível de estiramento de 4X. A partir de 4X, a morfologia pouco se altera com os estiramentos adicionais, ou seja, o grau de orientação revela um comportamento assintótico. Isso mostra a sensibilidade do detector de LALLS *in-line* a mudanças morfológicas da fase cristalina em sistemas semicristalinos, tais como polímeros e misturas poliméricas.

Os pontos referentes aos níveis de detecção A, H, I e J foram desconsiderados nesses neste trabalho. Isso foi necessário porque os fototransistores posicionados no nível A ($3,25^\circ$) são submetidos a uma intensidade luminosa alta, devido ao espalhamento do feixe de laser nas janelas de vidro da matriz de extrusão. Já os fototransistores dos níveis H ($12,47^\circ$), I ($13,74^\circ$) e J ($15,00^\circ$) encontram-se numa zona de penumbra (H) ou de escuro (I e J), devido à restrição geométrica do diâmetro do furo do postigo de metal no qual é encaixada a janela de vidro.

O terceiro e último ensaio em bancada foi realizado inserindo-se na matriz de extrusão um cartão com um filamento de PET posicionado paralela e perpendicularmente em relação ao canal. As superfícies de intensidade luminosa difratada e as respectivas curvas de nível de intensidade luminosa difratada correspondentes estão dispostas na Figura 6.8.

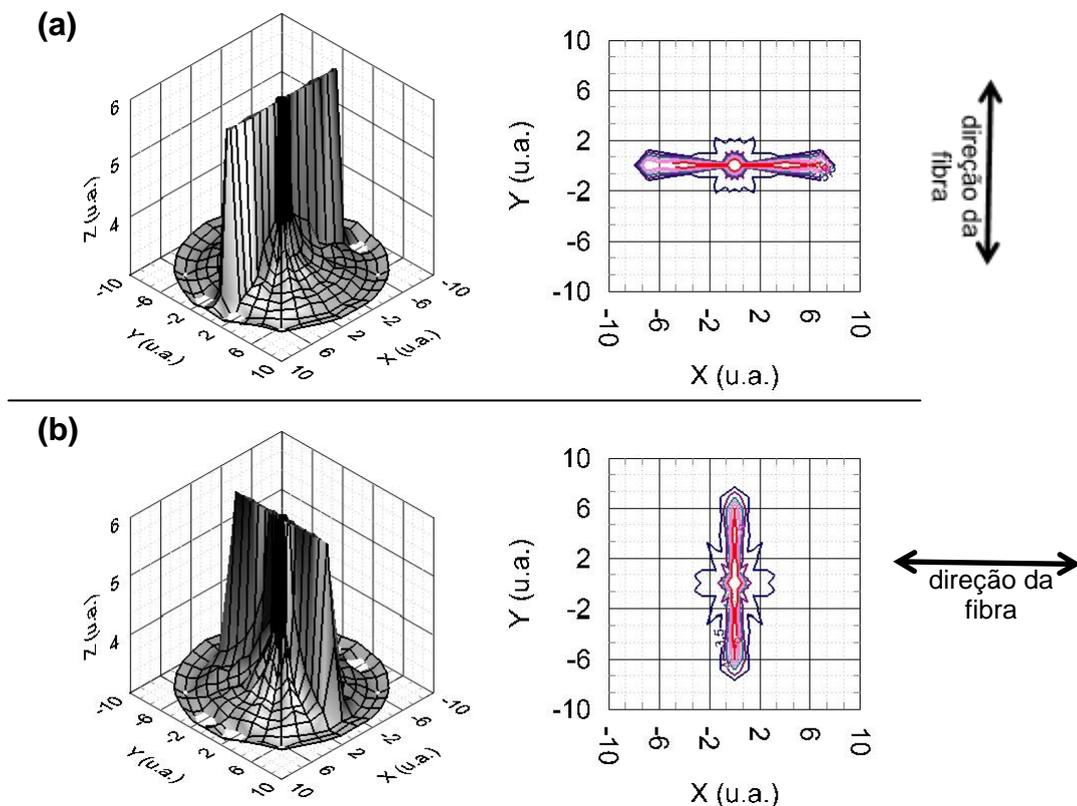


Figura 6.8 Superfícies de intensidade luminosa difratada e as respectivas curvas de nível de intensidade luminosa difratada para um filamento de PET orientado nas direções (a) paralela e (b)

perpendicular, em relação a direção do canal da matriz de extrusão (Y).

Neste caso o fenômeno óptico envolvido é basicamente a difração da luz, pois o filamento possuía um diâmetro de 10 μm , dimensão está muito maior que o comprimento de onda da luz laser utilizada. De qualquer forma, as imagens representam padrões de difração semelhantes aos padrões de espalhamento que serão vistos nos ensaios *in-line* com misturas poliméricas, a serem discutidos no Item 6.3.

6.3 Medidas realizadas para a validação na extrusora

Como o objetivo inicial do projeto foi tornar o Protótipo 3 do detector de LALLS *in-line* um equipamento funcional para a caracterização *in-line* durante o processo de extrusão, esta etapa de validação na extrusora foi conclusiva para o trabalho. Após sua validação em bancada por meio de cuidadosos testes, o Protótipo 3 do detector de LALLS foi finalmente montado no cabeçote da extrusora dupla rosca W&P ZSK-30 (Figura 5.15), para sua validação.

Após sua montagem na extrusora, o sistema de aquecimento da máquina foi ligado, assim como a circulação de água para a refrigeração do cone e do tubo conector do laser. Ao se atingir o perfil de temperaturas selecionado, iniciou-se a extrusão do polímero de fluxo, o PS. Então foram realizados os procedimentos de alinhamento do laser (Item 5.3.1) e o nivelamento (Item 5.3.2). Um fato importante e do qual haviam dúvidas, foi sanado naquele momento: o Protótipo 3 do detector de LALLS não sofre influência significativa da temperatura. Isto foi provado gravando-se e comparando-se a linha de base de resposta dos fototransistores no escuro, sob temperatura ambiente, e depois de iniciada a extrusão do PS, sob temperatura de processamento.

Um segundo acontecimento que chamou a atenção foi o de que mesmo a extrusora tendo sido limpa antes do processamento, foi necessária aproximadamente 1 hora extrudando-se somente o PS até que nenhuma

sujeira de contaminante fosse detectada pelo monitoramento. Isto mostra, novamente a alta sensibilidade de detecção do Protótipo 3 e um potencial uso deste para a detecção de impurezas em sistemas homogêneos.

Todos os sistemas poliméricos foram avaliados *in-line* na extrusão sob a mesma taxa de alimentação de 2 kg/h e velocidade de rotação de 75 rpm.

O primeiro sistema analisado *in-line* na extrusão foi aquele no qual se adicionou pulsos contendo partículas de alumina, estáveis à temperatura e às tensões típicas do processamento por extrusão. O perfil de temperatura utilizado foi de 200°C em todos os módulos do barril de extrusão, exceto na zona de alimentação que ficou sob 185°C. Para tal, foram pesadas três diferentes quantidades de cada concentrado (Tabela 5.3) e lançados no funil de alimentação da extrusora. Nesse mesmo instante, foi acionada a função monitoramento do software e o tempo do ensaio iniciou, assim como gravação dos dados.

A alumina mais fina, de diâmetro mediano volumétrico de 0.58 µm, foi a primeira a ser adicionada como pulso. Devido à escassez do concentrado sólido desta alumina, optou-se por se fazer três ensaios *in-line* na extrusão, com três diferentes massas do concentrado, mostrados na Tabela 5.3. Não havia a possibilidade de se repetir os ensaios. Foi seguida a sequência crescente de massas, mas nenhuma delas foi suficiente para gerar uma concentração máxima no pulso que causasse um espalhamento de luz razoável. Portanto, são mostrados neste texto apenas os resultados da maior massa do concentrado utilizada, visto que os demais geraram um espalhamento da luz muito fraco.

A Figura 6.9 mostra a variação na intensidade da luz espalhada com o decorrer do tempo, a partir do lançamento do pulso de 0,2 g do concentrado de alumina (16,67%p), $D_{50} = 0.58 \mu\text{m}$.

A sequência de imagens revela um padrão de espalhamento aproximadamente simétrico e de intensidade baixa, mesmo no momento da passagem do pico de concentração do particulado cerâmico, após 250 s do início, onde foi pouco maior que 3,5 u.a.

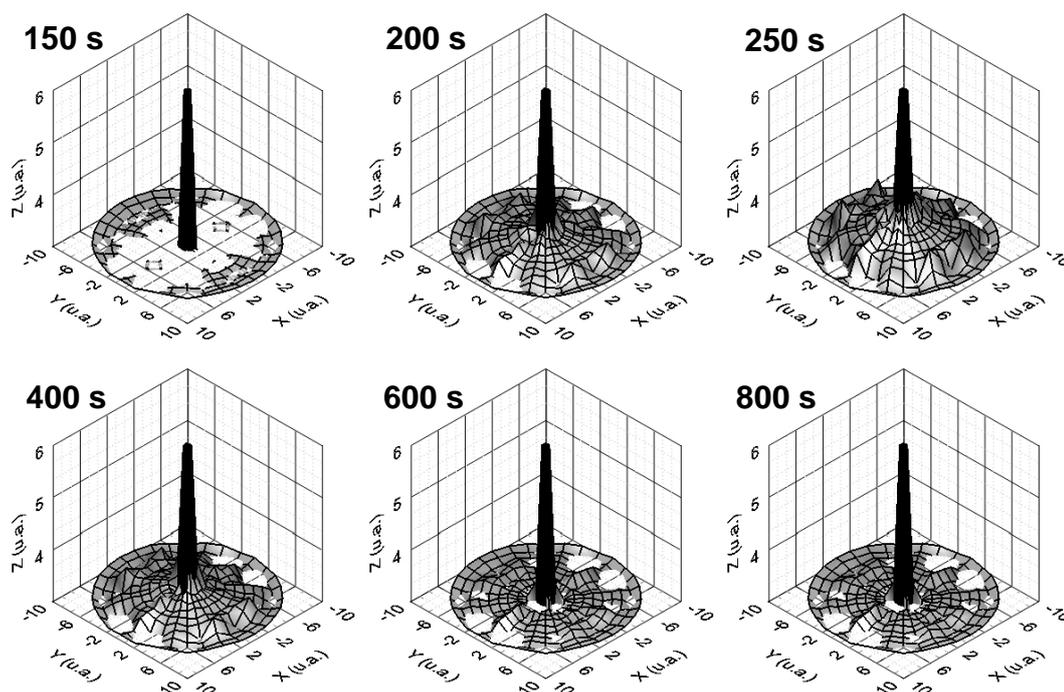


Figura 6.9 Superfícies de intensidade luminosa espalhada para a extrusão de PS com a adição de um pulso de 0,2 g do concentrado de alumina (16,67%p), $D_{50} = 0.58 \mu\text{m}$; Y é a direção do fluxo.

O perfil de espalhamento de luz para este ensaio aparece na Figura 6.10, sendo que os pontos experimentais mostrados são uma média daqueles pontos de um mesmo nível dos nove raios, no instante $t = 250 \text{ s}$, correspondente à máxima intensidade.

Observando os pontos experimentais vê-se que sua inclinação está bem próxima da curva calculada para o diâmetro de 0,5, apesar de seu perfil apresentar pequenas ondulações possivelmente denotando a presença de partículas maiores. Dessa forma, é possível estimar-se o tamanho das partículas de alumina dispersas no fluxo polimérico, que neste caso está bem próximo do diâmetro mediano volumétrico medido em laboratório de $0.58 \mu\text{m}$, mesmo considerando a grande polidispersividade aparente desse particulado. O termo aparente foi usado por se considerar o fato de que as partículas de alumina são passíveis de aglomeração e desaglomeração.

