

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

APRIMORAMENTO DE UM DETECTOR
DE ESPALHAMENTO DE LUZ LASER EM BAIXO ÂNGULO
E SEU USO *IN-LINE* NA CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA
DE MISTURAS POLIMÉRICAS BIFÁSICAS

Thiago Manha Gasparini

São Carlos - SP

2019

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

**APRIMORAMENTO DE UM DETECTOR
DE ESPALHAMENTO DE LUZ LASER EM BAIXO ÂNGULO
E SEU USO *IN-LINE* NA CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA
DE MISTURAS POLIMÉRICAS BIFÁSICAS**

Thiago Manha Gasparini

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

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

São Carlos - SP
2019

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus queridos pais Solange (*in memoriam*) e Hélio (*in memoriam*), que não mediram esforços para me educar e vislumbrar horizontes que eles não puderam alcançar.

VITAE

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pelo PPG-CEM da UFSCar (2015)

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 Tese de Doutorado do candidato Thiago Manha Gasparini, realizada em 27/02/2019:

Prof. Dr. Sebastião Vicente Canevarolo Junior
UFSCar

Prof. Dr. Leonardo Bresciani Canto
UFSCar

Profa. Dra. Lidiane Cristina Costa
UFSCar

Prof. Dr. Antonio Aprigio da Silva Curvelo
USP

Prof. Dr. Marcelo Aparecido Chinelatto
USP

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Agradeço ao professor Canevarolo pela orientação e amizade.

Aos professores do DEMa e PPG-CEM pelos conhecimentos transmitidos durante os cursos de graduação, mestrado e doutorado.

Ao técnico Rafael Minhoto, pela ajuda durante o desenvolvimento dos circuitos eletrônicos e pela amizade.

Aos técnicos: Fernando Passareli, Lourival Varanda, Osvaldo Correa e Osvaldo Júnior, pela ajuda durante os experimentos e amizade.

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

Aos funcionários da limpeza, especialmente a dona Natalina.

Ao técnico da oficina mecânica Leomar Scarpa pelos serviços de usinagem.

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.

Aos técnicos da oficina de óptica do IFSC, pelo polimento das janelas ópticas.

Aos colegas de grupo de pesquisa: Ademar, Adillys, Felipe, Germán, Luciana, Lucivan, Luís e Rayana, pela ajuda, discussões e amizade.

Aos colegas dos demais grupos: André Marcomini, César Beatrice, Eduardo Backes, Gean Marcatto, Lucas de Castro, Nelson Larocca, Paulo Tokobaro, Rafael Barbosa, Talita Rigolin, Thômas Bello pela ajuda, discussões e amizade.

À Gabi pelo apoio incondicional para a realização este trabalho.

RESUMO

Foi desenvolvido um novo protótipo do detector óptico baseado na técnica de espalhamento de luz laser em baixo ângulo (LALLS) para acompanhar *in-line* durante o processamento a morfologia de misturas e compósitos poliméricos. Para tal, a luz advinda de uma fonte laser é espalhada pela amostra, sólida ou não, e coletada por uma placa detectora. Os sinais são amplificados por circuitos eletrônicos, convertidos em dados digitais e enviados a um computador, no qual faz-se a análise em tempo real do padrão e do perfil da luz espalhada. Deste modo, tem-se valiosas informações que ajudam elucidar a tamanho e forma da segunda fase presente. O detector de LALLS foi testado em bancada com o uso de filmes-padrão, dentre os quais os de uma blenda de polietileno monorientados, o que revelou que o grau de anisotropia é proporcional à razão de estiramento por meio de uma relação assintótica. A caracterização *in-line* junto ao sistema de cisalhamento simples controlado CSS450 utilizou amostras da mistura entre polipropileno e poliestireno, revelando por meio das curvas de intensidade de luz transmitida e do grau de anisotropia, a diminuição e a deformação das partículas de segunda fase dispersa. Por fim, o dispositivo foi testado *in-line* na extrusão de poliestireno com concentração transiente da fase dispersa de alumina ou polipropileno. Diferente da alumina, as partículas dispersas de PP possuem morfologia variável, sendo que a curva do grau de anisotropia indicou que as partículas são alongadas na direção do fluxo e que a deformação é pouco afetada por sua concentração. Baseados na Teoria de espalhamento de Mie, três modelos foram aplicados durante a extrusão para estimativa do diâmetro médio de partícula. Desta maneira, o dispositivo detector de LALLS confirmou ser uma ferramenta prática e que permite caracterizar em tempo real a morfologia de sistemas poliméricos durante o processamento.

Palavras-chave: espalhamento de luz laser em baixo ângulo; reo-óptica; caracterização morfológica; sistemas poliméricos bifásicos; cisalhamento simples.

IMPROVEMENT OF A LOW ANGLE LIGHT LASER SCATTERING DETECTOR AND ITS USE IN-LINE ON THE MORPHOLOGICAL CHARACTERIZATION OF BIPHASIC POLYMER BLENDS

ABSTRACT

A new prototype of the optical detector based on low angle laser light scattering (LALLS) was developed in order to follow in-line the morphology of polymer blends and composites during processing. For this, light from a laser source is scattered by the sample, solid or not, and collected by the detector plate. The signals are amplified by electronic circuits, converted into digital data and sent to a computer, in which real-time analysis of the pattern and scattered light profile is performed. Thus, valuable information is provided to help elucidate the size and shape of the second phase present. The LALLS detector was tested on bench using standard films, including those of a polyethylene blend, which revealed that the degree of anisotropy is proportional to the draw ratio by an asymptotic relationship. The in-line characterization on the CSS450 controlled simple shear system used samples of a blend of polypropylene and polystyrene, revealing by means of the curves of transmitted light intensity and the degree of anisotropy, the comminution and deformation of the dispersed second phase particles. Finally, the device was tested in-line on extrusion of polystyrene with transient concentration of the dispersed phase of alumina or polypropylene. Unlike the alumina, the dispersed particles of PP have variable morphology and the curve of the degree of anisotropy indicated that the particles are elongated in the direction of the flow and that the deformation is slight affected by concentration. Based on the Mie scattering theory, three models were applied during extrusion to estimate the mean particle diameter. In this way, the LALLS detector device confirmed to be a practical tool that allows real-time characterization of polymer systems morphology during processing.

Keywords: low angle laser light scattering; rheo-optics; morphological characterization; biphasic polymer systems; simple shear.

PUBLICAÇÕES

Periódicos indexados

GASPARINI, T. M., CANEVAROLO, S.V. *In-line* LALLS optical detector for probing morphological changes in multiphase polymer systems, **Polymer Testing**, 2019. (manuscrito submetido)

GÓMEZ, G., GASPARINI, T. M, CANEVAROLO, S.V. Solid-state morphology evolution of sodium neutralized poly(ethylene-ran-methacrylic acid) ionomer under dry and wet thermal annealing, **Materials Research**, 2018. (manuscrito submetido)

SUMÁRIO

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS	xvii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xxiii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	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 Espalhamento múltiplo da luz.....	11
2.6 Técnica de espalhamento da luz em baixo ângulo.....	12
2.7 Anisotropia no espalhamento da luz.....	13
2.8 Microrreologia de misturas poliméricas imiscíveis.....	15
2.9 Fluxo cisalhante conduzido por arraste	19
2.10 Fluxo cisalhante conduzido por pressão na matriz de fenda.....	20
3 MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E MÉTODOS	25
3.1 Materiais utilizados.....	25

3.2	Equipamentos.....	26
3.2.1	Sistema reológico óptico	26
3.2.2	Extrusora dupla rosca.....	27
3.2.3	Matriz de extrusão	28
3.2.4	Detector óptico de LALLS.....	29
3.3	Métodos.....	38
3.3.1	Centralização do laser.....	38
3.3.2	Nivelamento.....	39
3.3.3	Monitoramento.....	41
3.3.4	Estimativa <i>in-line</i> do diâmetro médio de partícula	44
3.3.5	Obtenção das partículas de referência.....	47
3.3.6	Preparação dos concentrados sólidos.....	49
3.3.7	Preparação dos filmes-padrão.....	50
3.3.8	Preparação das misturas poliméricas.....	51
3.3.9	Reometria das misturas poliméricas.....	52
3.3.10	Teste <i>off-line</i> em bancada	52
3.3.11	Caracterização dos sistemas poliméricos <i>in-line</i> no CSS450.....	53
3.3.12	Caracterização dos sistemas poliméricos <i>in-line</i> na extrusão	55
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59
4.1.1	Reometria das misturas poliméricas.....	59
4.1.2	Teste <i>off-line</i> em bancada	61
4.1.3	Caracterização dos sistemas poliméricos <i>in-line</i> no CSS450.....	66
4.1.4	Caracterização dos sistemas poliméricos <i>in-line</i> na extrusão	78
5	CONCLUSÕES	87
6	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	89
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91

APÊNDICE A	Propriedades dos polímeros selecionados	97
APÊNDICE B	Funções complementares do <i>software</i>	99
APÊNDICE C	Testes com a placa detectora	103
APÊNDICE D	Rotinas dos experimentos no CSS450	105
APÊNDICE E	Medidas ópticas obtidas no CSS450	109
ANEXO A	Características do fototransistor selecionado	115
ANEXO B	Configurações dos perfis de rosca utilizados	117

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 3.1 Algumas propriedades importantes dos materiais usados [38].....	25
Tabela D.1 Programação utilizada na preparação de amostras para os experimentos junto ao CSS450.....	105
Tabela D.2 Programação utilizada nos experimentos <i>in-line</i> no CSS450 sob taxas de cisalhamento entre 3 - 180 s ⁻¹	106
Tabela D.3 Programação utilizada nos experimentos <i>in-line</i> no CSS450 sob taxas de cisalhamento entre 0,2 - 20 s ⁻¹	107

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 três tamanhos de partícula, de acordo com as 3 teorias abordadas: Rayleigh se $d < 0,05\lambda$, Debye sendo $0,05\lambda < d < \lambda$, Mie para $d > \lambda$. Figura extraída de [18] com modificações.	8
Figura 2.3 Perfis de intensidade da luz espalhada simulados para 5 sistemas monodispersos de partículas a partir do modelo de Mie, para partículas de alumina ($n = 1,76$) em matriz de poliestireno ($n = 1,61$); comprimento de onda da luz de 632,8 nm. Figura de autoria própria [12], a partir de dados calculados com o software MiePlot v4.3.	11
Figura 2.4 Esquema do espalhamento da luz em baixo ângulo [15].	13
Figura 2.5 Simplificação da formação do padrão de intensidade de luz espalhada a partir da incidência de um feixe de luz sobre uma estrutura alongada, como exemplo uma partícula deformada imersa numa matriz (não representada), ambas transparentes e com índices de refração distintos.	14
Figura 2.6 Ilustração da representação do de um ponto receptor da malha receptora no espaço recíproco e a decomposição do vetor de espalhamento q em suas componentes q_x e q_y	14
Figura 2.7 Número capilar crítico ($Ca(\text{crítico})$) em função da razão de viscosidades (η_r) para fluidos newtonianos sujeitos a fluxo cisalhante. Adaptado de [29].	17
Figura 2.8 Perfil de velocidades $v_x(y)$ em um polímero fundido sob fluxo de arraste entre placas paralelas, quando a distância B é pequena. A placa superior se movimenta à uma velocidade V_w gerando o cisalhamento simples [33].	20
Figura 2.9 Visualização do efeito do fluxo cisalhante em uma blenda polimérica imiscível fundida/amolecida ao passar pela matriz de fenda e a variação na morfologia da fase dispersa ao longo de um plano de corte longitudinal [6]. ...	22

Figura 3.1 Esquema do sistema reológico óptico Cambridge Shearing System (CSS450) [41].	27
Figura 3.2 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).	29
Figura 3.3 Esquema em corte da secção longitudinal mostrando o detector de LALLS acoplado ao equipamento CSS450.	30
Figura 3.4 Vista frontal da placa detectora mostrando os 136 fototransistores, dispostos em 9 raios de 15 elementos e 1 ao centro. As direções MD e TD representam, respectivamente, a direção de máquina (ou fluxo) e a direção transversal a esta.	34
Figura 3.5 Vista lateral da placa detectora com os ângulos de espalhamento fixos para cada nível dos fototransistores em um raio.	35
Figura 3.7 Aba de monitoramento do <i>software</i> . Os números indicados representam: (1) padrão 3D de intensidade luminosa espalhada; (2) curvas de intensidade de luz transmitida e anisotropia <i>versus</i> tempo; (3) perfil normalizado e ajustado de intensidade luminosa espalhada; (4) pontos médios de intensidade de luz transmitida e anisotropia <i>versus</i> taxa de cisalhamento; (5) representação da deformação média nas partículas.	42
Figura 3.8 Proposta de Debye-Bueche para ajuste linear dos perfis de intensidade de luz espalhada.	45
Figura 3.9 Proposta de Guinier para ajuste linear dos perfis de intensidade de luz espalhada.	46
Figura 3.10 Nossa proposta para ajuste linear dos perfis de intensidade de luz espalhada.	46
Figura 3.12 Carregamento do material no módulo CSS450, mostrando (a) amostra sobre a janela inferior e (b) a amostra em diferentes estágios durante o procedimento de eliminação de bolhas de ar.	54

Figura 3.13 Fotografia lateral e esquema em corte transversal mostrando o detector de LALLS acoplado à matriz de fenda na extrusora dupla rosca W&P ZSK-30.....	56
Figura 4.1 Curvas de viscosidade (η) e de razão de viscosidades (η_r) em função da taxa de cisalhamento para PP e PS em três temperaturas: (a) 210°C; (b) 230°C; (c) 250°C.....	60
Figura 4.2 Padrões 3D de intensidade de luz espalhada simétricos dos filmes-padrão de partículas de alumina dispersas em matriz amorfa de PS. A intensidade de luz espalhada (eixo z) aumenta com a concentração mássica de partículas.....	62
Figura 4.3 Gráfico Debye-Bueche dos perfis de intensidade de luz espalhada dos filmes-padrão de PS com concentrações incrementais de alumina e o perfil médio ajustado. As linhas tracejadas de referência foram simuladas a partir do modelo de espalhamento de Mie para partículas com diâmetros de 0,5 e 1,0 μm	63
Figura 4.4 Grau de anisotropia dos filmes-padrão de polietileno mono-orientados em função da razão de estiramento (RE) até 6x, seguindo um comportamento sigmoide. A simetria dos padrões 3D de intensidade de luz espalhada muda de circular para achatado com o aumento do nível de estiramento unidirecional.	64
Figura 4.5 Protótipo do detector de LALLS montado num <i>rack</i> para a caracterização <i>in-line</i> junto ao módulo de aquecimento e cisalhamento CSS450.....	66
Figura 4.6 Variação da intensidade de luz transmitida em função do tempo ao longo de 2 ciclos no CSS450, para o PS puro e para PS com partículas de alumina ($D_{50} = 2,38 \mu\text{m}$, 0,7% em massa) dispersas, ambos amolecidos a 210°C e sob taxa de cisalhamento de 10 s^{-1} (11,78 s por ciclo).	67
Figura 4.7 Curvas de intensidade de luz transmitida e do grau de anisotropia em função da taxa de cisalhamento para o PS puro e para PS com partículas de alumina ($D_{50} = 2,38 \mu\text{m}$, 0,7% em massa) dispersas, ambos amolecidos a 210°C. Cada ponto representa uma média de muitos pontos coletados ao longo de um ou mais ciclos completos de giro da janela inferior do CSS450.....	68

Figura 4.8 Curvas de (a) intensidade de luz transmitida normalizada e do (b) grau de anisotropia em função da taxa de cisalhamento (3 a 180 s ⁻¹) para diferentes composições do sistema PP/PS, a 210°C.....	70
Figura 4.9 Curvas de (a) intensidade de luz transmitida normalizada e do (b) grau de anisotropia em função da taxa de cisalhamento (3 a 180 s ⁻¹) para diferentes composições do sistema PS/PP, a 210°C.....	71
Figura 4.10 Curvas de (a) médias da intensidade de luz transmitida normalizada (I _{tn}), grau de anisotropia (ε), (b) viscosidade da matriz (η) e razão de viscosidades (η _r) em função da taxa de cisalhamento (3 a 180 s ⁻¹) para os sistemas PP/PS e PS/PP, a 210°C.	73
Figura 4.11 Curvas de (a) médias da intensidade de luz transmitida normalizada (I _{tn}), grau de anisotropia (ε), (b) viscosidade da matriz PP (η _m) e razão de viscosidades (η _r) em função da taxa de cisalhamento (0,2 a 20 s ⁻¹) para o sistema PP/PS, a 210°C, 230°C e a 250°C.....	75
Figura 4.12 Curvas de (a) médias da intensidade de luz transmitida normalizada (I _{tn}), grau de anisotropia (ε), (b) viscosidade da matriz PS (η _m) e razão de viscosidades (η _r) em função da taxa de cisalhamento (0,2 a 20 s ⁻¹) para o sistema PS/PP, a 210°C, 230°C e a 250°C.....	76
Figura 4.13 Curvas do grau de anisotropia em função do tempo, mostrando a relaxação das partículas de segunda fase nos sistemas (a) PP/PS e (b) PS/PP em diferentes temperaturas. A taxa de cisalhamento foi mantida constante em 20 s ⁻¹ , antes de ser subitamente interrompida.....	78
Figura 4.14 Perfil de pressão medido em três pontos ao longo da matriz de fenda (T1, T2 e T3) para PS sendo extrudado a 210°C, 90 rpm e 2 kg/h. As inclinações mostram o gradiente de pressão.	79
Figura 4.15 Padrões 3D de intensidade de luz espalhada ao longo da curva de tempos de residência sob regime de concentração transiente da fase dispersa para (a) um pulso de alumina (0,5 g do concentrado PS/alumina com 16,67% em massa) e (b) um pulso de PP (0,3 g de <i>pellets</i>) em um fluxo estável de PS, sob 210°C, 90 rpm e 2 kg/h.....	81

Figura 4.16 Proposta de Debye-Bueche para ajuste linear (○) do perfil de intensidade de luz espalhada (■) obtido <i>in-line</i> para partículas de alumina (2,38 μm) dispersas num fluxo extrudado de PS. O cálculo para o tamanho de partícula médio está disposto do lado direito da figura.	83
Figura 4.17 Proposta de Guinier para ajuste linear (○) do perfil de intensidade de luz espalhada (■) obtido <i>in-line</i> para partículas de alumina (2,38 μm) dispersas num fluxo extrudado de PS. O cálculo para o tamanho de partícula médio está disposto do lado direito da figura.	84
Figura 4.18 Nossa proposta para ajuste linear (○) do perfil de intensidade de luz espalhada (■) obtido <i>in-line</i> para partículas de alumina (2,38 μm) dispersas num fluxo extrudado de PS. O cálculo para o tamanho de partícula médio está disposto do lado direito da figura.	84
Figura A.1 Dependência do índice de refração e da densidade com a temperatura para os polímeros selecionados fundidos/amolecidos na faixa de temperatura dos experimentos (pontos calculados a partir dos dados contidos na literatura [55,56]).	97
Figura B.1 Aba de centralização do laser, do <i>software</i>	99
Figura B.2 Aba de nivelamento do <i>software</i>	100
Figura B.3 Aba de leitura de arquivo, do <i>software</i>	101
Figura C.1 Mapa de emissão de luz da placa de nivelamento para o nível de 4,1 V. O eixo z representa a intensidade de luz captada por meio de um fotômetro em diversos pontos da placa, dispostos no plano xy.	103
Figura C.2 Curva de sensibilidade espectral relativa do fototransistor TEPT4400. A curva pode ser modelada para, $S_r = \text{sen}(3,31 \theta + 0,818)$, na faixa de $\pm 15^\circ$ (θ é o ângulo de recepção, que coincide com o ângulo de espalhamento). ..	103
Figura E.1 Curvas de (a) intensidade de luz transmitida normalizada e do (b) grau de anisotropia em função da taxa de cisalhamento (0,2 a 20 s ⁻¹) para diferentes composições do sistema PP/PS, a 210°C.	109

Figura E.2 Curvas de (a) intensidade de luz transmitida normalizada e do (b) grau de anisotropia em função da taxa de cisalhamento (0,2 a 20 s ⁻¹) para diferentes composições do sistema PP/PS, a 230°C.....	110
Figura E.3 Curvas de (a) intensidade de luz transmitida normalizada e do (b) grau de anisotropia em função da taxa de cisalhamento (0,2 a 20 s ⁻¹) para diferentes composições do sistema PP/PS, a 250°C.....	111
Figura E.4 Curvas de (a) intensidade de luz transmitida normalizada e do (b) grau de anisotropia em função da taxa de cisalhamento (0,2 a 20 s ⁻¹) para diferentes composições do sistema PS/PP, a 210°C.....	112
Figura E.5 Curvas de (a) intensidade de luz transmitida normalizada e do (b) grau de anisotropia em função da taxa de cisalhamento (0,2 a 20 s ⁻¹) para diferentes composições do sistema PS/PP, a 230°C.....	113
Figura E.6 Curvas de (a) intensidade de luz transmitida normalizada e do (b) grau de anisotropia em função da taxa de cisalhamento (0,2 a 20 s ⁻¹) para diferentes composições do sistema PS/PP, a 250°C.....	114
Figura A.1 Curva de sensibilidade espectral relativa do fototransistor TEPT4400 [44].	115
Figura A.2 Curva polar de sensibilidade relativa versus ângulo de recepção do fototransistor TEPT4400 [44].....	115
Figura B.1 Perfil de rosca utilizado na extrusora dupla rosca W&P ZSK-30 nas medidas <i>in-line</i> (adaptado de Pinheiro [57]). KB: bloco de malaxagem (<i>Kneading Block</i>); LH: elemento de passo reverso (<i>Left Hand</i>).....	117
Figura B.2 Perfil de rosca utilizado para as misturas poliméricas na extrusora dupla rosca APV Baker & Perkins [58].	117

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

a	Raio de uma partícula esférica
CSS450	Cambridge Shearing System, módulo da Linkam Scientific Instruments
ϕ	Fração volumétrica de partículas
d	Diâmetro de uma partícula esférica
D	Diâmetro interno da rosca da extrusora
D ₅₀	Diâmetro mediano volumétrico
DTP	Distribuição de tamanhos de partícula
DTR	Distribuição de tempos de residência
h	Espessura da amostra ou caminho óptico
H	Distância entre o bocal de drenagem e a superfície do líquido
HDPE	Polietileno de alta densidade
I_n	Intensidade de luz normalizada
I_0	Intensidade de luz incidente
I_s	Intensidade de luz espalhada
I_t	Intensidade de luz transmitida
I_{t_n}	Intensidade de luz transmitida normalizada
$I(\theta)$	Intensidade de luz espalhada num ângulo θ
J1	Janela de vidro 1
J2	Janela de vidro 2
J3	Janela de vidro 3
J4	Janela de vidro 4
k	Número de onda
k_x	Componente x do vetor de espalhamento
k_y	Componente y do vetor de espalhamento
\vec{k}_i	Vetor da onda incidente
\vec{k}_s	Vetor da onda espalhada
KB	Bloco de malaxagem da rosca (<i>Kneading Block</i>)
L	Comprimento da rosca da extrusora

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>)
LLDPE	Polietileno linear de baixa densidade
m	Índice de refração relativo entre o da partícula e o do meio
MD	Direção do fluxo (<i>Machine Direction</i>)
M_{xx}	Tensor de intensidade de segunda ordem xx
M_{yy}	Tensor de intensidade de segunda ordem yy
n	Índice de refração
n_p	Índice de refração da partícula
n_s	Índice de refração do meio
n_{pot}	Índice da lei das potências
N_1	Primeira diferença de tensões normais
P_n^1	Função de primeira ordem de Legendre de grau 1
PDMS	Polidimetilsiloxano
PIB	Poliisobuteno
PMMA	Polimetilmetacrilato
POM	Microscopia Óptica de luz polarizada (<i>Polarized Optical Microscopy</i>)
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
q	Módulo do vetor de espalhamento
\vec{q}	Vetor de espalhamento
r	Distância entre o centro de espalhamento e o elemento detector
R	Raio médio da partícula
RE	Razão de estiramento
SALS	Espalhamento de luz laser em baixo ângulo (<i>Small Angle Light Scattering</i>)
S_I	Somatório das intensidades
t	Tempo

T	Transmitância
T1	Transdutor de pressão 1
T2	Transdutor de pressão 2
T3	Transdutor de pressão 3
TD	Direção transversal ao fluxo (<i>Transversal Direction</i>)
T_{xy}	Tensor de intensidade de segunda ordem xy
α_a	Coeficiente de absorção ou absortividade
α_s	Coeficiente de espalhamento
Γ	Tensão superficial
$\dot{\gamma}$	Taxa de cisalhamento
ε	Grau de anisotropia
η	Viscosidade
η_d	Viscosidade da fase dispersa
η_m	Viscosidade da matriz polimérica
θ	Ângulo de espalhamento azimutal
λ	Comprimento de onda da luz
ξ	Função de Riccati
τ	Turbidez
φ	Ângulo de espalhamento polar, ortogonal ao vetor de onda incidente
x	Razão entre a circunferência da partícula e o comprimento de onda no meio
ψ	Função de Bessel

1 INTRODUÇÃO

O processamento de materiais poliméricos via extrusão é corriqueiramente empregado na preparação de blendas e compósitos poliméricos, que consistem em sistemas poliméricos nos quais são misturados certos materiais em um polímero matriz havendo separação de fases. Nesse processo de mistura, é desejável que haja uma boa dispersão e distribuição da segunda fase, ou a formação de uma microestrutura em particular (na escala micrométrica) para garantir a melhoria de certas propriedades, como as mecânicas ou de permeação a gases e líquidos [1].

Para o controle de qualidade dos materiais processados, geralmente são empregadas técnicas convencionais de microscopia óptica ou eletrônica, que constituem algumas das chamadas técnicas *off-line*. Contudo, tais técnicas e demandam tempo que a indústria geralmente não dispõe, principalmente no que diz respeito à coleta e a preparação de amostras. Havendo um lapso considerável entre a ocorrência de um problema e a sua detecção, isso pode causar a perda de uma grande quantidade do material processado. Frente a isso, têm sido realizadas pesquisas para o desenvolvimento de técnicas não invasivas de caracterização *in situ* e em tempo real, nas quais o acompanhamento da morfologia é feito ao longo da linha de fluxo principal do processo de extrusão. Não obstante, a manutenção da morfologia da fase dispersa ao sair do canal irá depender do comportamento viscoelástico dos polímeros, assim como da velocidade de puxamento e resfriamento antes da granulação. Dessa forma, a recuperação elástica irá influir na microestrutura contida nos *pellets*, mas pode-se relacioná-la à morfologia que a originou. Dentre estas técnicas *in-line*, está a de espalhamento de luz laser de baixo ângulo [2–7], que permite monitorar mudanças na morfologia de misturas poliméricas. Ao se conhecer a morfologia do extrudado, pode-se relacioná-la com a microestrutura e conseqüentemente com as propriedades que o material irá manifestar quando solidificado.

Alguns trabalhos pioneiros, usando técnicas de espalhamento de luz aplicados ao processo de extrusão, foram publicados no final da década de 1990 [2,3,8] e início dos anos 2000 [5,9]. Schlatter et al. [5] desenvolveram um dispositivo de espalhamento de luz para estudar *online* a morfologia de misturas

poliméricas diluídas (p.e. PS/PP 0,8% em massa) em uma extrusora de dupla rosca. Eles usaram uma placa semitransparente para projetar a luz difusa e uma câmera CCD para registrar as imagens bidimensionais, das quais o perfil da intensidade de espalhamento da luz em função do ângulo de espalhamento foi extraído e analisado. Os padrões de espalhamento da luz revelaram mudanças na anisotropia que foram associadas à deformação (alongamento) e relaxamento das gotas da segunda fase dispersas, enquanto que o perfil de intensidade da luz espalhada forneceu informações sobre o tamanho das gotas.

Usando uma configuração *in-line*, Li et al. [2] apresentaram um dispositivo montado em uma matriz de fenda, na qual o espalhamento de luz e a microscopia óptica poderiam ser alternados, por meio do simples deslocamento da plataforma óptica montada em um trilho, permitindo estudos morfológicos em linha tanto no espaço real quanto no recíproco. Na tentativa de observar apenas as partículas dispersas de polietileno altamente alongadas em uma matriz de poliestireno (0,2% em massa), eles exploraram a natureza *plug* do perfil de fluxo para imitar localmente condições que se assemelham ao cisalhamento simples (60 s^{-1} , 175°C). Ao adicionar mais poliestireno puro durante o processo de extrusão da mistura, o próprio fluxo isola regiões da mistura próximas às paredes, permitindo a observação da morfologia anisotrópica, como uma faixa no padrão de espalhamento da luz.

Teixeira et al. [7] descreveram a validação de um sistema reo-óptico de monitoramento *in-line* instalado sobre a fenda de uma mini extrusora dupla rosca. A caracterização foi realizada por meio do monitoramento *in situ* do espalhamento de luz em baixo ângulo e da microscopia óptica de luz polarizada. A validação foi realizada por meio da avaliação de partículas de PS de tamanhos bem definidos suspensas em uma matriz newtoniana de polidimetilsiloxano (PDMS). Os dados experimentais mostraram que sistemas diluídos (fração volumétrica de até 1%) se ajustam melhor às curvas calculadas usando o modelo de Mie. A explicação dada, foi que a concentração de partículas neste sistema diluído estava abaixo do limite para gerar o espalhamento múltiplo da luz. Além disso, eles avaliaram a morfologia induzida por fluxo de um sistema de poliestireno/polimetilmetacrilato, concluindo que a técnica de espalhamento de

luz em baixo ângulo permite medir com precisão os tamanhos de partículas diluídas, mas alguns fatores podem comprometer a medição, tais como a concentração de partículas grandes espessura, contaminação material, vibração da máquina etc.

O espalhamento de luz em baixo ângulo pode ser aplicado não somente para caracterizar o estado fundido, mas também pode ser usado para quantificar a microestrutura de sistemas de polímeros sólidos. Luo et al [10] prepararam por coextrusão multicamadas um filme difusor de luz feito de camadas alternadas da blenda de polietileno de baixa densidade linear e poliestireno (10% em massa) com camadas de polimetacrilato de metila. Em seguida, as camadas da blenda PE/PS foram removidas dissolvendo-se a camada de PMMA e os filmes foram analisados por LALLS. A morfologia revelou que as partículas de PS se encontravam dispersas como domínios esféricos na matriz de LLDPE e que o diâmetro médio aumentou da superfície para as camadas centrais, consequência do gradiente de tensão cisalhante imposto durante o processo de extrusão. Pluta et al [11] usaram um detector de espalhamento de luz laser multi-ângulo (MALLS) para medir os raios de esferulitos em nanocompósitos de polilactídeo/nanotubos de haloisita (PLA/HNT), obtendo valores de ordem micrométrica.

As publicações citadas mostram que o propósito de usar a técnica de espalhamento de luz laser em baixo ângulo na caracterização *in-line* de sistemas poliméricos bifásicos, têm sido muito eficaz na investigação da microestrutura tanto aplicado no estado fundido, quanto em sistemas de polímeros sólidos. Os padrões de espalhamento da luz revelam mudanças na anisotropia que estão associadas à deformação (alongamento) e relaxação das gotas da segunda fase dispersas. Já o uso do modelo de Mie, na análise do perfil de intensidade da luz espalhada, fornece informações precisas sobre o tamanho das gotas ou partículas da fase dispersa. Portanto, o desenvolvimento de um detector de LALLS para monitoramento *in-line* em processos de produção de filmes ou na extrusão, acoplado a matriz é de grande utilidade prática.

A versão anterior do protótipo do detector de LALLS foi elaborada durante o trabalho de mestrado deste autor [12]. Baseando-se no conhecimento da

técnica e da construção dessa primeira versão do equipamento, este trabalho de doutorado objetivou a construção de um novo protótipo do detector de LALLS¹, de maneira a melhorar a resolução dos dados coletados e, demonstrar seu uso na quantificação da deformação da fase dispersa de misturas poliméricas bifásicas submetidas a um fluxo. O protótipo foi aprimorado tanto no que se refere ao *hardware* (fonte de luz laser, placa detectora e seu circuito amplificador, interface de transferência de dados e computador) quanto ao *software* (aquisição, nivelamento, cálculos, apresentação em tela e armazenamento de dados). O detector foi testado utilizando-se polímeros e carga cerâmica em três situações diferentes:

(i) em bancada, com filmes sólidos de poliestireno (PS) com dispersão homogênea de alumina e filmes comerciais monorientados da blenda de polietileno de alta densidade com polietileno linear de baixa densidade (HDPE/LLDPE, 20% em massa);

(ii) no equipamento CSS450 sob fluxo de arraste (cisalhamento simples), fundindo-se as misturas poliméricas de PS/PP e PP/PS com diferentes concentrações e sob diferentes temperaturas. A partir disso, mediu-se a deformação da fase dispersa e avaliou-se os resultados, tendo como referência curvas reológicas de reometria rotacional (placas paralelas) e capilar;

(iii) na extrusora dupla rosca, acompanhando-se em tempo real (*in-line*) a dispersão em concentração transiente de um pulso de segunda fase de alumina ou PP em um fluxo de PS amolecido.

¹ Patente pendente, número do processo: BR 10 2016 002791-8

2 REVISÃO DA LITERATURA

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 [13]. 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 [14].

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 (estático), do contrário é chamado de espalhamento inelástico (dinâmico) [13,14].

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 por meio da formação de máximos e mínimos na intensidade de luz [13,14].

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, com atenuação da intensidade do raio transmitido em relação ao incidente. A turbidez (τ) é uma função aditiva dos processos de absorção e espalhamento da luz (Equação 2.1), em que parte da intensidade da radiação incidente é extinta [13,15].

$$\tau = \alpha_a + \alpha_s \quad (2.1)$$

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

Para sistemas diluídos (0,5% em volume), a medida da turbidez é feita por meio da transmitância (T), conforme mostra a relação de Beer-Lambert na Equação 2.2 [16].

$$T = \frac{I_t}{I_0} = e^{-\tau h} \quad (2.2)$$

sendo: I_0 a intensidade de luz incidente; I_t a intensidade de luz transmitida; h a espessura da amostra.

2.3 O espalhamento elástico da luz

O espalhamento de luz ocorre em meios heterogêneos, contendo partículas cujas dimensões são comparáveis com o comprimento de onda da luz e, que possuam índice de refração (n_p) diferente daquele do meio (n_s) em que estão inseridas.

Desta forma, 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 de diâmetro d) 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 espalhado \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]. Na figura, r é a distância entre o centro de espalhamento e o elemento detector.