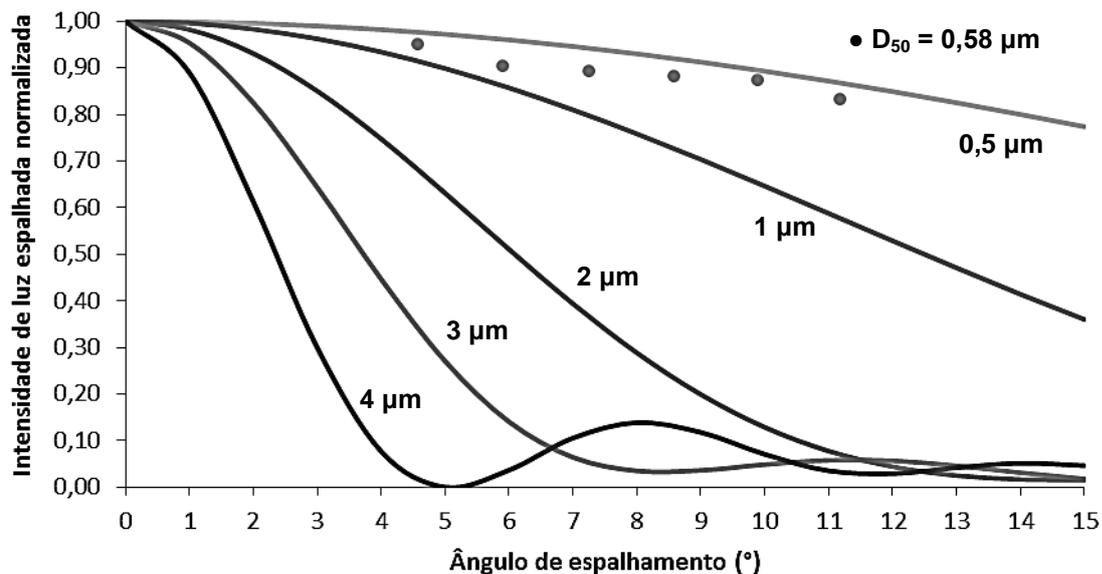


Figura 6.10 Perfis de espalhamento de luz para a extrusão de PS contendo particulado de alumina, $D_{50} = 0,58 \mu\text{m}$, e as curvas calculadas pelo modelo de espalhamento de Mie para diferentes tamanhos de partículas.

A alumina mais grossa, com $D_{50} = 2,38 \mu\text{m}$, compôs os próximos pulsos de particulado cerâmico lançados durante a extrusão do PS. Os resultados expostos na Figura 6.11 e na Figura 6.12 foram obtidos nos pulsos de 0,1 g e 0,2 g do concentrado de alumina (16,67%p), $D_{50} = 0,58 \mu\text{m}$.

Pela sequência de imagens, fica evidente que o aumento do tamanho de partícula de segunda fase teve um efeito muito grande na intensidade do espalhamento, com relação ao caso anterior (Figura 6.9). Isso resultou em sinais além do intervalo de nivelamento, como se vê nos máximos de intensidade atingidos nos tempos de 280 s, na Figura 6.11, e 350 s, na Figura 6.12.

No pulso de 0,1 g, ocorreu após 150 s a detecção das primeiras partículas, o que corresponde ao tempo de atraso para a chegada do pulso. O tempo de pico de intensidade luminosa espalhada foi de 280 s, onde havia a maior concentração de partículas dispersas. As últimas partículas foram detectadas por volta de 800 s.

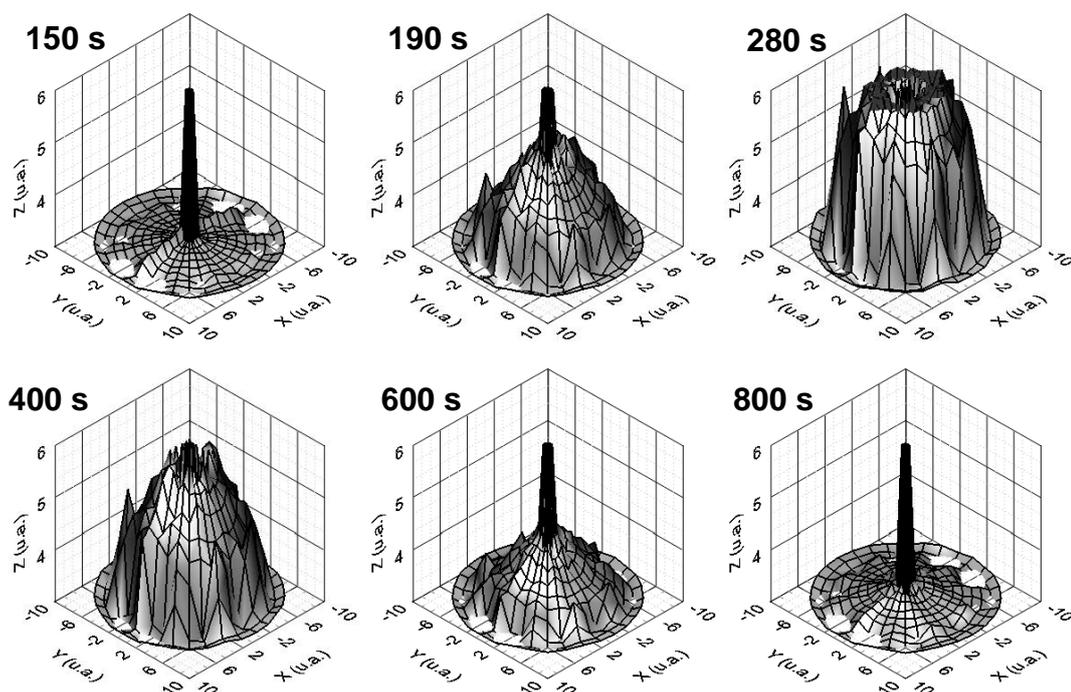


Figura 6.11 Superfícies de intensidade luminosa espalhada para a extrusão de PS com a adição de um pulso de 0,1 g do concentrado de alumina (16,67%p), $D_{50} = 2,38 \mu\text{m}$; Y é a direção do fluxo.

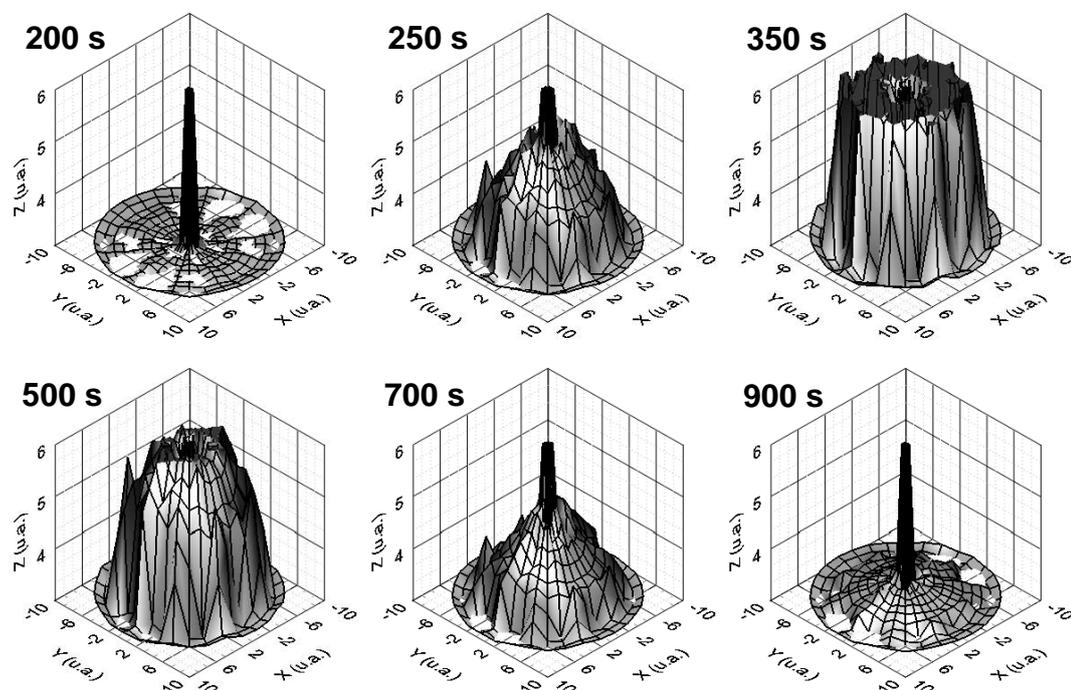


Figura 6.12 Superfícies de intensidade luminosa espalhada para a extrusão de PS com a adição de um pulso de 0,2 g do concentrado de alumina (16,67%p), $D_{50} = 2,38 \mu\text{m}$; Y é a direção do fluxo.

A intensidade de luz espalhada aumentou ainda mais ao se dobrar a concentração destas partículas, para um pulso de 0,2 g. Neste teste, as primeiras partículas só foram detectadas após 200 s do lançamento do concentrado contendo o particulado de alumina, sendo que o pico de intensidade luminosa espalhada ocorreu em torno de 350 s. As partículas permaneceram em média 500 s dentro da extrusora.

O padrão de espalhamento permanece circular em todos os pulsos de particulado de alumina, indicando que as partículas e aglomerados destas são aproximadamente esféricos, como se esperava.

O perfil de espalhamento de luz para este ensaio aparece na Figura 6.13, sendo que, novamente, os pontos experimentais mostrados são uma média daqueles pontos de um mesmo nível dos nove raios, no instante $t = 250$ s.

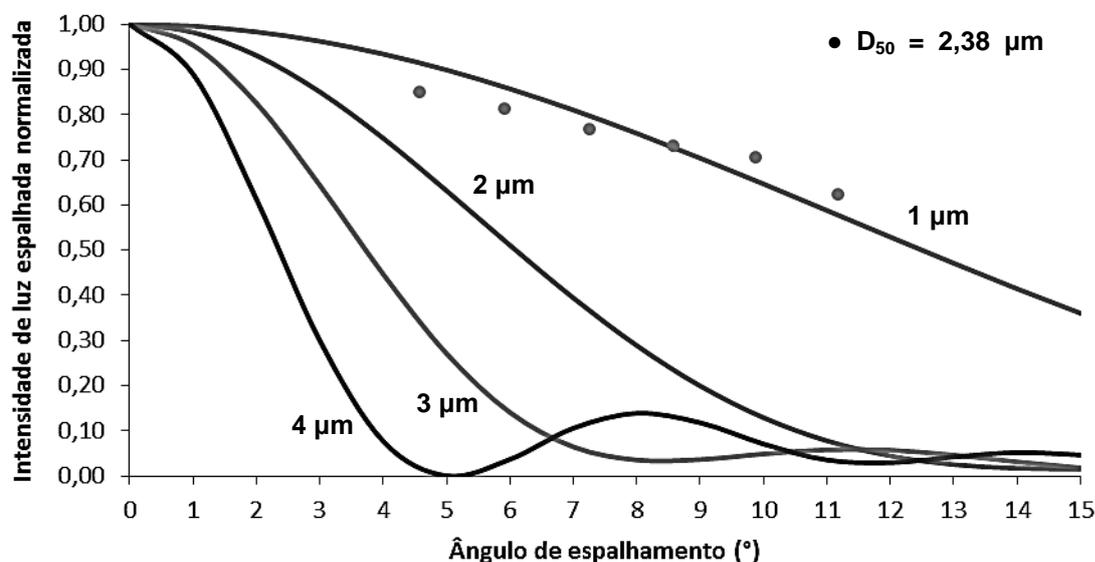


Figura 6.13 Perfis de espalhamento de luz para a extrusão de PS contendo particulado de alumina, $D_{50} = 2,38 \mu\text{m}$, e as curvas calculadas pelo modelo de espalhamento de Mie.

Observando os pontos experimentais vê-se que o perfil destes segue aproximadamente a curva calculada para o diâmetro de 1 µm, diferente do que era esperado, já que $D_{50} = 2,38 \mu\text{m}$. Isso pode ser resultado da

desaglomeração das partículas cerâmicas, que antes, durante a o fracionamento, formavam aglomerados e que, ao serem medidas no equipamento de laboratório, tiveram um diâmetro mediano aparente superestimado. Durante o processamento por extrusão tais aglomerados podem ter sido desfeitos parcialmente, devido às tensões cisalhantes pelos elementos de malaxagem.

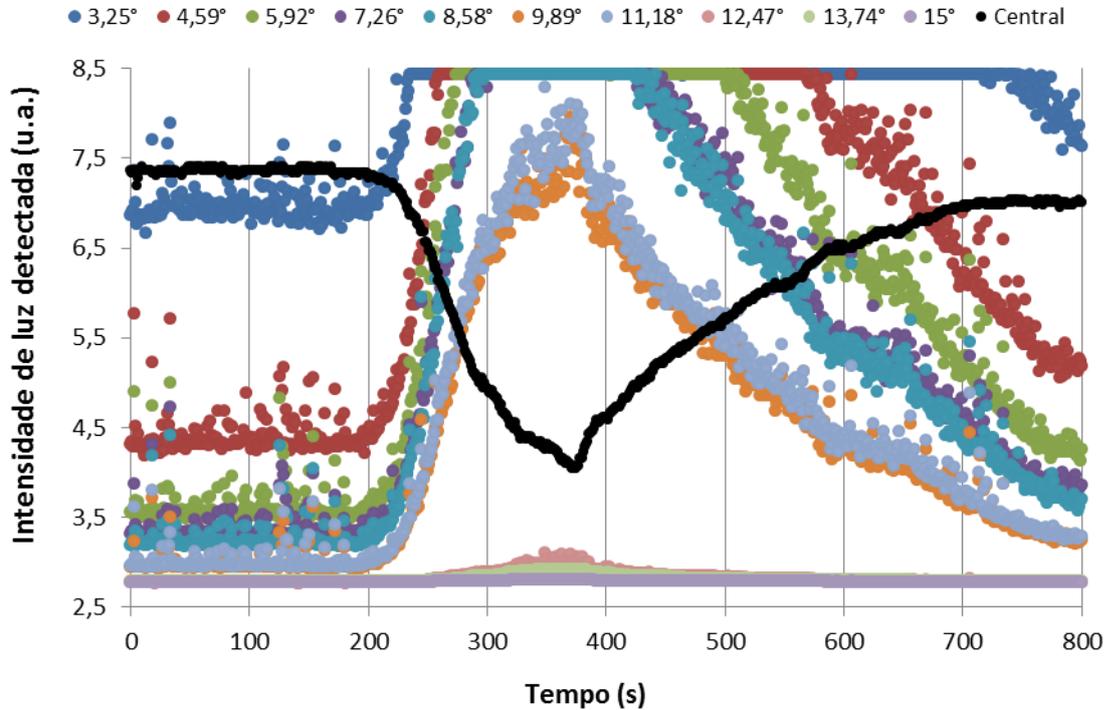
Outra forma de avaliação dos sinais coletados pelo Protótipo 3 do detector de LALLS *in-line* é através das curvas de intensidade luminosa detectada. Isto é bastante útil para se acompanhar a evolução com o tempo do espalhamento e da transmitância pelo material, ou seja, permite acompanhar-se o tempo de residência do material na extrusora, tendo o material disperso a função de traçador. A Figura 6.14 mostra os sinais crus (a) e normalizados (b) para cada ângulo de espalhamento θ coletados na direção perpendicular ao fluxo, para a extrusão de PS com a adição de um pulso de 0,2 g do concentrado de alumina (16,67%p), $D_{50} = 2,38 \mu\text{m}$.

Vê-se pelas curvas da Figura 6.14 o efeito da normalização na correção dos sinais crus. Devido às diferenças intrínsecas dos fototransistores, as respostas desses elementos são distintas para um mesmo nível de intensidade luminosa, como mostrado na Figura 5.11. Pode-se ver isso, na mudança de posição das curvas cruas para as niveladas, como por exemplo, naquelas coletadas nos ângulos de espalhamento de $9,89^\circ$ e $11,18^\circ$. Outro fator que justifica a normalização é que os fototransistores possuem uma resposta característica do tipo exponencial, o que faz com que as curvas cruas fiquem magnificadas para intensidades de luz mais altas. Isso foi discutido no Item 5.3.2. Além disso, a imagem ratifica a desconsideração dos sinais provenientes dos ângulos de espalhamento de $3,25^\circ$ (nível A), $12,47^\circ$ (nível H), $13,74^\circ$ (nível I) e $15,00^\circ$ (nível J), cujos motivos foram citados no Item 6.2.

Analisando quaisquer das curvas, pode-se notar que o tempo de atraso para a chegada do pulso foi em torno de 200 s. O tempo de pico de residência foi de aproximadamente 350 s, e o tempo médio de residência foi em torno de 500 s. Tais valores podem ser lidos tanto nas curvas de espalhamento de luz

quanto naquela de transmitância da luz, o que mostra a eficiência de ambas na detecção da DTR.

(a)



(b)

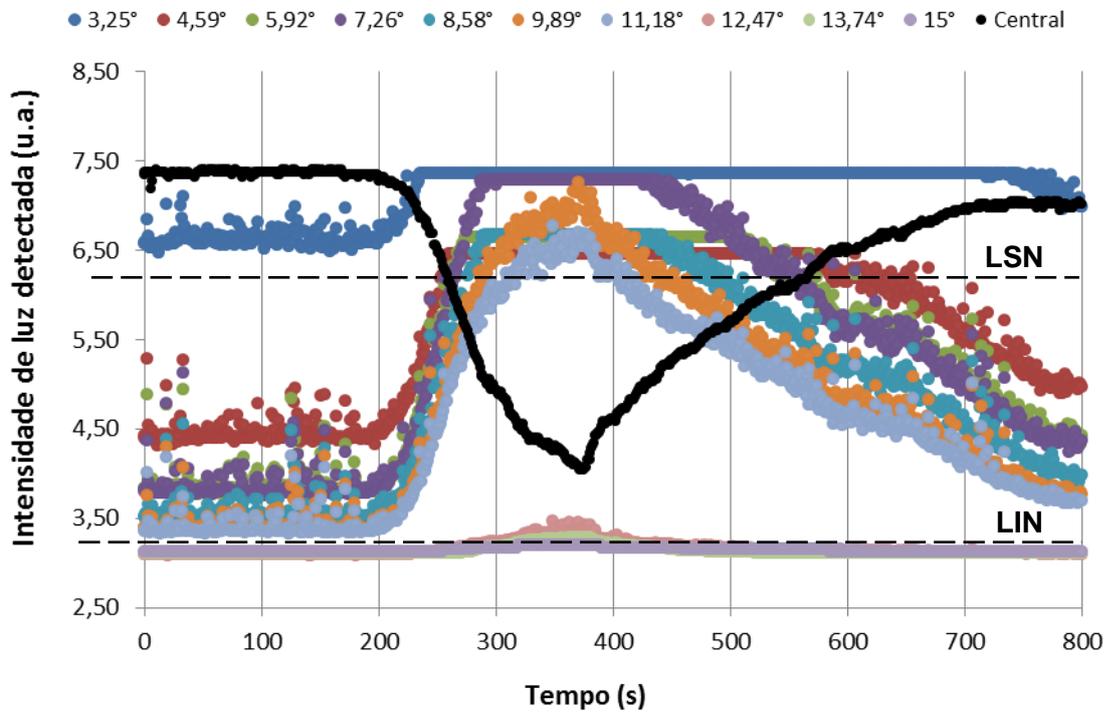


Figura 6.14 Intensidade luminosa detectada (a) crua e (b) nivelada, na direção perpendicular ao fluxo para a extrusão de PS com a adição de um pulso de 0,2 g do concentrado de alumina (16,67%p), $D_{50} = 2,38$

μm ; LIN: limite inferior de nivelamento; LSN: limite superior de nivelamento.

Estes resultados demonstram a sensibilidade do Protótipo 3 a pequenas variações na concentração e forma de agregação/dispersão da segunda fase cerâmica em uma matriz polimérica essencialmente amorfa, assim como seu potencial uso no controle de qualidade em tempo real durante a extrusão de compósitos poliméricos.

O segundo sistema analisado *in-line* na extrusão foi aquele em que foram adicionados pulsos de PP a um fluxo no estado estacionário de PS. O perfil de temperatura utilizado foi de 220°C em todos os módulos do barril de extrusão, exceto na zona de alimentação que ficou sob 185°C. Para tal, foram pesadas três diferentes quantidades de *pellets* (Tabela 5.3) e lançados no funil de alimentação da extrusora.

As superfícies de intensidade luminosa espalhada obtidas para esses pulsos de PP de 0,09, 0,15 e 0,21 g são mostradas na Figura 6.15, Figura 6.16 e Figura 6.17, respectivamente.

Diferente dos resultados obtidos com o particulado de alumina, agora, com um segundo polímero disperso, tem-se uma morfologia instável, que muda com a temperatura e tensões às quais é submetida. Durante a passagem das partículas da segunda fase, o padrão de espalhamento muda de acordo com a forma dessas partículas.

Como nesses sistemas de misturas poliméricas tem-se a coexistência de várias morfologias [6], o padrão de espalhamento consiste na superposição do espalhamento da luz em cada uma, ao longo da altura do canal da matriz de extrusão. Partículas esféricas produzem um padrão de espalhamento circular, como já citado no caso das partículas ou aglomerados de partículas de alumina. Partículas elipsoidais ou alongadas geram um padrão de espalhamento alongado, na direção perpendicular ao maior diâmetro destas, que está orientado na direção das tensões cisalhantes. Esse alongamento no padrão de espalhamento torna-se mais intenso à medida que a razão de aspecto das partículas aumenta, resultando em uma crista quando as

partículas são fibrilares. Um padrão semelhante foi mostrado no Item 6.2 para a difração em um filamento de PET.

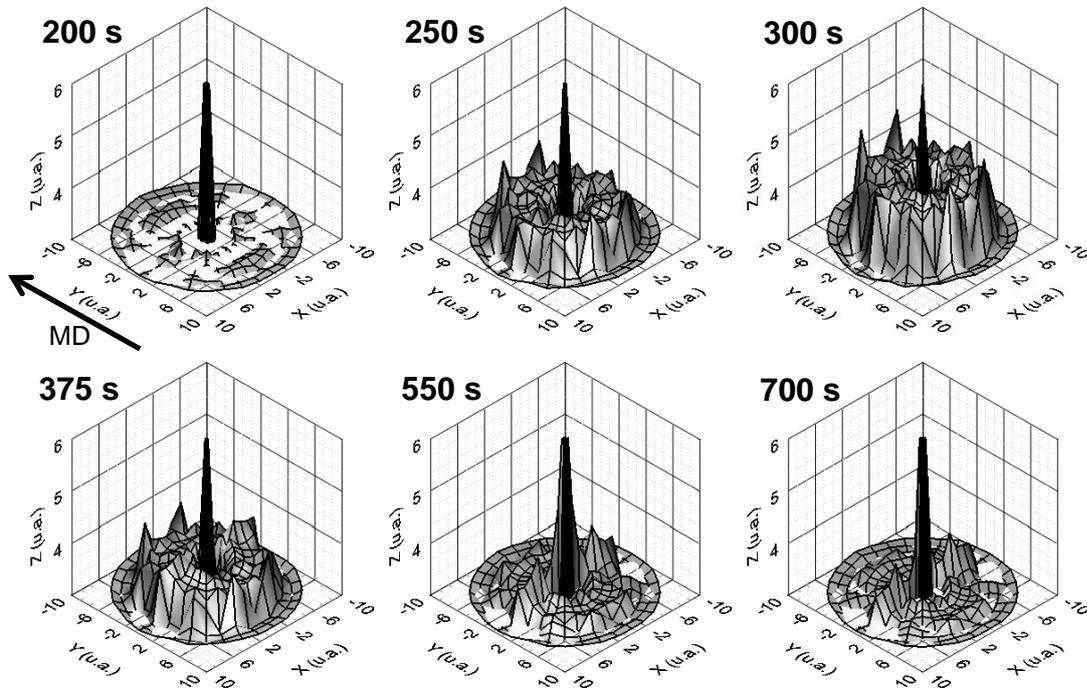


Figura 6.15 Superfícies de intensidade luminosa espalhada para a extrusão de PS com a adição de um pulso de 0,09 g de PP; Y é a direção do fluxo.