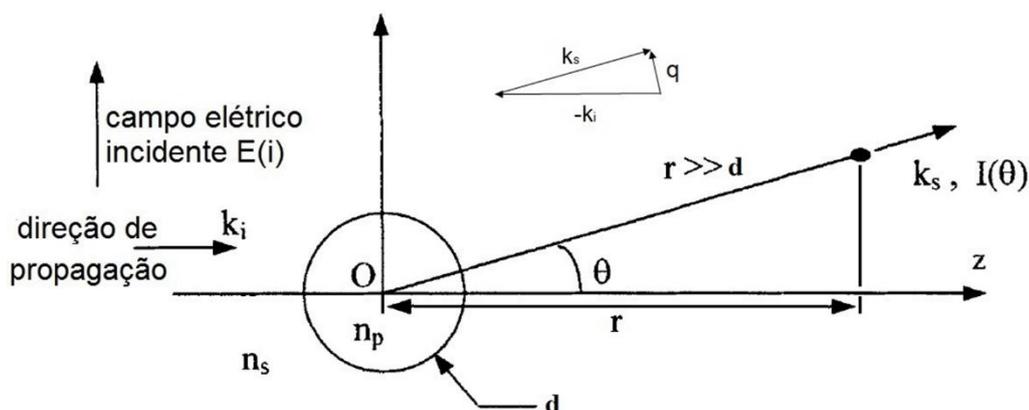


Figura 2.1 Espalhamento elástico da luz por uma partícula esférica [5].

Na Equação 2.3 é definido 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.

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

$$q = |\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \text{sen} \frac{\theta}{2} \quad (2.4)$$

sendo q o módulo do vetor de espalhamento, λ o comprimento de onda e θ o ângulo de espalhamento.

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 às partículas com 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 usada. Portanto, estes três modelos valem para as seguintes regiões de tamanhos de

partícula: espalhamento Rayleigh sendo $d < 0,05\lambda$, espalhamento Debye sendo $0,05\lambda < d < \lambda$, espalhamento de Mie sendo $d > \lambda$ [17].

A intensidade do espalhamento por uma única partícula, depende do seu tamanho, forma e do índice de refração do material que a compõe. Diferentes teorias tentam descrever a intensidade da luz espalhada por uma única partícula (Figura 2.2).

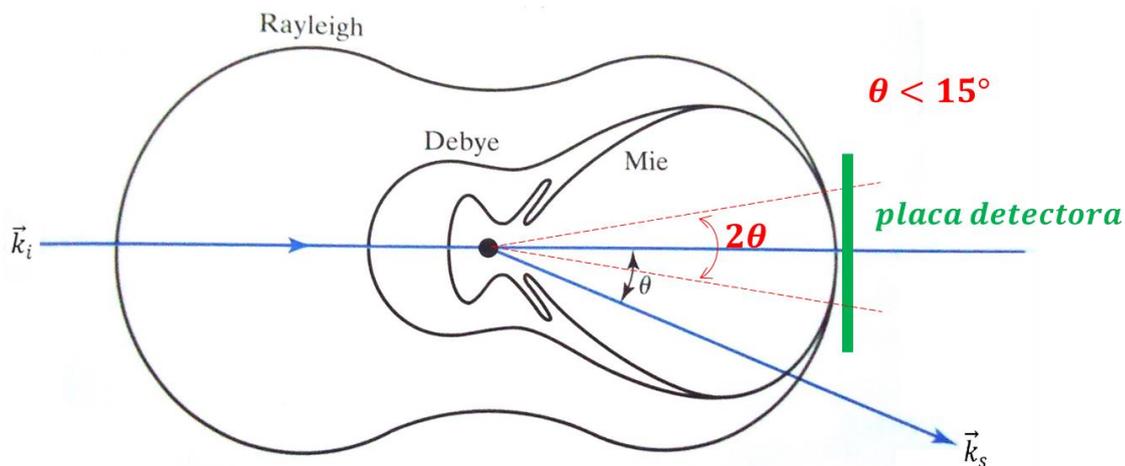


Figura 2.2 Distribuições de luz espalhada para três tamanhos de partícula, de acordo com as 3 teorias abordadas: Rayleigh se $d < 0,05\lambda$, Debye sendo $0,05\lambda < d < \lambda$, Mie para $d > \lambda$. Figura extraída de [18] com modificações.

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 retroespalhamento [15].

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 2.2. Além disso, há uma simetria entre as porções espalhada para frente e retroespalhada. 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.

2.4 Modelo de espalhamento de Mie

Este 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 usada, como em um composto ou em uma mistura polimérica [19]. O modelo idealiza as partículas como esféricas, isotrópicas, não magnéticas e com uma superfície lisa, dispersas em um meio não absorvente [14,20].

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 próximos para que possa ocorrer interferência entre os raios emitidos das diferentes regiões da partícula [16]. Com isso, partículas de diferentes diâmetros possuem distribuição de intensidades ou perfis de espalhamento distintos, o que permite sua identificação.

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 2.5 [21].

$$I_s(m, x, \theta) = \frac{I_0}{2k^2r^2} (|S_1|^2 + |S_2|^2) \quad (2.5)$$

sendo: I_0 a intensidade do feixe de luz incidente; 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 pela Equação 2.6.

$$m = \frac{n_p}{n_s} \quad (2.6)$$

sendo: n_p o índice de refração do material que compõe a partícula; n_s 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 pela Equação 2.7.

$$x = \frac{\pi d}{\lambda} \quad (2.7)$$

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

As funções S_1 e S_2 são dadas por:

$$S_1(m, x, \theta) = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{2i+1}{i(i+1)} \{a_i \pi_i + b_i \tau_i\} \quad (2.8)$$

$$S_2(m, x, \theta) = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{2i+1}{i(i+1)} \{a_i \tau_i + b_i \pi_i\} \quad (2.9)$$

Sendo que:

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

$$b_i = \frac{\psi_i(mx)\psi_i'(x) - m\psi_i(x)\psi_i'(mx)}{\psi_i(mx)\xi_i'(x) - m\xi_i(x)\psi_i'(mx)} \quad (2.11)$$

$$\pi_i = \frac{P_i^1(\cos \theta)}{\sin \theta} \quad (2.12)$$

$$\tau_i = \frac{d}{d\theta} [P_i^1(\cos \theta)] \quad (2.13)$$

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_i^1 a função de primeira ordem de Legendre.

A Figura 2.3 mostra os perfis de intensidade da luz espalhada calculados a partir do modelo de Mie (Equação 2.5), usando-se o software MiePlot v4.3 [22], para partículas de alumina ($n = 1,76$) em matriz de poliestireno ($n = 1,61$). Para os cálculos escolheu-se luz com o mesmo comprimento de onda que é usado pelo protótipo atual do detector: monocromática com comprimento de onda de 632,8 nm.

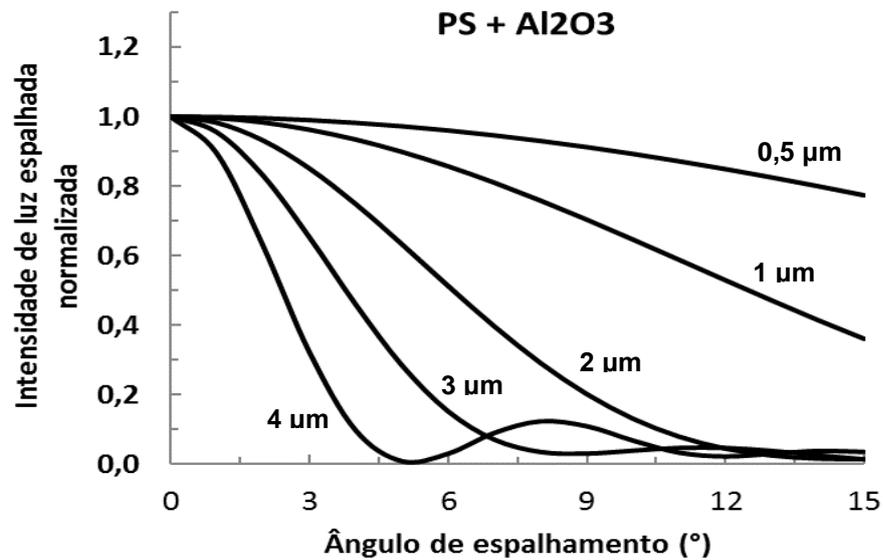


Figura 2.3 Perfis de intensidade da luz espalhada simulados para 5 sistemas monodispersos de partículas a partir do modelo de Mie, para partículas de alumina ($n = 1,76$) em matriz de poliestireno ($n = 1,61$); comprimento de onda da luz de 632,8 nm. Figura de autoria própria [12], a partir de dados calculados com o software MiePlot v4.3.

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, que possui uma componente real associada com a mudança de direção da luz e uma componente imaginária, relacionada com a absortividade do material. Para partículas não absorventes de luz, pode-se considerar a componente imaginária como sendo nula [14].

2.5 Espalhamento múltiplo da luz

O espalhamento múltiplo da luz ocorre quando as partículas são expostas não somente à luz do feixe original, mas também à luz espalhada por outras partículas.

Quando este fenômeno ocorre, a luz é espalhada em ângulos maiores do que o esperado e não há uma relação de proporcionalidade simples entre a

intensidade da luz espalhada e a concentração de partículas [5,14]. Portanto, as teorias anteriores não se aplicam a tais sistemas. No caso de espalhamento múltiplo, o cálculo do diâmetro de partículas a partir das intensidades de luz medidas em diversos ângulos de espalhamento resulta em diâmetros menores do que são na realidade [5]. Um critério que assegura a não ocorrência de espalhamento múltiplo foi proposto por Rusu ([23] apud [5]) e está apresentado na Equação 2.14.

$$\phi \frac{h}{8R} \leq 0,2 \quad (2.14)$$

sendo: ϕ a fração volumétrica de partículas; h espessura da amostra; R o raio médio das partículas.

Segundo van de Hulst [14], o espalhamento único é mais provável em 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%.

2.6 Técnica 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. Entende-se por baixo ângulo a faixa de 0° a 11°, sendo o máximo aceitável 15° [24]. A análise do perfil de intensidade de luz espalhada detectada pode fornecer informações sobre o tamanho médio das partículas da segunda fase. Já com o padrão 3D de intensidade de luz espalhada pode-se obter informação sobre a presença e grau de orientação da fase dispersa.

Nas 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 2.4) [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 polar, no plano da malha.

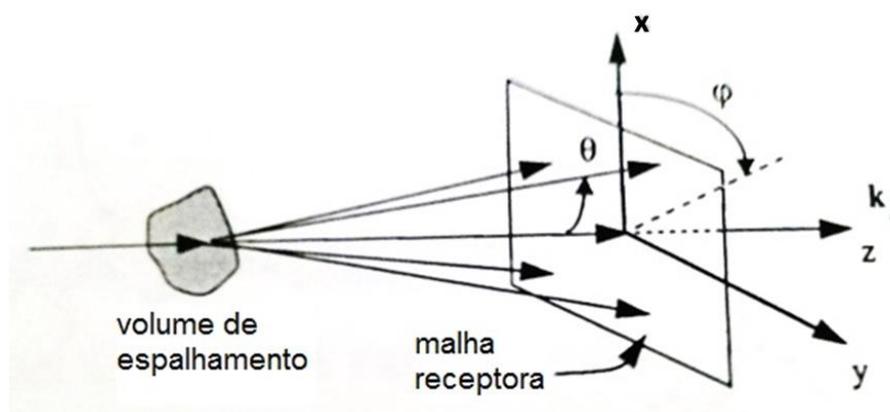


Figura 2.4 Esquema do espalhamento da luz em baixo ângulo [15].

Para se estimar uma distribuição de tamanhos de partículas (DTP) real, o que se faz é uma deconvolução dos perfis de espalhamento calculados para populações monomodais e com isso se obtém as frações das diferentes populações presentes que compõem a amostra.

2.7 Anisotropia no espalhamento da luz

A anisotropia de um sistema polimérico é o grau relativo de alinhamento da segunda fase dispersa [25]. Ao incidir sobre uma partícula de segunda fase que esteja alongada, a luz é espalhada preferencialmente na direção perpendicular ao sentido de orientação. A Figura 2.5 simplifica o que ocorre com a luz ao ser espalhada por uma partícula de segunda fase elipsoidal imersa numa matriz, ambas transparentes e com índices de refração distintos. Na realidade, este fenômeno óptico depende da contribuição de muitas partículas dispersas em um dado volume para que o efeito, simplificado na figura, se manifeste da maneira como está exposto.

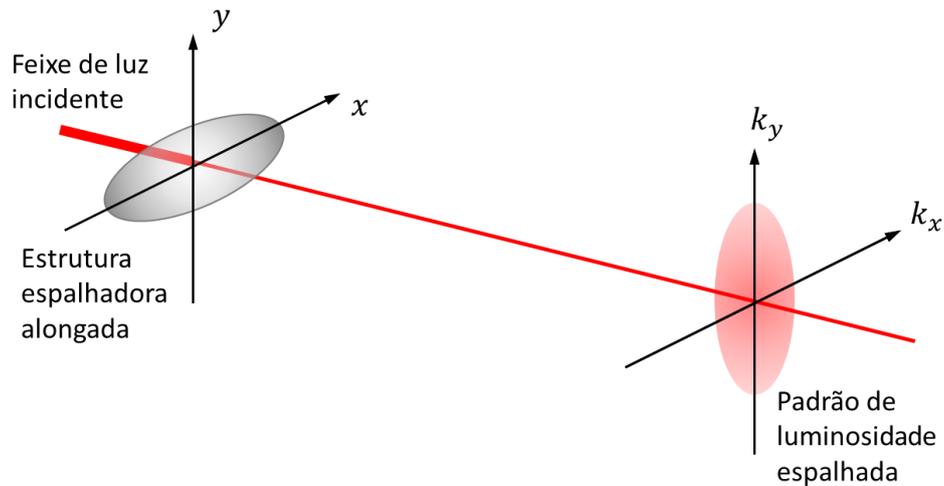


Figura 2.5 Simplificação da formação do padrão de intensidade de luz espalhada a partir da incidência de um feixe de luz sobre uma estrutura alongada, como exemplo uma partícula deformada imersa numa matriz (não representada), ambas transparentes e com índices de refração distintos.

A Figura 2.6 ilustra representação de um ponto receptor da malha receptora no espaço recíproco e a decomposição do vetor de espalhamento \vec{q} em suas componentes \vec{q}_x e \vec{q}_y . Isso é realizado para cada ponto receptor da malha, cujas coordenadas reais (dadas em mm) são convertidas em coordenadas do espaço recíproco (dadas em μm^{-1}). A projeção de um padrão de intensidade de luz espalhada foi esboçada para ilustrar o processo.

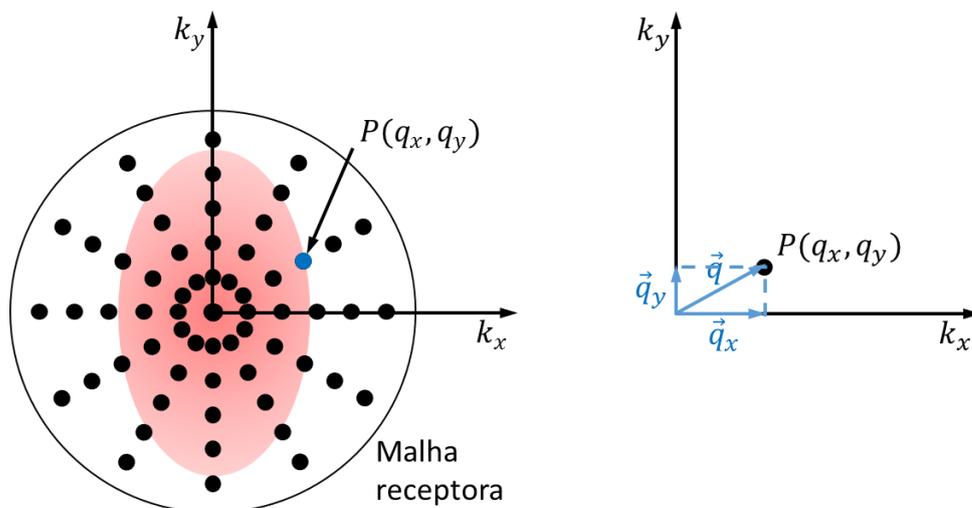


Figura 2.6 Ilustração da representação do de um ponto receptor da malha receptora no espaço recíproco e a decomposição do vetor de espalhamento \vec{q} em suas componentes \vec{q}_x e \vec{q}_y .

A análise do padrão de intensidade de luz espalhada permite quantificar o grau de alinhamento médio das estruturas dispersas em uma matriz polimérica, seja sob a forma de partículas alongadas ou orientação cristalina preferencial. O grau de anisotropia (ϵ) pode ser determinado com base nos autovalores dos tensores de intensidade de segunda ordem [26], como mostra a Equação 2.15.

$$\epsilon = \frac{\sqrt{(M_{xx} - M_{yy})^2 + 4T_{xy}^2}}{S_I} \quad (2.15)$$

$$M_{xx} = \int_0^i q_x q_x I(q) dq \quad (2.16)$$

$$M_{yy} = \int_0^i q_y q_y I(q) dq \quad (2.17)$$

$$T_{xy} = \int_0^i q_x q_y I(q) dq \quad (2.18)$$

$$S_I = \int_0^i I(q) dq \quad (2.19)$$

sendo: M_{xx} , M_{yy} e T_{xy} são os tensores de intensidade de segunda ordem, S_I é o somatório das intensidades, $I(q)$ é a intensidade de luz medida no ponto (x, y) da malha de detecção.

Pelo modelo, caso a estruturas geradora de anisotropia (partícula ou cristais) estejam orientadas preferencialmente no sentido do eixo x (MD), o valor de ϵ calculado será positivo. De outra forma, se estiverem orientadas preferencialmente no sentido do eixo y (TD), o valor de ϵ será negativo.

2.8 Microrreologia de misturas poliméricas imiscíveis

Microrreologia de mistura é o estudo de como os parâmetros reológicos macroscópicos influenciam na microestrutura de fases quando diferentes polímeros são misturados no estado fundido. A formação da microestrutura em misturas poliméricas imiscíveis depende: do tipo de fluxo, se cisalhante ou elongacional e, de sua intensidade, da viscosidade dos polímeros (que é função da temperatura e da taxa de deformação), da elasticidade, da composição, da

tensão interfacial, presença de agentes compatibilizantes e do tempo durante o qual foram misturados [27]. Dessa forma, é possível correlacionar as características reológicas da mistura com a morfologia resultante. Ao serem fisicamente misturados dois polímeros imiscíveis amolecidos/fundidos, a microestrutura da mistura polimérica resultante pode se apresentar de diversas formas: gotas (*droplets*), emulsão dupla, laminar, fibras (*threads*), co-contínua e microfases ordenadas.

A morfologia da fase minoritária, assim como sua interação com a matriz polimérica, afeta as propriedades mecânicas e físicas da mistura polimérica. Logo, a morfologia 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.

O modelo reológico de Taylor, publicado em 1934 [28], mostrou a contribuição dos parâmetros reológicos que controlam a deformação e a quebra de uma gota de um líquido newtoniano imerso em líquido, também um newtoniano. Ele postulou que a deformação e quebra da gota é função da relação entre a tensão cisalhante sobre a gota e a tensão interfacial entre os dois líquidos, denominado número capilar (Ca) (Equação 2.20).

$$Ca = \frac{\eta_m \dot{\gamma} d}{\Gamma} \quad (2.20)$$

sendo: η_m a viscosidade da matriz, $\dot{\gamma}$ a taxa de cisalhamento, Γ a energia interfacial e d o diâmetro da gota.

Na Figura 2.7 vemos uma representação da clássica curva de Grace, que relaciona o número capilar crítico ($Ca_{(crítico)}$) com a razão de viscosidades (η_r) para fluidos newtonianos sujeitos a fluxo cisalhante. Para que haja deformação e quebra de uma gota, a condição $Ca > Ca_{(crítico)}$ deve ser satisfeita, logo a

quebra da gota se torna mais difícil a medida que o diâmetro diminui. No fluxo cisalhante simples existe uma faixa ótima em que é possível a cominuição, para a razão de viscosidades entre 0,003 e 4. Já quando o fluxo é do tipo elongacional, a cominuição pode ocorrer numa faixa bem mais ampla, pois esse tipo de fluxo leva à maior deformação efetiva da gota e, conseqüentemente, sua ruptura. Existe um mínimo para o número capilar crítico quando a razão de viscosidades é aproximadamente 0,3.

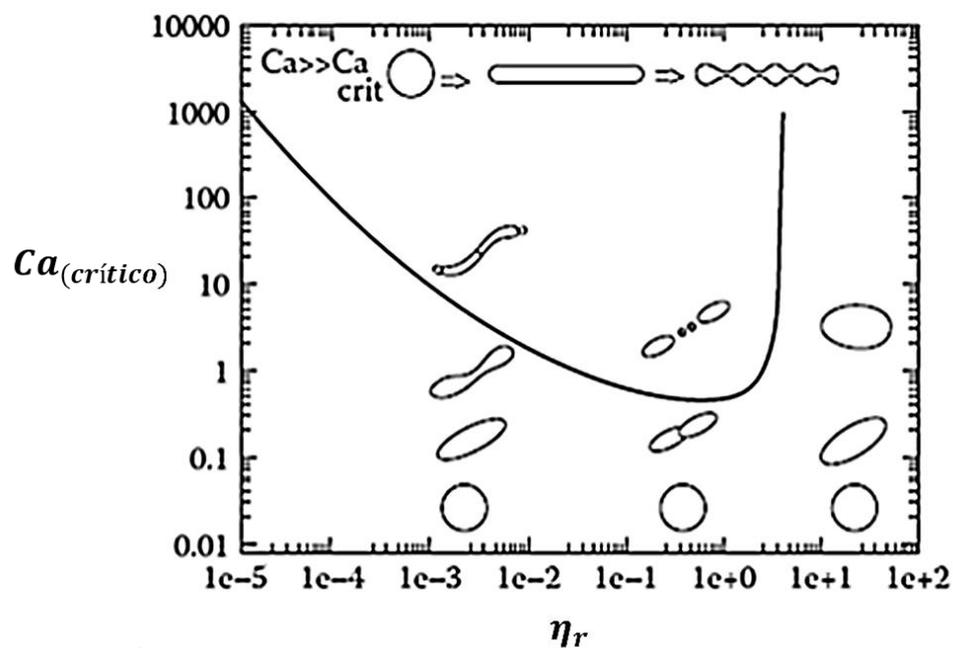


Figura 2.7 Número capilar crítico ($Ca_{(crítico)}$) em função da razão de viscosidades (η_r) para fluidos newtonianos sujeitos a fluxo cisalhante. Adaptado de [29].

Considerando o caso de um sistema polimérico com 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 2.21 [30].

$$S_r = \frac{\text{forças pró-deformação}}{\text{forças de recuperação}} = \frac{\eta_m \dot{\gamma} + N_{1m}}{\Gamma/R + N_{1d}} \quad (2.21)$$

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, $S_{r(\text{crítico})}$, a gota torna-se instável, sendo passível de deformação e cominuição. Então, para que haja cominuição, o seguinte critério deve ser obedecido:

$$S_r > S_{r(\text{crítico})} \quad (2.22)$$

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 período de interação.

Para a estimativa de tamanho da partícula de segunda fase em equilíbrio existem alguns modelos teóricos. Serpe e colaboradores [31] desenvolveram um equacionamento para estimar o tamanho de partículas de fase dispersa em blendas poliméricas imiscíveis, mais precisamente PE/PA, processadas em câmara de mistura de reômetro de torque. Este modelo é uma correção do modelo empírico de Wu [32] 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 2.23.

$$d_{wu}^* = \frac{4 \Gamma (\eta_d/\eta_b)^{\pm 0,84}}{\eta_b \dot{\gamma} [1-(4\phi_d\phi_m)^{0,8}]} \quad (2.23)$$

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 (-). Assim, o diâmetro da fase dispersa é mínimo quando $\eta_d/\eta_b = 1$.

2.9 Fluxo cisalhante conduzido por arraste

Este tipo de fluxo corre em razão do movimento de uma das superfícies em que o polímero está confinado. Assim, nenhum gradiente de pressão é imposto ao sistema e o polímero se movimenta pelo arraste proporcionado pela superfície móvel. Esse tipo de fluxo é encontrado, por exemplo, no interior de uma extrusora, quando a rosca gira dentro do barril (estacionário) e faz o polímero fundido ser arrastado em direção à matriz [33]. O fluxo de arraste também é encontrado nos reômetros rotacionais do tipo placas paralelas ou cone e placa, assim como no módulo de cisalhamento controlado CSS450, que foi utilizado neste trabalho.

A Figura 2.8 mostra um esquema desse tipo de fluxo, no qual o polímero fundido foi colocado entre duas superfícies paralelas e a superior se desloca com velocidade constante V_w (direção x) em relação à inferior, que está parada. Se a distância B entre as superfícies for muito pequeno e, assumindo-se que não há escorregamento do fluido nas superfícies, então, cada elemento do fluido estará sujeito à mesma deformação local [33].

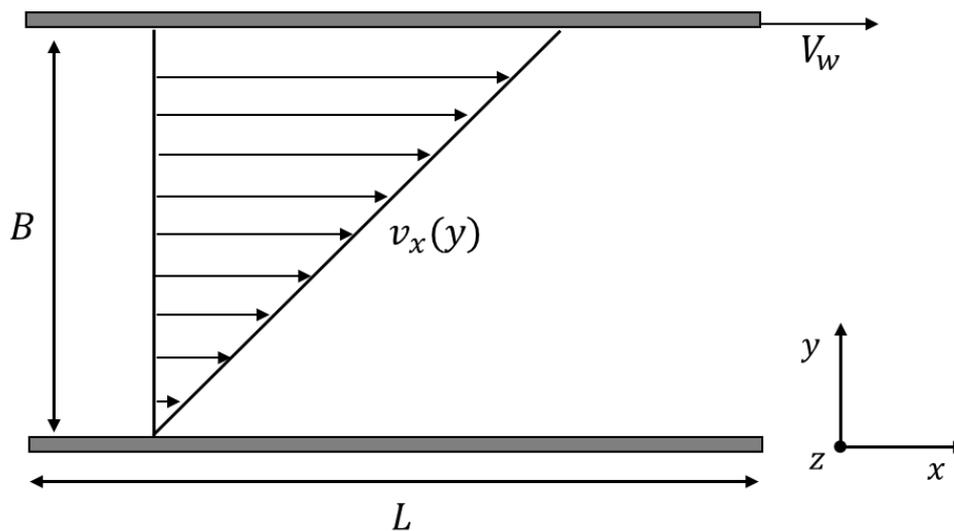


Figura 2.8 Perfil de velocidades $v_x(y)$ em um polímero fundido sob fluxo de arraste entre placas paralelas, quando a distância B é pequena. A placa superior se movimenta à uma velocidade V_w gerando o cisalhamento simples [33].

Nesta configuração, a taxa de cisalhamento simples ($\dot{\gamma}_{xy}$) é definida como:

$$\dot{\gamma}_{xy} = \frac{V_w}{B} \quad (2.24)$$

Por convenção, para fluxos de cisalhamento que possuem apenas uma componente do vetor velocidade, utiliza-se o seguinte padrão de coordenadas:

- direção x : direção da componente principal da velocidade;
- direção y : direção ao longo da qual a velocidade varia;
- direção z : direção neutra;

2.10 Fluxo cisalhante conduzido por pressão na matriz de fenda

O protótipo do detector de LALLS pode ser acoplado a matrizes de extrusão com diferentes geometrias, porém, por simplificação, foi utilizada uma matriz de fenda instrumentada construída pelo grupo [34,35], a qual foi utilizada neste trabalho.

O fluxo do polímero fundido numa matriz se dá por meio de 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. Dessa maneira, por simplificação, o polímero fundido será tratado como fluido puramente viscoso dentro do canal da matriz [36].

No entanto, deve-se salientar que a manutenção da morfologia da fase dispersa ao sair do canal irá depender desse comportamento viscoelástico dos polímeros, assim como da velocidade de puxamento e resfriamento antes da granulação. Assim, a recuperação elástica irá influir na microestrutura contida nos *pellets*, mas pode-se relacioná-la à morfologia que a originou.

O perfil de velocidades para esses fluidos pseudoplásticos pode ser descrito como uma parábola achatada ao centro (Figura 2.9). 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 blenda polimérica está sendo extrudada, as tensões cisalhantes podem gerar deformações nas partículas da segunda fase, permitindo que coexistam ao longo deste perfil diferentes morfologias da segunda fase, fazendo com que o extrudado tenha uma microestrutura “pele-núcleo” [33].

A Figura 2.9 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]. A orientação das partículas segue os campos deformacionais, podendo tornar-se alongadas na direção das tensões cisalhantes.

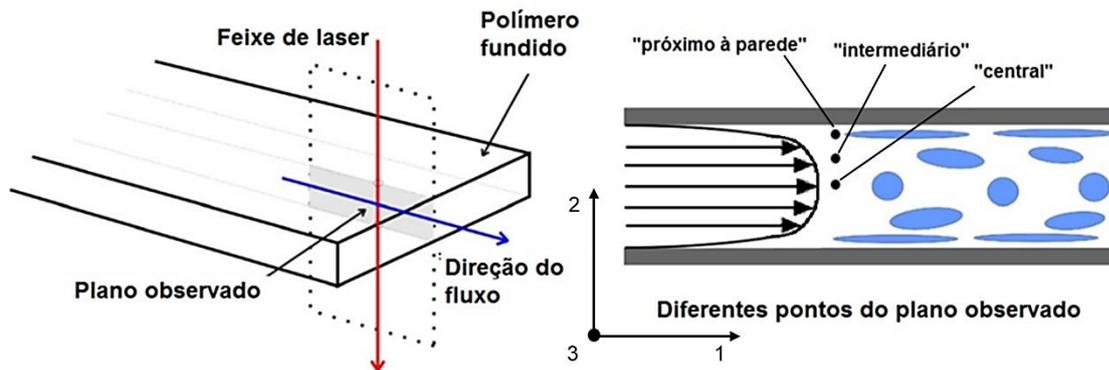


Figura 2.9 Visualização do efeito do fluxo cisalhante em uma blenda polimérica imiscível fundida/amolecida ao passar pela matriz de fenda e a variação na morfologia da fase dispersa ao longo de um plano de corte longitudinal [6].

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 [36].

A geometria de parede plana de uma matriz de fenda permite a determinação da queda de tensão atuante normal à parede ao longo da fenda, considerando-se um fluxo 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 [35].

A literatura estabelece que numa matriz de fenda com razão de aspecto maior do que 10 pode-se aplicar o conceito de placas paralelas de largura infinita. Dessa forma, o fluxo pode ser visto como unidimensional e os efeitos de borda podem ser omitidas, sendo a tensão cisalhante na parede (σ_w) dada pela Equação 2.24 [37].

$$\sigma_w = \frac{h}{(1+h/W)} \frac{dp}{dx} \quad (2.24)$$

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 2.25 [37].

$$\dot{\gamma}_a = \frac{6Q}{Wh^2} \quad (2.25)$$

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 2.26 [37].

$$\dot{\gamma}_w = \left(\frac{2n_{pot}+1}{3n_{pot}} \right) \dot{\gamma}_a \quad (2.26)$$

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 o fluxo interno da matriz esteja completamente desenvolvido. Um critério importante, mas não suficiente, para garantir essa característica do fluxo é o de que o gradiente de pressão seja constante ao longo da fenda [35].

3 MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E MÉTODOS

3.1 Materiais utilizados

Um 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 3.1). No entanto, esta 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. De maneira prática a diferença entre os índices de refração não deve ser maior do que 10% [18], mas isso depende do caminho óptico ou da concentração.

Tabela 3.1 Algumas propriedades importantes dos materiais usados [38]

Material	Grade / Fabricante	Tg (°C)	Tm (°C)	Densidade 25°C* (g/cm ³)	n 25°C*
PP (homopolímero)	H301 / Braskem	-10	175	0,85	1,47
PS	N2560 / Innova	100	-	1,05	1,59
Alumina (α)	A1000-SG / Alcoa	-	2050	3,92	1,76

*a variação da densidade e do índice de refração com a temperatura estão dispostos no Apêndice A.

A alumina A1000-SG foi selecionada pois possui uma distribuição de tamanho de partículas (DTP) larga e que inclui as frações de tamanhos de interesse, de 0,5 e 2 μm , com uma DTP bem mais estreita (Item 3.3.5).

Deve-se atentar para o fato de que os índices de refração variam com a temperatura, sendo que esta variação é da ordem de milésimos para a alumina e de centésimos para os polímeros (Apêndice A, Figura A.1) utilizados. Uma variação dos índices de refração na casa dos centésimos já possui influência considerável no espalhamento da luz, portanto precisa ser considerada. Este par de polímeros foi escolhido pois, além de seus índices de refração diferirem em apenas 9% ($n_{\text{PP}_{230^\circ\text{C}}} = 1,42$ e $n_{\text{PS}_{230^\circ\text{C}}} = 1,55$), sua variação com a temperatura na faixa em que foram realizados os experimentos (210 a 250°C) é equivalente (mesma taxa de queda). Embora os índices de refração sejam dependentes do comprimento de onda, isso só é importante no caso de materiais coloridos [39].

3.2 Equipamentos

3.2.1 Sistema reológico óptico

O módulo de aquecimento e cisalhamento Cambridge Shearing System (CSS450), da Linkam Scientific Instruments, é um acessório do microscópio óptico e serve para submeter amostras líquidas, tais como polímeros fundidos, ao cisalhamento simples e temperatura controlados.

Conforme mostrado na Figura 3.1, este sistema é composto por duas janelas de quartzo polidas e circulares com 32 mm (superior) e 55 mm (inferior) de diâmetro, dispostas paralelamente [40]. A distância entre estas janelas pode ser regulada por um comando no *software* de controle, que aciona um motor de passos incumbido de tal função. A janela inferior está acoplada a uma correia rígida, a qual está ligada a um outro motor de passos, que também é acionado via *software*, permitindo o cisalhamento da amostra.

Este equipamento permite que se trabalhe numa faixa de temperatura que vai desde a ambiente até 450°C, com resolução de 1°C e com estabilidade de $\pm 0,2^\circ\text{C}$. Além disso, podem ser empregadas taxas de aquecimento de 0.01 a 30°C/min. O módulo conta, ainda, com dutos de arrefecimento para a circulação forçada de água, a fim de evitar danos em algumas das partes do equipamento. A janela superior (fixa) pode ser distanciada da inferior (móvel) por um espaçamento (*gap*) de 10 μm a 2500 μm , em passos de 11 μm [40]. A velocidade de rotação da janela inferior pode ser controlada para valores entre 0 e 10 rad/s. O equipamento permite que sejam atingidas taxas de cisalhamento de 180 s^{-1} (*gap* de 400 μm , rotação de 9,6 rad/s), tornando o dispositivo útil para simular aquelas taxas típicas do processo de extrusão de polímeros, que estão aproximadamente entre 100 e 1000 s^{-1} [33].