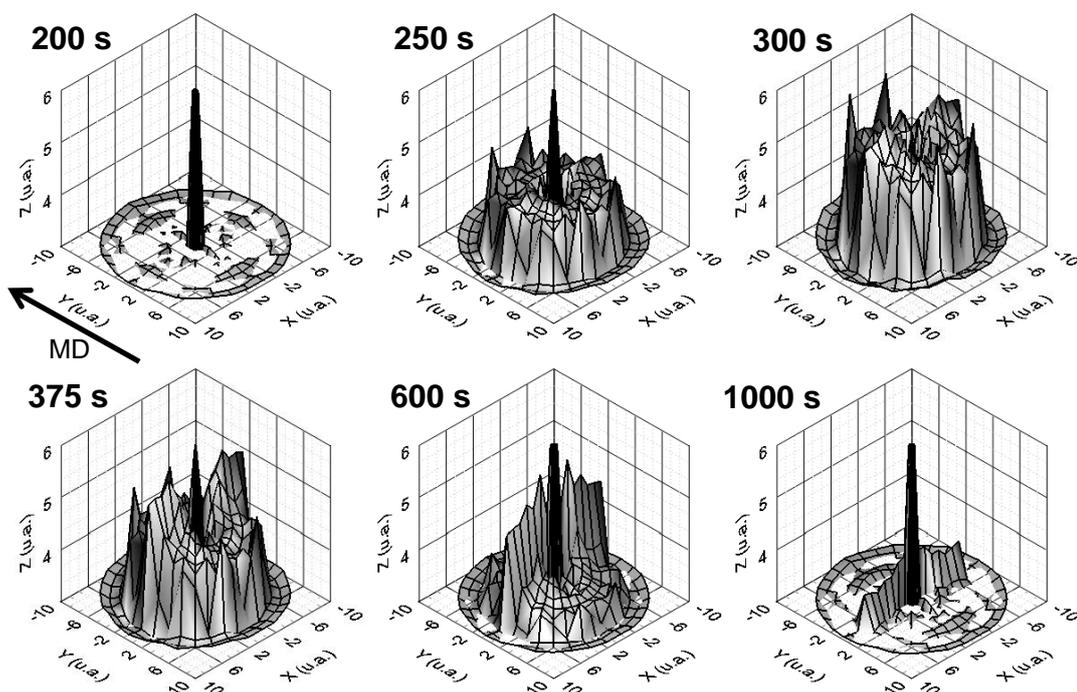


Figura 6.16 Superfícies de intensidade luminosa espalhada para a extrusão de PS com a adição de um pulso de 0,15 g de PP; Y é a direção do fluxo.

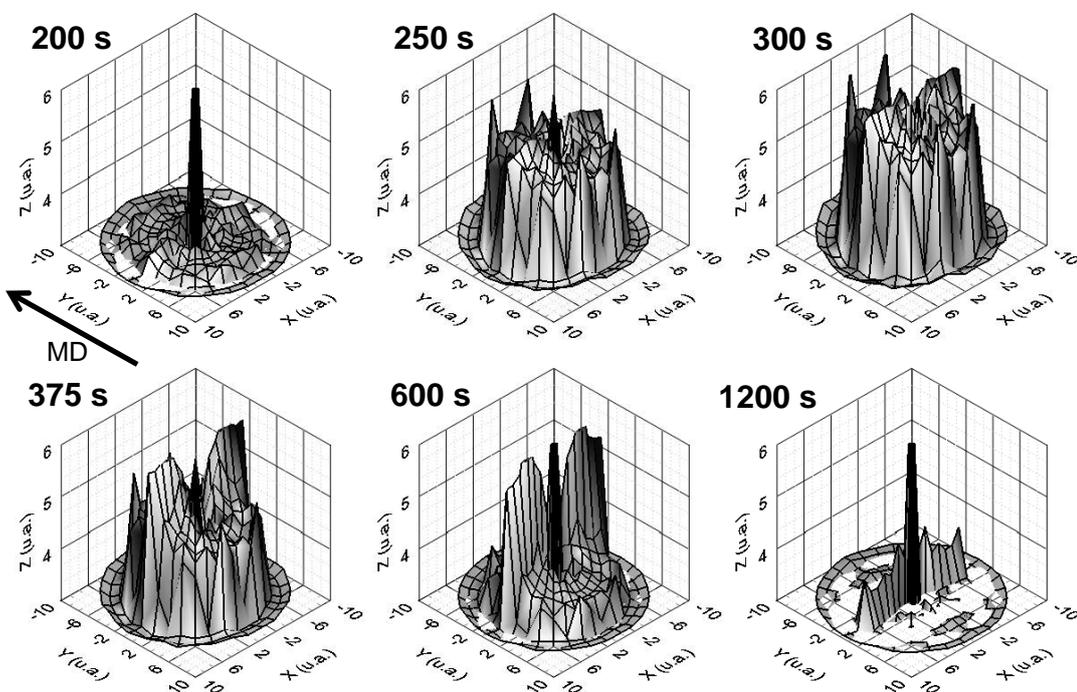


Figura 6.17 Superfícies de intensidade luminosa espalhada para a extrusão de PS com a adição de um pulso de 0,21 g de PP; Y é a direção do fluxo.

A partir disso e analisando-se a sequência das imagens em quaisquer destas três figuras, nota-se que com a chegada das primeiras partículas do pulso o padrão de espalhamento é uma superposição daquele circular com o alongado, denotado por uma pequena crista. Logo, neste momento devem estar presentes partículas esféricas e elipsoidais. Como se sabe [6], as tensões cisalhantes aumentam do centro para a parede do canal da matriz de extrusão, permitindo a coexistência de partículas esféricas, elipsoidais e fibrilares, nas diferentes linhas de fluxo, do centro para a parede. A deformação das partículas depende, além das tensões cisalhantes, de outros fatores (discutidos no Item 2.9), como a razão de viscosidades entre fase dispersa e matriz.

A partir do máximo de concentração, que corresponde ao pico na curva de DTR, o padrão de espalhamento torna-se gradativa e predominantemente mais alongado na direção perpendicular ao fluxo. Aparentemente, o que deve estar ocorrendo é que, a partir do máximo da curva de DTR, a concentração de partículas esféricas diminui ao passo que a de partículas alongadas aumenta até além do tempo de pico. Então, a partir de certo momento a concentração dessas partículas elipsoidais ou fibrilares começa a decair, mas sua presença ainda é claramente detectada em um tempo muito além daquele percebido como tempo de residência.

Nessas sequências de imagens, percebe-se claramente o aumento da amplitude luminosa com o aumento da massa da fase dispersa de PP. Segundo o modelo de espalhamento de Mie, a intensidade da luz espalhada é proporcional à concentração volumétrica das partículas espalhadoras. Considerando-se que a concentração volumétrica das partículas dispersas é proporcional à massa de PP lançado no pulso, a Figura 6.18 mostra essa relação para o tempo de 300 s, que é quando ocorre a máxima concentração de partículas de PP.

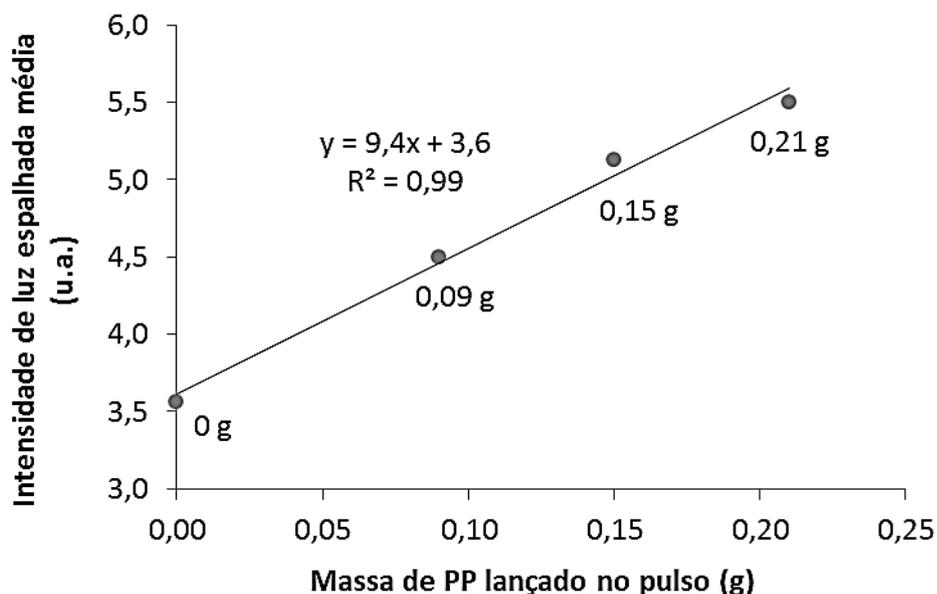


Figura 6.18 Intensidade de luz espalhada média em função da massa de PP lançado no pulso durante a extrusão de PS.

Vê-se no gráfico que a dependência da intensidade da luz espalhada média sobre a área da placa detectora é aproximadamente proporcional à concentração volumétrica de PP. Desvios podem ocorrer pela não simultaneidade na queda dos *pellets* durante o lançamento do pulso. Outra fonte de erro é a possibilidade de ocorrência de espalhamento múltiplo, fenômeno este, que reduz a intensidade da luz espalhada em baixo ângulo, fazendo com que se perca a proporcionalidade citada. Também pode ser visto que a para massa de PP igual a zero, ou seja, matriz de PS pura, a intensidade de luz espalhada corresponde à 3,6.

A fim de se estimar os tamanhos de partículas formadas durante a extrusão das misturas poliméricas, procurou-se avaliar a razão de viscosidade destas, conforme os conceitos estabelecidos no Item 2.9. Desta maneira, pôde-se calcular se haveria a cominuição ou não, e, qual o tamanho aproximado da partícula que se mantivesse em equilíbrio nas condições de processo.

A partir dos valores de tensão normal à parede medidos em três pontos ao longo do canal da matriz de extrusão (Figura 5.3), pôde-se calcular a tensão cisalhante na parede (Equação 2.17). Além disso, considerando-se a vazão

mássica como constante em 2 kg/h, e a densidade do PS a 200°C sendo de 0,94 g/cm³, obteve-se a vazão volumétrica do material. Tendo-se a tensão cisalhante na parede e da taxa de cisalhamento aparente, calculou-se a viscosidade aparente na parede.