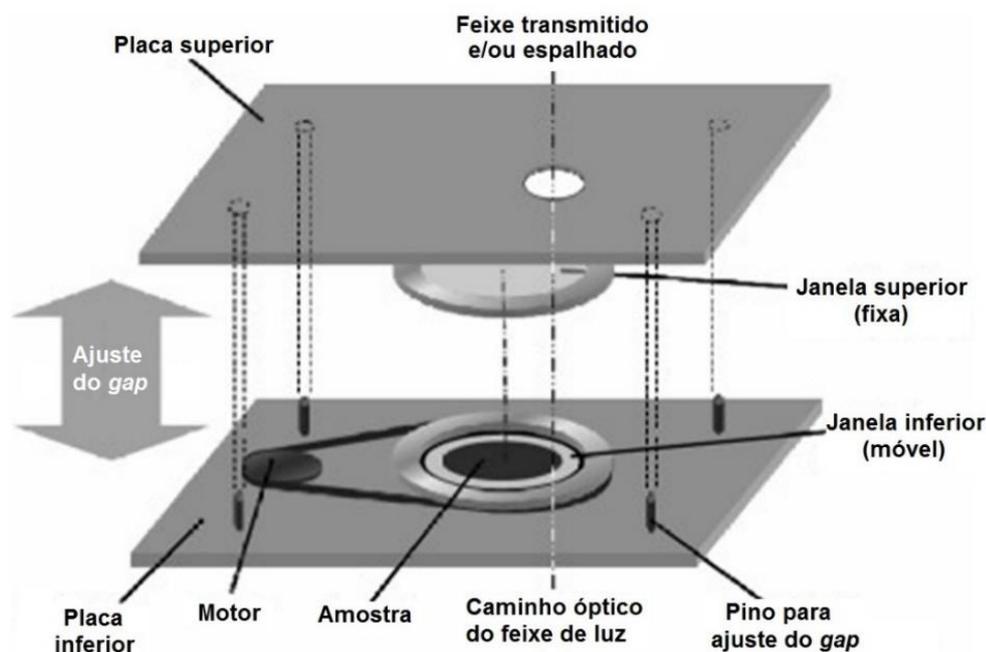


Figura 3.1 Esquema do sistema reológico óptico Cambridge Shearing System (CSS450) [41].

A amostra polimérica é colocada entre as duas janelas, podendo ser aquecida até amolecer ou fundir, ao mesmo tempo em que pode ser cisalhada. A janela de observação é formada por um furo com 2,8 mm de diâmetro e que fica a 7,5 mm do centro das janelas.

3.2.2 Extrusora dupla rosca

Trata-se de uma extrusora dupla rosca do tipo modular, corrotacional e totalmente interpenetrante da marca Werner & Pfleiderer (W&P), modelo ZSK-30, com diâmetro de rosca $D = 30,70$ mm e $L/D = 35$.

Durante as medidas *in-line* na extrusão foi utilizado o perfil de rosca mostrado no Anexo B, Figura B.1. Este é um perfil constituído por elementos de condução (CON), no qual foram adicionadas duas zonas de malaxagem. A primeira zona é composta por dois blocos de malaxagem KB45/5/42 e um elemento de passo reverso a 280 mm do início, a fim de garantir a completa fusão do material a partir dessa região (conhecida por *melt seal*). A segunda zona fica 310 mm a frente da primeira e é composta por dois blocos de

malaxagem KB45/5/28, um KB45/5/14, um KB90/5/14 e um de passo reverso KB45/5/14 LH. Os demais parâmetros de processo que foram utilizados estão dispostos no item 3.3.11, na seção Métodos.

3.2.3 Matriz de extrusão

A matriz utilizada foi especialmente desenvolvida para permitir o acoplamento de detectores ópticos [34,35]. É uma matriz de fenda (*slit die*) modular, i.e., composta por dois módulos (superior e inferior) entre os quais são encaixados dois espaçadores (direito e esquerdo) formando entre os módulos uma fenda de secção transversal retangular, por onde flui o material polimérico fundido ou amolecido. Essa montagem possibilita a alteração das dimensões da secção transversal (largura e altura) da fenda, assim como de seu perfil longitudinal (convergente, divergente ou constante), por meio da inserção de espaçadores com diferentes geometrias e desenhos. Para este trabalho foi escolhido um perfil constante com fenda de 22,5 mm de largura por 1,5 mm de altura, sendo que o feixe de laser atinge o fluxo em uma região que não coincide com o centro da fenda, em sua secção transversal.

Ambos os módulos da matriz possuem dois furos de observação, com 3,5 mm de diâmetro, cujas posições são mostradas num corte da secção longitudinal pela Figura 3.2. Em cada furo está encaixada uma janela cilíndrica de vidro de borossilicato (J1, J2, J3 e J4), com 10 mm de diâmetro por 1 mm de altura. As janelas mantêm-se faceadas ao nível do canal, evitando perturbações indesejadas no fluxo do material polimérico. O acoplamento do detector é realizado deslizando-o até que este esteja concêntrico com um dos dois pares de janelas; neste caso o detector foi posicionado sobre o segundo par de janelas (J3 e J4).

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 e com a qual se pode calcular a tensão de cisalhamento na parede (item 2.8). A partir da razão entre a tensão e taxa de cisalhamento pode-se obter a viscosidade aparente. 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.

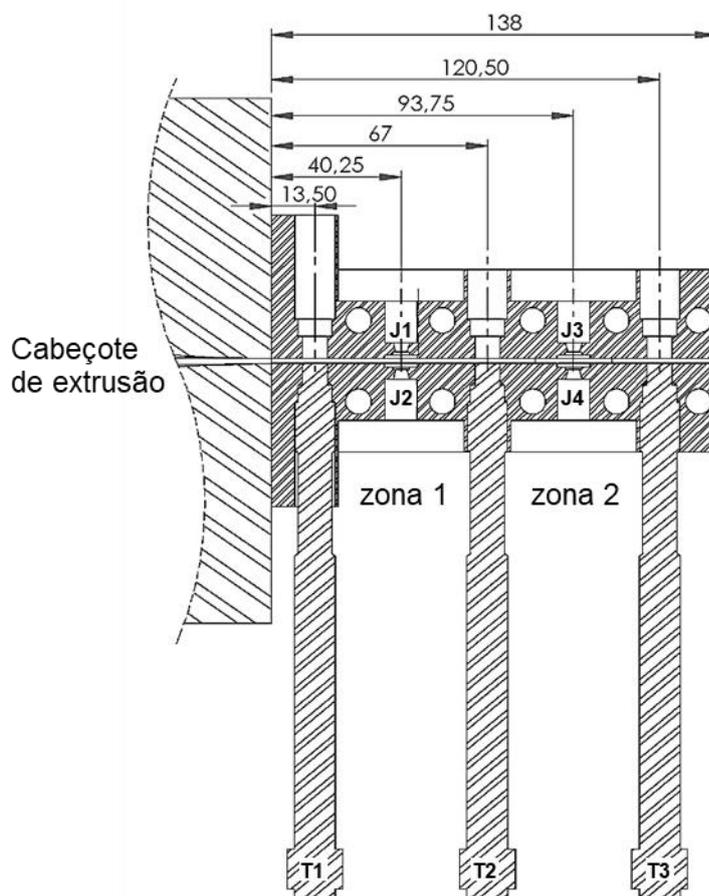


Figura 3.2 Corte lateral esquerdo na matriz de extrusão mostrando a posição das janelas, J1, J2, J3 e J4, e dos transdutores de pressão, T1, T2 e T3 (unidades em mm).

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

3.2.4 Detector óptico de LALLS

O protótipo atual do detector óptico de LALLS está apresentado na Figura 3.3, conforme sua montagem para uso com o CSS450. O detector é constituído por uma fonte de laser que está fixada por meio de hastes rígidas a

uma câmara escura, a qual sustenta a placa de detecção constituída por 136 fototransistores, dispostos circularmente em 9 raios de 15 elementos e 1 ao centro. A placa detectora está conectada ao circuito de conversão e amplificação, depois do qual os sinais são conduzidos até a interface analógico/digital. Por fim, um computador portátil adquire os 136 sinais digitalizados e, quando solicitado, controla a placa de nivelamento por meio de um software. A partir disso, os dados são processados, apresentados em tela e gravados em arquivo para análise posterior.

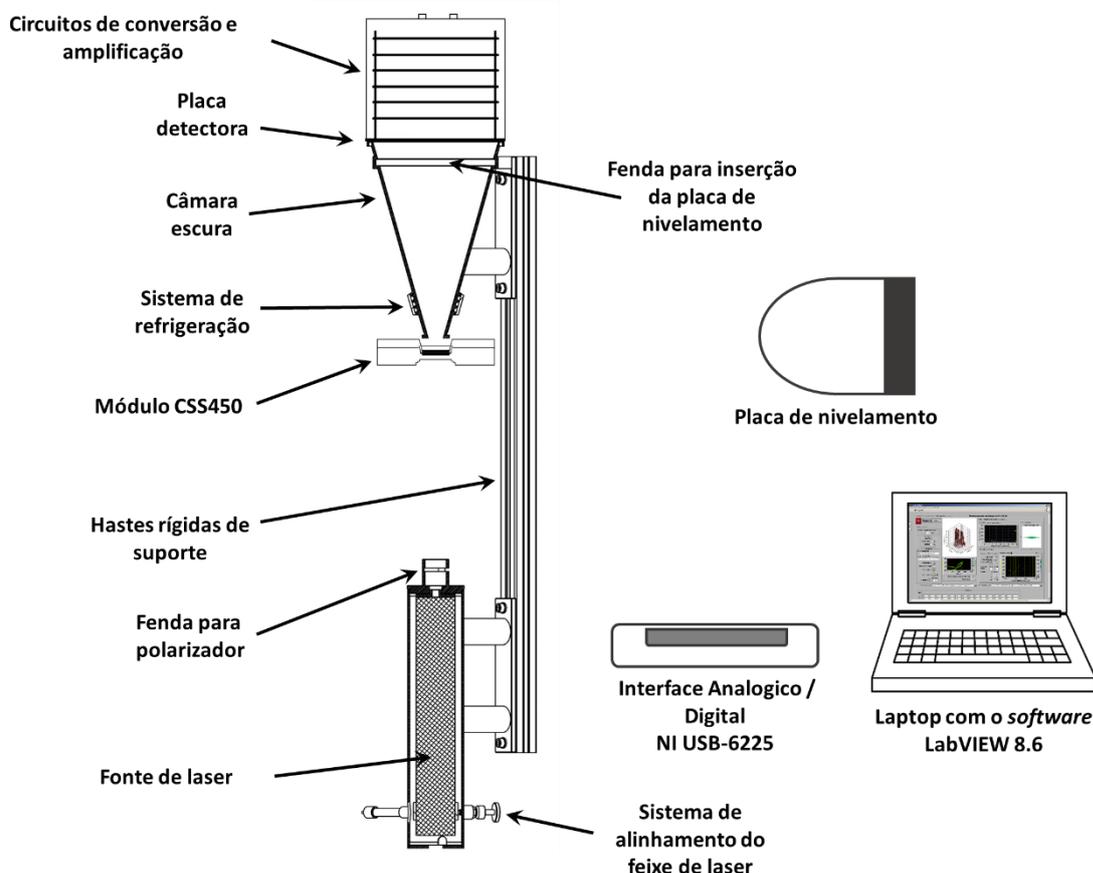


Figura 3.3 Esquema em corte da secção longitudinal mostrando o detector de LALLS acoplado ao equipamento CSS450.

A montagem do detector de LALLS junto ao CSS450 é feita utilizando-se um suporte (*rack*) como apoio, permitindo o posicionamento de ambos os equipamentos na posição de trabalho. Já o acoplamento à matriz de extrusão é feito por meio de um engate de deslizamento, que possibilita o alinhamento do

detector com o centro das janelas da matriz. Dois pequenos parafusos garantem que o detector não deslize para outra posição após seu posicionamento.

Na montagem mostrada, o feixe de laser está alinhado com a janela de observação do CSS450, permitindo que, quando ligada a fonte laser, o feixe seja transmitido pelas janelas transparentes até o fototransistor central da placa detectora. Quando uma amostra polimérica é colocada entre as janelas, no caminho do feixe de laser, esse é parcialmente espalhado, que dependerá de certas características da amostra, como turbidez e grau de anisotropia óptica. Considere a amostra analisada como sendo um volume cilíndrico de diâmetro equivalente ao diâmetro do feixe de laser (0,63 mm) e delimitado pela distância entre as duas janelas (400 μm , neste caso).

3.2.4.1 Fonte de laser

Para que o fenômeno do espalhamento de luz possa ser estudado há necessidade de um feixe de luz de alta intensidade, que seja colimado e monocromático. Foi escolhida a fonte de laser de He-Ne, modelo HNL020L-EC, produzido pela Thorlabs. Esta fonte possui potência nominal de 2 mW e emite radiação no comprimento de onda de 632,8 nm, polarizada linearmente em um feixe com diâmetro médio de 0,63 mm [42]. A fonte de laser foi ligada 15 min antes do início de cada experimento, pois é o tempo de estabilização necessário para atingir sua temperatura de trabalho.

A fonte emissora de laser fica contida em um cilindro (*case*) de metal que possui um sistema de alinhamento do feixe, 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 o empurra exercendo uma força radial sobre o tubo da fonte de laser. Dessa forma, é possível corrigir o alinhamento do feixe em pequenos ângulos, apenas ajustando o avanço dos parafusos. Duas contra porcas, uma em cada parafuso, e um parafuso traseiro, confeccionado em poliacetal, permitem o travamento na posição de alinhamento do feixe com o fototransistor central da placa detectora.

O cilindro que comporta a fonte de laser está fixado a duas hastes rígidas que o ligam à câmara escura. Esta estrutura rígida garante que o feixe de laser se mantenha alinhado com a placa detectora, mesmo durante o transporte ou quando submetido a trepidações.

De maneira a controlar a intensidade da luz emitida pela fonte de laser, utiliza-se o fato desta ser polarizada linearmente. Assim, é feito o uso de um polarizador linear fixado na extremidade da fonte, entre esta e a amostra. Conforme gira-se o polarizador, altera-se o ângulo entre o seu plano de polarização e aquele do laser. Pela lei de Malus, a intensidade transmitida é proporcional ao quadrado do cosseno deste ângulo [16,43]. Na prática, isso permite alterar a intensidade do laser entre um máximo (0°) e um mínimo (90°), de acordo com a necessidade do experimento.

3.2.4.2 Câmara escura

Ao atingir a amostra o feixe de luz laser é espalhado em todas as direções, sendo de interesse para a detecção de LALLS apenas a luz espalhada em um ângulo sólido de 30° . Portanto, para otimizar as dimensões da câmara, foi escolhida a forma geométrica cônica em seu desenho.

A câmara escura foi confeccionada de alumínio. Na sua extremidade menor possui uma abertura circular de 16,5 mm, por onde entra a luz espalhada. Do lado oposto, possui uma abertura de 142,5 mm de diâmetro onde está fixada a placa detectora. Próximo a base menor há um duto para a circulação de água e refrigeração da câmara, utilizado quando é feita a montagem do detector acoplado na matriz de extrusão. Isso permite manter a temperatura da câmara próxima da ambiente, preservando a integridade da placa detectora. Existe, ainda, uma fenda lateral na câmara, criada para a inserção da placa de nivelamento (item 3.2.4.4). É importante citar também que toda a câmara recebeu em toda a sua superfície um tratamento por anodização, resultando num revestimento de cor preto fosco (*matte*), para evitar que reflexões internas possam prejudicar as medidas.

3.2.4.3 Placa detectora

Esta placa é responsável por captar a luz espalhada, que depois será analisada para caracterizar morfologicamente o material. Ela é composta por um arranjo de transdutores que convertem a energia radiante da luz (fótons) em uma diminuta corrente elétrica, que por sua vez, é convertida em tensão elétrica por meio de um circuito eletrônico (item 3.2.4.5).

Foi escolhido o fototransistor como elemento fotossensível, pois seu tempo de resposta é da ordem de décimos de milissegundos e é sensível o bastante para detectar intensidades de luz muito baixas [44]. O fototransistor comercial escolhido possui uma banda de sensibilidade que abrange todo o espectro visível, desde 440 nm à 800 nm, com pico em 570 nm (Anexo A, Figura A.1). No entanto, sensibilidade deste elemento não é a mesma para todos os ângulos de recepção (Anexo A, Figura A.2), assim, foi necessário criar uma correção para a intensidade da luz captada de acordo com o ângulo (item 3.3.3).

A Figura 3.4 mostra o arranjo dos fototransistores na placa detectora, formando raios numerados de 1 até 9 e defasados de $33,75^\circ$ ($270^\circ/8$) um do outro, cada um com 15 elementos. Essa disposição foi uma solução encontrada para que os elementos ($\varnothing = 3,65$ mm) pudessem ser arranjados o mais próximo possível, como pode-se observar no nível A, onde os fototransistores quase se tocam.

Considerando-se que o eixo raio 1 esteja orientado na direção de máquina (MD), i.e., do fluxo no caso de uma mistura polimérica fundida ou das forças de tração no caso de filmes sólidos mono-orientados, a fase dispersa poderá se orientar nesta direção. Isto permite assumir-se que existem pelo menos dois eixos de simetria (MD e TD) no padrão de espalhamento (imaginando-se uma elipse orientada em MD), conseqüentemente os pontos dos quatro quadrantes podem ser considerados equivalentes. Desta maneira, distribuiu-se os fototransistores em três quadrantes (270°) e em ângulos que não se sobrepõem, para maximizar a coleta de informação, ou seja, obter a máxima resolução. A suposição de simetria do padrão de luz espalhada permite que as informações coletadas nesses 3 quadrantes possam ser condensadas num único, o qual pode ser espelhado para os demais. Isto faz com que virtualmente os raios estejam

distanciados de apenas $11,25^\circ$ ($90^\circ/8$) um do outro, o que gera 481 pontos. Tal arranjo não seria possível de ser realizado fisicamente com os fototransistores, pois há um impedimento naqueles mais centrais (nível A) devido ao seu diâmetro.

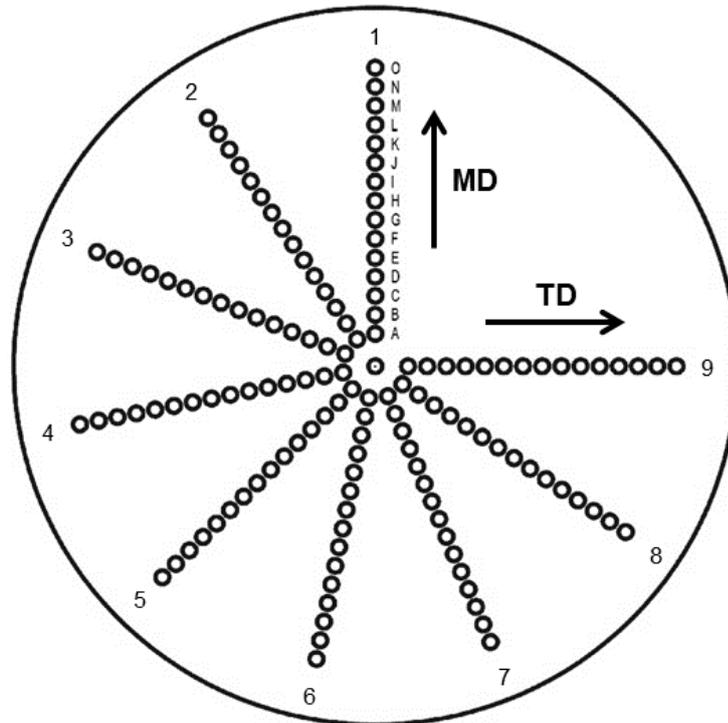


Figura 3.4 Vista frontal da placa detectora mostrando os 136 fototransistores, dispostos em 9 raios de 15 elementos e 1 ao centro. As direções MD e TD representam, respectivamente, a direção de máquina (ou fluxo) e a direção transversal a esta.

Sob uma vista lateral (Figura 3.5), com a placa detectora posicionada concêntrica e paralelamente a uma distância fixa a partir do centro da amostra, pode-se ver os diferentes ângulos de espalhamento para cada nível dos fototransistores. Esses elementos estão distribuídos em 15 níveis que vão de A até O, resultando em ângulos de espalhamento que variam com a distância entre a amostra e a placa detectora. Na montagem com o CSS450, essa distância mede 247 mm (243 mm quando acoplado com a matriz de fenda), então θ : A= $1,62^\circ$, B= $2,58^\circ$, C= $3,53^\circ$, D= $4,47^\circ$, E= $5,42^\circ$, F= $6,36^\circ$, G= $7,30^\circ$, H= $8,24^\circ$, I= $9,17^\circ$, J= $10,10^\circ$, K= $11,02^\circ$, L= $11,94^\circ$, M= $12,84^\circ$, N= $13,75^\circ$, O= $14,64^\circ$.

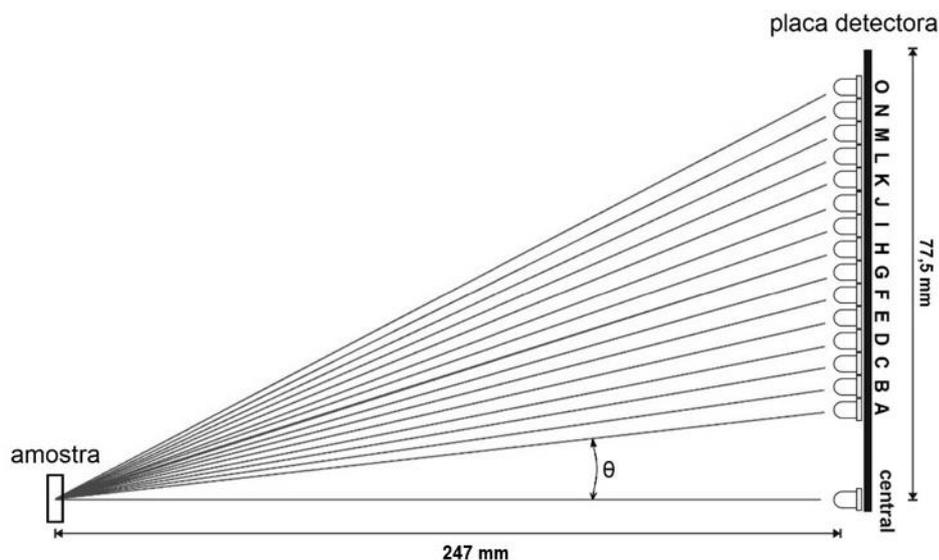


Figura 3.5 Vista lateral da placa detectora com os ângulos de espalhamento fixos para cada nível dos fototransistores em um raio.

O fototransistor central, por receber diretamente o feixe de alta intensidade do laser, recebeu um tratamento especial para que não saturasse. Para tanto, esse elemento foi encapsulado dentro de uma pequena caixa quadrada de aço, de 6 mm de lado por 3 mm de altura, com um furo passante de 4 mm. Dentro dessa caixa, sobre o fototransistor, foram empilhadas 3 peças recortadas de um filme escuro (fita magnética de disquete de computador), sendo que a face aparente do filme mais externo foi lixada. Essa medida visa evitar a saturação do sinal pela incidência direta do laser, assim como a reflexão e o retroespalhamento do feixe.

Este elemento central é útil tanto para o alinhamento do feixe de laser como para medir a redução da intensidade deste, ou seja, a transmitância. O inverso desta medida é a turbidez que, dentre outras utilidades, como a estimativa do tamanho de partícula [45], permite a determinação da curva de distribuição de tempos de residência (DTR) do material na extrusora [46].

3.2.4.4 Placa de nivelamento

A função desta placa está descrita no item 3.3.2. Ela, consiste em um conjunto de 25 LEDs linearmente distribuídos e direcionados para borda de uma

placa transparente de acrílico. Cada LED teve sua lente lixada para que a emissão de luz seja difusa e, ao incidir sobre a lateral da placa transparente, a luz seja transmitida e refletida (internamente) por toda a placa. Esta placa de acrílico possui em sua superfície posterior centenas de pequenos pontos texturizados, cujo tamanho aumenta com a distância da lateral onde estão os LEDs. Tanto a face posterior quanto as laterais foram cobertas com um filme branco e opaco (poliéster carregado com dióxido de titânio), para refletir a luz de volta para o sistema. Já na face frontal, através da qual a luz sai, foram empilhados 3 filmes de poliéster: dois filmes prismáticos, que direcionam a luz atuando como lentes de Fresnel e, um filme difusor. Esse conjunto faz com que a luz emitida pelas fontes pontuais que são os LEDs saia sob a forma de uma fonte de luz razoavelmente plana.

Os LEDs emitem luz numa faixa de comprimentos de onda bastante estreita, sendo que foram escolhidos emissores de luz vermelha e que contém o comprimento emitido pelo laser (632,8 nm). A intensidade da luz emitida pelos LEDs é controlada por meio de um circuito específico que fica junto daqueles de conversão e amplificação, sendo o controle feito pelo *software* executado no computador.

3.2.4.5 Circuitos de conversão e amplificação

Estes circuitos eletrônicos foram criados essencialmente para converter a pequena corrente elétrica de cada um dos 136 fototransistores em um sinal de voltagem, para que possa ser lido pela interface analógico/digital e depois registrado pelo computador.

No protótipo anterior do detector de LALLS [12], a conversão e amplificação dos sinais era feita em paralelo por meio de circuitos dedicados e individuais para cada fototransistor. Além de gerar um volume maior de circuitos, o número de cabos condutores era consideravelmente maior, sendo necessário um fio para cada sinal (91, naquele protótipo). No protótipo atual, seriam 136 fios para a condução dos sinais, caso fosse usada a mesma lógica. Isto trouxe a

necessidade de se multiplexar os sinais, tratando-os em grupos (1 fio por raio, 9 no total) e conduzindo-os em série.

Após o desenvolvimento de circuitos-protótipo com o técnico em eletrônica Eng. Rafael Minhoto, do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar, conseguiu-se elaborar um único circuito eletrônico que integrou a multiplexação, a conversão e a amplificação dos sinais. Neste circuito, um circuito integrado denominado multiplexador fica permanentemente conectado a todos os fototransistores de um raio. Uma chave numérica de 4 bits é enviada pelo computador ao multiplexador, que seleciona um dos 15 elementos por vez. Na saída do multiplexador fica um outro circuito integrado denominado amplificador operacional, que converte e amplifica o sinal do fototransistor selecionado. Isso é feito nos 9 raios ao mesmo tempo, um nível por vez, numa frequência de 8 Hz.

3.2.4.6 Interface Analógico/Digital

Como o próprio nome sugere, esta placa contém circuitos que convertem sinais analógicos em digitais e vice-versa. Foi usada a placa modelo NI USB-6225, fabricada pela National Instruments.

3.2.4.7 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 8.6 da National Instruments. Este *software* é dividido em abas, sendo que cada uma representa determinada função de operação. Na atual versão, são quatro funções: centralização do laser, nivelamento, monitoramento e leitura de arquivo (detalhes de cada aba estão dispostos no item Métodos 3.3).

3.3 Métodos

A Figura 3.6 resume por meio de um fluxograma os caminhos pelos quais os experimentos foram conduzidos. O detalhamento de cada etapa está apresentado nos subcapítulos desta seção.

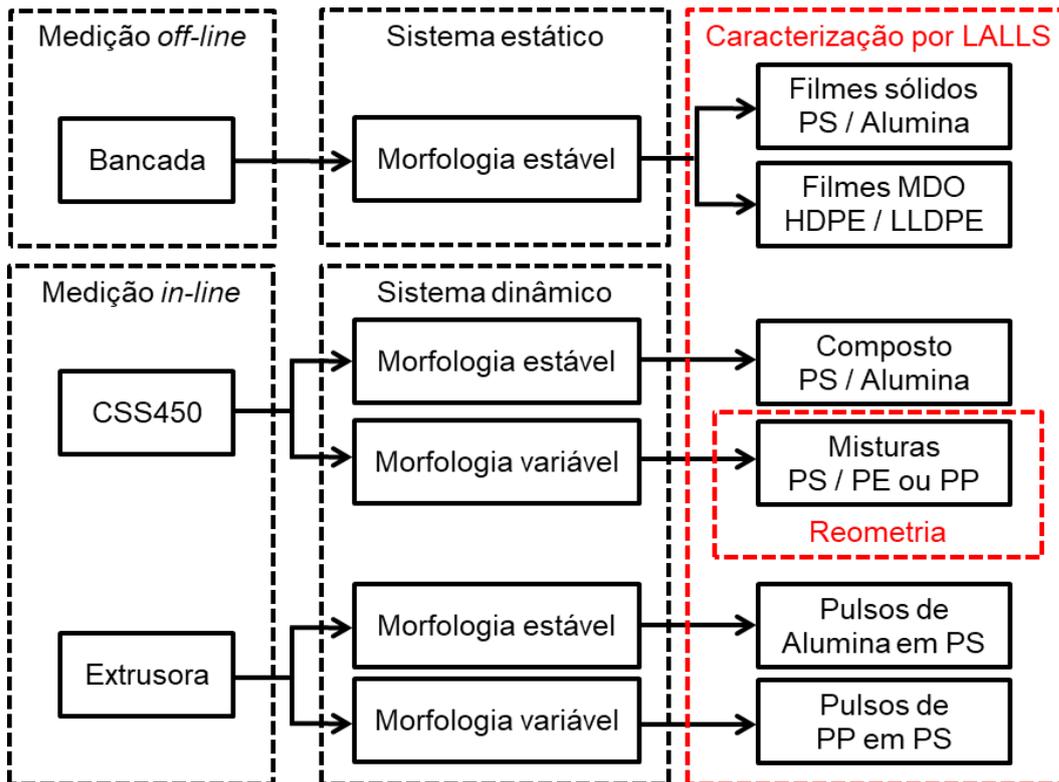


Figura 3.6 Fluxograma geral dos experimentos

3.3.1 Centralização do laser

Este procedimento visa assegurar que o feixe de laser esteja alinhado com o fototransistor central e que, com isso, os modelos de espalhamento possam ser aplicados corretamente. No *software* de monitoramento do LALLS existe uma aba (Apêndice B, Figura B.1) que auxilia na centralização do laser e que deve ser usada sempre que o detector é transportado ou remontado.

O primeiro passo é feito observando-se através da fenda lateral da câmara escura - por onde se insere a placa de nivelamento - a posição que o feixe de laser atinge a placa detectora. Os dois parafusos de alinhamento do laser são

ajustados até que se note que a incidência está totalmente dentro do pequeno furo onde está alojado o fototransistor central.

Posteriormente, faz-se um alinhamento mais fino observando-se no *software* a alteração nos valores de tensão nos fototransistores do primeiro nível, à medida que os parafusos de posicionamento do dispositivo de laser são novamente ajustados. Enquanto o feixe de laser estiver desalinhado, uma porção da luz incidirá sobre estes elementos vizinhos ao central, gerando aumento na voltagem lida. Como auxílio, sinalizadores virtuais em forma de LEDs foram dispostos na tela, representando os fototransistores na placa detectora. Quando a luz do laser atinge parcialmente os fototransistores, se a intensidade do sinal estiver acima de certo valor limite estabelecido (*threshold*) os respectivos sinalizadores são ativados em tela mostrando o desvio. Portanto, o alinhamento estará concluído no momento em que o sinal do elemento central for bem superior aos demais.

3.3.2 Nivelamento

Devido às diferenças intrínsecas de fabricação dos fototransistores, eles respondem de forma diferente aos estímulos luminosos. Além disso, estes elementos, assim como os demais componentes eletrônicos que compõem os circuitos de conversão e amplificação dos sinais, sofrem influência da temperatura ambiente. Logo, para assegurar que todos esses receptores respondam equivalentemente às variações de luminosidade, faz-se necessário um ajuste antes da utilização do detector. Nivelamento é o processo de obtenção dos parâmetros de resposta intrínsecos de cada um dos fototransistores, de maneira a permitir a normalização de suas respostas.

Neste procedimento é necessária uma fonte que emita luz uniformemente sobre toda a placa detectora e que possibilite a alteração da luminosidade de forma discreta e incremental. Para tal, foi criada a placa de nivelamento (item 3.2.4.4), que deve ser inserida numa fenda lateral da câmara escura.

Mesmo tomando todos os cuidados para que esta placa emitisse luz uniformemente, o que a olho nu pareceu satisfatório, utilizando um fotômetro (ou

radiômetro) percebeu-se que haviam diferenças importantes ao longo de sua superfície. Dessa forma, utilizando-se tal equipamento, a emissão luminosa em diversos pontos da placa foi mapeada para uso durante o processo de nivelamento, para que haja maior precisão na correlação entre luz emitida e resposta lida.

O mapeamento luminoso foi feito em toda a faixa de operação de detecção, que vai do escuro total, onde a resposta fica em torno de 0,4 V (linha de base), até a saturação em aproximadamente 800 mW/cm², com resposta em torno 5 V. Um exemplo desse mapa luminoso está disposto na Figura C.1 do Apêndice C.

Quando selecionada e executada a aba de nivelamento do *software* (Apêndice B, Figura B.2), a luminosidade é incrementada em passos iguais dentro de uma faixa pré-definida à medida que a resposta de cada fototransistor é registrada.

A partir da análise da resposta de cada fototransistor com a variação discreta da intensidade de luz, concluiu-se que sua resposta pode ser modelada por uma reta como a exemplificada na Equação 4.1.

$$y = ax + b \quad (4.1)$$

sendo: x a intensidade de luz aplicada (mW/cm²); y a resposta do fototransistor (V); a inclinação e b o intercepto, que são particulares de cada fototransistor.

Por meio do método dos mínimos quadrados são calculados os coeficientes a e b resultantes do melhor ajuste. Então, esses coeficientes são gravados em arquivo para uso durante o monitoramento. A partir disso, têm-se as equações individuais de resposta de cada fototransistor e os sinais podem ser linearizados com a Equação 4.2.

$$x = (y - b)/a \quad (4.2)$$

sendo: x a intensidade de luz espalhada, em unidades arbitrárias.

Esta equação é aplicada aos sinais de resposta individuais de cada fototransistor toda vez em que habilita o botão “Nivelamento”, na aba de monitoramento. Desta forma, após o nivelamento todas as respostas passam a ter uma dependência linear com a intensidade de luz aplicada e pode-se compará-las entre si, tornando possível a análise dos resultados obtidos.

Além desta função principal, foi criado nesta aba um painel de alerta 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 chamado “Erro aceitável”, o indicador torna-se vermelho vivo.

3.3.3 Monitoramento

Após os procedimentos de alinhamento e nivelamento, pode-se finalmente efetuar com segurança o monitoramento de LALLS. Na Figura 3.7 vê-se cinco tipos de gráficos principais da aba de monitoramento do *software*: (1) padrão 3D de intensidade de luz espalhada; (2) curvas de intensidade de luz transmitida e grau de anisotropia *versus* tempo; (3) perfil normalizado e ajustado de intensidade de luz espalhada; (4) pontos médios de intensidade de luz transmitida e grau de anisotropia *versus* taxa de cisalhamento; (5) representação da deformação média nas partículas. Nesta tela pode-se monitorar em tempo real a passagem de partículas da segunda fase pelo detector, o quanto estão deformadas e estimar suas dimensões.

Além disso, houve necessidade de se criar uma correção para a luz captada, pois a sensibilidade relativa do fototransistor varia com o ângulo de recepção. Notou-se que a sensibilidade relativa deste elemento segue a curva senoidal $Sr = \text{sen}(3,31 \theta + 0,818)$ para a faixa de $\pm 15^\circ$, onde θ é o ângulo de recepção, que coincide com o ângulo de espalhamento e Sr é a sensibilidade relativa (Figura C.2 do Apêndice C). Assim, quando acionado o botão “Correção angular” os sinais são multiplicados por um fator de correção igual a $1/Sr$, a fim de compensar as diferenças entre os diferentes ângulos de espalhamento.

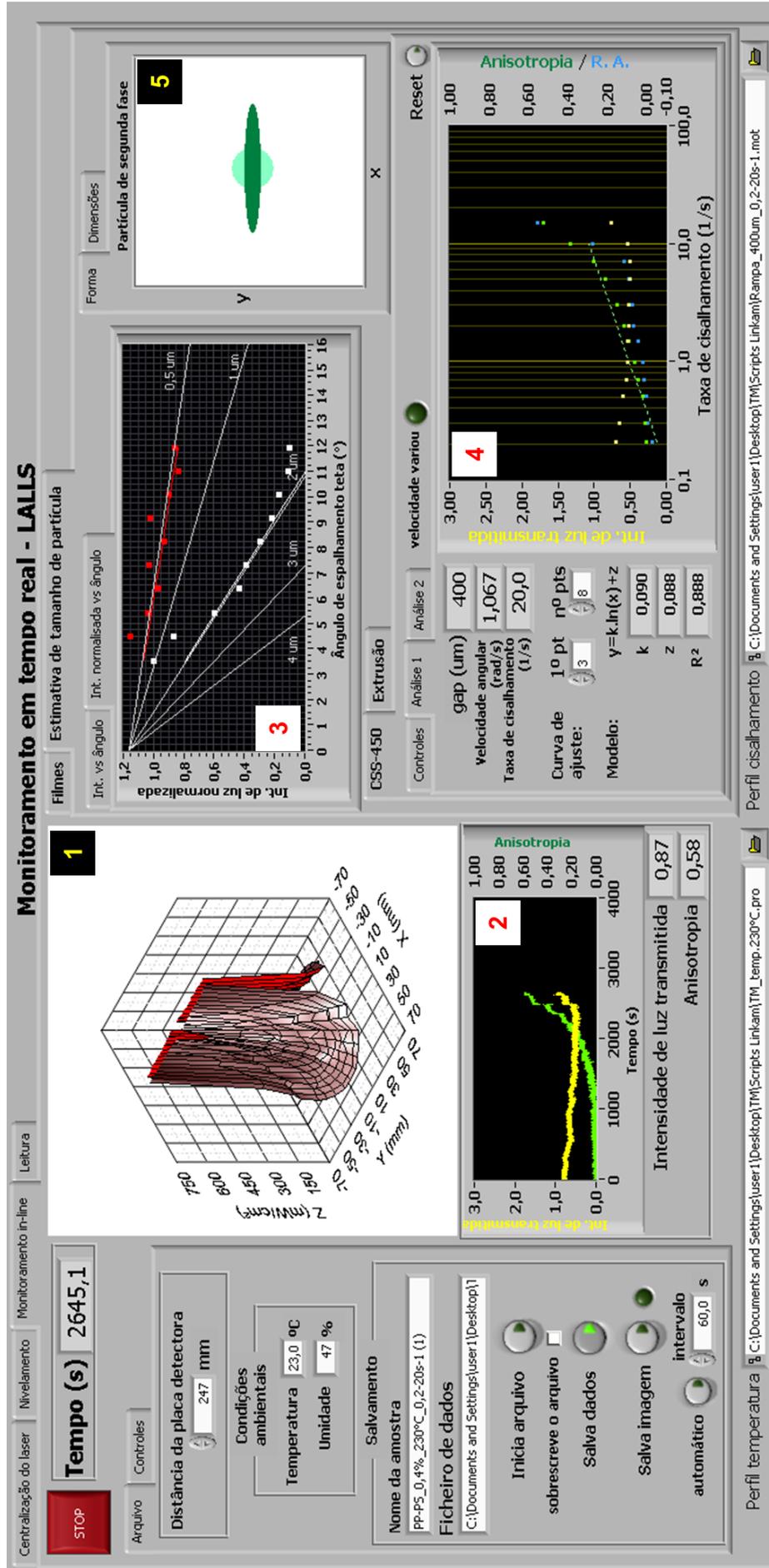


Figura 3.7 Aba de monitoramento do software. Os números indicados representam: (1) padrão 3D de intensidade luminosa espalhada; (2) curvas de intensidade de luz transmitida e anisotropia versus tempo; (3) perfil normalizado e ajustado de intensidade luminosa espalhada; (4) pontos médios de intensidade de luz transmitida e anisotropia versus taxa de cisalhamento; (5) representação da deformação média nas partículas.

Quando a aba de monitoramento é executada, o *software* automaticamente lê os arquivos contendo os coeficientes de normalização e pode aplicá-los na correção dos sinais vindos dos fototransistores. As leituras somente são confiáveis dentro do intervalo definido na normalização, que vai de 0 a 750 mW/cm², conforme mostra o eixo z do padrão 3D de intensidade de luz espalhada (1), mostrado na Figura 3.7.

No gráfico que representa o padrão 3D de intensidade de luz espalhada (1) cada nó da malha representa um fototransistor. Os eixos x e y indicam sua posição no espaço recíproco, em termos do vetor de espalhamento, já o eixo z indica o valor da intensidade de luz medida.

Um cálculo fundamental que é feito durante o monitoramento é o do grau de anisotropia, que, no caso de misturas poliméricas fundidas sob fluxo, representa a deformação das partículas da fase minoritária e, no caso de filmes sólidos mono-orientados, representa a orientação cristalina preferencial e unidirecional. O grau de anisotropia é calculado pela Equação 2.15. As curvas de intensidade de luz transmitida e grau de anisotropia *versus* tempo (2) registram os valores medidos destas duas variáveis e têm a função de servir como histórico de todo o ensaio.

O gráfico do perfil normalizado e ajustado de intensidade de luz espalhada (3) representa um corte no sentido do eixo z do padrão 3D de intensidade de luz espalhada em um dado ângulo φ , normalizado pelo primeiro ponto (o de menor ângulo θ). Foram escolhidos os ângulos 0 (MD) e 90° (TD), correspondentes aos raios 1 e 9, pois trazem as informações mais relevantes sobre a morfologia em análise. A curva ajustada utiliza um modelo bastante simplificado da teoria de espalhamento de Mie, representada integralmente pela Equação 2.5. Maiores detalhes dessa simplificação estão no item 3.3.4.

Outro gráfico que é traçado quando se utiliza o detector de LALLS junto ao módulo CSS450 é aquele que representa os pontos médios de intensidade de luz transmitida e grau de anisotropia *versus* taxa de cisalhamento (4). Cada ponto neste gráfico representa a mediana dos pontos acumulados durante o tempo que a amostra fica submetida a cada taxa de cisalhamento, excluindo-se 8 s iniciais e 2 s finais, para não contabilizar a transição entre taxas. Ao mudar

de uma taxa de cisalhamento para outra, o equipamento para durante 1 s, logo, há um relaxamento das tensões sobre o material após o cisalhamento ser subitamente interrompido. Após este intervalo, quando uma taxa de cisalhamento mais alta é aplicada, há um crescimento de tensões além do esperado para aquela taxa (*stress overshoot*), o que leva um tempo para que atinjam seu valor estacionário. Detalhes da programação dos experimentos podem ser encontrados nas Tabelas D.1 e D.2 do Apêndice D.

Por fim, a representação da deformação média nas partículas (5) é uma estimativa da deformação média, no caso de um sistema polimérico bifásico fundido submetido a um fluxo. O círculo representa o corte em uma partícula esférica em repouso. A elipse é calculada em tempo real (8 Hz) e representa o corte na mesma partícula, mantendo-se volume constante, mas ela muda sua forma de acordo com a variável grau de anisotropia. Este recurso ajuda a visualizar no espaço real o efeito do fluxo sobre a segunda fase dispersa.

3.3.4 Estimativa *in-line* do diâmetro médio de partícula

O tamanho médio de partícula talvez seja a informação mais recorrente quando se utiliza a técnica de espalhamento de luz. Esta função ainda está incipiente no protótipo do detector de LALLS, mas a estimativa de diâmetro médio de partícula já é feita. Um dos gargalos da implementação da medida *in-line* do diâmetro médio de partícula se deve ao fato de que o modelo de espalhamento escolhido, de Mie, possui uma formulação muito complexa. Mesmo se utilizando de recursos computacionais, o cálculo do inverso das séries de Fourier que compõem o modelo exige um poder de processamento razoável, tornando-o pouco prático para uso em tempo real.

A fim de simplificar o número de operações de cálculo existem algumas propostas com diferentes abordagens matemáticas na literatura [47], sempre utilizando-se da parte inicial e menos complexa dos perfis de intensidade de luz espalhada ($\theta < 15^\circ$). Assim, a fim de linearizar estas curvas para baixos ângulos, transforma-se matematicamente as variáveis intensidade de luz $I(q)$ e vetor de espalhamento, q .

As Figuras de 4.8 a 4.10 mostram os perfis de intensidade de luz espalhada simulados pelo modelo de espalhamento de Mie (Equação 2.5) para partículas esféricas ideais e monodispersas de tamanhos entre 0,5 e 4 μm . A simulação foi feita usando-se o software MiePlot v4.3 [22], para partículas de alumina ($n = 1,76$) em matriz de poliestireno ($n = 1,61$), sob luz monocromática e comprimento de onda de 632,8 nm, o mesmo usado pelo protótipo do detector de LALLS. As linhas tracejadas correspondem a três propostas de linearização da porção inicial das curvas: Debye-Bueche (Figura 3.8), Guinier (Figura 3.9) e nossa proposta (Figura 3.10). As inclinações das retas ajustadas estão dispostas nas tabelas inseridas à direita de cada gráfico, assim como estão representadas graficamente em função do diâmetro de partícula.

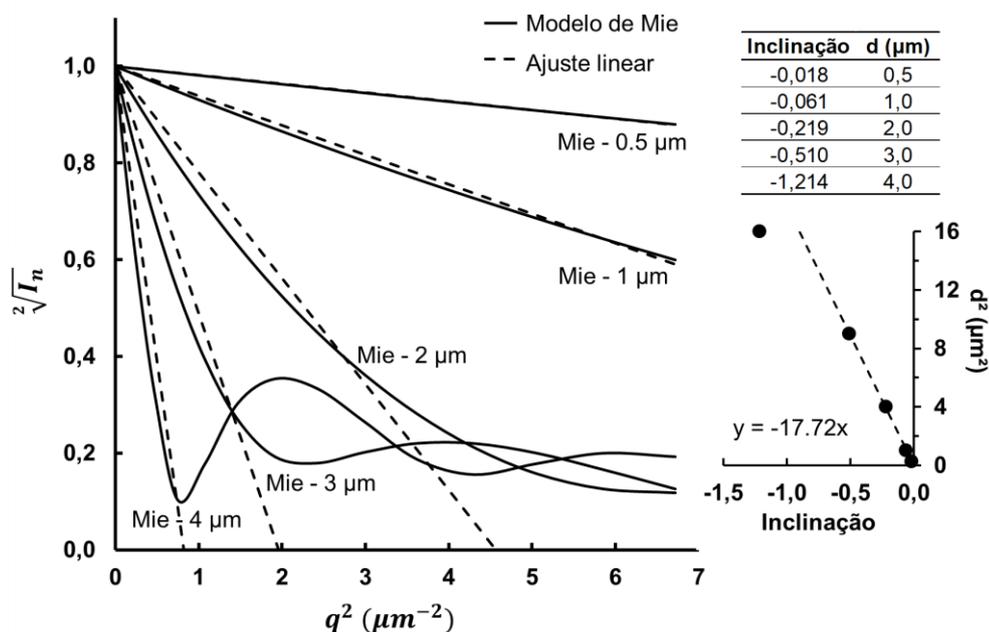


Figura 3.8 Proposta de Debye-Bueche para ajuste linear dos perfis de intensidade de luz espalhada.

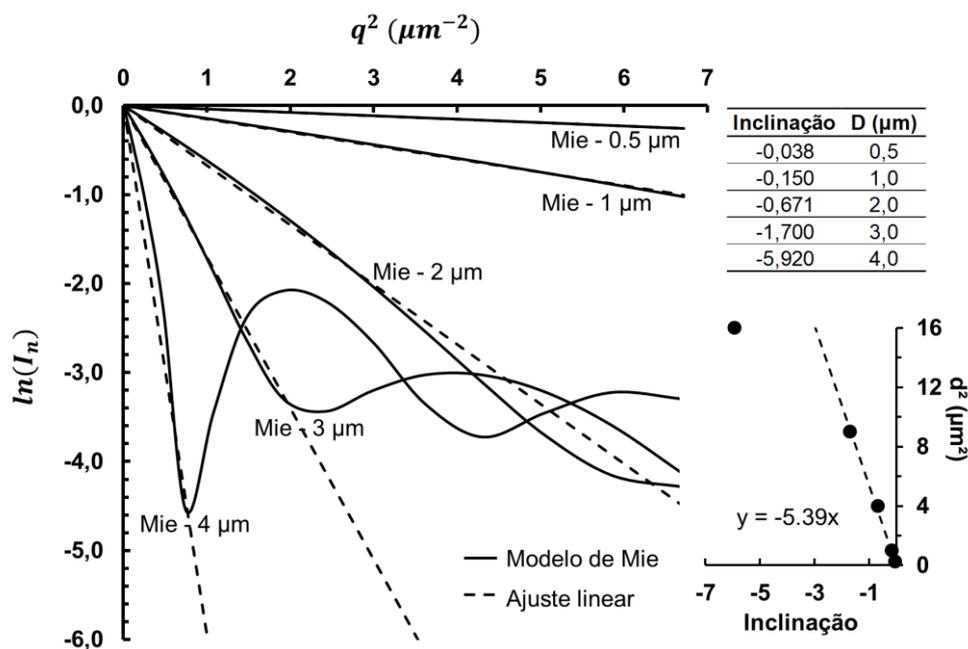


Figura 3.9 Proposta de Guinier para ajuste linear dos perfis de intensidade de luz espalhada.

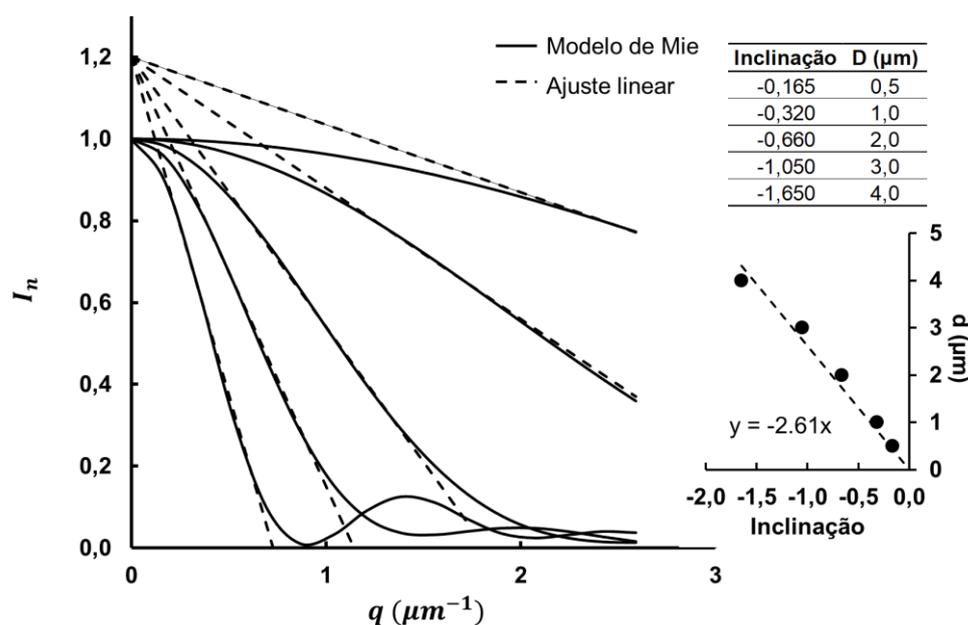


Figura 3.10 Nossa proposta para ajuste linear dos perfis de intensidade de luz espalhada.

Pela proposta de Debye-Bueche [47] (Figura 3.8) para a linearização dos perfis de intensidade de luz espalhada, a raiz quadrada da intensidade normalizada, $\sqrt{I_n}$, é traçada em função do quadrado do vetor de espalhamento,

q^2 . Todas as retas ajustadas têm em comum a ordenada $\sqrt[2]{I_n} = 1$. Na forma de linearização proposta de Guinier [47] (Figura 3.9), o logaritmo neperiano da intensidade normalizada, $\ln I_n$, também é traçado em função do quadrado do vetor de espalhamento, q^2 . Neste caso, todas as retas ajustadas têm em comum a ordenada $\ln I_n = 0$. Por fim, na nossa proposta de simplificação matemática a intensidade normalizada, I_n , é traçada em função do vetor de espalhamento, q . Neste caso todas as retas ajustadas convergem para a ordenada $I_n = 1,2$. Percebeu-se que apresentando os perfis de intensidade de luz espalhada normalizada dessa maneira, eles se mostram praticamente independentes dos índices de refração do meio e da fase dispersa, para tamanhos de partícula de até 2 μm . Nos três tipos de linearização propostos as retas ajustadas têm inclinações dependentes dos diâmetros de partículas, assumindo que estas sejam esféricas e monodispersas. Portanto, conhecendo-se a inclinação da reta ajustada a partir dos dados experimentais, I_n versus q^2 , para cada gráfico simplificado é possível estimar em tempo real o diâmetro médio de partícula, de acordo com as seguintes equações:

$$\text{Debye-Bueche: } d^2(\mu\text{m}^2) = -17,7 * \textit{inclinação}; 0,5 \mu\text{m} < d < 3 \mu\text{m} \quad (4.3)$$

$$\text{Guinier: } d^2(\mu\text{m}^2) = -5,4 * \textit{inclinação}; 0,5 \mu\text{m} < d < 3 \mu\text{m} \quad (4.4)$$

$$\text{Nossa proposta: } d(\mu\text{m}) = -2,6 * \textit{inclinação}; 0,5 \mu\text{m} < d < 4 \mu\text{m} \quad (4.5)$$

3.3.5 Obtenção das partículas de referência

Dada a necessidade de se avaliar o espalhamento da luz em sistemas com tamanhos de partículas de tamanho bem definidos, escolheu-se utilizar particulado cerâmico disperso em matriz polimérica. Cerâmicas são uma boa opção, pois são estáveis sob uma ampla faixa de temperaturas, se comparadas aos polímeros, ou seja, mantém suas propriedades, dentre as quais as mecânicas e ópticas.

Uma opção é a alumina calcinada A1000-SG, que possui partículas poliédricas com razão de aspecto igual a 1, portanto, podem ser consideradas esféricas para fins de espalhamento de luz. Esta alumina apresenta distribuição

de tamanhos entre 1 e 100 μm , com diâmetro mediano volumétrico $D_{50} = 6,10 \mu\text{m}$. Dada sua larga distribuição de tamanhos de partículas (DTP), é preciso que se faça o fracionamento desta, para a obtenção de uma DTP mais estreita.

O método utilizado para o fracionamento foi a sedimentação gravitacional, baseando-se na Lei de Stokes [16]. Segundo Stokes, partículas maiores sedimentam-se em intervalos de tempo mais curtos do que as menores. A concentração de partículas na altura de coleta (H) 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 pela Equação 4.6 [16].

$$t = \frac{18 \eta H}{g d_{Stokes}^2 (\rho - \rho_0)} \quad (4.6)$$

sendo: t o tempo de sedimentação (s); η a viscosidade do meio dispersor (Pa.s); H a distância de sedimentação, da superfície da suspensão até a altura do bocal do sifão (m); g a aceleração da gravidade (m/s^2); d_{Stokes} o diâmetro equivalente de Stokes (m); ρ e ρ_0 as densidades da alumina (kg/m^3) e da água (kg/m^3), respectivamente.

Para o preparo das suspensões aquosas foi usado poli(acrilato de amônio) como defloculante, a fim de coibir a aglomeração das partículas. A dispersão do particulado foi submetida a agitação por ultrassom, durante 5 minutos. A suspensão dispersa foi despejada em um béquer e acrescida de água até uma distância H da superfície do líquido. Em cada béquer foi introduzido um sifão de cobre, para a drenagem do sobrenadante. A sucção para início da drenagem foi feita com o auxílio de uma seringa conectada ao sifão por meio de uma mangueira de silicone, conforme mostrado na Figura 3.11.

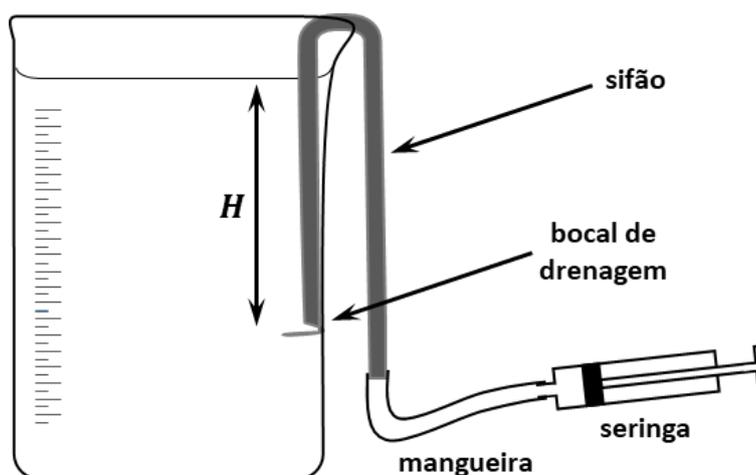


Figura 3.11 Sistema utilizado para sedimentação gravitacional.

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, são 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 .

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, o líquido sobrenadante contendo as menores partículas foi reservado. Na segunda etapa, o líquido reservado na etapa anterior foi novamente sedimentado, agora num tempo calculado maior (pois as partículas são menores). Desta vez, o líquido restante no béquer continha as partículas na faixa de tamanho procurado.

As suspensões contendo as partículas seleccionadas foram secadas por meio de liofilização e o particulado cerâmico resultante de cada uma delas foi caracterizado quanto a sua DTP.

3.3.6 Preparação dos concentrados sólidos

As frações do particulado cerâmico seleccionadas foram usadas no preparo de concentrados (*masterbatches*), que por sua vez, serviram de base no preparo de filmes-padrão testar o detector em bancada e *in-line* no CSS450.

Uma parte desses concentrados foi reservada para serem lançados sob a forma de pulsos nas medidas *in-line* na extrusora dupla rosca.

Para o preparo destes concentrados foi utilizado PS como matriz, o qual foi dissolvido com clorofórmio, formando uma solução de 10% em massa de PS. Com o auxílio de ultrassom, foi disperso nesta solução o particulado cerâmico, resultando na concentração final de 16,67% em massa de alumina. Por fim, cada suspensão cerâmica em solução polimérica foi vertida sobre uma placa de vidro, ficando sob temperatura ambiente até evaporar o solvente (processo conhecido como *casting*).

3.3.7 Preparação dos filmes-padrão

Os chamados filmes-padrão, usados com o protótipo do detector LALLS em bancada consistiam de dois tipos: i) filmes com uma dispersão de partículas de alumina e, ii) filmes da blenda de polietilenos HDPE/LLDPE monorientados.

Considerando que a Equação 2.14 impõe um limite máximo de concentração para que não haja espalhamento múltiplo, os concentrados de alumina foram diluídos em mais PS, para a preparação de filmes com 0,1%, 0,3%, 0,5%, 0,7% e 1% de fase dispersa, em massa. Desta maneira, o critério de Rusu foi obedecido nesta faixa de concentração. Os filmes obtidos foram picados em pequenos pedaços e prensados a 200°C numa prensa hidráulica modelo SKAY-30 ton. Uma folha de alumínio de 130 µm foi usada como espaçador para um melhor controle da espessura. Também foram usados filmes de Kapton® (poliimida) entre o material e as paredes da prensa, para evitar adesão. A morfologia final esperada para estes filmes é que seja estável, bem dispersa e com partículas aproximadamente esféricas e granulometria conhecida².

No segundo caso, filmes da blenda de polietilenos inicialmente bi-orientados HDPE/LLDPE (80/20% em massa) foram preparados por uma extrusora de filmes tubulares. Em seguida, foram estirados uniaxialmente a

² D₅₀ = 0,58 µm, aferido em suspensão aquosa com o equipamento comercial modelo Mastersizer Microplus, da Malvern.

quente (125°C) por rolos de laminação e com razões de estiramento (RE) de 2x, 3x, 4x, 5x e 6x o comprimento inicial. Estes filmes foram fornecidos pela empresa Lord Plastics, planta da cidade de Cabreúva-SP. O espalhamento esperado nestes filmes deve ocorrer preferencialmente na direção ortogonal à orientação principal das estruturas, conforme descrito no item 2.7, sendo que sua intensidade deve ser proporcional ao grau de orientação, que por sua vez depende da RE.

3.3.8 Preparação das misturas poliméricas

As misturas poliméricas de PP e PS para caracterização no CSS450 foram feitas em uma extrusora dupla-rosca corrotacional interpenetrante APV Baker & Perkins, modelo MP-19TC, com diâmetro de roscas de 19 mm e razão entre comprimento e diâmetro das roscas (L/D) igual a 25. A configuração do perfil de rosca utilizado está esquematizada na Figura B.2, do Anexo B. Esse perfil de rosca é constituído de dois blocos de malaxagem, o primeiro com elementos arranjados em 30°, 60° e 90° e o segundo com elementos arranjados em 60°. O perfil de temperatura utilizado no barril foi de 185, 200, 210, 220, 220°C (da alimentação até a matriz), a rotação de rosca mantida em 100 rpm.

Novamente, o critério para que não haja espalhamento múltiplo proposto por Rusu (Equação 2.14) foi considerado e foram selecionadas as concentrações de 0,2, 0,3 e 0,4% em massa. Uma consequência de se trabalhar com sistemas tão diluídos é que pode-se desconsiderar a coalescência entre as gotículas da fase dispersa durante o fluxo no estado fundido (vide item 2.8). Devido às baixas concentrações almejadas, o processo de mistura foi dividido em duas etapas: mistura de um concentrado (*masterblend*) com 5% da fase minoritária e diluição deste até as proporções selecionadas. As duas diluições foram feitas a fim de melhorar a homogeneidade do material produzido. Em ambas a etapas os *pellets* dos materiais foram tamboreados e alimentados sob taxa de 1 kg/h. As misturas foram extrudadas sob a forma de filamentos cilíndricos, granuladas e armazenadas para as caracterizações.

3.3.9 Reometria das misturas poliméricas

Para compreender melhor a deformação das gotículas da fase dispersa durante o fluxo do fundido, neste caso das misturas poliméricas binárias diluídas, foi necessário mapear a viscosidade das duas fases e a razão entre elas, com a variação da taxa de cisalhamento e sob três temperaturas selecionadas. Por isso, foram feitas caracterizações reológicas de ambas as resinas utilizadas, PP e PS, medindo-se a viscosidade em função do aumento da taxa de cisalhamento, cobrindo a faixa de 0,2 a 180 s⁻¹, a mesma faixa empregada na caracterização de LALLS *in-line* no CSS450. Foram necessárias duas técnicas: a reometria rotacional com placas paralelas e a reometria capilar. Isso foi feito para as temperaturas de 210, 230 e 250°C, sendo que um dos principais critérios assumidos é que houvesse uniformidade de temperatura ao longo da massa [48].

O reômetro rotacional utilizado foi um de modelo ARES-G2, fabricado pela Rheometric Scientific, instrumentado com placas paralelas de 25 mm de diâmetro e espaçamento (*gap*) de 400 µm (o mesmo espaçamento utilizado no CSS450). Além disso, foi empregada atmosfera inerte de nitrogênio, de forma a reduzir o processo de degradação em função das condições termomecânicas impostas aos polímeros ao longo do tempo.

Já o reômetro capilar utilizado foi o de modelo 4467, da Instron, equipado com capilar de diâmetro 1,27381 mm e comprimento de 25,4203 mm (L/D=20). A correção de Rabinowitch foi aplicada sobre as taxas de cisalhamento e, então, calculadas as curvas de viscosidade.

3.3.10 Teste *off-line* em bancada

Para o teste em bancada, o protótipo do detector de LALLS foi fixado verticalmente a um suporte, na mesma posição em que operou *in-line* junto ao CSS450 e na extrusora dupla rosca durante a caracterização. Na bancada, os experimentos foram realizados à temperatura ambiente e utilizando-se amostras sob a forma de filmes sólidos, ou seja, com morfologia estável em um sistema estático. Os chamados filmes-padrão consistiram de dois sistemas: (i) filmes

contendo estruturas esféricas dispersas e (ii) filmes contendo estruturas orientadas unidirecionalmente.

Inicialmente, foram analisados os filmes-padrão (i), de PS contendo partículas de alumina dispersas, de tamanho conhecido³ e com concentração variada de forma sistemática: 0,1%, 0,3%, 0,5%, 0,7% e 1%, em massa. Esses filmes serviram para se avaliar o tamanho de partícula e o efeito da concentração.

Em seguida, foram analisados os filmes-padrão (ii), da blenda de polietilenos HDPE/LLDPE mono-orientados com razões de estiramento (RE) de 2x, 3x, 4x, 5x e 6x o comprimento inicial. Esses filmes serviram para se avaliar a o grau de anisotropia e o efeito da orientação.

3.3.11 Caracterização dos sistemas poliméricos *in-line* no CSS450

As caracterizações do detector de LALLS junto ao módulo de cisalhamento controlado CSS450 constituem a sequência principal dos experimentos deste trabalho. Como se tratam de amostras sob fluxo, logo configuram um sistema dinâmico, cuja morfologia será: (i) estável, no caso do composto de particulado de alumina disperso em PS e (ii) variável, i.e. passíveis de deformação, no caso das misturas poliméricas fundidas/amolecidas. No CSS450, estas amostras foram submetidas a cisalhamento simples em um fluxo de arraste.

O carregamento da câmara do CSS450 com o material e a preparação da amostra para o ensaio é uma etapa crucial para que a medida possa ser feita sem que haja aprisionamento de ar (bolhas) entre as placas de quartzo, junto com o polímero. Dessa forma, os *pellets* de cada composição foram pesados em balança analítica para atingir a massa de 0,40 g. Com a câmara de cisalhamento aberta, os pellets foram dispostos sobre a superfície interna da janela superior do CSS450. Após cerca de 1 min, o material fundido era moldado com o auxílio de duas espátulas e moldado até ficar com a forma aproximada de uma esfera

³ $D_{50} = 2,38 \mu\text{m}$, aferido em suspensão aquosa com o equipamento comercial modelo Mastersizer Microplus, da Malvern.

(Figura 3.12 a). Com o material aderido à mesma superfície onde era malaxado, a câmara era fechada de maneira que a esfera fosse achatada entre as duas janelas de quartzo aquecidas, inicialmente distanciadas de 1000 μm . No computador que controla o CSS450, utilizando-se uma rotina pré-definida (Tabela D.1 do Apêndice D) era feita a redução do *gap*, de 1000 μm para 700 e por fim para 400 μm . A Figura 3.12 b mostra a amostra em cada um dos estágios desse procedimento. Nas duas primeiras mudanças do *gap* eram realizados 4 giros no sentido horário a 0,420 rad/s, ao passo que na última, apenas 1 giro a 0,105 rad/s. Conforme o *gap* era reduzido, o fluxo de pressão arrasta consigo as bolhas de ar para a borda e o giro subsequente distribui o material circularmente e contribui para a expulsão do ar aprisionado. Assim, obtém-se uma amostra livre de bolhas, o qual não poderia ser retirado durante o experimento e, acabaria comprometendo o desempenho do equipamento.

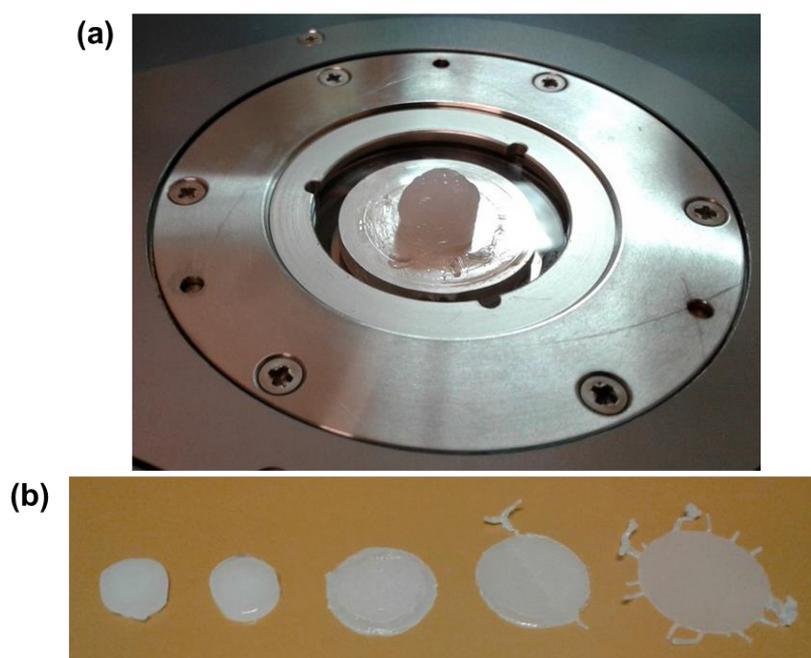


Figura 3.12 Carregamento do material no módulo CSS450, mostrando (a) amostra sobre a janela inferior e (b) a amostra em diferentes estágios durante o procedimento de eliminação de bolhas de ar.

Inicialmente foi analisada a amostra (i), de PS contendo partículas de alumina dispersas, de tamanho conhecido ($D_{50} = 2,38 \mu\text{m}$) e com concentração

de 0,7% em massa. Esta amostra serviu para se avaliar a estabilidade da linha de base dos sinais de intensidade de luz transmitida e grau de anisotropia (nulo, neste caso), além de se estimar o tamanho de partícula e compará-lo com o medido *off-line* em equipamento comercial.