A Tabela 6.2 exibe os valores de viscosidade aparente calculados. A detecção através de LALLS foi realizada na zona 2, portanto o valor de 450 Pa.s é de interesse para a análise de cominuição e tamanho de partículas.

Tabela 6.2 Valores de viscosidade aparente na parede obtidos pela extrusão de PS à 200°C.

Zona	$\frac{dp}{dx}$ (MPa/m)	Tensão cisalhante na parede (kPa)	Taxa de cisalhamento aparente (s ⁻¹)	Viscosidade aparente (Pa.s)
1	75,5	51,5	105	490
2	68,8	46,9	105	450

Através da biblioteca de materiais do *software* Autodesk Simulation Moldflow Adviser 2013 [44], foram obtidos os dados reológicos dos mesmos tipos (*grades*) dos polímeros utilizados nesse trabalho, viscosidade em função da taxa de cisalhamento, para quatro temperaturas (Apêndice D).

O valor de viscosidade obtido experimentalmente, 450 Pa.s, foi comparado com aquele obtido a partir dos dados da biblioteca do *software*, de 500 Pa.s. Desconsiderando-se os efeitos da pressão (5 MPa) sobre a viscosidade, essa diferença representa um aumento de aproximadamente 10°C de temperatura. Este aumento provavelmente se deve ao aquecimento viscoso gerado pelo cisalhamento dentro do canal da matriz, discutidos no Item 2.10.

A partir dos dados do *software* Moldflow, foram traçadas as curvas de viscosidade (na taxa de cisalhamento de 100 s⁻¹) em função da temperatura para a mistura polimérica PS/PP (Apêndice D, Figura D.4) e, com isso, calculou-se a razão de viscosidade para a temperatura de 230°C. O sobreaquecimento foi considerado, já que influencia exponencialmente na viscosidade do polímero amolecido/fundido. A razão de viscosidade obtida foi

de 0,5, o que, segundo a literatura [45], oferece à mistura grande probabilidade de deformação e cominuição de partículas, pois este valor está entre 0,1 e 1.

Além disso, ainda para este sistema PS/PP e utilizando-se o modelo de Serpe (Item 2.9), calculou-se o tamanho que deveriam ter as partículas de PP fundido em PS amolecido a 230°C. Segundo os cálculos o diâmetro de equilíbrio destas partículas deveria ser de aproximadamente 300 nm, considerando-se a concentração da fase dispersa de 1% em peso.

O tamanho de partícula também foi estimado a partir dos dados experimentais coletados por espalhamento de luz. O perfil de espalhamento obtido na direção do fluxo, 300 s após o lançamento do pulso de 0,15 g de PP em fluxo de PS é mostrado na Figura 6.19.

Os pontos experimentais mostrados no gráfico têm um perfil bem próximo da curva calculada para o diâmetro de partícula de 0,5 μm . Considerando-se que o perfil de espalhamento medido é uma soma ponderal daqueles perfis de espalhamento das diversas morfologias e tamanhos de partículas coexistentes, o diâmetro calculado pelo modelo de Serpe ($D_{Wu} = 0,3 \mu\text{m}$) está razoavelmente próximo do valor obtido experimentalmente.

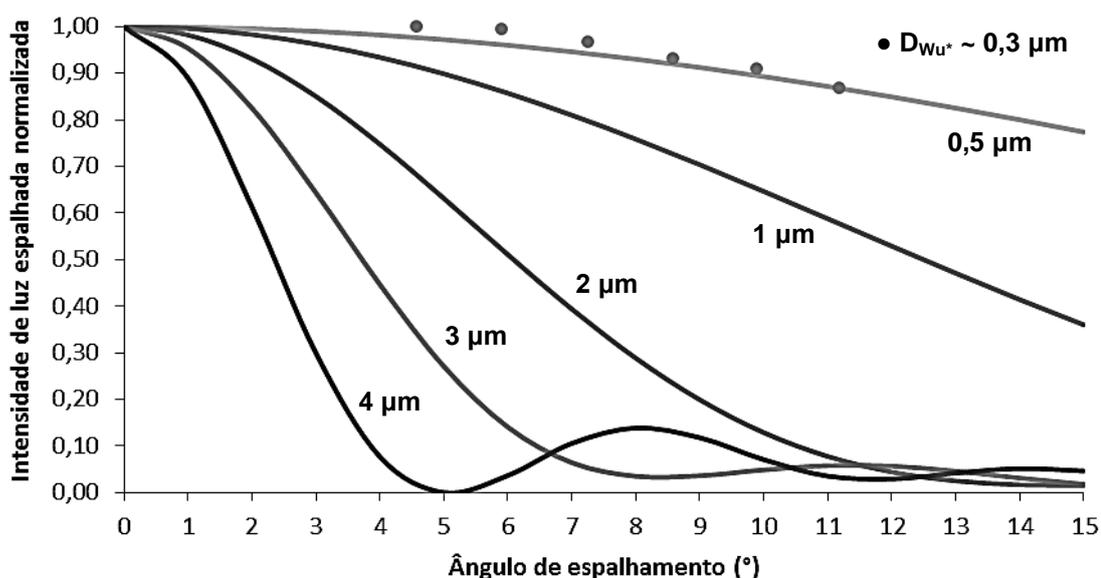
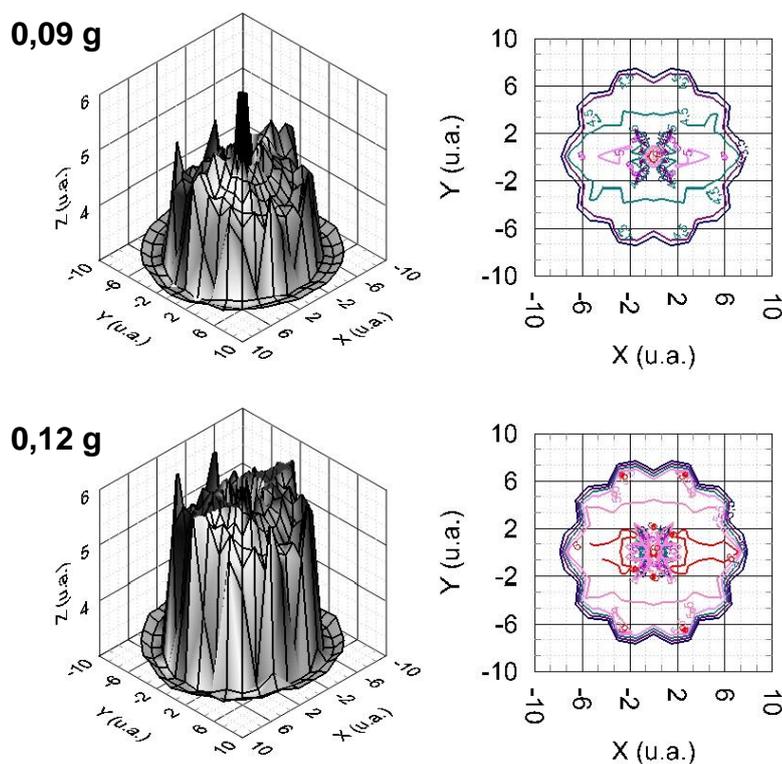


Figura 6.19 Perfis de espalhamento de luz obtido na direção do fluxo para o pulso 0,15 g de PP em fluxo de PS, e as curvas calculadas pelo modelo de espalhamento de Mie para diferentes tamanhos de partículas.

O último sistema analisado *in-line* na extrusão foi aquele em que foram adicionados pulsos de PA6 no fluxo no estado estacionário de PS. O perfil de temperatura utilizado foi de 220°C em todos os módulos do barril de extrusão, exceto na zona de alimentação que ficou a 185°C. Para tal, foram utilizadas três diferentes quantidades de *pellets* (Tabela 5.3) e lançados no funil de alimentação da extrusora.

As superfícies de intensidade luminosa espalhada e as curvas de nível de intensidade luminosa espalhada obtidas no máximo de concentração das partículas dispersas, durante a passagem dos pulsos de PA6, de 0,09, 0,12 e 0,15 g, estão dispostas na Figura 6.20.

Vê-se que a intensidade luminosa espalhada é tão maior conforme a concentração das partículas da fase dispersa de PA6, assim como discutido para o caso do PP como fase dispersa. O padrão de espalhamento segue a esperada crista, alongada na direção perpendicular ao fluxo, porém menos pronunciada que no caso do PP como segunda fase.



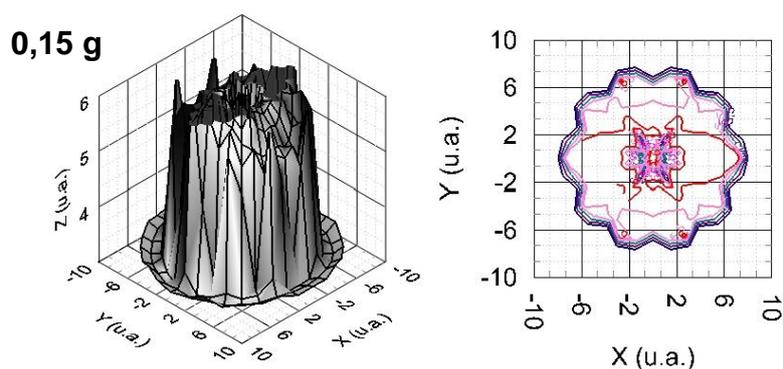


Figura 6.20 Superfícies de intensidade luminosa espalhada e curvas de nível de intensidade luminosa espalhada para a extrusão de PS com a adição de pulsos PA6; Y é a direção do fluxo.

A Figura 6.21 mostra o aumento da intensidade luminosa espalhada máxima para os três pulsos de PA6. Nela pode se ver, assim como na Figura 6.18, que o espalhamento segue uma relação aproximadamente linear com a concentração volumétrica da segunda fase dispersa, considerando-se que esta é proporcional à massa de PA6 lançada no pulso.

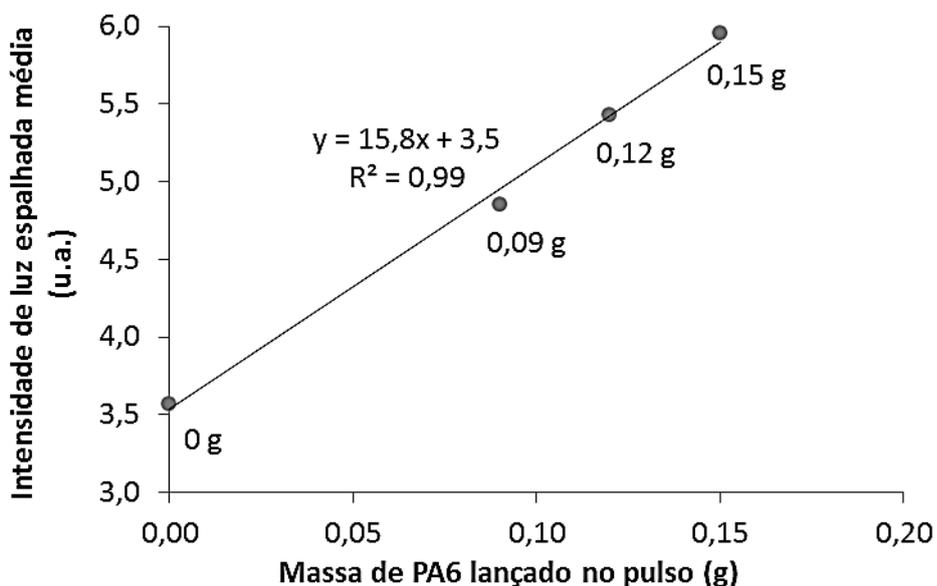


Figura 6.21 Intensidade de luz espalhada média em função as massa de PA6 lançado no pulso durante a extrusão de PS.