A seguir, foram analisadas as amostras (ii), misturas de PP e PS nas concentrações de: 0,2, 0,3 e 0,4% em massa. Foram feitos ensaios em três níveis de temperatura: 210, 230 e 270°C. A taxa de cisalhamento foi variada automaticamente por meio de rotinas (*scripts*) de programação. Foram criadas e utilizadas rotinas para duas faixas de taxas: de 3 a 180 s⁻¹ e de 0,2 a 20 s⁻¹. A primeira serviu para uma caracterização preliminar das amostras, observando-se a variação global da intensidade de luz transmitida e do grau de anisotropia. A segunda serviu para uma caracterização mais aguçada, focando-se nas taxas mais baixas, a fim de diferenciar-se os efeitos da concentração e temperatura nos valores de intensidade de luz transmitida e do grau de anisotropia, com a possível deformação e cominuição da fase dispersa.

É importante dizer que os experimentos foram repetidos até que fosse demonstrada a repetitividade dos dados obtidos e, a partir disso, pode-se executar apenas uma vez cada medida. Desta forma, foram acompanhados em tempo real o nível de dispersão, por meio do sinal de intensidade de luz transmitida e, a deformação da segunda fase, dada pelo grau de anisotropia, além de estimativas das dimensões das partículas.

3.3.12 Caracterização dos sistemas poliméricos *in-line* na extrusão

Após a compreensão das respostas do detector de LALLS diante dos sistemas estático e dinâmico, com morfologia estável e variável, avaliados nos experimentos anteriores, o detector foi fixado à matriz da extrusora dupla rosca W&P ZSK-30 (Figura 3.13), para a caracterização sob condições de operação e ambientais mais fidedignas daquelas para as quais o detector foi projetado. Assim como na caracterização sob cisalhamento simples, trata-se um sistema dinâmico, cuja morfologia será: (i) estável, no caso do pulso de *masterbatch* de alumina disperso no fluxo PS e (ii) variável, no caso do pulso de PP disperso no

fluxo PS. Na matriz de fenda, o material é submetido a cisalhamento num perfil de velocidades parabólico achatado (Figura 2.9), típico dos materiais pseudoplásticos.

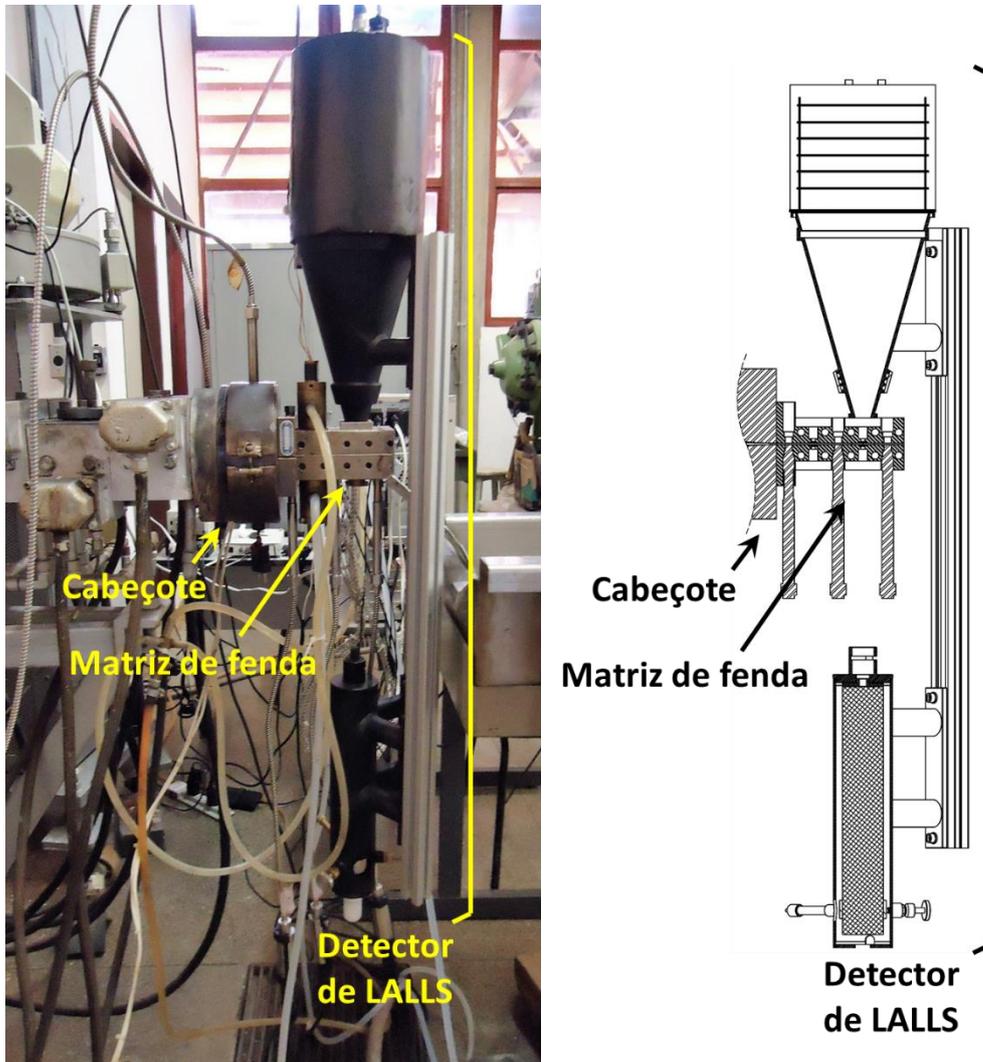


Figura 3.13 Fotografia lateral e esquema em corte transversal mostrando o detector de LALLS acoplado à matriz de fenda na extrusora dupla rosca W&P ZSK-30.

Para as medidas feitas durante o processo de extrusão mantiveram-se constantes: o perfil de rosca mostrado na Figura B.1 do Anexo B, a taxa de alimentação de 2 kg/h e a rotação em 90 rpm. O perfil de temperatura utilizado foi de 185°C na zona de alimentação, para evitar bloqueio do funil e, de 210°C em todas as demais, incluindo a matriz de fenda onde fica o sistema de detecção.

Desta forma, foram acompanhados em tempo real o nível de dispersão e o grau de anisotropia da segunda fase, seja de partículas rígidas de alumina ou gotículas deformáveis de PP fundido. Com o fluxo de PS plenamente desenvolvido, um pulso do material de segunda fase era lançado no funil de alimentação enquanto que, sincronicamente, o *software* era disparado para monitorar os sinais. Os pulsos de particulado de alumina foram de 0,5 g do *masterbatch*, com 16,67% em massa, enquanto que os pulsos de segunda fase de PP consistiram de 0,3 g de *pellets*. Após o lançamento, o traçador é carregado pelo fluxo polimérico e misturado a este, saindo com concentração transiente da segunda fase. A intensidade de luz transmitida vinda do feixe de laser que não foi espalhado, fornece a turbidez do sistema, imprimindo a curva de DTR do processo de extrusão. Já as intensidades de luz espalhadas formam o padrão 3D de intensidade de luz espalhada, a partir do qual o grau de anisotropia é calculado.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1.1 Reometria das misturas poliméricas

Para um melhor entendimento dos resultados, foram traçadas as curvas reológicas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento, a partir da junção dos dados coletados via reometria rotacional (placa-placa) e capilar, utilizando-se o modelo de Carreau-Yasuda [33]. Com os dados de viscosidade *versus* taxa de cisalhamento, pôde-se calcular ponto a ponto a razão de viscosidades (η_r) para os dois sistemas poliméricos, conforme mostra a Figura 4.1. A razão de viscosidades do PS disperso em PP passa por uma queda com o aumento taxa de cisalhamento à 210°C, assim como também tende a 1 quando a temperatura é aumentada. Já a razão de viscosidades do PP disperso em PS é recíproca àquela do sistema PP/PS, mantendo-se menor ou próxima de 1 e tendendo a esse mesmo valor com o aumento de temperatura.

Com relação ao tamanho da fase dispersa dessas misturas poliméricas imiscíveis no estado fundido, a minimização do diâmetro das partículas ocorre quando $\eta_r = 1$, o que torna esse valor de razão de viscosidades muito almejado no processamento. Porém, o diâmetro pode aumentar à medida que η_r se afasta de 1. A tensão interfacial também exerce papel importante na deformação e cominuição, sendo que ela diminui com o aumento de temperatura facilitando ambos os processos. Já a taxa de cisalhamento, quando é aumentada, provoca a diminuição da viscosidade da matriz e aumento da elasticidade da gotícula, a qual passa a resistir a uma maior deformação. Conseqüentemente, há uma taxa de cisalhamento ótima para a qual ocorre a melhor dispersão [49]. As misturas poliméricas utilizadas nos experimentos reo-ópticos desta tese são sistemas diluídos com concentração volumétrica é menor do que 0,5%, logo a coalescência será desconsiderada [50].

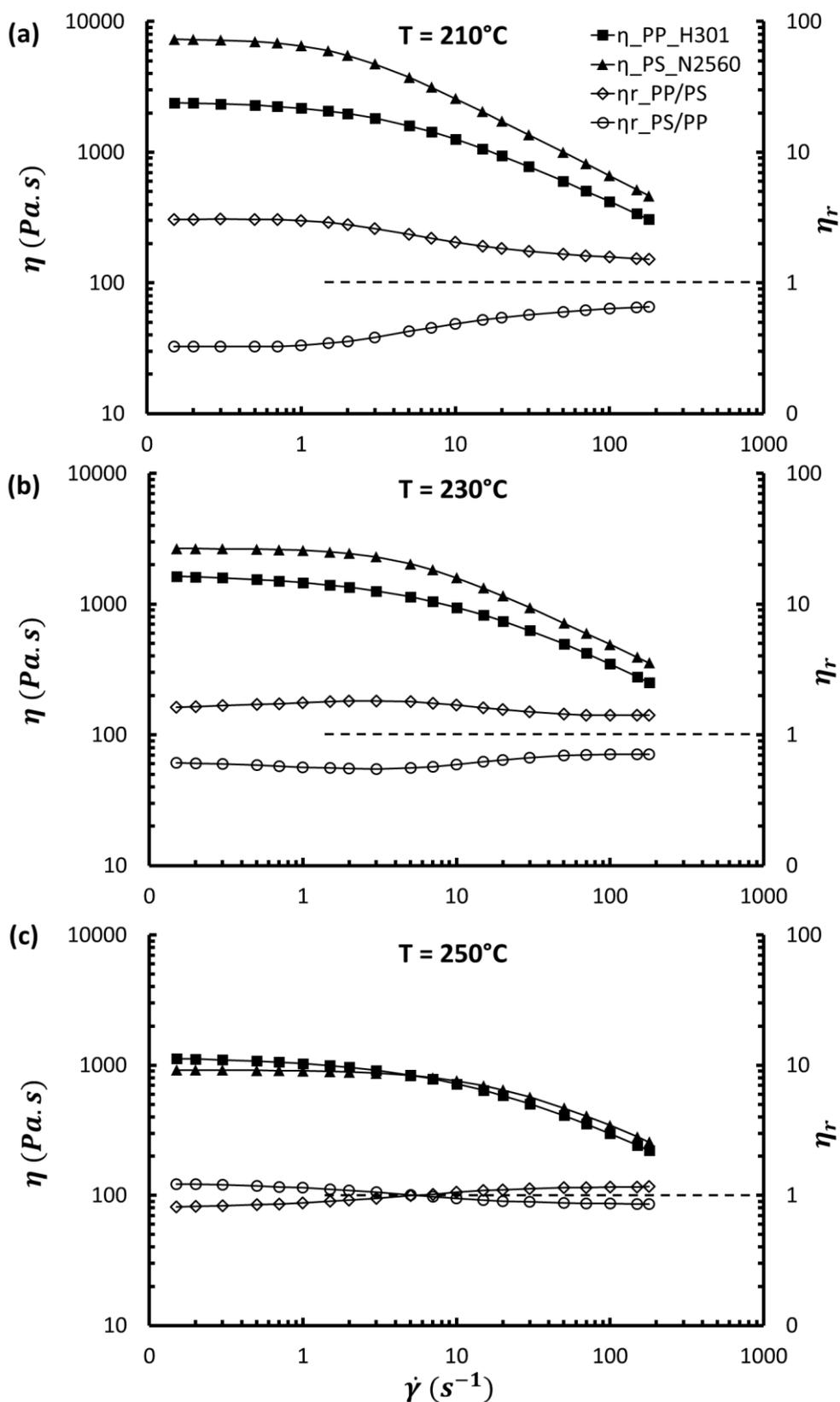


Figura 4.1 Curvas de viscosidade (η) e de razão de viscosidades (η_r) em função da taxa de cisalhamento para PP e PS em três temperaturas: (a) 210°C ; (b) 230°C ; (c) 250°C .

4.1.2 Teste *off-line* em bancada

Para o teste em bancada, o protótipo do detector de LALLS foi instalado verticalmente em um suporte, o mesmo utilizado para caracterização *in-line* junto ao CSS450 (Figura 4.5). A seguir, foram realizados os procedimentos de centralização do laser (item 3.3.1) e o nivelamento dos fototransistores (item 3.3.2).

Inicialmente, foram analisados os filmes-padrão de PS com alumina ($D_{50} = 0,58 \mu\text{m}$) dispersa, nos quais a concentração de alumina foi sistematicamente variada: 0,1, 0,3, 0,5, 0,7 e 1,0% em massa. A Figura 4.2 mostra, por meio do padrão 3D de intensidade de luz espalhada, o aumento na intensidade global da luz espalhada (eixo z) com o aumento da concentração de alumina dispersa nesses filmes sólidos. Esse aumento é linear, desde que as concentrações sejam baixas o suficiente para não causar espalhamento múltiplo da luz, como é o caso, pois o critério de Rusu (Equação 2.14) foi satisfeito. Segundo o modelo de espalhamento de Mie, em sistemas diluídos a intensidade da luz espalhada é diretamente proporcional à concentração volumétrica de partículas. Além disso, percebe-se nesta sequência de imagens que o padrão de espalhamento apresenta simetria circular em torno do eixo z (plano x-y), pois se tratam de partículas ou, num cenário mais realista, aglomerados de partículas aproximadamente esféricos e homoganeamente dispersos na matriz polimérica. O grau de anisotropia é zero neste caso.

A partir desses padrões 3D de intensidade de luz espalhada (Figura 4.2), obtiveram-se os perfis de intensidade de luz espalhada e, com estes, pôde-se estimar o diâmetro médio das partículas contidas neste sistema.

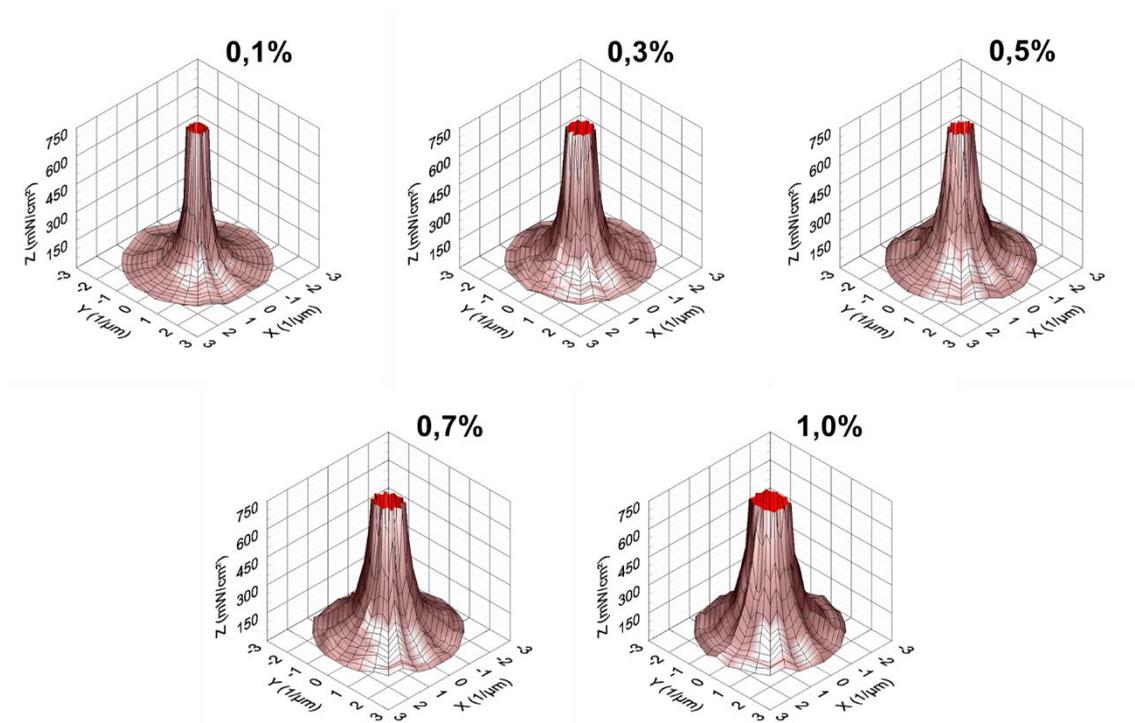


Figura 4.2 Padrões 3D de intensidade de luz espalhada simétricos dos filmes-padrão de partículas de alumina dispersas em matriz amorfa de PS. A intensidade de luz espalhada (eixo z) aumenta com a concentração mássica de partículas.

A Figura 4.3 apresenta a raiz quadrada da intensidade de luz espalhada como função do quadrado do vetor de espalhamento, representação conhecida como Debye-Bueche. Trata-se de um modo conveniente de se apresentar dados que sigam o modelo de espalhamento de Mie porque as curvas, em baixos vetores de espalhamento seguem retas. Existe uma certa dispersão dos pontos medidos, o que pode ser atribuídas, em diferentes proporções, a fatores tais como: as partículas de alumina apresentam forte caráter polar e tendem a se aglomerar; as partículas reais de alumina não são esféricas e não são monodispersas. 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. Duas curvas de referência (mostradas como linhas tracejadas) foram calculadas aplicando-se o modelo de espalhamento de Mie para partículas com diâmetros de 0,5 e 1,0 μm .

Como os perfis de espalhamento das amostras se ajustam dentro dos limites de detecção do equipamento, um valor médio pode ser calculado para cada vetor de espalhamento para as diferentes concentrações, formando uma curva média que foi ajustada a uma reta (linha contínua na figura). Assim, o perfil de espalhamento de luz médio se mantém envelopado pelos dois limites e, além disso, é independente da concentração, seguindo uma reta com inclinação negativa de 0,037. Aplicando-se a Equação 4.3 do modelo de Debye-Bueche encontramos o valor de 0,8 μm , ao passo que o equipamento comercial (modelo Mastersizer Microplus, da Malvern) mediu 0,58 μm . Outros modelos foram usados para a estimativa de tamanho de partícula, como o de Guinier (Equação 4.4) e a nossa proposta (Equação 4.5), que resultam nos valores de 0,8 μm e 0,4 μm , respectivamente.

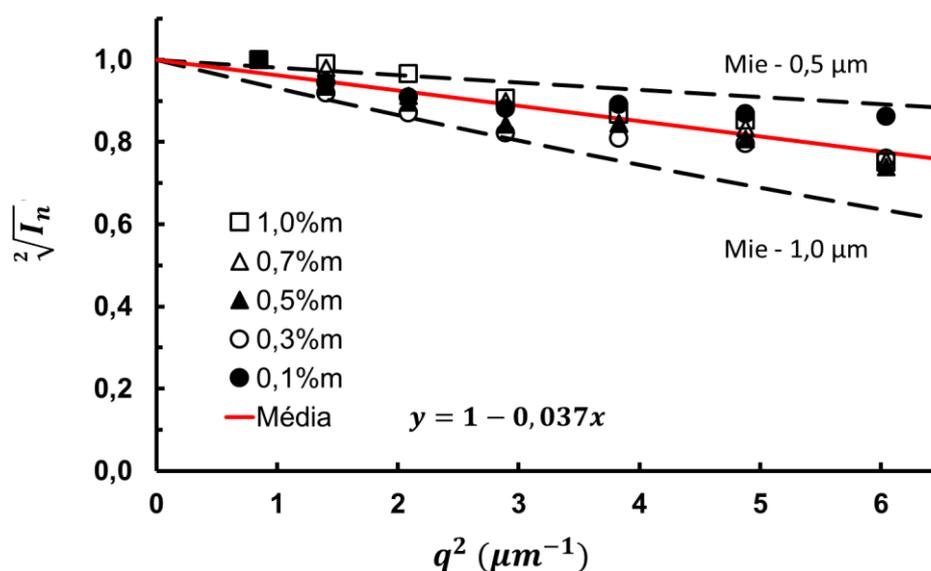


Figura 4.3 Gráfico Debye-Bueche dos perfis de intensidade de luz espalhada dos filmes-padrão de PS com concentrações incrementais de alumina e o perfil médio ajustado. As linhas tracejadas de referência foram simuladas a partir do modelo de espalhamento de Mie para partículas com diâmetros de 0,5 e 1,0 μm .

No segundo experimento realizado em bancada fez-se o uso dos filmes da blenda HDPE/LLDPE (80/20) estirados unidirecionalmente a quente sob diferentes razões de estiramento. A Figura 4.4 apresenta o grau de anisotropia desses filmes em função da razão de estiramento (RE). 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 e arranjados os cristais. Sob baixas razões de estiramento há simetria circular no padrão 3D de intensidade de luz espalhada, o qual muda para uma forma achatada com o aumento do nível de estiramento unidirecional, até 6x o comprimento inicial. Os cristais originais espalham luz, pois se encontram aglomerados formando grandes estruturas de ordem micrométrica, que está bem próxima do comprimento de onda do laser utilizado ($\lambda = 0,6328 \mu\text{m}$). Este espalhamento se dá na direção ortogonal daquela em que se encontram as estruturas e sua intensidade é proporcional ao grau de orientação.

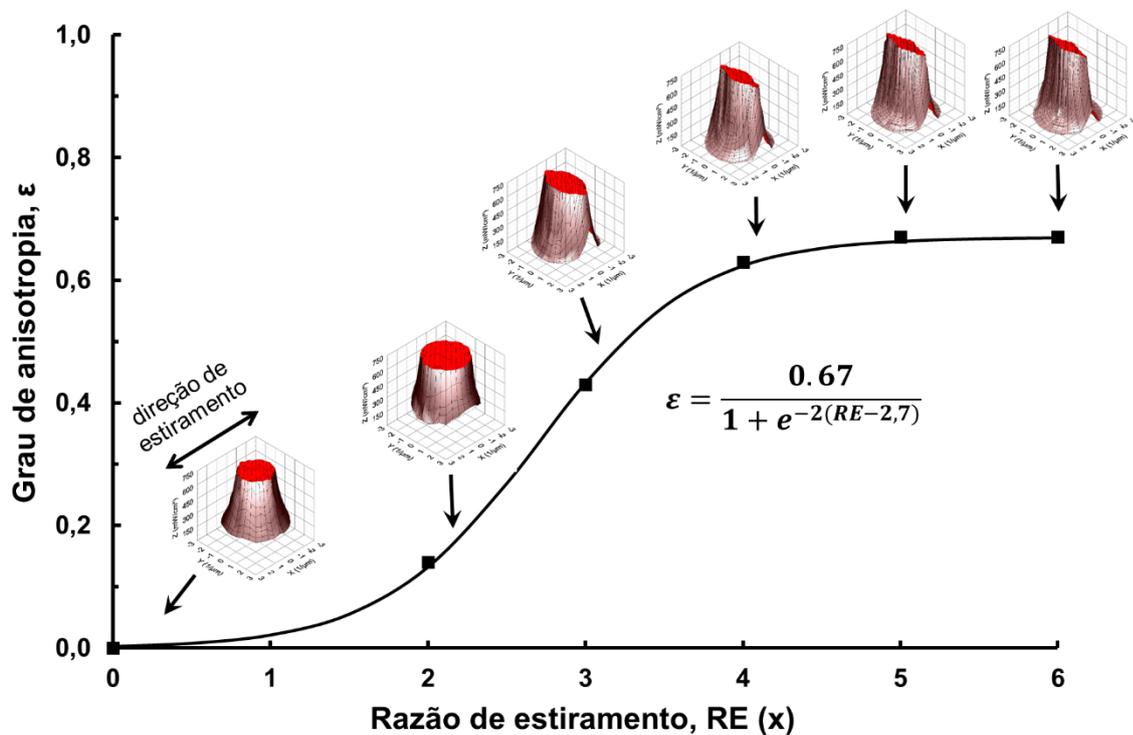


Figura 4.4 Grau de anisotropia dos filmes-padrão de polietileno mono-orientados em função da razão de estiramento (RE) até 6x, seguindo um comportamento sigmoidal. A simetria dos padrões 3D de intensidade de luz espalhada muda de circular para achatado com o aumento do nível de estiramento unidirecional.

Filmes com nenhum ou baixos níveis de estiramento tem seus cristais aleatoriamente orientados e, por isso, o padrão 3D de intensidade de luz espalhada apresenta simetria circular, i.e. homogêneo em todas as direções. Conforme a razão de estiramento aumenta, as grandes estruturas cristalinas

começam a se orientar seguindo o modelo de rearranjo de lamelas de Peterlin [51], alinhando as cadeias de polietileno com a direção de estiramento (MD) e, então, o padrão de espalhamento começa a se achatar. O parâmetro grau de anisotropia segue quantitativamente esta reorientação, mostrando um comportamento sigmoidal. Inicialmente, até 2x, a deformação é sustentada principalmente pelos segmentos de cadeia de polietileno pertencentes às regiões amorfas. Até RE de 3x, os segmentos de cadeia amorfos estão esticados o suficiente para forçar a rotação das lamelas, aumentando rapidamente o grau de anisotropia. Da RE de 4x em diante, a reorientação das estruturas cristalinas está quase estabelecida, sendo que qualquer reorganização que ainda possa ocorrer se dará na cadeia polimérica, reduzindo os dobramentos e enrosocos existentes. Para a observação destes movimentos de curto alcance é necessária radiação com comprimento de onda muito pequeno, sendo que a luz visível não pode detectá-los. Na prática, razões de estiramento não muito maiores do que 6x são possíveis de se alcançar, pois as cadeias de polietileno estarão tão alinhadas com a direção de orientação que apenas a deformação elástica ainda pode ocorrer e o filme eventualmente quebrar.

Deve-se atentar que a espessura do filme, originalmente em torno de 140 μm , diminui progressivamente conforme o estiramento é aumentado, chegando a aproximadamente 20 μm 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.

Desta forma, o detector de LALLS mostrou-se capaz de acompanhar a reorganização estrutural durante o estiramento de filmes, apresentando em tempo real o nível de orientação, que é de grande interesse prático durante a produção de filmes monorientados.

4.1.3 Caracterização dos sistemas poliméricos *in-line* no CSS450

Para a caracterização *in-line* junto ao módulo de aquecimento e cisalhamento CSS450, o protótipo do detector de LALLS foi instalado verticalmente em um suporte (Figura 4.5). Devido à temperatura maior do que 200°C e ao tempo de duração dos experimentos ser de pelo menos meia hora, o módulo foi mantido refrigerado com água circulante para arrefecimento e prevenção de danos em algumas das partes do equipamento. Assim como feito em bancada, foram realizados os procedimentos de centralização do laser (item 3.3.1) e o nivelamento dos fototransistores (item 3.3.2).

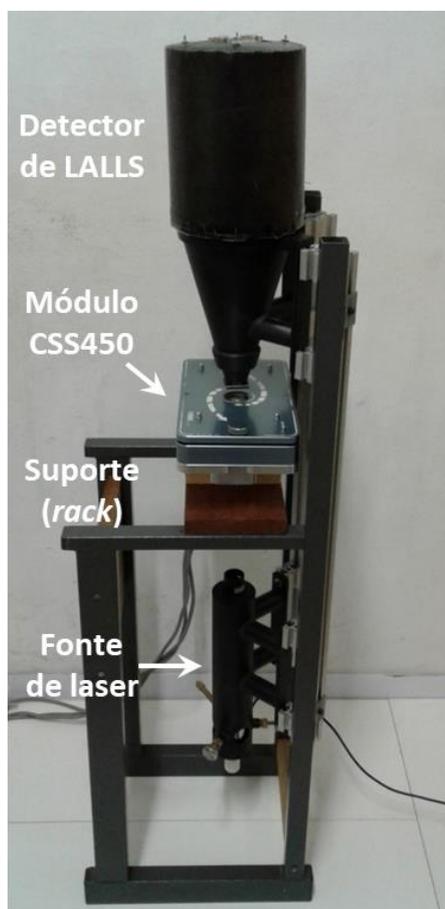


Figura 4.5 Protótipo do detector de LALLS montado num *rack* para a caracterização *in-line* junto ao módulo de aquecimento e cisalhamento CSS450.

Inicialmente foi feita uma verificação de possíveis defeitos na janela de quartzo inferior (móvel) do CSS450, como por exemplo riscos. Para tanto, foi

medida a linha de base da intensidade de luz transmitida normalizada, a partir da qual pôde-se ter um “mapa topológico” das imperfeições nesta janela. A normalização foi feita pelo valor máximo de intensidade de luz transmitida sem amostra. A Figura 4.6 exhibe esta linha de base por meio da variação da intensidade de luz transmitida normalizada em função do tempo ao longo de 2 ciclos completos da janela inferior do CSS450, para o PS puro e para PS com partículas de alumina ($D_{50} = 2 \mu\text{m}$, 0,7% em massa) dispersas nesta matriz. As amostras foram preparadas conforme o procedimento apresentado no item 3.3.11, sob temperatura de 210°C e ensaiadas à taxa de cisalhamento de 10 s^{-1} , o que equivale a ciclos de 11,78 s (vide Tabelas D.2 e D.3 do Apêndice D).

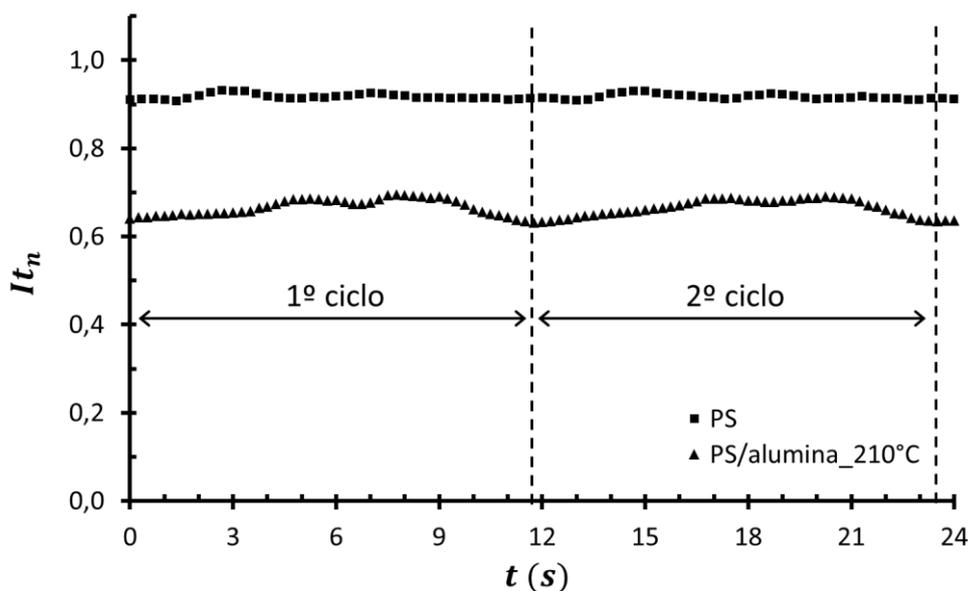


Figura 4.6 Variação da intensidade de luz transmitida em função do tempo ao longo de 2 ciclos no CSS450, para o PS puro e para PS com partículas de alumina ($D_{50} = 2,38 \mu\text{m}$, 0,7% em massa) dispersas, ambos amolecidos a 210°C e sob taxa de cisalhamento de 10 s^{-1} (11,78 s por ciclo).

O resultado da linha de base gerou preocupação quanto a repetitividade das medidas, visto que, os sinais seriam enviesados pelo trecho da região anelar da janela ao longo do qual fossem feitas as análises. Por este motivo, foi criado um método que evitaria tal desvio, o qual consiste na realização de giros completos da janela inferior e da subsequente média (mediana) de todos os pontos medidos durante a aplicação de uma determinada taxa de cisalhamento.

Além disso, quando é feito o câmbio das taxas de cisalhamento no CSS450, a amostra permanece em repouso durante 1 s, cujas implicações foram relatadas no item 3.3.3, tornando necessário o descarte dos pontos iniciais e finais da medida para cada taxa. Com isso, quaisquer imperfeições que possam existir na janela de quartzo móvel ou na amostra são equalizadas. A Figura 4.7 mostra o resultado deste procedimento aplicado nas curvas de intensidade de luz transmitida e grau de anisotropia em função da taxa de cisalhamento para os mesmos materiais e condições da Figura 4.6. Os pontos médios mostram que, conforme esperado, não há praticamente variação nas medidas com o aumento da taxa de cisalhamento, visto que não há partículas de segunda fase deformáveis, nestes sistemas. Vê-se que há uma diferença de quase 2 unidades entre as intensidades de luz transmitida normalizadas das duas amostras, pois o PS puro (ou qualquer outro polímero puro fundido) praticamente não espalha luz. As partículas de alumina geram espalhamento igual para qualquer que seja o ângulo θ , o que mantém o grau de anisotropia praticamente nulo.

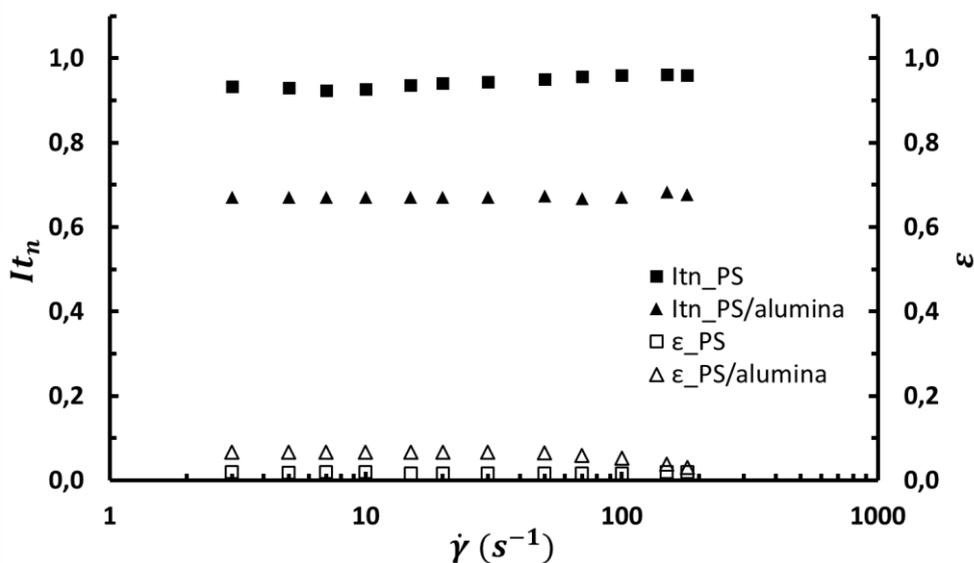


Figura 4.7 Curvas de intensidade de luz transmitida e do grau de anisotropia em função da taxa de cisalhamento para o PS puro e para PS com partículas de alumina ($D_{50} = 2,38 \mu m$, 0,7% em massa) dispersas, ambos amolecidos a 210°C. Cada ponto representa uma média de muitos pontos coletados ao longo de um ou mais ciclos completos de giro da janela inferior do CSS450.

O próximo experimento envolveu a caracterização das amostras das misturas poliméricas entre PP e PS (PP/PS e PS/PP), em três diferentes concentrações (0,2, 0,3 e 0,4% em massa) e temperaturas (210, 230 e 250°C). Este experimento constituiu a maior sequência de experimentos desta tese, portanto os resultados foram agrupados em combinações das variáveis (material, concentração e temperatura) e discutidos à luz da reologia, tendo as curvas de razão de viscosidades como uma referência.

Na caracterização preliminar foram realizados experimentos de 3 s^{-1} até 180 s^{-1} , de maneira a identificar características mais marcantes das amostras, observando-se a variação global da intensidade de luz transmitida e do grau de anisotropia, para as diferentes composições dos sistemas PP/PS (Figura 4.8) e PS/PP (Figura 4.9) cisalhados a 210°C. É importante lembrar que as medidas foram repetidas inúmeras vezes, até que houvesse segurança em se utilizar apenas uma medida representativa para cada condição. Em um primeiro momento, percebe-se que o mínimo na intensidade de luz transmitida coincide com a inflexão inicial da curva do grau de anisotropia, indicando que ocorrem mudanças na interação entre a luz e a amostra e que estas são detectadas por ambas as medidas independentes. Esse ponto de maior turbidez deve indicar a taxa de cisalhamento na qual pelo menos uma das dimensões se equipara ao comprimento de onda empregado, conforme prevê a Teoria de Mie [52]. Além disso, as curvas do grau de anisotropia possuem um pico, o que deve indicar o início da diminuição das gotículas de segunda fase. Outro fato é que as curvas têm o mesmo perfil, porém estando apenas deslocadas na intensidade dos sinais. Esperava-se que as curvas do grau de anisotropia fossem próximas de serem coincidentes, denotando independência desta medida com relação à concentração, mas houve uma diferenciação entre elas. O deslocamento é decrescente para a intensidade de luz transmitida, conforme o esperado e, crescente para o grau de anisotropia, diferente do que se previa.

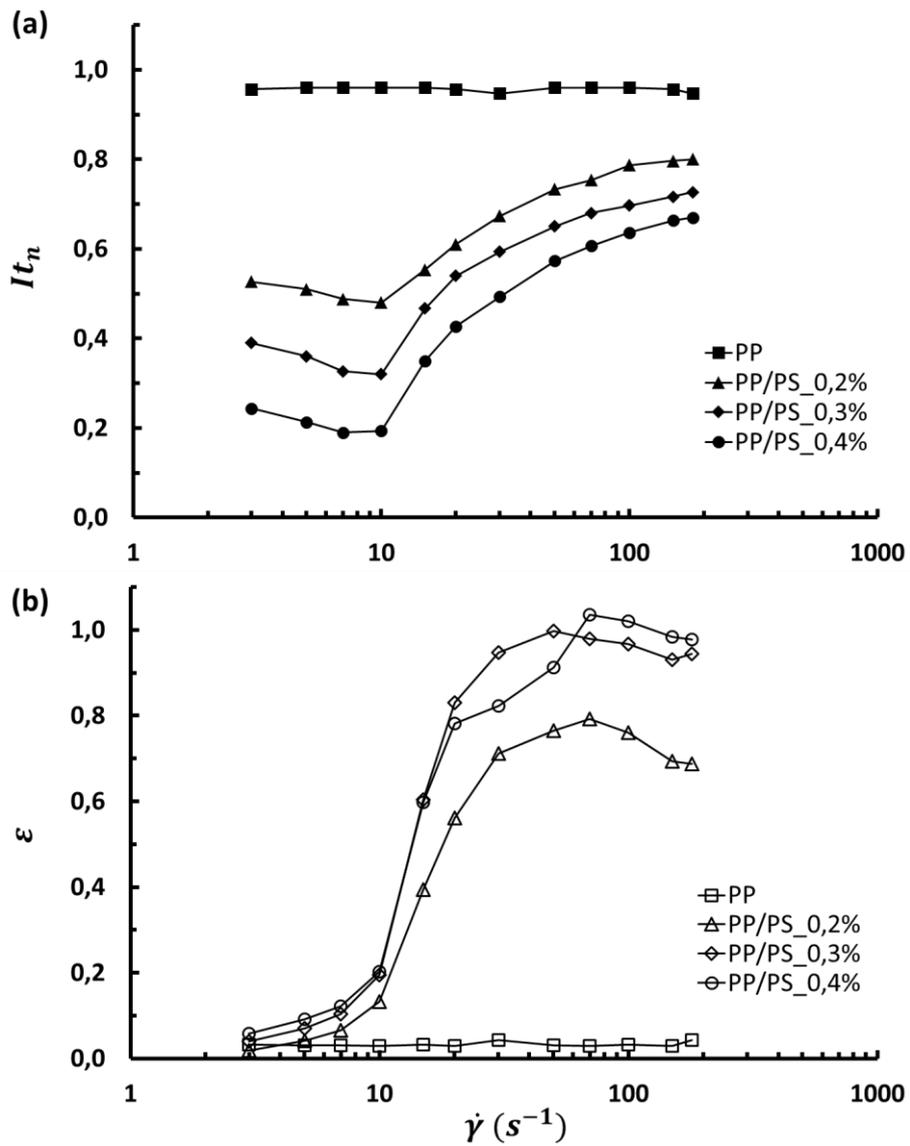


Figura 4.8 Curvas de (a) intensidade de luz transmitida normalizada e do (b) grau de anisotropia em função da taxa de cisalhamento (3 a 180 s^{-1}) para diferentes composições do sistema PP/PS, a 210°C.

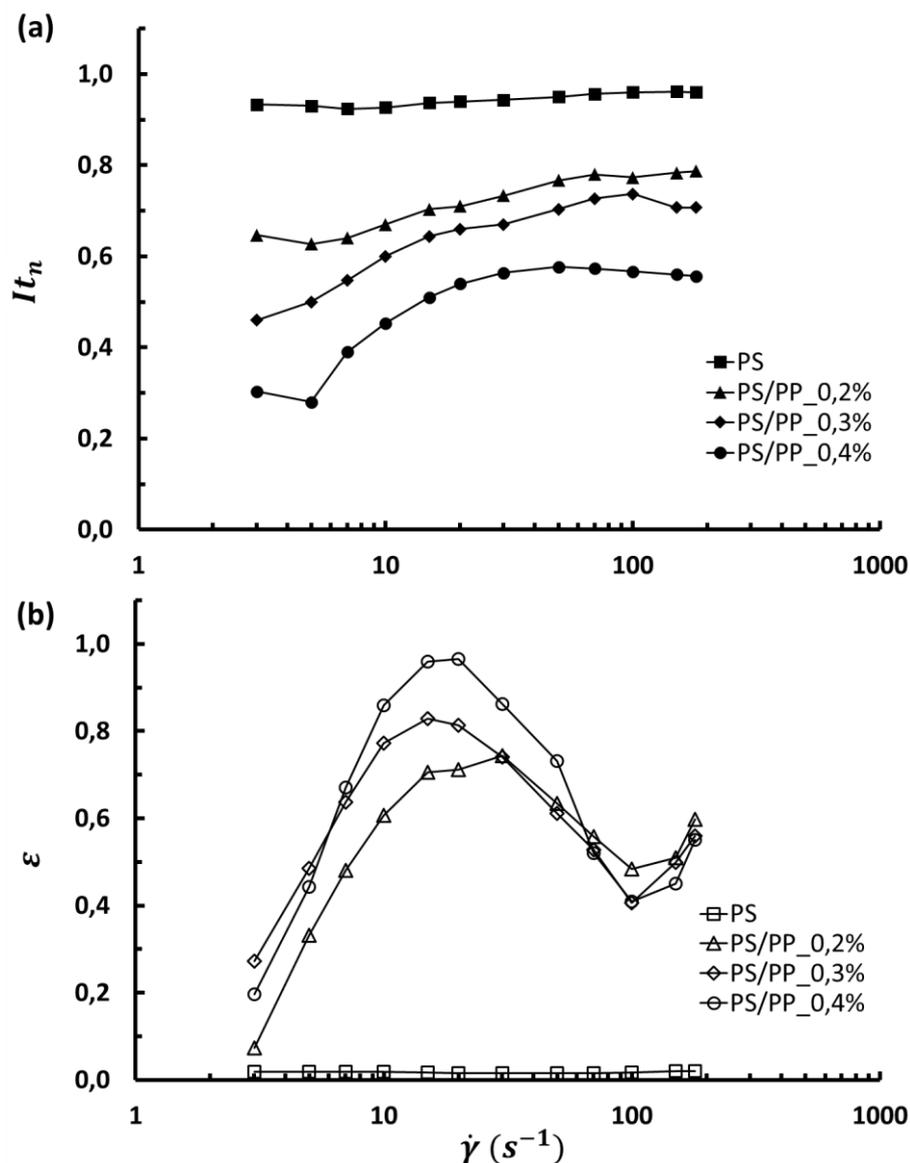


Figura 4.9 Curvas de (a) intensidade de luz transmitida normalizada e do (b) grau de anisotropia em função da taxa de cisalhamento (3 a 180 s^{-1}) para diferentes composições do sistema PS/PP, a 210°C.

Para facilitar a comparação entre os dois sistemas poliméricos, foram traçadas as médias das curvas de intensidade de luz transmitida normalizada e do grau de anisotropia e, dispostas no mesmo gráfico, as curvas de viscosidade e de razão de viscosidade para os dois sistemas à 210°C (Figura 4.10). Nota-se que a curva de intensidade de luz transmitida do sistema PP/PS possui um mínimo a 10 s^{-1} , indicando um máximo de interação das partículas de segunda fase com a luz [52]. Esta interação diminui à medida que se aumenta mais a taxa de cisalhamento. Isso mostra que inicialmente as dimensões das gotículas

dispersas devem possuir tamanhos maiores do que o comprimento de onda do laser ($\lambda = 0,63 \mu\text{m}$), são deformadas até que uma de suas dimensões (diâmetro menor do elipsoide) se equipare a λ e depois continue a se afastar deste. A curva do grau de anisotropia do sistema PP/PS corrobora a hipótese anterior e dá mais detalhes. Com o sistema em repouso, o grau de anisotropia é zero, pois as partículas da fase dispersa encontram-se esféricas. A medida que a taxa de cisalhamento aplicada é maior, a razão de tensões (Equação 2.21) atinge um valor maior que o valor crítico (Equação 2.22) e as gotículas tornam-se instáveis, sendo passíveis de deformação e cominuição. Quando deformadas (na direção das tensões cisalhantes [53], vide Figura 2.9), as partículas tornam-se elipsoides ou até mesmo fibrilas, fazendo com que o grau de anisotropia aumente. Caso as fibrilas se tornem instáveis, elas se rompem em gotículas esféricas menores, fazendo com que o grau de anisotropia diminua novamente. Isso é o que parece acontecer com o PS disperso em PP, a partir de 70 s^{-1} . O sistema PS/PP apresenta um comportamento semelhante, porém deslocado para menores taxas de cisalhamento, com um pico no valor do grau de anisotropia entre 15 e 20 s^{-1} e um mínimo à 100 s^{-1} , que devem corresponder ao início e máximo da cominuição. Devido à razão de viscosidades do sistema PP/PS ser maior do que 1, as partículas de PS se deformam sob taxas de cisalhamento maiores que as de PP, no sistema PS/PP, o qual possui razão de viscosidades entre 0,1 e 1 [29]. A contribuição da viscosidade da própria matriz também é um fator importante, sendo que a maior viscosidade do PS em relação à do PP a 210°C deve contribuir para a antecipação dos eventos de deformação e cominuição do sistema PS/PP.

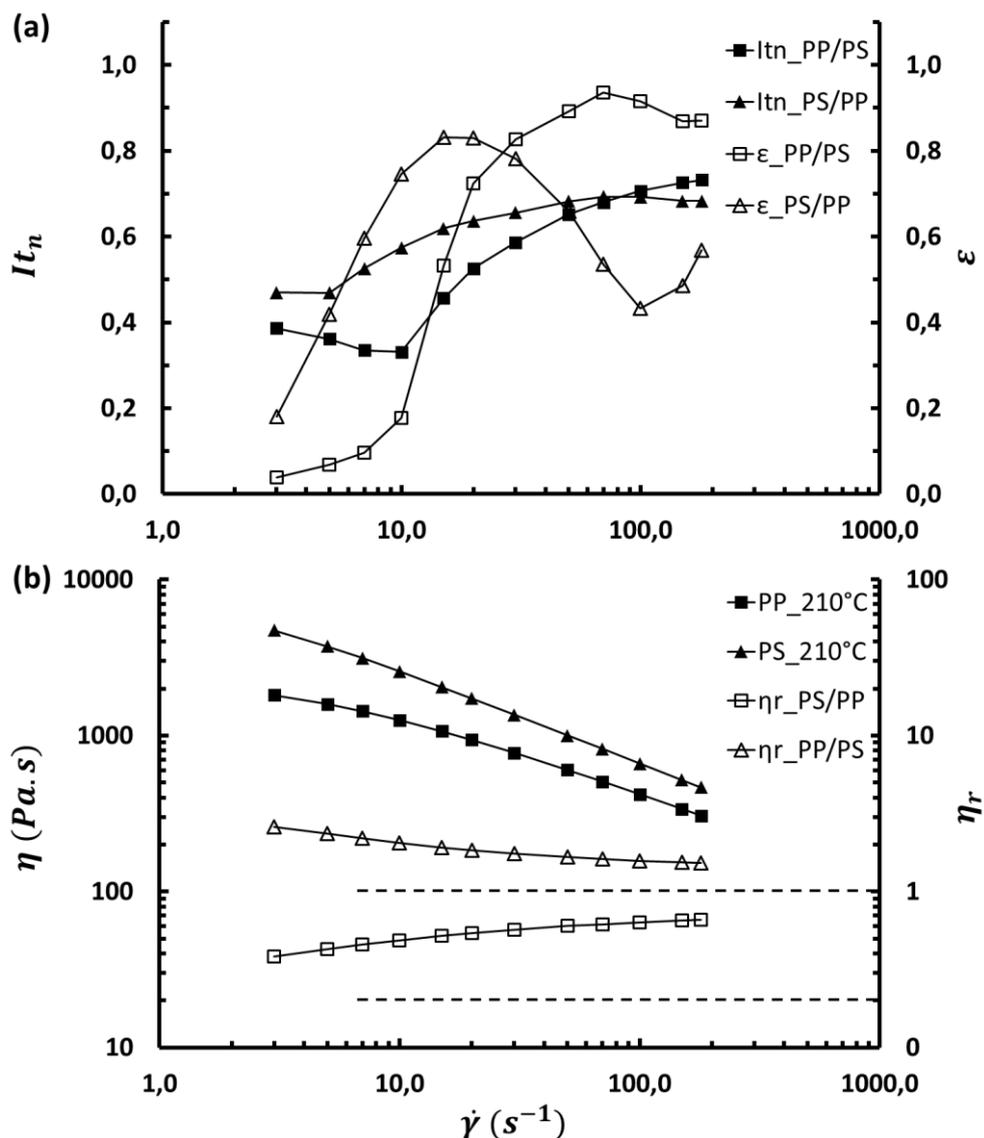


Figura 4.10 Curvas de (a) médias da intensidade de luz transmitida normalizada (It_n), grau de anisotropia (ϵ), (b) viscosidade da matriz (η) e razão de viscosidades (η_r) em função da taxa de cisalhamento (3 a 180 s^{-1}) para os sistemas PP/PS e PS/PP, a 210°C.

Os resultados intensidade de luz transmitida normalizada, grau de anisotropia obtidos para ambos os sistemas poliméricos sob diferentes temperaturas estão dispostos no Apêndice E. A partir desse conjunto de gráficos, de maneira a simplificar a análise, foram calculadas as curvas médias que representam cada temperatura de ensaio. A Figura 4.11 reúne as curvas médias das medidas ópticas (a) e as medidas reológicas (b), para o para o sistema

PP/PS sob cisalhamento a 210°C, 230°C e 250°C. A discussão a seguir será feita com base na observação das curvas para as três temperaturas. Nota-se que há um mínimo de intensidade de luz transmitida, o que indica que inicialmente o PS disperso em PP deve possuir partículas maiores do que o comprimento de onda da luz, que são deformadas em elipses até que uma de suas dimensões se iguale a λ (0,63 μm) entre 10 e 15 s^{-1} e que depois continuam a ser alongadas até o final desta curva (20 s^{-1}). Relativo ao grau de anisotropia, com o sistema em repouso este é nulo, o que significa que as partículas da fase dispersa estão esféricas, crescendo monotonamente até o fim dessa curva, indicando que há apenas deformação dessas partículas para essa faixa de taxas de cisalhamento. A queda na razão de viscosidades com a temperatura ajuda a explicar o fato da deformação ocorrer em taxas de cisalhamento menores, dada a antecipação do aumento do grau de anisotropia a 250°C, em relação 210°C. Porém, esta queda da razão de viscosidades não esclarece porque o grau de anisotropia do sistema a 250°C está entre aqueles medidos a 210°C e 230°C. Mais informações a respeito das forças pró-deformação, tal como as tensões normais na matriz e, de recuperação, tais como a tensão interfacial e as tensões normais na fase dispersa, seriam bem-vindas para esclarecer isso.

Da mesma forma, a Figura 4.12 apresenta as curvas médias das medidas ópticas (a) e as medidas reológicas (b), para o para o sistema PS/PP sob cisalhamento a 210°C, 230°C e 250°C. Desta, vez percebe-se que há uma distinção maior entre as curvas ópticas nas três temperaturas, o que pode ser relacionado à maior sensibilidade à temperatura da matriz PS (vide curvas de viscosidade na Figura 4.1). Há também um mínimo de intensidade de luz transmitida, o qual ocorre em taxas crescentes de acordo com o aumento de temperatura: 0,5, 1 e 2 s^{-1} . Com relação ao deslocamento das curvas do grau de anisotropia para maiores taxas de cisalhamento com o incremento de temperatura, isto parece estar relacionado à queda da viscosidade da matriz de PS. Isto porque, como já foi observado, a viscosidade da matriz atua no aumento das forças pró-deformação. Comparando-se as medidas deste sistema PS/PP com o PP/PS apresentado na Figura 4.11, fica evidente o deslocamento dos eventos citados nas curvas para menores taxas de cisalhamento. Isso pode ser

explicado pelas razões de viscosidade para cada da mistura a cada temperatura: elas estão entre 0,1 e 1 para o sistema PS/PP, o que maximiza a razão de tensões e facilita a deformação das partículas de PP dispersas.

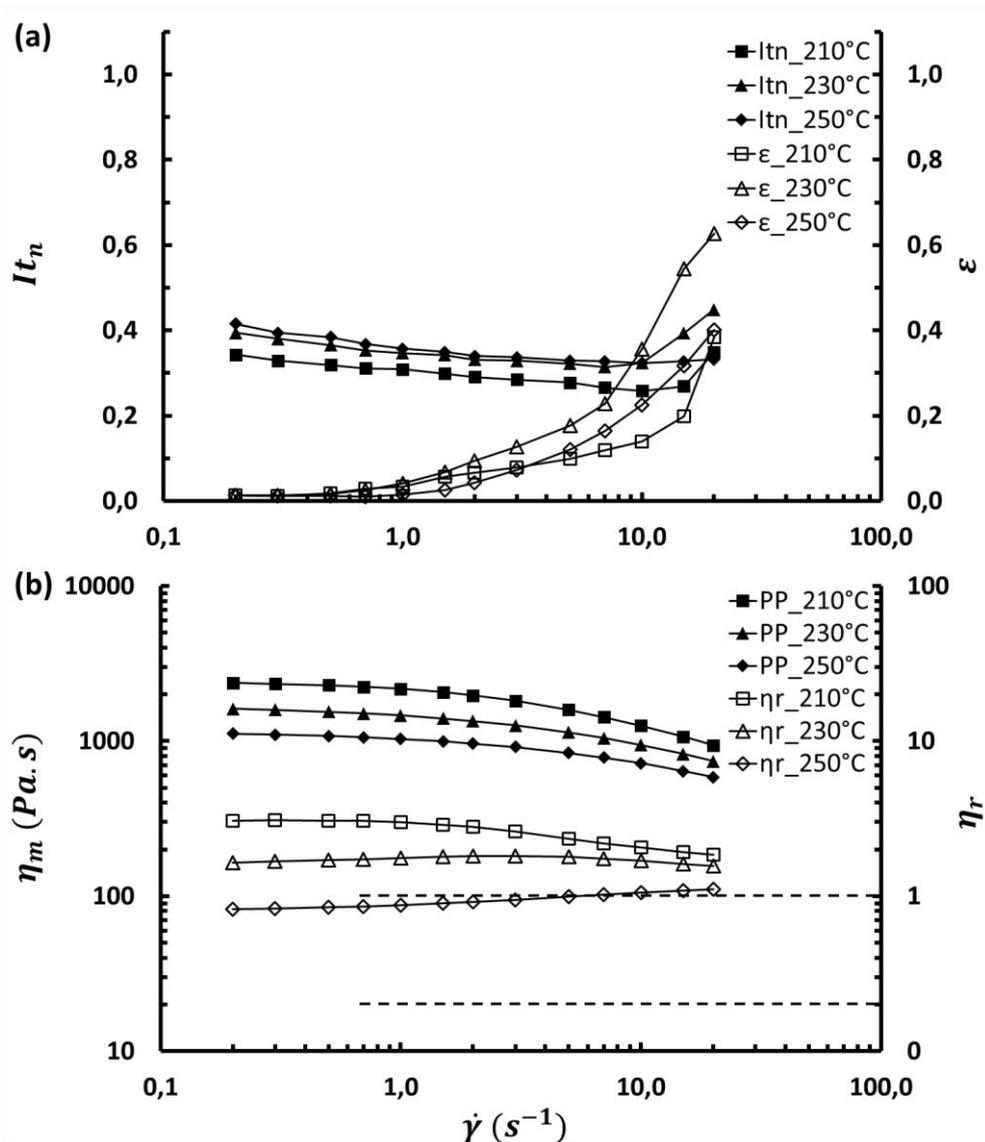


Figura 4.11 Curvas de (a) médias da intensidade de luz transmitida normalizada (It_n), grau de anisotropia (ϵ), (b) viscosidade da matriz PP (η_m) e razão de viscosidades (η_r) em função da taxa de cisalhamento (0,2 a 20 s^{-1}) para o sistema PP/PS, a 210°C, 230°C e a 250°C.

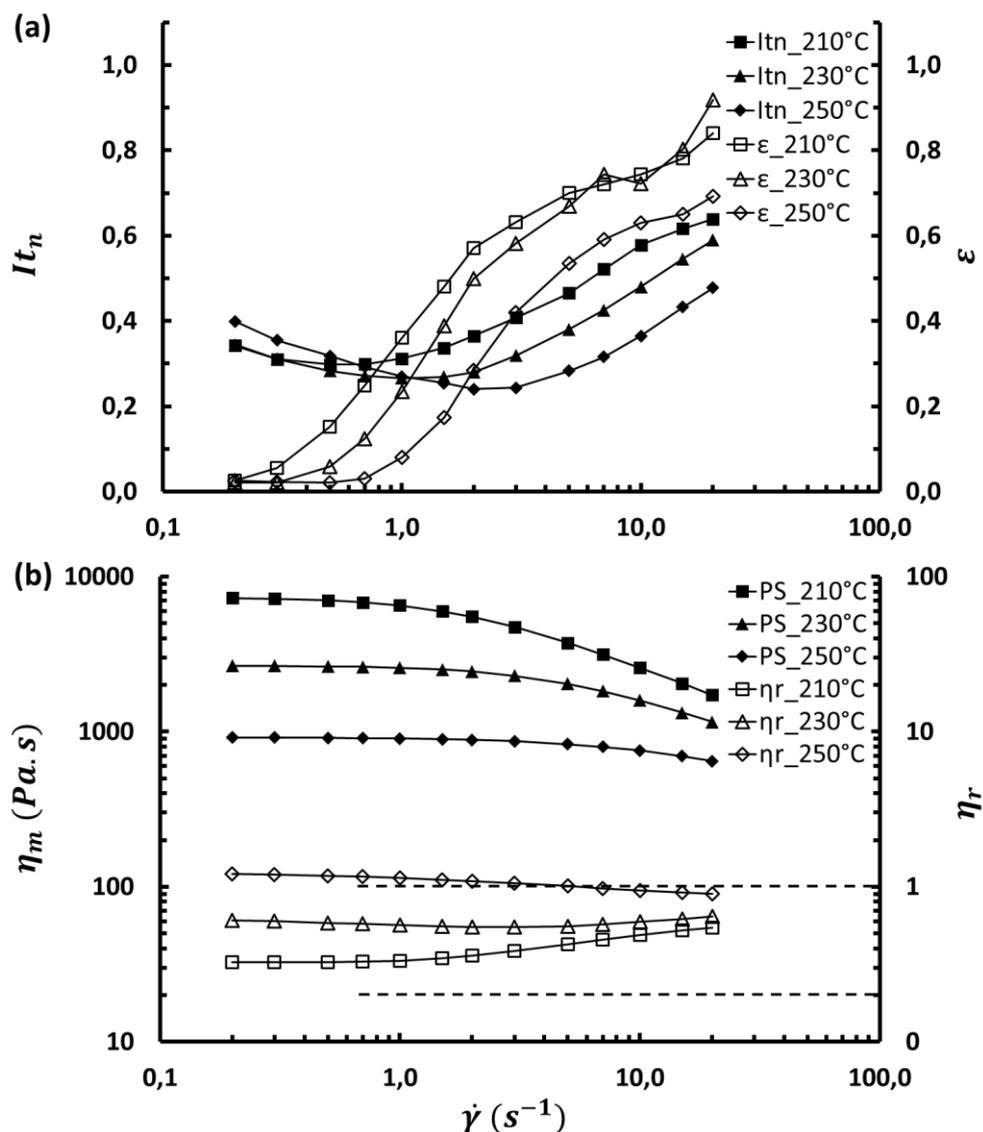


Figura 4.12 Curvas de (a) médias da intensidade de luz transmitida normalizada (It_n), grau de anisotropia (ϵ), (b) viscosidade da matriz PS (η_m) e razão de viscosidades (η_r) em função da taxa de cisalhamento (0,2 a 20 s^{-1}) para o sistema PS/PP, a 210°C, 230°C e a 250°C.

O último experimento feito com o detector de LALLS junto ao CSS450 foi o de relaxação da deformação nas partículas de segunda fase, após interrupção do fluxo. Para isso, amostras dos sistemas PP/PS e PS/PP em diferentes temperaturas foram submetidas a taxa de cisalhamento constante de 20 s^{-1} , antes desta ser subitamente interrompida. Vê-se na Figura 4.13 os resultados obtidos, onde percebe-se claramente a influência na temperatura na redução dos tempos de relaxação, medidos por meio da queda no grau de anisotropia, pois

as gotículas voltam a sua forma de menor energia (mais estável) que é esférica. Os tempos de relaxação medidos foram, respectivamente para as temperaturas de 210°C, 230°C e 250°C: 26, 17, e 12 s para as partículas de PS dispersas em PP e de 6, 4, e 2 s para as partículas de PP dispersas em PS. Os tempos de relaxação menores para as amostras do sistema PS/PP se devem, em parte, ao fato deste polímero ter uma razão de viscosidades sempre menor do que o sistema PP/PS, para as três temperaturas. Sabe-se que se na maioria dos polímeros fundidos a relaxação de tensões é monotônica e mais rápida a medida que a taxa de cisalhamento anterior à interrupção é maior [33].

A partir desses resultados do estudo sistematizado em bancada junto ao CSS450, pôde-se comprovar que o protótipo do detector de LALLS possui capacidade de detectar mudanças na morfologia da segunda fase dispersa, tais como a deformação das gotículas e a cominuição destas. Além disso, o equipamento possui sensibilidade para diferenciar os sinais de amostras com diferenças muito pequenas de concentração, da ordem de 0,1%. Outra característica importante do detector é sua rapidez de resposta, que pôde ser verificada por meio do ensaio de relaxação da deformação das partículas, captando mudanças da ordem de segundos. Considerando esses resultados obtidos sob cisalhamento simples e controlado, os quais certificaram a validade de resposta do detector de LALLS, pôde-se ter confiança para que o detector fosse testado *in-line* na extrusão sob uma condição de fluxo mais complexa (fluxo de pressão) e dinâmica (concentração transiente da fase dispersa). Além disso, o ambiente em torno da extrusora dupla-rosca W&P ZSK-30 é mais agressivo (maior temperatura, umidade e vibrações) em relação àquele do laboratório onde opera o módulo CSS450, possibilitando testar-se a robustez do protótipo do detector de LALLS.

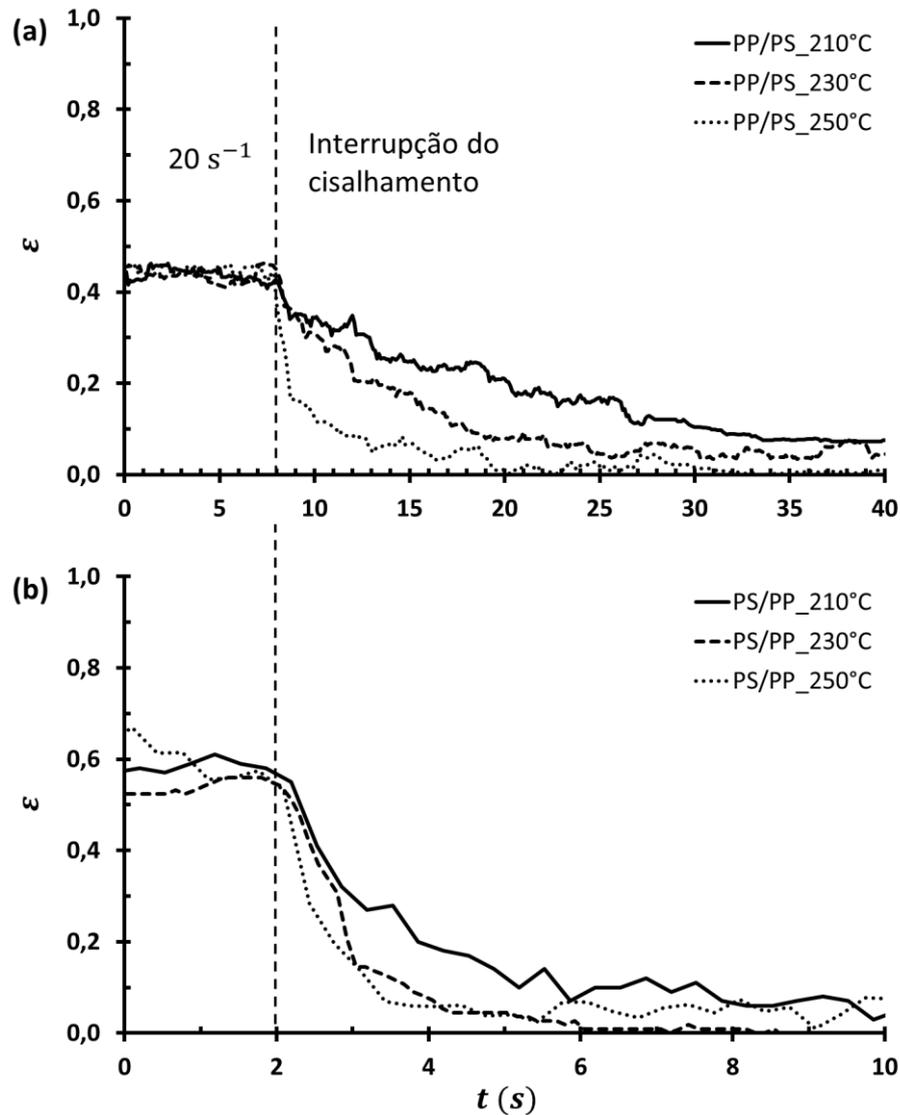


Figura 4.13 Curvas do grau de anisotropia em função do tempo, mostrando a relaxação das partículas de segunda fase nos sistemas (a) PP/PS e (b) PS/PP em diferentes temperaturas. A taxa de cisalhamento foi mantida constante em 20 s^{-1} , antes de ser subitamente interrompida.

4.1.4 Caracterização dos sistemas poliméricos *in-line* na extrusão

Por fim, o protótipo do detector de LALLS foi testado *in-line* durante o processo de extrusão de sistemas bifásicos fundidos com o propósito de acompanhar a dispersão da fase minoritária. Para tal, o detector foi fixado na matriz de fenda junto à extrusora dupla rosca W&P ZSK-30 e, devido à temperatura de 210°C , o ele foi mantido refrigerado com água circulante para

arrefecimento e preservação dos seus componentes eletrônicos. Novamente, foram realizados os procedimentos de centralização do laser e o nivelamento dos fototransistores, já descritos no itens 3.3.1 e 3.3.2 do subcapítulo Métodos.

Antes do início do experimento, a fim de garantir que o fluxo de PS esteja completamente desenvolvido na zona de detecção, o mesmo foi extrudado puro durante 15 min, nos quais foi acompanhada a evolução da pressão por meio de três pressostatos instalados na matriz de fenda (detalhado no item 3.2.3). Desta maneira, obteve-se o gráfico mostrado na Figura 4.14, cujos gradientes de pressão dão indício de que o fluxo estava desenvolvido ao longo da fenda.

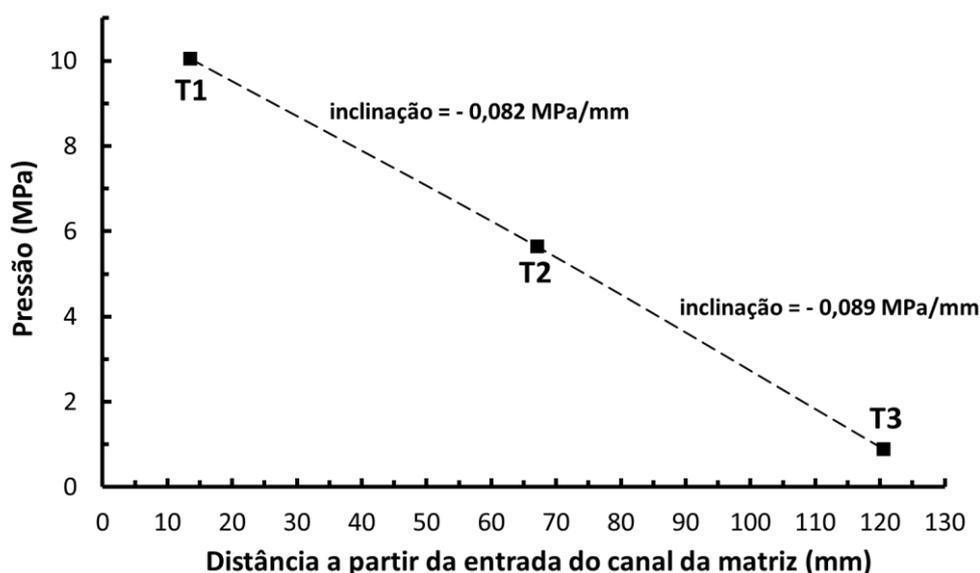


Figura 4.14 Perfil de pressão medido em três pontos ao longo da matriz de fenda (T1, T2 e T3) para PS sendo extrudado a 210°C, 90 rpm e 2 kg/h. As inclinações mostram o gradiente de pressão.