Novamente ocorre um desvio da linearidade para o ponto de maior intensidade luminosa, pelo mesmo motivo já citado no caso do pulso de PP.

As curvas de viscosidade para a mistura polimérica PS/PA6, obtidas a partir da biblioteca do *software* Moldflow, encontram-se no Apêndice D. Da mesma maneira que no caso PS/PP, foram traçadas as curvas de viscosidade (sob a taxa de cisalhamento de 100 s^{-1}) em função da temperatura para a mistura polimérica de PS/PA6 (Apêndice D, Figura D.4) e, com isso, calculou-se a razão de viscosidade para a temperatura de 230°C , considerando-se o sobreaquecimento. A razão de viscosidade obtida foi de 0,9, ou seja, há grande probabilidade de deformação e cominuição de partículas, pois este valor está entre 0,1 e 1.

O tamanho das partículas em equilíbrio nas condições da mistura foi calculado pelo modelo de Serpe. Pelo modelo, o diâmetro de equilíbrio destas partículas deveria ser de aproximadamente 700 nm, considerando-se a concentração da fase dispersa de 1% em peso.

Por motivo de comparação, o tamanho de partícula também foi estimado a partir dos dados experimentais coletados por espalhamento de luz. O perfil de espalhamento obtido na direção do fluxo, 300 s após o lançamento do pulso de 0,09 g de PA6 em fluxo de PS está mostrado na Figura 6.22.

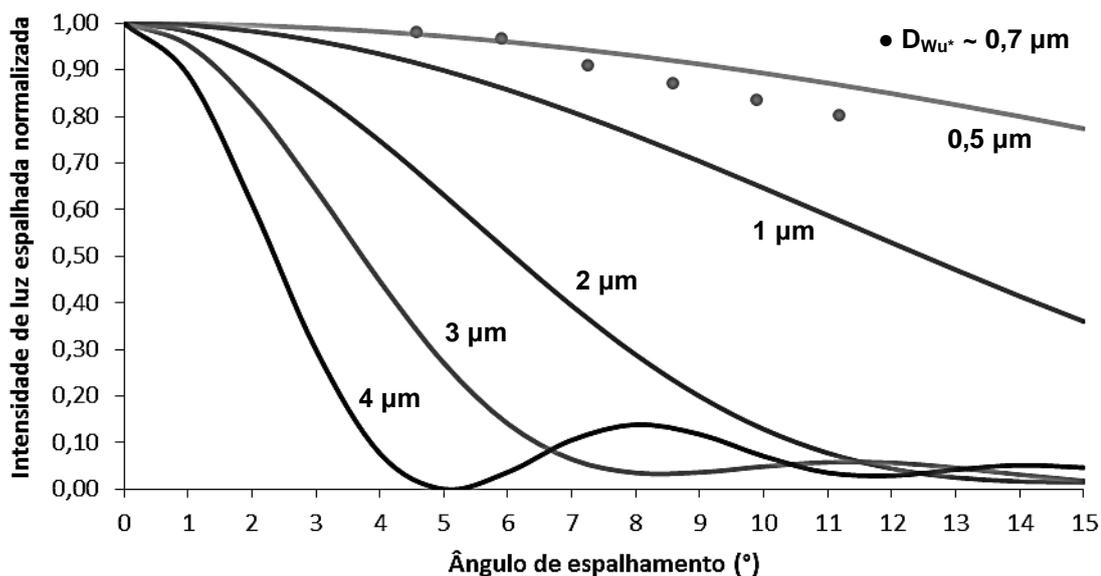


Figura 6.22 Perfis de espalhamento de luz obtido na direção do fluxo para o pulso 0,09 g de PA6 em fluxo de PS, e as curvas calculadas pelo modelo de espalhamento de Mie para diferentes tamanhos de partículas.

Os pontos experimentais mostrados no gráfico têm um perfil entre aqueles das curvas calculadas para os diâmetros de partícula de 0,5 e 1 µm. Assim, o diâmetro calculado pelo modelo de Serpe ($D_{Wu} = 0,7 \mu\text{m}$) está muito próximo do valor obtido experimentalmente.

6.4 Discussão geral dos resultados

A separação gravitacional das partículas-padrão de alumina com faixa de tamanhos estreita foi bem-sucedida apenas no caso do particulado mais grosso, já que no caso daquele mais fino resultou em uma ampla faixa de tamanhos. Mesmo assim, tais particulados foram utilizados nos experimentos a fim de se entender melhor o funcionamento do detector, baseando-se nos princípios e modelos de espalhamento da luz disponíveis na literatura.

Na validação em bancada, a análise dos filmes sólidos da mistura polimérica de HDPE/LLDPE (80/20) gradualmente estirados permitiram que se verificassem diferentes padrões de espalhamento da luz a partir dos diferentes

níveis de orientação cristalina gerado nos filmes. Isso foi possível, pois as fases cristalina e amorfa possuem índices de refração distintos, permitindo o espalhamento da luz. Essa mudança no padrão de luz espalhada reflete as mudanças microestruturais da fase cristalina, com o rearranjo dos cristais que passam a ter uma orientação preferencial e na direção do estiramento. No sistema polimérico utilizado o padrão de espalhamento muda radicalmente na razão de estiramento de 4X, em que passa a ser alongado. Pode-se ver que o estiramento de 4 vezes o comprimento inicial foi o que resultou numa maior alteração morfológica da fase cristalina do polietileno e que o estiramento de 6 vezes não trouxe mudanças significativas em relação ao de 5 vezes o comprimento inicial. Esse resultado mostra, além da sensibilidade de detectar as nuances entre os filmes, o potencial do dispositivo para outros usos que não aquele para qual fora inicialmente designado.

No segundo ensaio em bancada, as amostras-padrão contendo o particulado de alumina mais fino, $D_{50} = 0.58 \mu\text{m}$, foram analisados através do Protótipo 3 mostrando que o dispositivo permite que se avalie, tanto a concentração (sistemas diluídos) como a DTP de compostos poliméricos. A partir da DTP pode-se também avaliar o estado de agregação das partículas de segunda fase nestes materiais. As amostras-padrão contendo o particulado de alumina mais grosso, $D_{50} = 2,38 \mu\text{m}$, geraram uma intensidade de espalhamento superior ao limite máximo de saturação do detector.

Para a determinação precisa da DTP que compõe as amostras, os pontos experimentais devem ser ajustados para uma curva, a qual deve ser deconvoluída em outras, cada qual representando uma faixa de diâmetros médios. Considerando-se cada faixa de tamanhos como monodispersa, o diâmetro de cada uma pode ser calculado pelo modelo de Mie, resolvendo-se as respectivas séries de Fourier (Equação 2.4) inversas, a partir dos parâmetros: intensidade da luz espalhada, ângulo de espalhamento θ , índices de refração da fase dispersa e da matriz e comprimento de onda da luz utilizada. Dada a complexidade desses cálculos, é necessário um software específico para sua resolução, o que deve ser implementado em trabalhos futuros.

A validação *in-line* no processo de extrusão colocou o dispositivo numa situação de instabilidade, pois, além de se buscar caracterizar uma morfologia transiente, o sistema foi submetido a altas pressões dentro da matriz de extrusão e temperaturas bem maiores do que a ambiente. O Protótipo 3 mostrou-se suficientemente robusto, pois as janelas de vidro da matriz resistiram a pressão de 1600 psi (11 MPa) e a placa detectora não foi afetada pela temperatura superior a 200°C durante o processamento.

O fato de o material de segunda fase ter sido pulsado e, portanto, apresentar concentração em regime transiente ao invés de permanente, traz consigo algumas vantagens. Uma é que permite que os testes sejam rápidos, pois duram o tempo de residência do material, que para velocidade de rotação de 75 rpm e taxa de alimentação de 2 kg/h, duraram no máximo 15 minutos, o que gera economia de material. Além disso, a concentração transiente da fase dispersa permite que se obtenha muito mais informação em um único teste, pois permite, por exemplo, acompanhar-se de modo contínuo os efeitos da variação da concentração na dispersão através da observação da DTP, já que a coalescência das partículas tende a aumentar com a concentração.

Os resultados obtidos durante a extrusão dos compostos de alumina dispersa em matriz de PS mostraram que o padrão de espalhamento detectado foi aproximadamente circular, o que condiz com o esperado para partículas ou aglomerados de partículas esféricas. O particulado de alumina mais fino apresentou um perfil de espalhamento bem próximo daquele esperado para partículas de diâmetro próximo de 0,5 μm , segundo as curvas calculadas pelo modelo de espalhamento de Mie. Já o particulado de alumina mais grosso, não apresentou perfis de espalhamento próximos do esperado para partículas de 2 μm , mas sim para partículas menores, de 1 μm . Esse desvio foi justificado pela desaglomeração das partículas.

A extrusão de PS com pulsos de PP ou PA6 mostrou que o padrão de espalhamento detectado foi uma superposição do padrão circular com o alongado, característico de partículas elipsoidais ou fibrilares, como esperado. Considerando que o feixe de luz laser transpassa o material numa espessura de 1,5 mm através da matriz de fenda, o padrão de espalhamento observado é

uma somatória daqueles característicos das diferentes morfologias formadas ao longo da altura do canal, como esperado.

Dessa forma, do início da passagem das primeiras partículas pela linha de detecção até o máximo de concentração das partículas dispersas, pareceu estarem presentes diferentes morfologias de partículas (esféricas e alongadas) sem prevalência de nenhuma. A partir do máximo de concentração, a intensidade do padrão de espalhamento circular diminuiu enquanto que a intensidade do padrão alongado ainda aumentou um pouco antes de começar a se extinguir, persistindo para tempos além daqueles do desaparecimento do padrão circular. Há, portanto, um predomínio de partículas alongadas geradas pelas tensões cisalhantes a partir do tempo de pico de residência.

Também pôde ser observado nos resultados que a intensidade luminosa espalhada aumenta com o aumento da massa da fase dispersa, assim como prevê o modelo de espalhamento de Mie, segundo o qual, a intensidade da luz espalhada é proporcional à concentração volumétrica das partículas espalhadoras

7 CONCLUSÕES

O Protótipo 3 do detector de LALLS *in-line*, dispositivo aperfeiçoado neste trabalho, vem sendo desenvolvido pelo nosso grupo de pesquisa há cerca de 10 anos, almejando o monitoramento da morfologia de misturas poliméricas em tempo real na extrusão. Este trabalho trouxe inúmeras alterações e avanços no funcionamento e desempenho dos protótipos anteriores.

As principais alterações foram: grande aumento da sensibilidade e confiabilidade do sistema de detecção, com a troca dos elementos fotossensíveis originalmente formados de fotocélulas por fototransistores e, com a concomitante troca dos circuitos elétricos de controle; o desenvolvimento de um novo sistema automatizado e eficiente de nivelamento da resposta dos fototransistores, que corrige a leitura e possibilita que todos os fototransistores respondam igualmente a uma mesma intensidade luminosa; desenvolvimento de um software que permite em tempo real a coleta dos sinais, a apresentação dos dados de forma gráfica para facilitar sua interpretação e a gravação destes para análise posterior.

O dispositivo detector foi validado em bancada em situações de estado estacionário com o uso de amostras sólidas e em situações de estado transiente, com sistemas de morfologia e concentração variáveis durante o processamento na extrusora.

Durante sua validação, o dispositivo apresentou excelente sensibilidade aos diferentes sistemas poliméricos polifásicos testados, sólidos (na temperatura ambiente) ou fundidos/amolecidos (a altas temperaturas típicas do processo de extrusão). O detector respondeu prontamente às mudanças de concentração, morfologia e tamanho de partículas da fase dispersa, o que demonstra seu potencial para uso na caracterização morfológica em tempo real de compostos e misturas poliméricas.

Tais quantificações em tempo real medidos *in-line* durante a extrusão mostraram que, tanto o tipo e concentração da fase dispersa como o tempo de residência na extrusora, influenciam na morfologia final da mistura polimérica extrudada.

Dessa forma, o LALLS *in-line* Protótipo 3 demonstrou ser robusto e capaz de suportar condições adversas de funcionamento, como altas pressões e temperaturas, típicos do processamento por extrusão. Assim este detector pode vir a ser usado industrialmente no controle em tempo real do processamento por extrusão para acompanhar a estabilidade do processo e a qualidade do produto, por exemplo, monitorando o estado de dispersão e orientação da segunda fase no polímero matriz. Também pode ser usado na quantificação do nível de orientação de filmes poliméricos semicristalinos sólidos durante sua produção.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Encontrar um novo padrão de referenciamento interno, tal como partículas com distribuição de tamanhos estreita, que não aglomerem e que sejam estáveis na temperatura de extrusão, como por exemplo, aquelas contidas no poliestireno de alto impacto (HIPS).

Estudar o efeito em misturas poliméricas diluídas de alterações nos parâmetros de processo: taxa de alimentação, o perfil de rosca e a temperatura de extrusão no tamanho e morfologia das partículas dispersas.

A fim de minimizar o ruído nos sinais, encapsular cada fototransistor de forma que somente a parte frontal de sua lente fique susceptível à incidência de luz. Para tanto deve ser respeitado o ângulo de espalhamento θ vinculado a cada nível.

Usinar a parte posterior dos postigos nos quais são presas as janelas de vidro, para que o ângulo de saída da luz espalhada seja maior e com isso os níveis de detecção H, I e J possam ser considerados nas análises futuras.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CALLISTER JR., W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials science and engineering: an introduction**. 8. ed. Hoboken: John Wiley, 2011.
- [2] LI, S. et al. Light-scattering photometer with optical microscope for the in-line study of polymer extrusion. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 35, p. 2935-2943, 1997.
- [3] MIGLER, K. B.; HOBBI, E. K.; QIAO, F. In line study of droplet deformation in polymer blends in channel flow. **Polymer Engineering and Science**, v. 39, n. 11, p. 2282-2291, 1999.
- [4] GIANINONI, I. et al. Optical particle sizers for on-line applications in industrial plants. **Optics and Lasers in Engineering**, v. 39, p. 141-154, 2002.
- [5] SCHLATTER, G. et al. Online light scattering measurements: a method to assess morphology development of polymer blends in a twin-screw extruder. **Polymer Engineering and Science**, v. 42, n. 10, p. 1965-1975, 2002.
- [6] ALIG, I.; STEINHOFF, B.; LELLINGER, D. Monitoring of polymer melt processing. **Measurement Science and Technology**, v. 21, n. 19, 2010.
- [7] TEIXEIRA, P. F. et al. In-line particle size assessment of polymer suspensions during processing. **Polymer Testing**, v. 37, p. 68-77, 2014.
- [8] SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.
- [9] MELO, T. J. A.; CANEVAROLO, S. V. An optical device to measure in-line residence time distribution curves during extrusion. **Polymer Engineering and Science**, v. 42, p. 170-181, 2002.
- [10] MELO, T. J. A.; CANEVAROLO, S. V. In-line optical detection in the transient state of extrusion polymer blending and reactive processing.

- Polymer Engineering and Science**, v. 45, p. 11-19, 2005.
- [11] PINHEIRO, L. A.; CHINELATTO, M. A.; CANEVAROLO, S. V. The role of chain scission and chain branching in high density polyethylene during thermo-mechanical degradation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 86, p. 445-453, 2004.
- [12] PINHEIRO, L. A.; BITTENCOURT, C. S.; CANEVAROLO, S. V. Real time assessment of the Compatibilization of polypropylene/polyamide 6 blends. **Polymer Engineering and Science**, v. 50, p. 826-834, 201.
- [13] PINHEIRO, L. A. et al. In-line measurements of the morphological parameters of PP/ PA6 blends during extrusion in the transient mode. **Polymer Engineering and Science**, v. 44, p. 806-814, 2008.
- [14] BERTOLINO, M. K.; CANEVAROLO, S. V. Preparation of extruded melt-mixed polypropylene/montmorillonite nanocomposites with in line monitoring. **Polymer Engineering and Science**, v. 50, p. 440-445, 2009.
- [15] SOARES, K.; SANTOS, A. M. D. 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.
- [16] HAMESTER, L. S.; MUÑOZ, P. A. R.; CANEVAROLO, S. V. A new device for in-line colorimetric quantification of polypropylene degradation under multiple extrusions. **Polymer Testing**, v. 41, p. 117-123, 2015.
- [17] DAMIANI, J. C. **Desenvolvimento de um detector de Espalhamento de Luz Laser de Baixo Ângulo – LALLS operando em tempo real na extrusão**. São Carlos: Dissertação de mestrado do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM UFSCar), 2006.
- [18] COSTA, L. C. **Uso de LALLS in-line na extrusão de sistemas poliméricos bifásicos**. São Carlos: Dissertação de mestrado do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM

UFSCar), 2007.

- [19] CÁCERES, C. A.; CANEVAROLO, S. V. **Monitoramento em tempo real da morfologia durante a extrusão de polímeros através do espalhamento de luz laser de baixo ângulo**. 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat. Campos do Jordão: [s.n.]. 2010.
- [20] VAN DE HULST, H. C. **Light scattering by small particles**. New York: Dover, 1981.
- [21] JENKINS, F. A.; WHITE, H. E. **Fundamentals of Optics**. 3ª. ed. New York: McGraw-Hill, 1957.
- [22] SONDERGAARD, K.; LYGAAE-JORGENSEN, J. **Rheo-physics of multiphase polymer systems**. Lancaster: Technomic, 1995.
- [23] XU, R. **Particle Characterization: Light Scattering Methods**. New York: Kluber Academic Publishers, 2002.
- [24] MEETEN, G. H. **Optical Properties of Polymers**. New York: Elsevier Science Publishing, 1986.
- [25] SYMPATEC GMBH. Sobre a Empresa: Sympatec GmbH. **Site da Sympatec GmbH**, 2015. Disponível em: <<https://www.sympatec.com/EN/LaserDiffraction/LaserDiffraction.html>>. Acesso em: 26 jan. 2015.
- [26] SOUSA, J. A. **Notas de aula**. Disciplina Engenharia de Polímeros. São Carlos: UFSCar. 2012.
- [27] SUNDARARAJ, U.; DORI, Y.; MACOSKO, C. W. Sheet formation in immiscible polymer blends. **Polymer**, n. 36, p. 1957-1968, 1995.
- [28] SERPE, G.; JARRIN, J.; DAWANS, F. Morphology-processing relationships in polyethylene-polyamide blends. **Polymer Engineering and Science**, v. 20, p. 553-565, 1990.

- [29] WU, S. Formation of dispersed phase in incompatible polymer blends. **Polymer Engineering and Science**, v. 27, p. 335-343, 1987.
- [30] RAUWENDAAL, C. **Polymer extrusion**. 4. ed. Munich: Hanser Gardner, 2001.
- [31] BRETAS, R. E. S.; D'ÁVILA, M. A. **Reologia de polímeros fundidos**. 2. ed. São Carlos: Edufscar, 2005.
- [32] SILVA, J.; SANTOS, A. C.; CANEVAROLO, S. V. In-line monitoring flow in an extruder die by rheo-optics. **Polymer Testing**, n. 41, p. 63-72, 2015.
- [33] LAUN, H. M. Polymer melt rheology with a slit die. **Rheologica Acta**, v. 22, p. 171-185, 1983.
- [34] BÉLANGER, C. et al. Morphological characterization of simulated polymer blends by light scattering. **Polymer Engineering and Science**, v. 32, n. 24, p. 1886-1895, 1992.
- [35] MEWIS, J. et al. Small-angle light scattering study of droplet break-up in emulsions and polymer blends. **Chemical Engineering Science**, v. 53, n. 12, p. 2231-2239, 1998.
- [36] DA CUNHA SANTOS, A. M. et al. In-line optical techniques to characterize the polymer extrusion. **Polymer Engineering and Science**, v. 54, n. 2, p. 386-395, 2014.
- [37] KATRITZKY, A. R.; SILD, S.; KARELSON, M. Correlation and prediction of the refractive indices of polymers by QSPR. **Journal of Chemical Information and Computer Sciences**, v. 38, p. 1171-1176, 1998.
- [38] PINHEIRO, L. A. **Monitoramento em tempo real da morfologia na extrusão da blenda polimérica polipropileno/nylon 6**. São Carlos: Tese de doutorado do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM UFSCar), 2006.
- [39] BOYLESTAD, R.; NASHELSKY, L. **Dispositivos eletronicos e teoria de**

circuitos. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1999.

- [40] MELO, T. J. A.; CANEVAROLO, S. V. Determinação de tempos de residência em tempo real no processamento reativo de blendas poliméricas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, n. 4, p. 255-264, 1999.
- [41] TROMBINI, V. et al. Otimização dos processos de moagem e secagem do pó de alumina/TiC obtido por moagem reativa. **Cerâmica**, São Paulo, v. 57, n. 344, p. 416-421, Dezembro 2011.
- [42] REED, J. S. **Principles of Ceramics Processing**. 2ª. ed. New York: John Wiley & Sons, 1995.
- [43] MILNE, S. J.; MOSTAGHACI, H. The influence of different drying conditions on powder properties and processing characteristics. **Materials Science and Engineering**, v. 130, n. 2, p. 263-271, Dezembro 1990.
- [44] AUTODESK, I. Autodesk, Inc. **Site da Autodesk**, 2013. Disponível em: <<http://students.autodesk.com/>>. Acesso em: jan. 2015.
- [45] GRACE, H. P. Dispersion phenomena in high viscosity immiscible fluid systems and application of static mixers as dispersion devices in such systems. **Chemical Engineering Communications**, v. 14, p. 225-277, 1982.