A Figura 4.15 mostra as medidas feitas pelo detector de LALLS *in-line*, nas quais há a mistura com concentração transiente da segunda fase, seja de alumina (a) ou PP (b), num fluxo estável de PS. As partículas de alumina são provenientes de um *masterbatch* de matriz PS, já as de PP foram lançadas sob a forma de *pellets*. O sinal de intensidade de luz transmitida gera as curvas de distribuição de tempos de residência (DTR) dos processos de extrusão, nas condições de 210°C, 90 rpm e 2 kg/h. A título de comparação com os resultados

obtidos com o módulo CSS450, o valor estimado para a taxa de cisalhamento nas paredes horizontais do canal da matriz foi de 100 s^{-1} , calculado pela Equação 2.26. As intensidades da luz espalhada (eixo z) nos dão o padrão 3D de intensidade de luz espalhada ao longo do tempo.

A curva de DTR da Figura 4.15 (a) foi obtida com partículas de alumina como traçador. Após sua adição no funil de alimentação, leva 190 s para o detector de LALLS detectar as partículas saindo da extrusora, as quais reduzem a intensidade de luz transmitida pelo feixe de laser não espalhado. Este intervalo de tempo é conhecido como atraso do tempo de residência, período em que o traçador ainda está dentro da extrusora, definindo o tempo de residência mínimo. A concentração das partículas errantes aumenta e, conseqüentemente, a intensidade da luz espalhada, reduzindo a intensidade do feixe de laser não espalhado, alcançando um mínimo em aproximadamente 280 s e definindo o pico do tempo de residência. Deste ponto em diante, a concentração das partículas dispersas reduz-se lenta e continuamente até aproximadamente 800 s, quando a intensidade do sinal retorna a linha de base inicial, definindo o tempo de residência final. Similar ao que foi visto nos filmes sólidos, a intensidade da luz espalhada é proporcional à concentração das partículas espalhadoras. O padrão 3D de intensidade de luz espalhada apresenta simetria circular (cônico), o que permanece constante durante todo o intervalo de tempo que o particulado cerâmico passa pela zona de detecção, pois sua forma é estável e considerada esférica, sem a possibilidade de orientação sob fluxo. Conforme esperado, o grau de anisotropia permanece constante e próximo de zero, dentro do erro experimental, indiferente da presença da segunda fase.

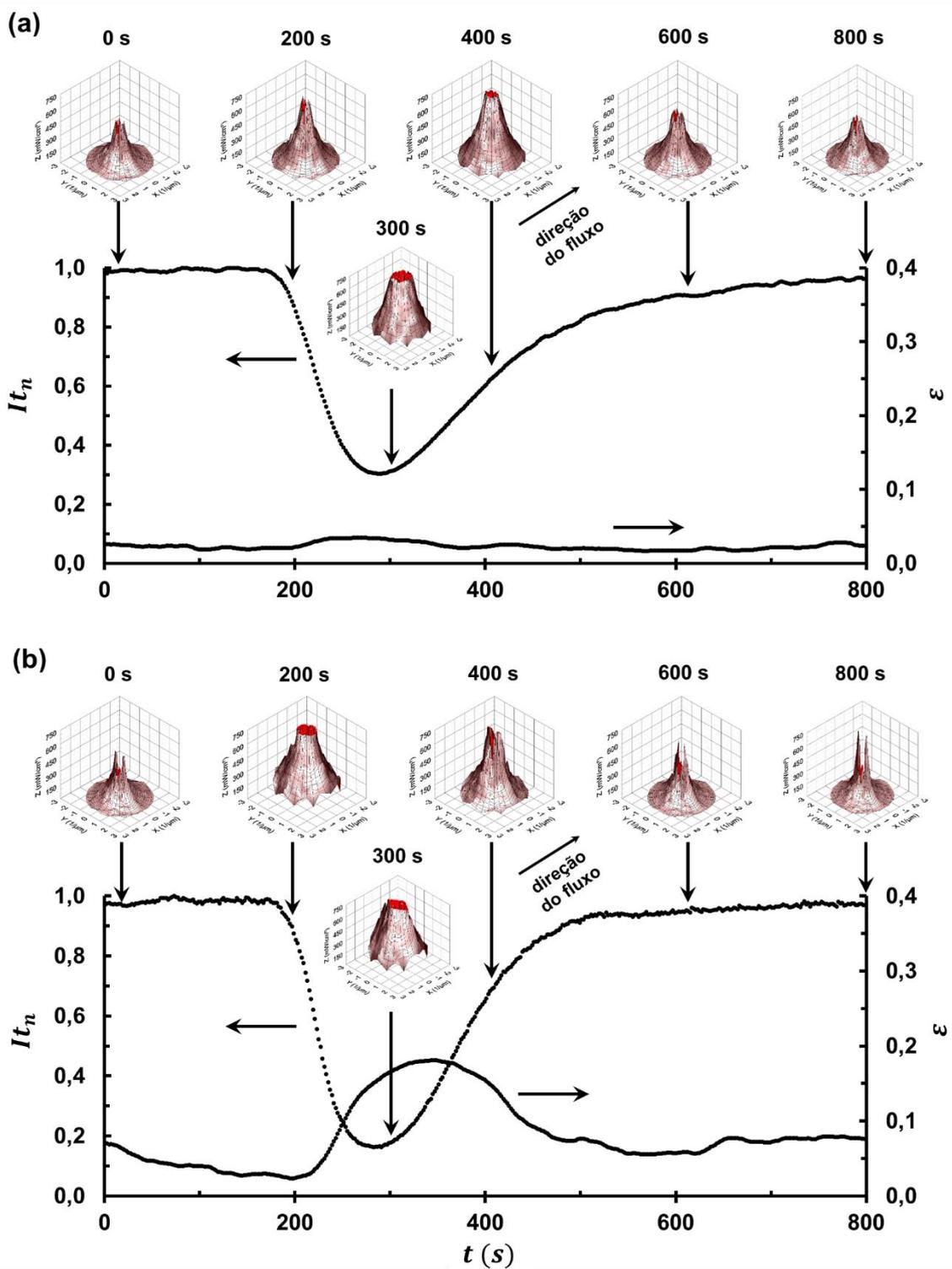


Figura 4.15 Padrões 3D de intensidade de luz espalhada ao longo da curva de tempos de residência sob regime de concentração transiente da fase dispersa para (a) um pulso de alumina (0,5 g do concentrado PS/alumina com 16,67% em massa) e (b) um pulso de PP (0,3 g de *pellets*) em um fluxo estável de PS, sob 210°C, 90 rpm e 2 kg/h.

O mesmo procedimento experimental foi aplicado ao acompanhamento da dispersão de PP no mesmo fluxo de PS, mostrado na Figura 4.15 (b). Enquanto o PS estava sendo extrudado em fluxo constante, os *pellets* de PP foram lançados como um pulso no funil de alimentação da extrusora. Diferente do caso anterior, o padrão 3D de intensidade de luz espalhada não possui simetria circular, mas aparece como um padrão em forma de leque, cuja crista está alinhada na direção do eixo y (TD), ortogonal a direção do fluxo (MD). Este padrão de espalhamento é típico da segunda fase dispersa formada com alta razão de aspecto, de geometria elipsoidal ou cilíndrica [54]. Diferentemente das partículas de alumina, que têm forma e tamanho estáveis, as de PP possuem morfologia variável, dependente da temperatura e tensões impostas. Este efeito é intensificado à medida que a razão de aspecto das gotículas aumenta, até que parte das gotículas superestendidas se rompam em outras menores e sequenciais. Neste ponto, duas populações de estruturas estão presentes no fluxo polimérico bifásico fundido, coexistindo ao longo da altura do canal da matriz de extrusão: uma deformada (alongada) e outra esférica, recém-formada. Isto resulta na superposição de dois efeitos de espalhamento da luz, um padrão em forma de leque ou crista e um platô circular [6]. Este comportamento superposto não foi visto nos filmes-padrão monorientados, mostrados na Figura 4.4. A sequência de imagens dos padrões 3D de intensidade de luz espalhada mostra que o platô circular desaparece conforme o fluxo de PS puro avança limpando o canal da matriz, deixando somente o padrão em forma de leque das partículas dispersas e altamente alongadas de PP, que o fluxo do tipo *plug* isolou próximo das paredes da fenda [2]. Isso mimetiza a deformação das partículas numa população menos dispersa, como ocorre no cisalhamento simples ao se usar o CSS450. O valor do grau de anisotropia segue próximo da curva de DTR, porém com uma forma mais rombuda (tendendo a um platô), indicando que as partículas de PP dispersas estão realmente alongadas e, que a deformação é pouco afetada por sua concentração. Uma curva totalmente independente da concentração deveria ser um platô perfeito.

Os três modelos para a estimativa do diâmetro médio de partícula foram aplicados durante a extrusão de PS com alumina dispersa, cuja curva de DTR

foi apresentada na Figura 4.15. Na Figura 4.16, Figura 4.17 e Figura 4.18, os perfis de espalhamento de Mie foram substituídos pelas curvas simplificadas de acordo com cada modelo proposto, mostrados como linhas retas tracejadas. Cada reta corresponde a um determinado diâmetro de partícula e, para todos os modelos, as curvas simplificadas extrapolam para um único valor de intercepto com o eixo y. As inclinações das curvas dependem do tamanho médio de partícula e são usadas para prevê-las, conforme apresentado no item 3.3.4. As figuras também mostram o procedimento matemático para obter quantitativamente o diâmetro médio das partículas. O perfil experimental de espalhamento de luz $I(q)$ versus q foi tomado durante a passagem da alumina dispersa no fluxo pela janela óptica de matriz de fenda, no tempo igual a 250 s que, na curva de DTR, está dentro dos tempos de atraso (190s) e de pico (280s).

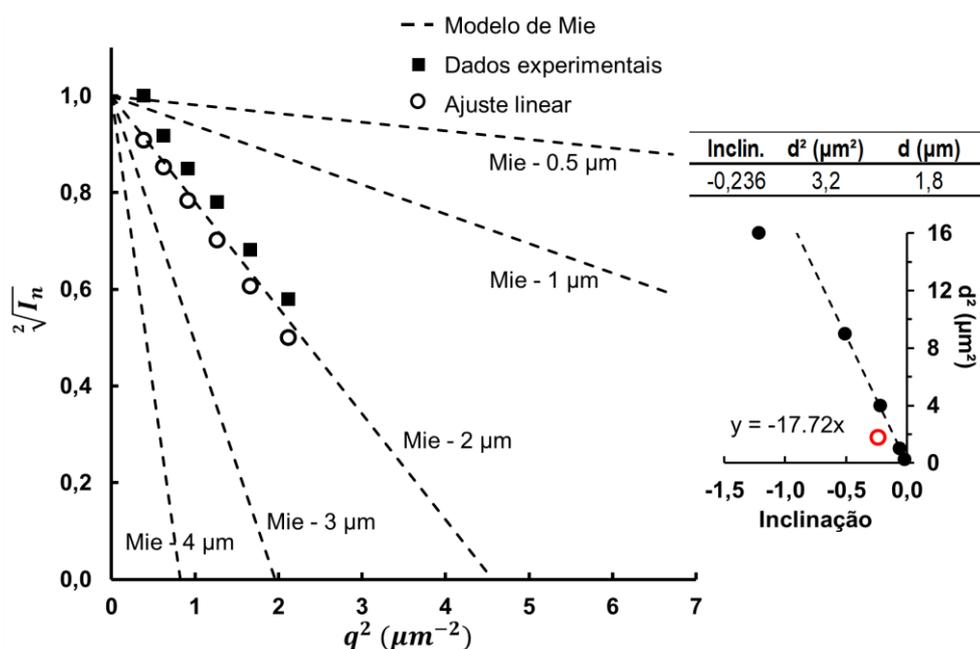


Figura 4.16 Proposta de Debye-Bueche para ajuste linear (\circ) do perfil de intensidade de luz espalhada (\blacksquare) obtido *in-line* para partículas de alumina (2,38 μm) dispersas num fluxo extrudado de PS. O cálculo para o tamanho de partícula médio está disposto do lado direito da figura.

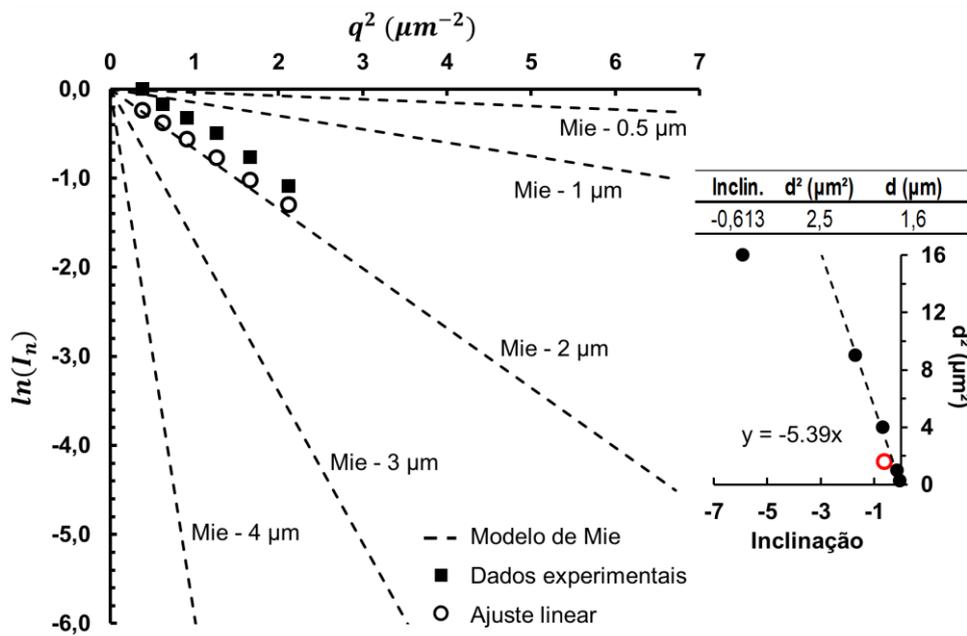


Figura 4.17 Proposta de Guinier para ajuste linear (\circ) do perfil de intensidade de luz espalhada (\blacksquare) obtido *in-line* para partículas de alumina ($2,38 \mu\text{m}$) dispersas num fluxo extrudado de PS. O cálculo para o tamanho de partícula médio está disposto do lado direito da figura.

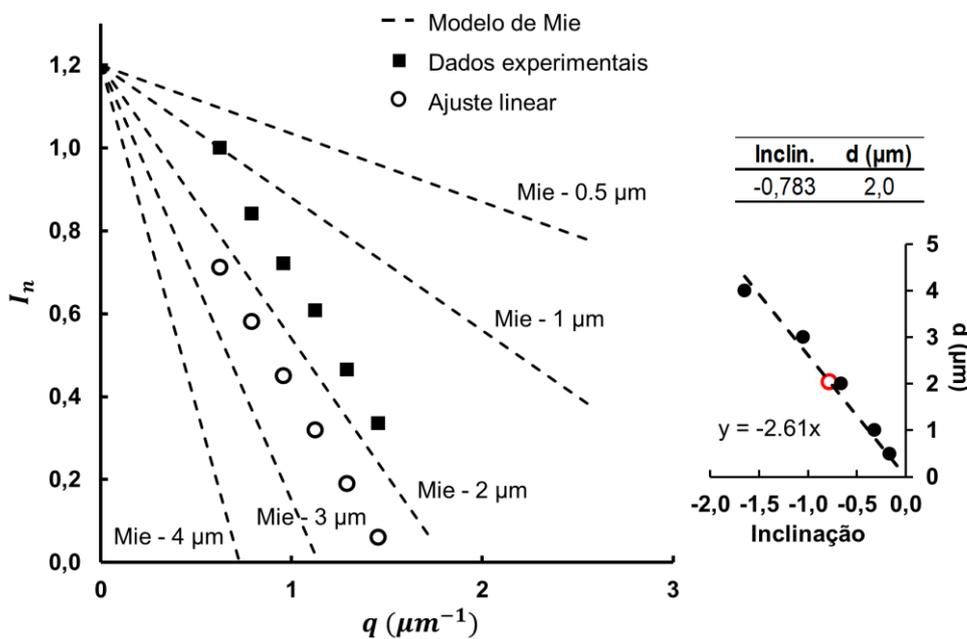


Figura 4.18 Nossa proposta para ajuste linear (\circ) do perfil de intensidade de luz espalhada (\blacksquare) obtido *in-line* para partículas de alumina ($2,38 \mu\text{m}$) dispersas num fluxo extrudado de PS. O cálculo para o tamanho de partícula médio está disposto do lado direito da figura.

As intensidades medidas foram normalizadas pela intensidade máxima (primeiro ponto), para todos os três modelos. Foi feito um ajuste linear para cada conjunto de pontos e a inclinação foi registrada. Aplicando-se as Equações 4.3, 4.4 e 4.5, calculou-se o tamanho médio das partículas para cada caso. Para uma melhor visualização, as intensidades normalizadas experimentais (quadrados cheios) foram deslocadas até que sua curva de ajuste linear cruze os interceptos esperados, mantendo constantes suas inclinações. Os pontos deslocados (círculos vazios), podem ser comparados visualmente com as curvas simuladas (linhas tracejadas), resultando numa indicação imediata do diâmetro médio das partículas.

Aplicando este método, obteve-se o diâmetro médio de partícula de 1,8 μm a partir do gráfico de Debye-Bueche, 1,6 μm a partir do gráfico de Guinier e 2,0 μm pelo nosso modelo proposto, que é o valor mais próximo de 2,4 μm , medido na alumina suspensa em água à temperatura ambiente por um equipamento de bancada comercial. Os gráficos de Debye-Bueche e Guinier são equivalentes em termos de cobertura de faixa de tamanhos de partículas, $0,5 \mu\text{m} < d < 3 \mu\text{m}$. O modelo que propomos é mais abrangente, cobrindo diâmetros na faixa $0,5 \mu\text{m} < d < 4 \mu\text{m}$, e resultou em um diâmetro mais próximo ao medido *off-line* pelo equipamento comercial.

5 CONCLUSÕES

Uma nova versão do detector de LALLS foi construída, obtendo-se melhor resolução dos dados coletados em relação ao protótipo anterior, o que foi demonstrado com seu uso para avaliar a morfologia de diferentes sistemas.

Na caracterização *off-line* em bancada foram analisados filmes-padrão de PS/alumina, cujos perfis de intensidade de luz espalhada permitiram estimar o diâmetro médio das partículas de alumina dispersas: 0,8 μm pelo modelo de Debye-Bueche, 0,8 μm pelo modelo de Guinier e 0,4 μm pelo modelo proposto, tendo como referência a medida de 0,58 μm , realizada no equipamento comercial. O segundo sistema caracterizado em bancada, dos filmes-padrão de HDPE/LLDPE (80/20) monorientados, mostrou que sob baixas razões de estiramento há simetria circular no padrão 3D de intensidade de luz espalhada, o qual muda para uma forma semelhante a uma crista a partir de 3x o comprimento inicial, devido à reorganização estrutural. O grau de anisotropia mostrou-se proporcional à razão de estiramento por meio de uma relação assintótica.

Partindo-se para sistemas dinâmicos, a caracterização *in-line* junto ao CSS450 mostrou que a curva de intensidade de luz transmitida indica o tamanho das partículas de segunda fase, sendo que seu mínimo revela a taxa de cisalhamento na qual uma das dimensões das partículas dispersas se equipara ao comprimento de onda empregado (0,63 μm). Já a curva do grau de anisotropia está associada à deformação das partículas, indicando com seu máximo o início do processo de cominuição e com seu mínimo a taxa na qual a cominuição é máxima. O sistema PS/PP mostrou maior sensibilidade ao aumento da taxa de cisalhamento e de temperatura, em relação ao PP/PS, o que se atribuiu a dois fatores: a razão de viscosidades do sistema PS/PP estar entre 0,1 e 1 e a maior viscosidade da matriz PS em relação ao PP. Por este mesmo motivo, os resultados de relaxação da deformação nas partículas de segunda fase mostraram que o tempo de relaxação diminuem com o aumento da temperatura e são menores para o sistema PS/PP.

Por fim, a caracterização *in-line* junto à extrusora dupla rosca W&P ZSK-30 mostrou que, diferente da alumina, as partículas dispersas de PP possuem

morfologia que varia com a temperatura e tensões impostas ao longo da altura da fenda, sendo nulas ao centro e máximas próximas às paredes. Nesse caso, a curva do grau de anisotropia segue a curva de DTR, porém é mais rombuda, indicando que as partículas de PP dispersas estão alongadas e, que a deformação é pouco afetada por sua concentração. A partir dos três modelos para a estimativa do diâmetro médio de partícula, mediu-se (no tempo de 250 s): 1,8 μm por Debye-Bueche, 1,6 μm por Guinier e 2,0 μm pelo modelo proposto, que é o valor mais próximo de 2,4 μm , obtido a partir do equipamento comercial de bancada.

A partir desses resultados pôde-se comprovar que o protótipo do detector de LALLS possui capacidade de detectar mudanças na morfologia da segunda fase dispersa, tais como a deformação das partículas e a diminuição destas. Além disso, o equipamento possui sensibilidade para diferenciar diferenças de concentração da ordem de 0,1%, assim como rapidez de resposta, captando mudanças da ordem de décimos de segundos. Por fim, as caracterizações realizadas no ambiente agressivo da extrusora dupla-rosca W&P ZSK-30 provaram a robustez do protótipo e a possibilidade evidente de seu uso em processos industriais tais como os de produção de filmes ou de extrusão de misturas poliméricas.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Com o detector de LALLS junto ao CSS450, realizar ensaios acompanhando a variação do grau de anisotropia sob diferentes taxas de cisalhamento e temperaturas a fim de verificar: (i) o crescimento de tensões antes de se atingir o regime permanente de cisalhamento e, (ii) a relaxação de tensões após cisalhamento constante.

Realizar micrografias das amostras de misturas poliméricas utilizadas no CSS450, antes e depois dos ensaios, em diferentes camadas ao longo da espessura da amostra.

Acompanhar a curva de DTR e o grau de anisotropia durante a extrusão a dispersão de uma segunda fase polimérica variando-se o perfil de rosca de um totalmente condutivo até um contendo blocos de malaxagem suficientes para uma mistura vigorosa. Espera-se com isso verificar o grau de dependência da medida da anisotropia com a concentração da fase dispersa.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] UTRACKI, L. A. **Polymer Blends Handbook**. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2002.
- [2] LI, S.; MIGLER, K. B.; HOBBIE, E. K.; KRAMER, H.; HAN, C. C.; AMIS, E. J. Light-scattering photometer with optical microscope for the in-line study of polymer extrusion. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 35, n. 17, p. 2935–2943, 1997.
- [3] MIGLER, K. B.; HOBBIE, E. K.; QIAO, F. In line study of droplet deformation in polymer blends in channel flow. **Polymer Engineering and Science**, v. 39, n. 11, p. 2282–2291, 1999.
- [4] GIANINONI, I.; GOLINELLI, E.; MELZI, G.; MUSAZZI, S.; PERINI, U.; TRESPIDI, F. Optical particle sizers for on-line applications in industrial plants. **Optics and Lasers in Engineering**, v. 39, n. 2, p. 141–154, 2003.
- [5] SCHLATTER, G.; SERRA, C.; BOUQUEY, M.; MULLER, R.; TERRISSE, J. Online light scattering measurements: A method to assess morphology development of polymer blends in a twin-screw extruder. **Polymer Engineering and Science**, v. 42, n. 10, p. 1965–1975, 2002.
- [6] ALIG, I.; STEINHOFF, B.; LELLINGER, D. Monitoring of polymer melt processing. **Measurement Science and Technology**, v. 21, n. 6, p. 1–19, 2010.
- [7] TEIXEIRA, P. F.; MAIA, J. M.; COVAS, J. A.; HILLIOU, L. In-line particle size assessment of polymer suspensions during processing. **Polymer Testing**, v. 37, p. 68–77, ago. 2014.
- [8] HOBBIE, E. K.; MIGLER, K. B.; HAN, E. J.; AMIS, C.C. Light scattering and optical microscopy as in-line probes of polymer blend extrusion. **Advances in Polymer Technology**, v. 17, n. 4, p. 307–316, 1998.
- [9] SERRA, C.; SCHLATTER, G.; BOUQUEY, M.; MULLER, R.; TERRISSE, J. Online Light Scattering Measurements as a Means to Assess Influence of Extrusion Parameters on Non-reactive Polymer Blend Morphology:

- Experimental Procedure and Preliminary Results. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 80, n. 6, p. 1036–1043, dez. 2002.
- [10] LUO, S.; XUE, J.; XIONG, Y.; SHEN, J.; GUO, S. Light-scattering properties of linear low density polyethylene/polystyrene films fabricated through layer-multiplying technology. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 33, maio 2016.
- [11] PLUTA, M.; BOJDA, J.; PIORKOWSKA, E.; MURARIU, M.; BONNAUD, L.; DUBOIS, P. The effect of halloysite nanotubes and N,N'-ethylenebis (stearamide) on morphology and properties of polylactide nanocomposites with crystalline matrix. **Polymer Testing**, v. 64, p. 83–91, 2017.
- [12] GASPARINI, T. M. *Aperfeiçoamento de um detector de espalhamento de luz laser em baixo ângulo (LALLS in-line) para acompanhamento em tempo real do processo de extrusão*. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Departamento de Engenharia de Materiais. Universidade Federal de São Carlos.
- [13] CALLISTER, W. D. **Materials Science and Engineering**. 2011
- [14] VAN DER HULST, H. C. **Light scattering by small particles**. 2a ed. New York: Dove Publications, 1981.
- [15] SONDERGAARD, K.; LYNGAAE-JORGENSEN, J. **Rheo-Physics of Multiphase Polymer Systems: Characterization by Rheo-Optical Techniques**. Lancaster: CRC Press, 1995.
- [16] JENKINS, F. A.; WHITE, H. E. **Fundamentals of Optics**. Fourth ed. [s.l.] McGraw-Hill, 1957.
- [17] HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R.; PASQUINI, C. **Princípios de análise instrumental**. [s.l.] Bookman, 2009.
- [18] JAMES D. INGLE. JR, S. R. C. Spectrochemical Analysis. **Prentice Hall editions**, v. 33, p. 372, 1988.
- [19] MEETEN, G. H. **Optical Properties of Polymers**. New York: Elsevier Science Publishing, 1986.

- [20] XU, R. **Particle characterization: light scattering methods**. New York: Kluwer Academic, 2002. v. 13.
- [21] KRATOCHVIL, P. **Classical light scattering from polymer solutions**. [s.l.] Elsevier, 1987.
- [22] LAVEN, P. **MiePlot**, v4.3, 2015.
- [23] RUSU, D. **Etude in-situ, par diffusion de la lumiere, de la morphologie de melanges de polymeres imiscibles, pendant un cisaillement simple**. [s.l.] Ecole des Mines de Paris, 1997.
- [24] MEWIS, J.; YANG, H.; VAN PUYVELDE, P.; MOLDENAERS, P.; WALKER, L. M. Small-angle light scattering study of droplet break-up in emulsions and polymer blends. **Chemical Engineering Science**, v. 53, n. 12, p. 2231–2239, 1998.
- [25] JOHNSON, S. J.; SALEM, A. J.; FULLER, G. G. Dynamics of colloidal particles in sheared, non-Newtonian fluids. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, 1990.
- [26] OWCZARZ, P.; ZIÓŁKOWSKI, P.; DZIUBIŃSKI, M. The application of small-angle light scattering for Rheo-Optical characterization of chitosan colloidal solutions. **Polymers**, 2018
- [27] CANTO, L. B. On the coarsening of the phase morphology of PP/EVA blends during compounding in a twin screw extruder. **Polymer Testing**, v. 34, 2014.
- [28] TAYLOR, G. I. The Formation of Emulsions in Definable Fields of Flow, **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical, Engineering Sciences**. v. 146, 1934.
- [29] 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, n. 3–6, p. 225–277, 1982.

- [30] SUNDARARAJ, U.; DORI, Y.; MACOSKO, C. W. Sheet formation in immiscible polymer blends: model experiments on initial blend morphology. **Polymer**, 1995.
- [31] SERPE, G.; JARRIN, J.; DAWANS, F. Morphology-processing relationships in polyethylene-polyamide blends. **Polymer Engineering & Science**, 1990.
- [32] WU, S. Formation of dispersed phase in incompatible polymer blends: Interfacial and rheological effects. **Polymer Engineering & Science**, v. 27, n. 5, p. 335–343, 1987.
- [33] BRETAS, R. E. S.; D'ÁVILA, M. A. **Reologia de polímeros fundidos**. 2ª ed. São Carlos: EdUFSCar, 2005.
- [34] SANTOS, A. M. C. *Desenvolvimento de uma matriz de fenda instrumentada para o monitoramento reo-óptico do processo de extrusão*. 2015. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Departamento de Engenharia de Materiais. Universidade Federal de São Carlos.
- [35] SILVA, J.; SANTOS, A. C.; CANEVAROLO, S. V. In-line monitoring flow in an extruder die by rheo-optics. **Polymer Testing**, v. 41, p. 63–72, fev. 2015.
- [36] RAUWENDAAL, C. **Polymer extrusion**. 4ª ed. Munich: Hanser Gardner, 2001.
- [37] LAUN, H. M. Polymer melt rheology with a slit die. **Rheologica Acta**, v. 22, p. 171–185, 1983.
- [38] GRANTA DESIGN LIMITED. **CES EduPack 2011**. Cambridge, 2011.
- [39] LIDE, D. R. Handbook of Chemistry and Physics, 84th Edition (National Institute of Standards and Technology). CRC Press LLC: Boca Raton. **Journal American Chemical Society**, v. 126, n. 5, p. 1586-1586, 2004.
- [40] LINKAM SCIENTIFIC INSTRUMENTS. **CSS450 Optical Rheology System User Guide**. Tadworth. 2008.

- [41] MA, A. W. K.; MACKLEY, M. R.; CHINESTA, F. The microstructure and rheology of carbon nanotube suspensions. **International Journal of Material Forming**, v. 1, n. 2, p. 75–81, 2008.
- [42] THORLABS INC. **Stabilized Red HeNe Laser User Guide**. Newton, 2012.
- [43] HECHT, E. **Optics**. 4^a ed. New York: Pearson Education, 2002.
- [44] SEMICONDUCTORS, V. **Vishay Semiconductors Ambient Light Sensor TEPT4400**. Malvern: [s.n.], 2012.
- [45] BERNARDO, F. O. C.; SILVA, J. M.; CANEVAROLO, S. V. Dispersed particle size characterization by in-line turbidimetry during polymer extrusion. **Polymer Testing**, v. 70, n. August, p. 449–457, 2018.
- [46] LEVENSPIEL, O. Chemical Reaction Engineering. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 38, p. 4140–4143. 1999.
- [47] PAUL, D. R.; NEWMAN, S. **Polymer Blends**. 1. ed. New York: Academic Press, 1978.
- [48] MACOSKO, C. W. **Rheology : principles, measurements, and applications**. New York: VCH, 1994.
- [49] SUNDARARAJ, U.; MACOSKO, C.W. Drop Breakup and Coalescence in Polymer Blends: The Effects of Concentration and Compatibilization, **Macromolecules**. v. 28, p. 2647–2657. 1995.
- [50] UTRACKI, L. A.; SHI, Z. H. Development of polymer blend morphology during compounding in a twin-screw extruder. Part I: Droplet dispersion and coalescence - a review. **Polymer Engineering Science**, 1992.
- [51] PETERLIN, A. Molecular model of drawing polyethylene and polypropylene. **Journal of Materials Science**, v. 6, n. 6, p. 490–508, jun. 1971.
- [52] CONAGHAN, B. F.; ROSEN, S. L. The optical properties of two-phase polymer systems: Single scattering in monodisperse, non-absorbing systems, **Polymer Engineering Science**. v. 12. p. 134–139. 1972.

- [53] JANESCHITZ-KRIEGL, H. **Polymer Melt Rheology and Flow Birefringence**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, v.6. 1983.
- [54] 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.
- [55] KREVELEN, D. W. VAN (DIRK W.; NIJENHUIS, K. TE. **Properties of polymers : their correlation with chemical structure ; their numerical estimation and prediction from additive group contributions**. [s.l.] Elsevier, 2009.
- [56] BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H.; GRULKE, E. A. **Polymer handbook**. [s.l.] Wiley-Interscience, 1999.
- [57] PINHEIRO, L. A. *Monitoramento em tempo real da morfologia na extrusão da blenda polimérica polipropileno/nylon 6*. 2006. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Departamento de Engenharia de Materiais. Universidade Federal de São Carlos.
- [58] CASTRO, D. O.; RUVOLLO-FILHO, A.; FROLLINI, E. Materials prepared from biopolyethylene and curaua fibers: Composites from biomass. **Polymer Testing**, v. 31, n. 7, p. 880–888, 2012.