APÊNDICE A

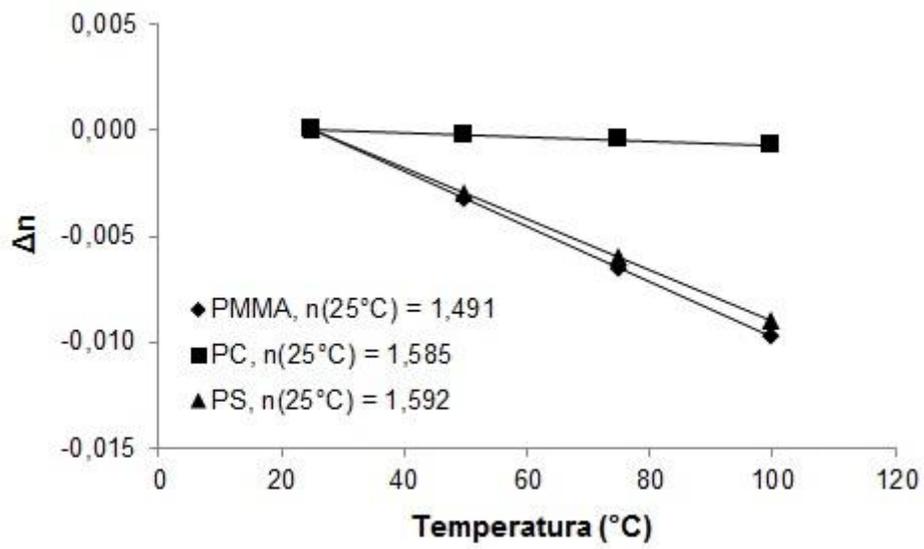


Figura A.1 Variação no índice de refração em função da temperatura, para alguns polímeros selecionados

APÊNDICE B

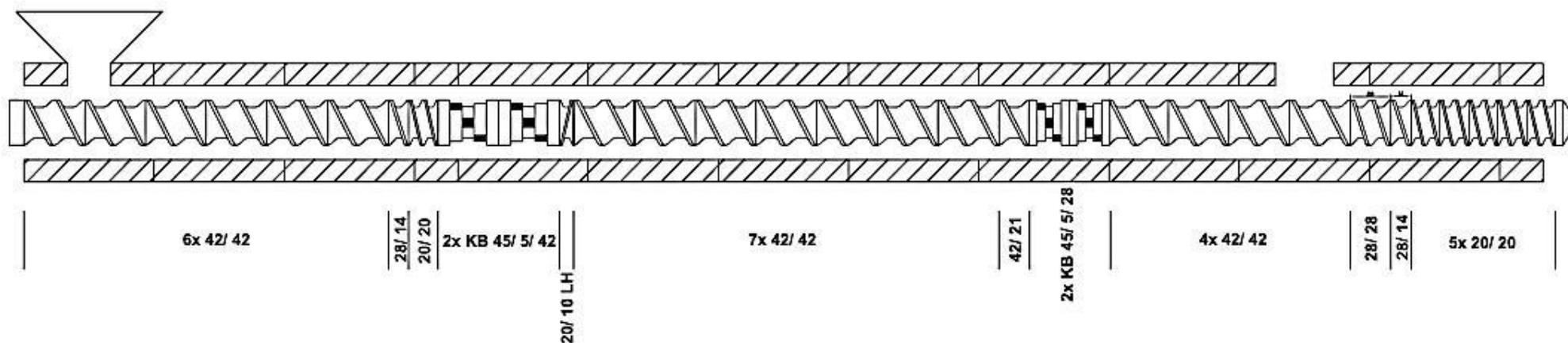


Figura B.1 Perfil de rosca 2KB45 utilizado na extrusora dupla rosca durante as medidas *in-line* [38]. KB: bloco de malaxagem (*Kneading Block*); LH: elemento de passo reverso (*Left Hand*).

APÊNDICE C

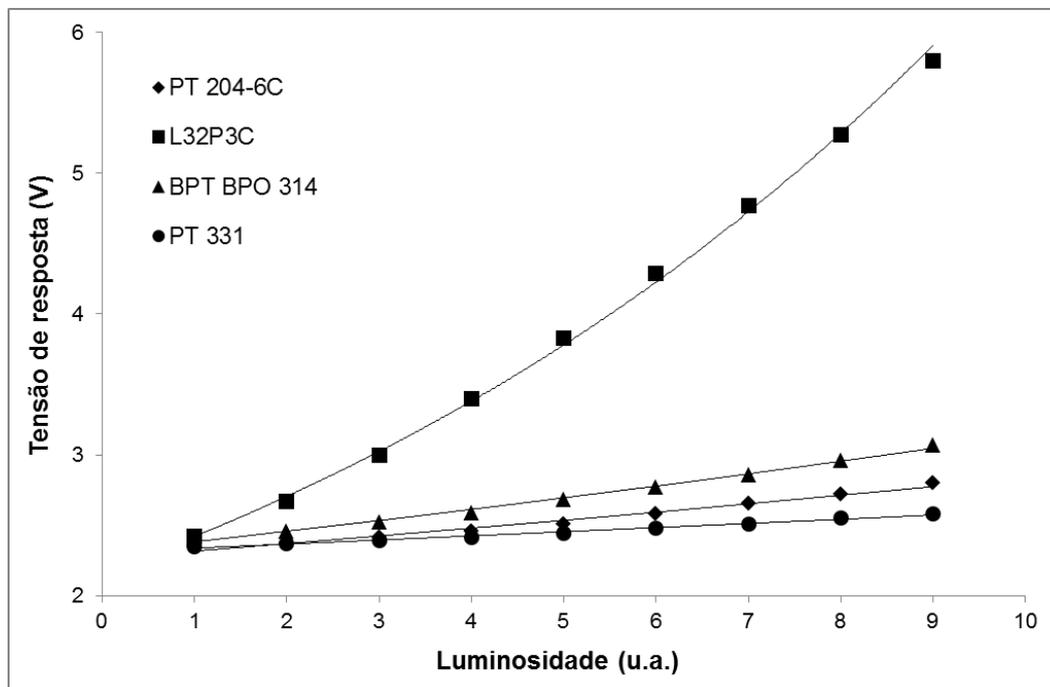


Figura C.1 Tensão de resposta em função da luminosidade, do ensaio de seleção do fototransistor para uso no detector de LALLS.

APÊNDICE D

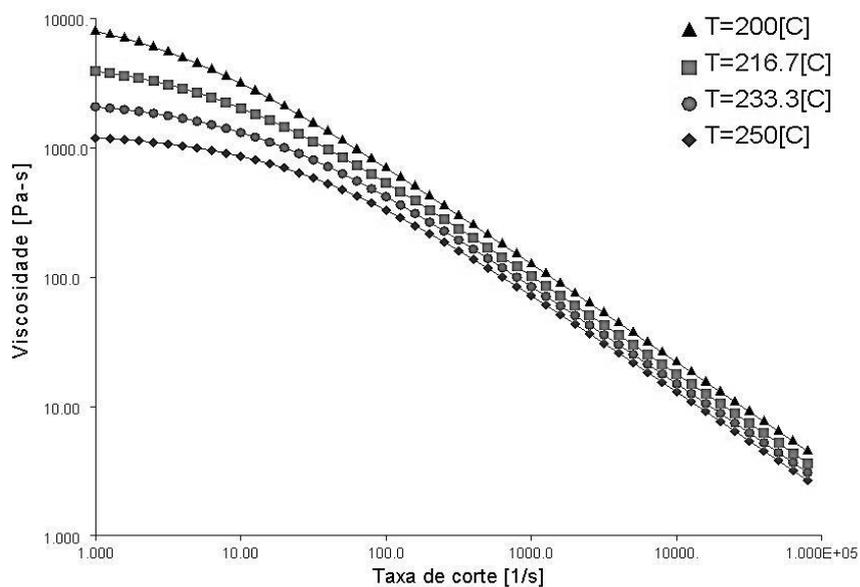


Figura D.1 Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o PS N 2560 [44].

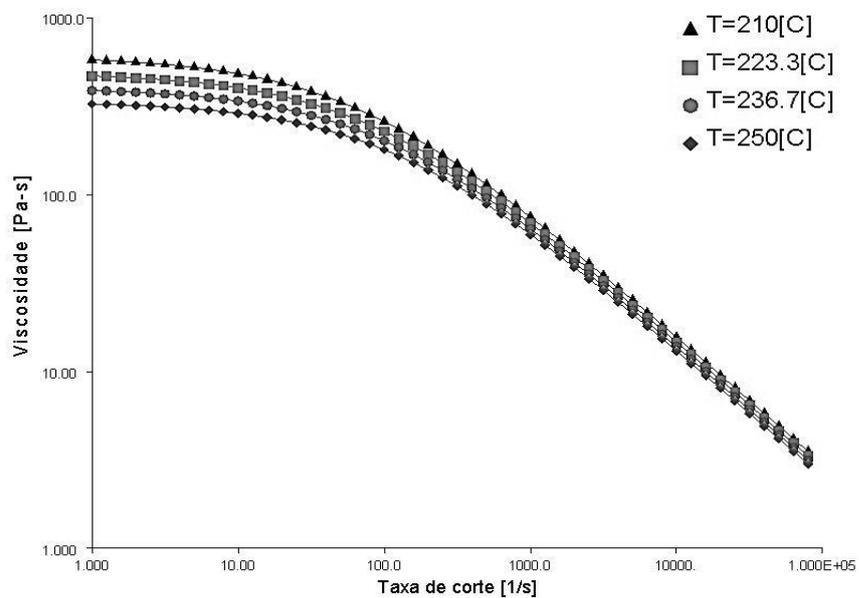


Figura D.2 Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o PP H 301 [44].

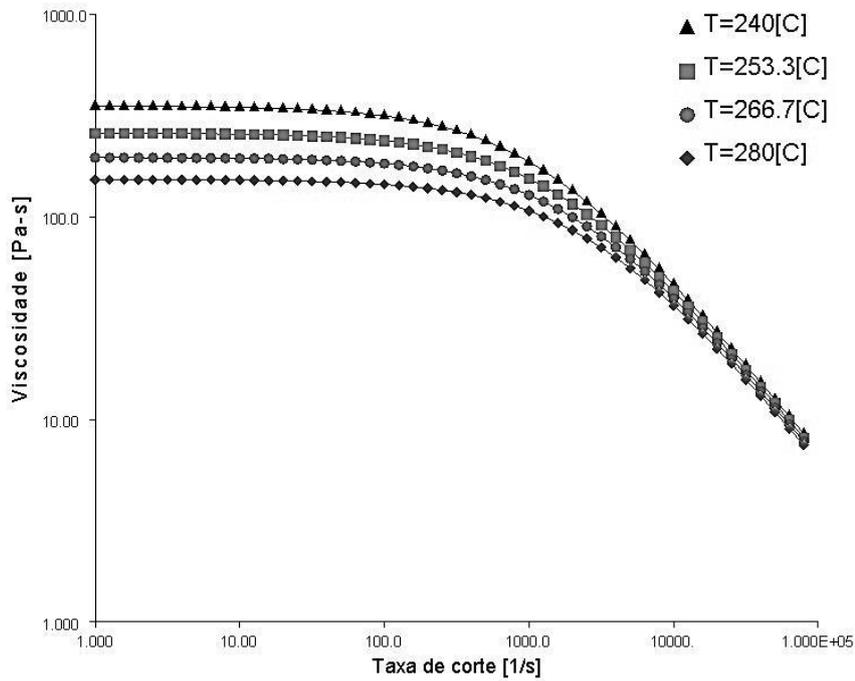


Figura D.3 Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o PA6 Technyl C 217 [44].

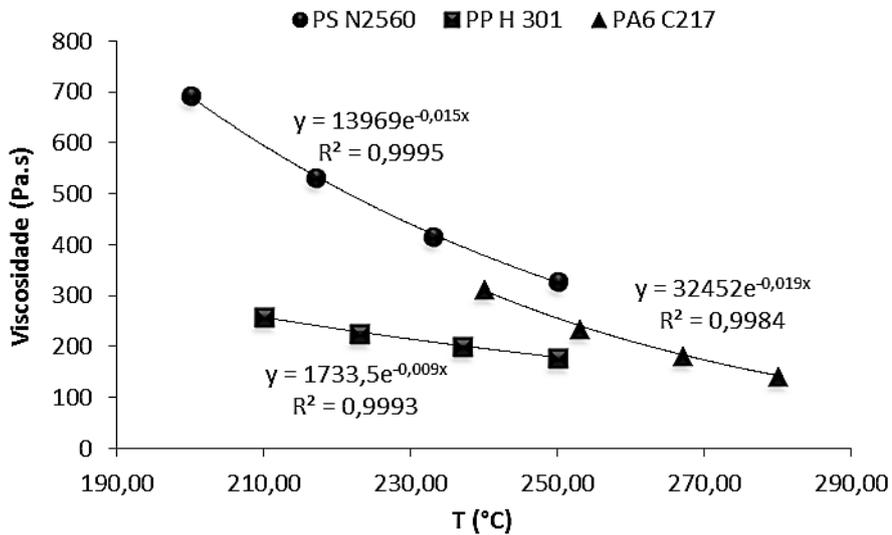


Figura D.4 Curvas de viscosidade em função da temperatura para os polímeros utilizados na extrusão, na taxa de cisalhamento de 100 s^{-1}