APÊNDICE A Propriedades dos polímeros selecionados

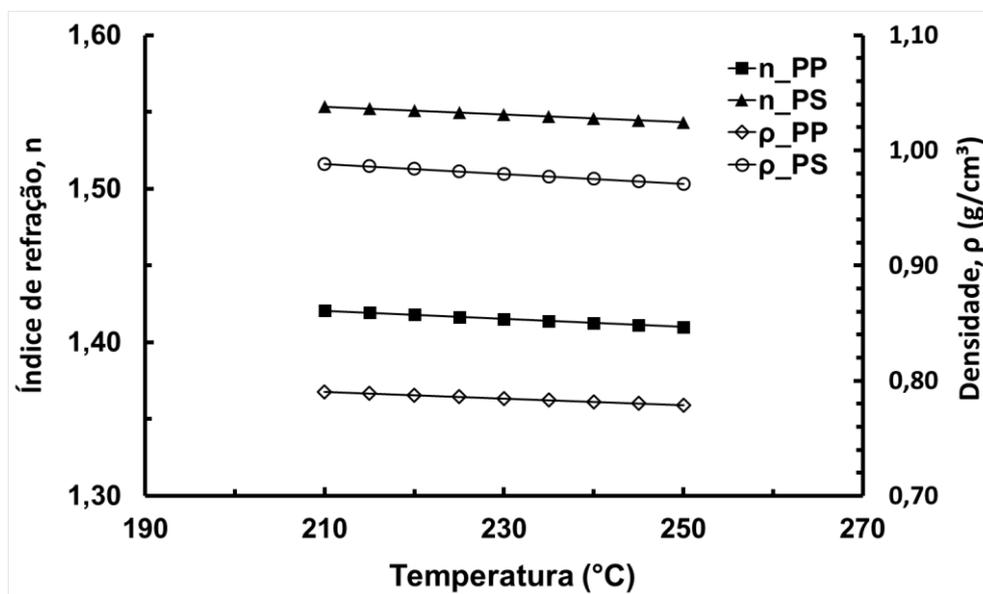


Figura A.1 Dependência do índice de refração e da densidade com a temperatura para os polímeros selecionados fundidos/amolecidos na faixa de temperatura dos experimentos (pontos calculados a partir dos dados contidos na literatura [55,56]).

APÊNDICE B Funções complementares do software

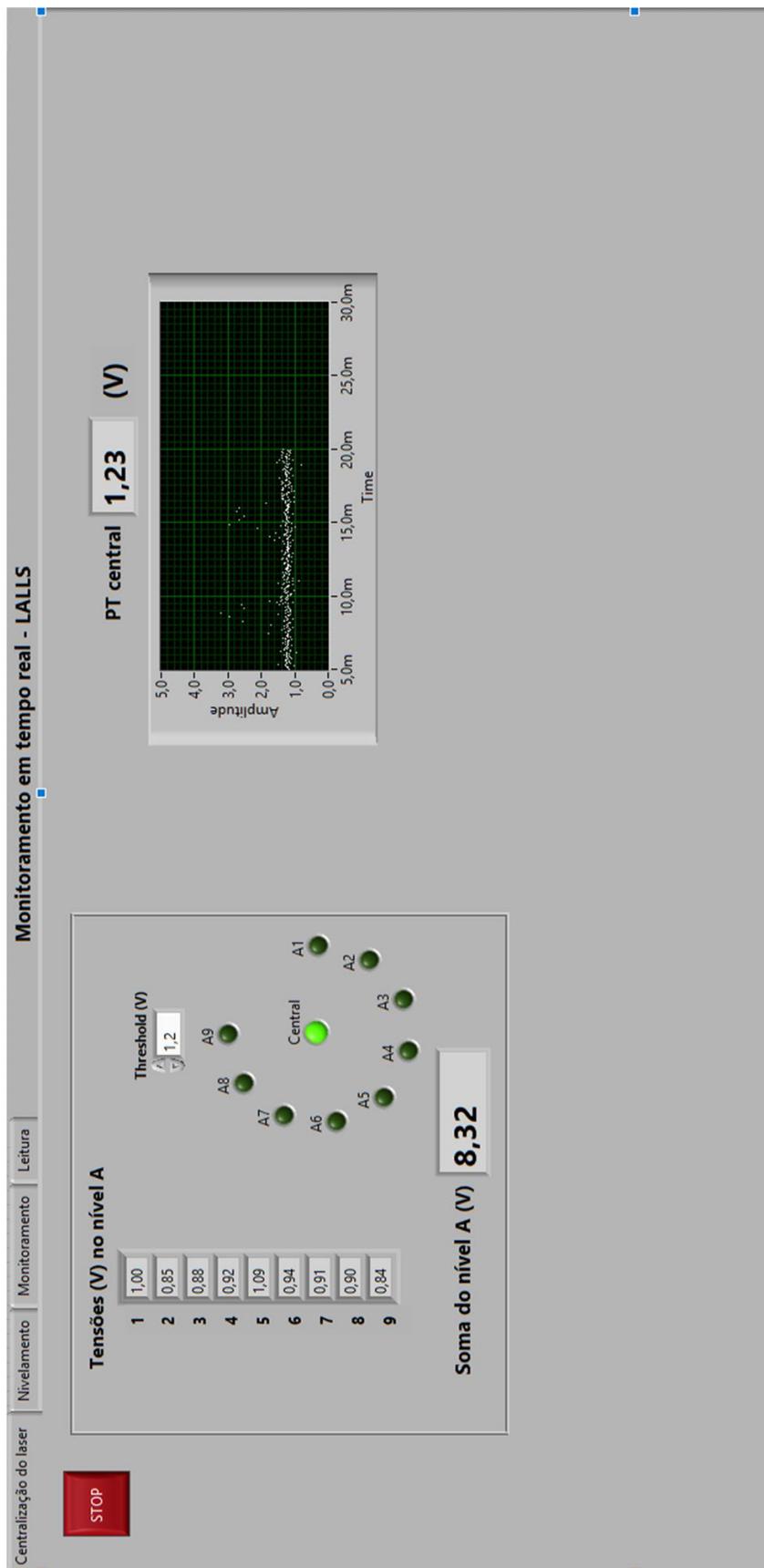


Figura B.1 Aba de centralização do laser, do software.



Figura B.2 Aba de nivelamento do software.

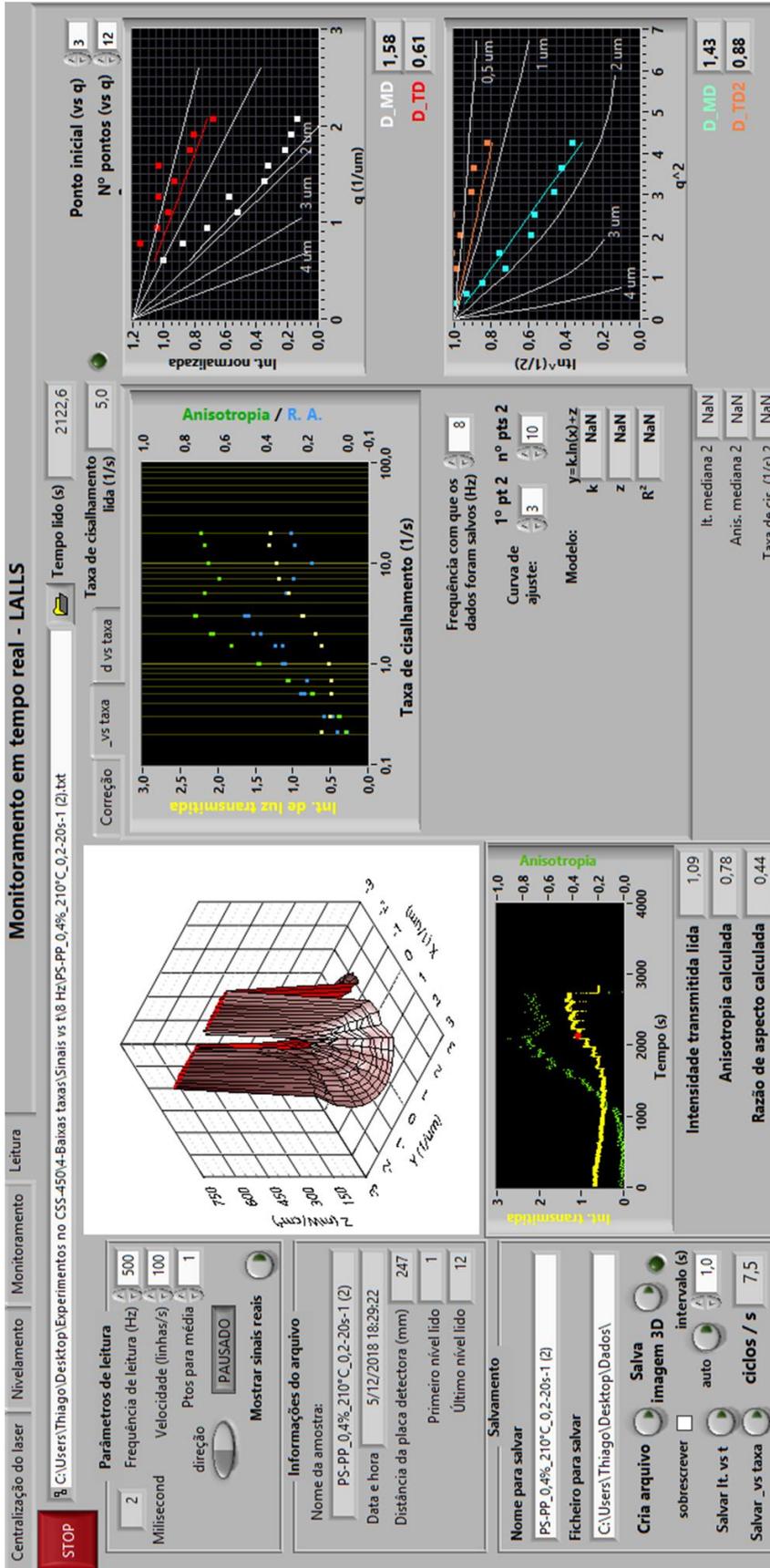


Figura B.3 Aba de leitura de arquivo, do software.

APÊNDICE C Testes com a placa detectora

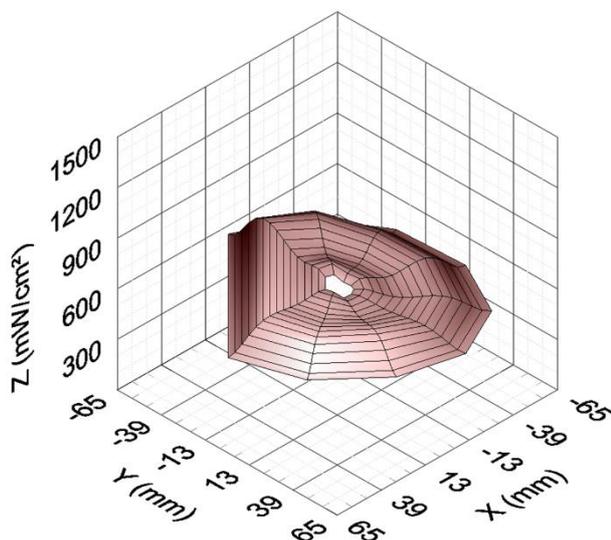


Figura C.1 Mapa de emissão de luz da placa de nivelamento para o nível de 4,1 V. O eixo z representa a intensidade de luz captada por meio de um fotômetro em diversos pontos da placa, dispostos no plano xy .

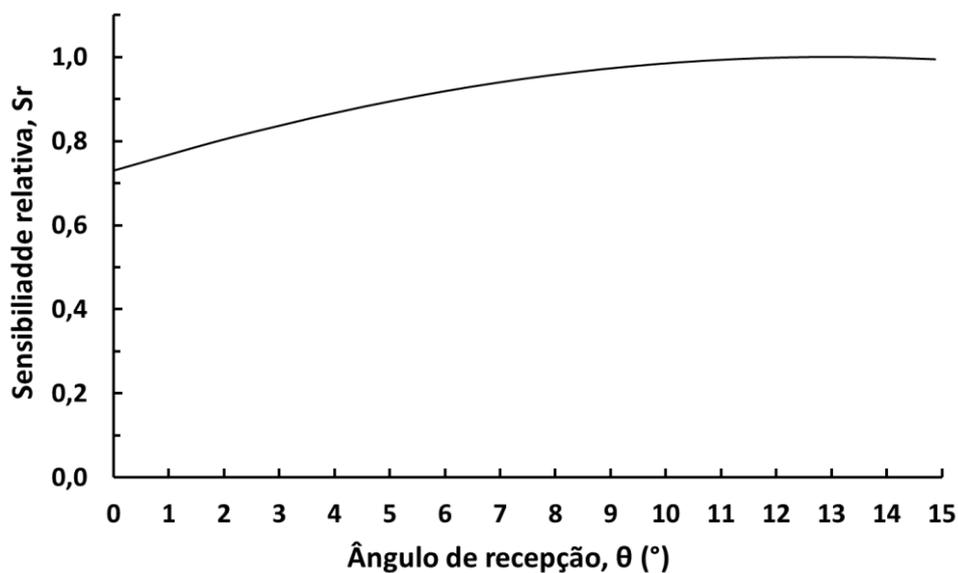


Figura C.2 Curva de sensibilidade espectral relativa do fototransistor TEPT4400. A curva pode ser modelada para, $S_r = \text{sen}(3,31 \theta + 0,818)$, na faixa de $\pm 15^\circ$ (θ é o ângulo de recepção, que coincide com o ângulo de espalhamento).

APÊNDICE D Rotinas dos experimentos no CSS450

Tabela D.1 Programação utilizada na preparação de amostras para os experimentos junto ao CSS450

script: Preparação_amostra_400um_(2).mot **massa:** 0,4 g
gap (µm) 400
raio de observação (µm) 7500

	modo	gap	taxa (1/s)	v. ang (rad/s)	t./volta (s)	Nº voltas	t. necessário (s)	t. usado (s)
1	relax	1000	0,000	0,0000	0,00	0	0,00	0
2	steady	1000	2,000	0,2667	23,56	2	47,12	47
3	relax	700	0,000	0,0000	0,00	0	0,00	0
4	steady	700	2,000	0,1867	33,66	2	67,32	67
5	relax	400	0,000	0,0000	0,00	0	0,00	0
6	steady	400	2,000	0,1067	58,90	1	58,90	59

total (h:min:s) 0:02:53

Tabela D.2 Programação utilizada nos experimentos *in-line* no CSS450 sob taxas de cisalhamento entre 3 - 180 s⁻¹.

Script:		Rampa_400um_3-180s-1.mot		gap (µm)		400						
frequência de coleta (Hz)		8		raio de observação (µm)		7500						
taxa (1/s)	v. ang (rad/s)	t./volta (s)	Nº voltas	t. necessário (s)	t. usado (s)	t. de exclusão início (s)	t. de exclusão final (s)	t total (s)	Nº pts úteis	pts excluídos início	pts excluídos final	
1	0,010	0,0005	11780,97	0	0,00	8	2	110	800	64	16	
2	3,000	0,1600	39,27	3	117,81	8	2	128	944	64	16	
3	5,000	0,2667	23,56	5	117,81	8	2	128	944	64	16	
4	7,000	0,3733	16,83	7	117,81	8	2	128	944	64	16	
5	10,000	0,5333	11,78	10	117,81	8	2	128	944	64	16	
6	15,000	0,8000	7,85	15	117,81	8	2	128	944	64	16	
7	20,000	1,0667	5,89	20	117,81	8	2	128	944	64	16	
8	30,000	1,6000	3,93	30	117,81	8	2	128	944	64	16	
9	50,000	2,6667	2,36	50	117,81	8	2	128	944	64	16	
10	70,000	3,7333	1,68	70	117,81	8	2	128	944	64	16	
11	100,000	5,3333	1,18	100	117,81	8	2	128	944	64	16	
12	150,000	8,0000	0,79	150	117,81	8	2	128	944	64	16	
13	180,000	9,6000	0,65	180	117,81	8	2	128	944	64	16	
14	0,010	0,0005	11780,97	0	0,00	8	2	20	80	64	16	
total (h:min:s)								0:27:46				

Tabela D.3 Programação utilizada nos experimentos *in-line* no CSS450 sob taxas de cisalhamento entre 0,2 - 20 s⁻¹.

Script:		Rampa_400um_0,2-20s-1.mot		gap (µm)		400					
frequência de coleta (Hz)		8		raio de observação (µm)		7500					
taxa (1/s)	v. ang (rad/s)	t./volta (s)	Nº voltas	t. necessário (s)	t. usado (s)	t. de exclusão início (s)	t. de exclusão final (s)	t total (s)	Nº pts úteis	pts excluídos início	pts excluídos final
1	0,010	0,0005	11780,97	0	0,00	8	2	110	800	64	16
2	0,200	0,0107	589,05	1	589,05	8	2	599	4712	64	16
3	0,300	0,0160	392,70	1	392,70	8	2	403	3144	64	16
4	0,500	0,0267	235,62	1	235,62	8	2	246	1888	64	16
5	0,700	0,0373	168,30	1	168,30	8	2	178	1344	64	16
6	1,000	0,0533	117,81	1	117,81	8	2	128	944	64	16
7	1,500	0,0800	78,54	2	157,08	8	2	167	1256	64	16
8	2,000	0,1067	58,90	2	117,81	8	2	128	944	64	16
9	3,000	0,1600	39,27	3	117,81	8	2	128	944	64	16
10	5,000	0,2667	23,56	5	117,81	8	2	128	944	64	16
11	7,000	0,3733	16,83	7	117,81	8	2	128	944	64	16
12	10,000	0,5333	11,78	10	117,81	8	2	128	944	64	16
13	15,000	0,8000	7,85	15	117,81	8	2	128	944	64	16
14	20,000	1,0667	5,89	20	117,81	8	2	128	944	64	16
15	0,010	0,0005	11780,97	0	0,00	8	2	20	80	64	16

total (h:m in:s) 0:45:47

APÊNDICE E Medidas ópticas obtidas no CSS450

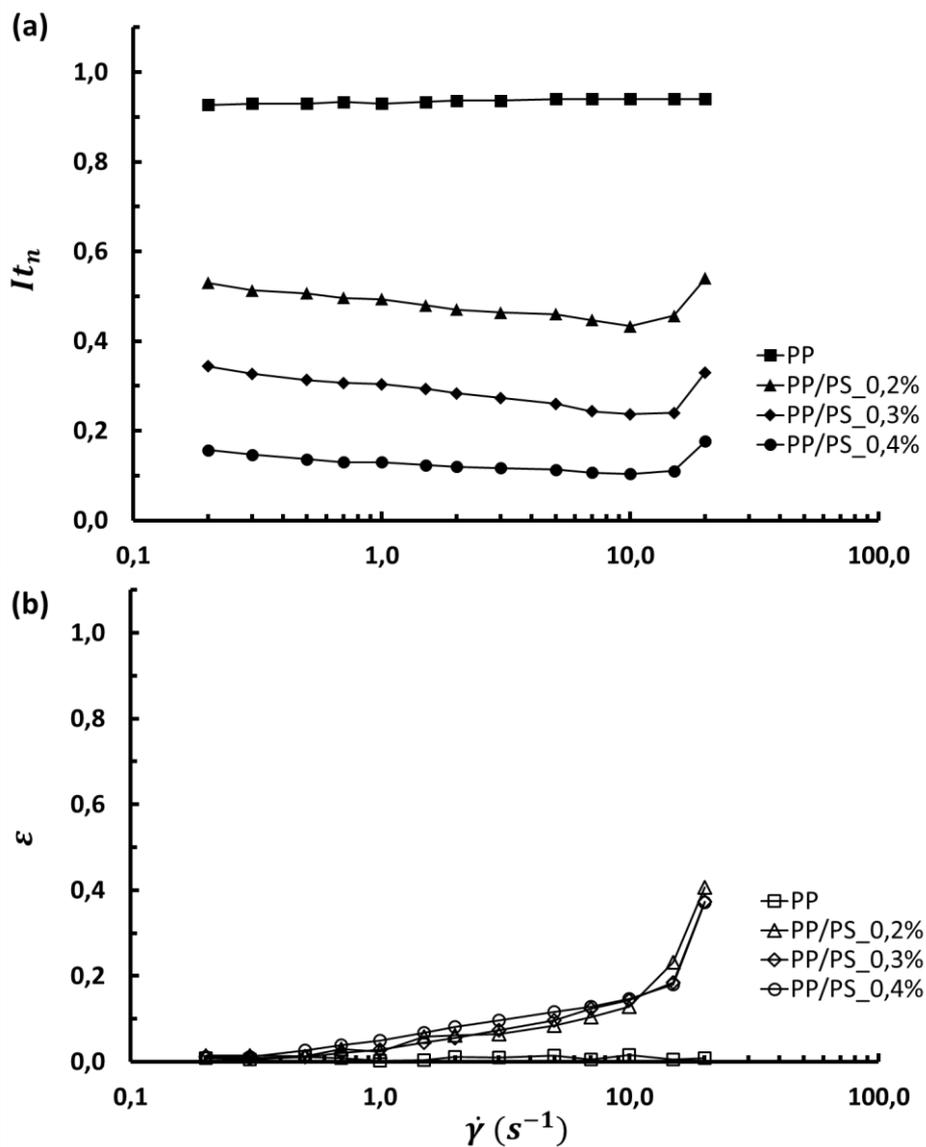


Figura E.1 Curvas de (a) intensidade de luz transmitida normalizada e do (b) grau de anisotropia em função da taxa de cisalhamento (0,2 a 20 s^{-1}) para diferentes composições do sistema PP/PS, a 210°C.

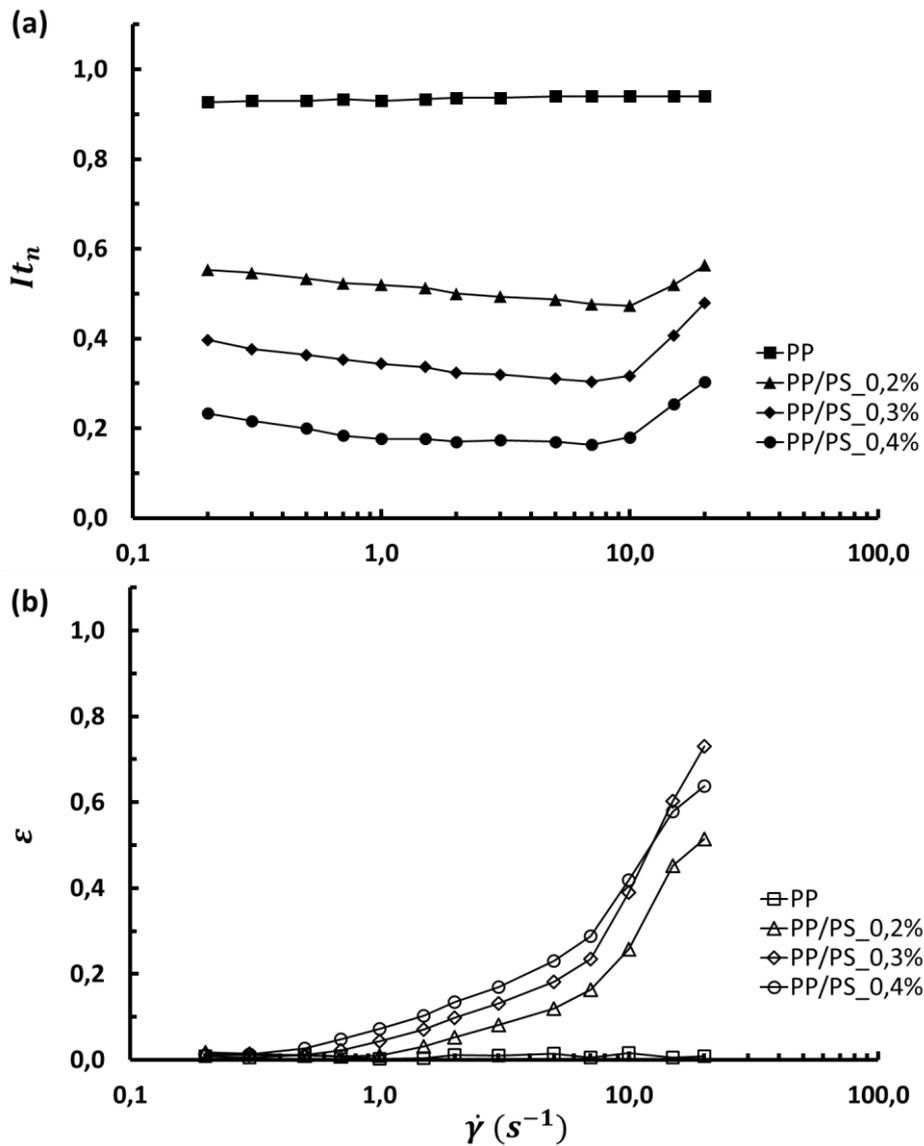


Figura E.2 Curvas de (a) intensidade de luz transmitida normalizada e do (b) grau de anisotropia em função da taxa de cisalhamento ($0,2$ a $20 s^{-1}$) para diferentes composições do sistema PP/PS, a $230^{\circ}C$.

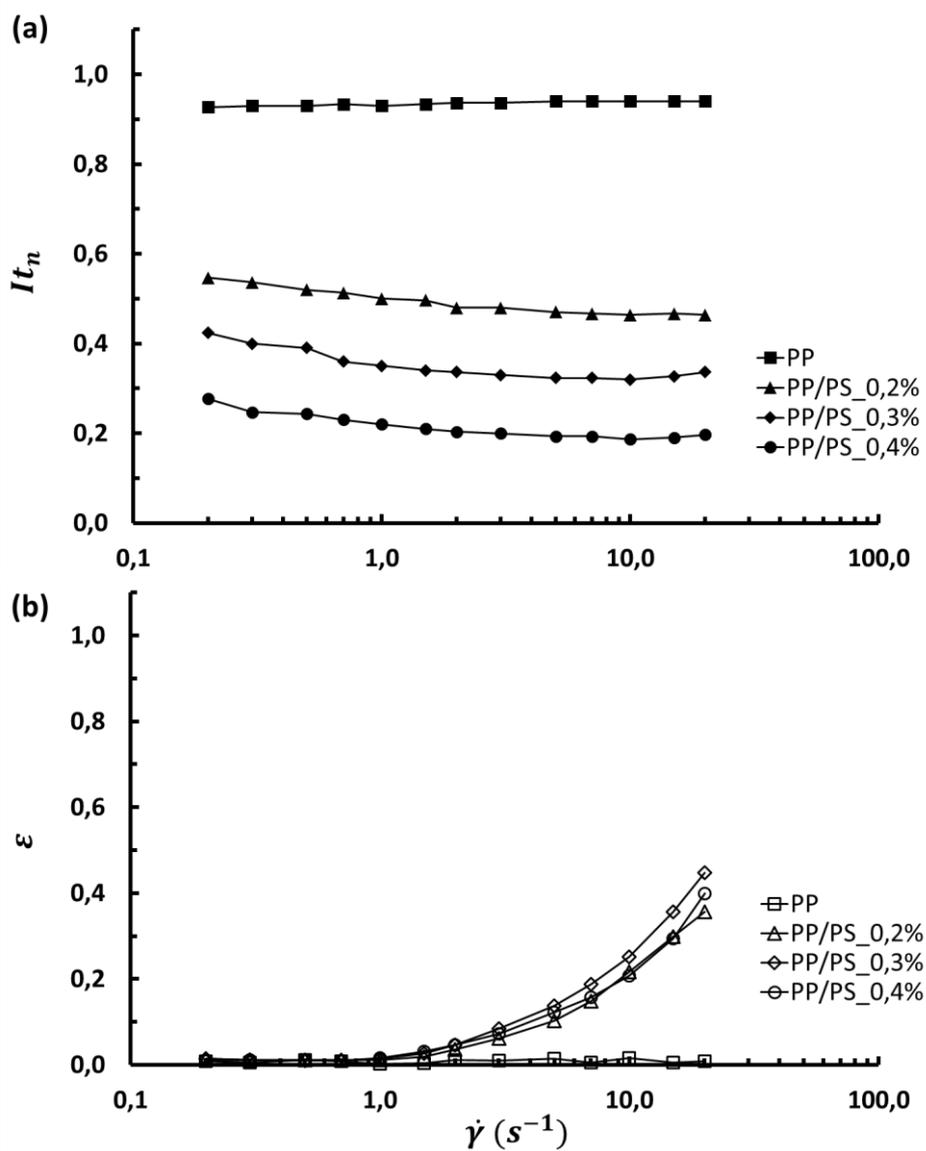


Figura E.3 Curvas de (a) intensidade de luz transmitida normalizada e do (b) grau de anisotropia em função da taxa de cisalhamento (0,2 a 20 s^{-1}) para diferentes composições do sistema PP/PS, a 250°C.

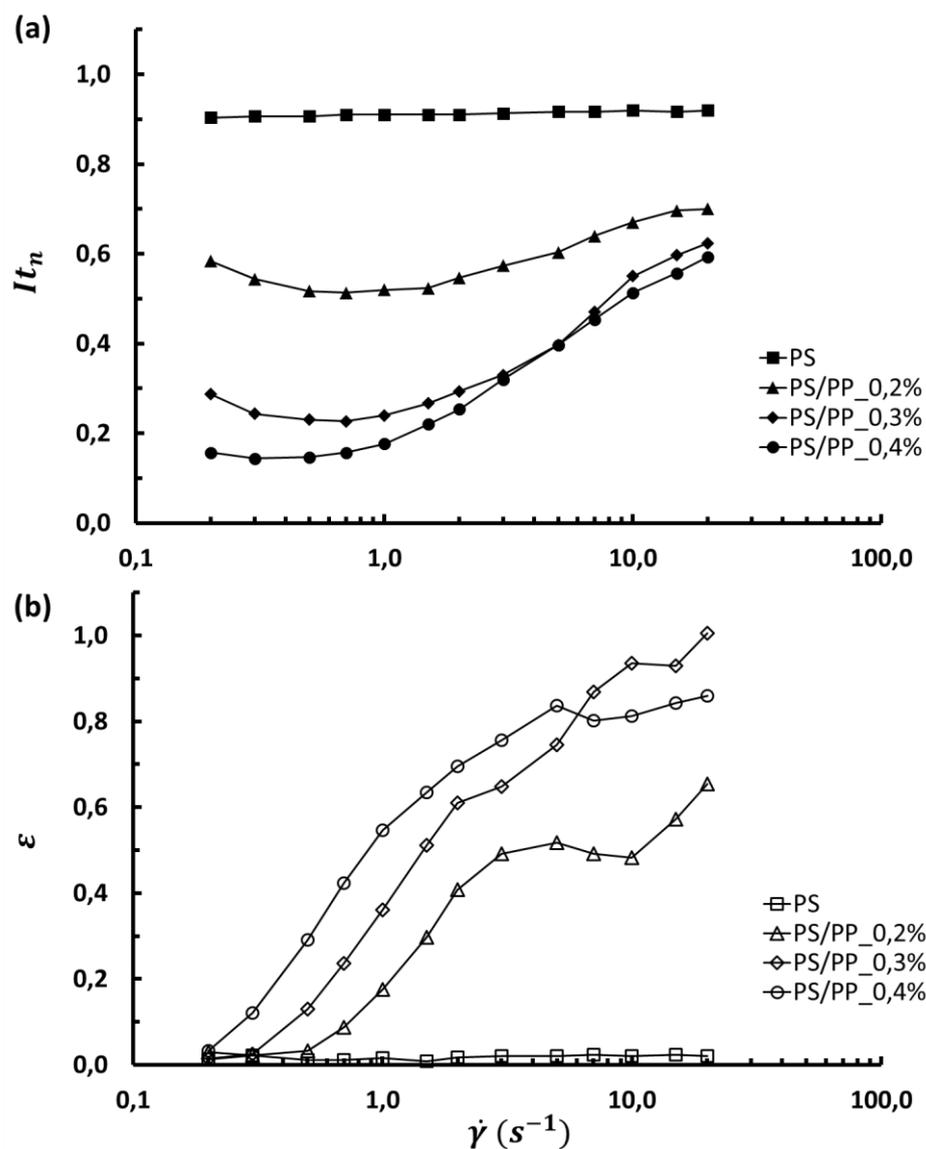


Figura E.4 Curvas de (a) intensidade de luz transmitida normalizada e do (b) grau de anisotropia em função da taxa de cisalhamento ($0,2$ a 20 s^{-1}) para diferentes composições do sistema PS/PP, a 210°C .

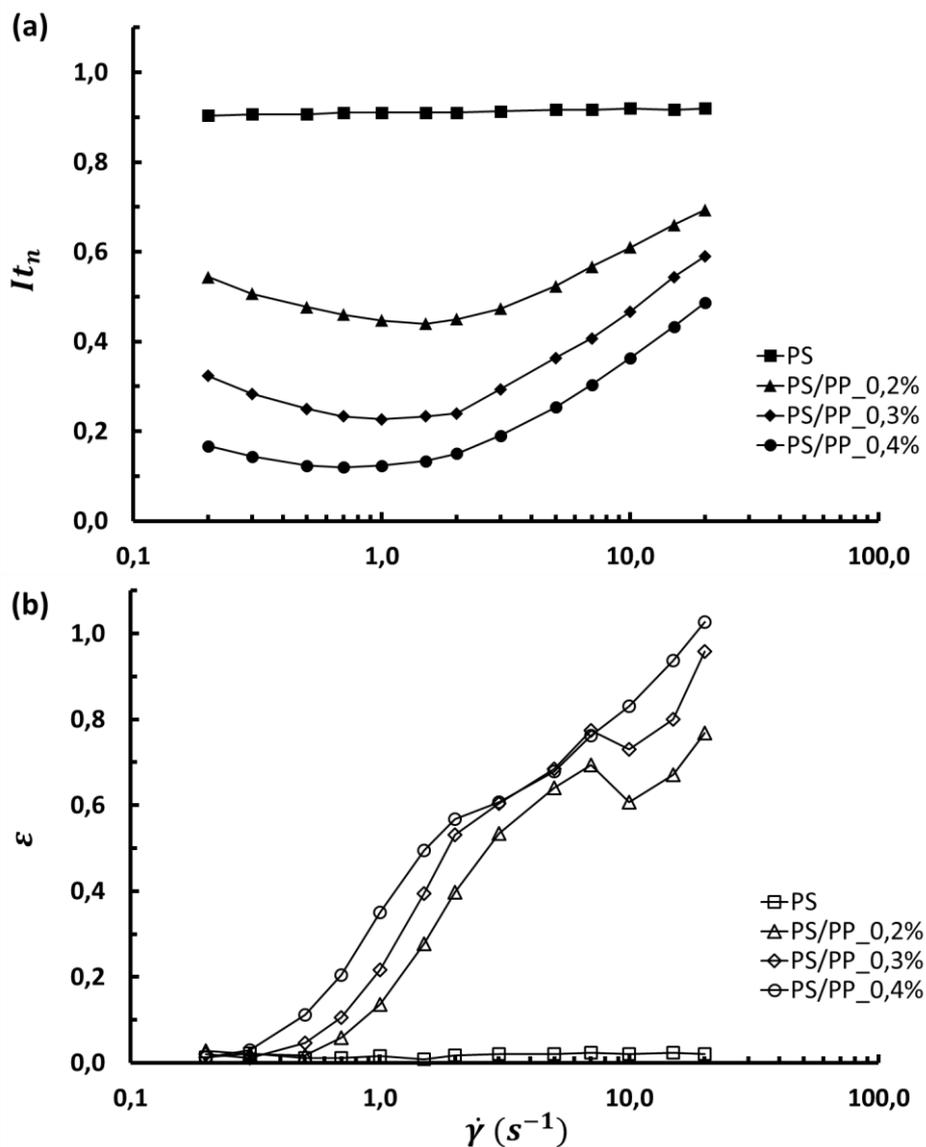


Figura E.5 Curvas de (a) intensidade de luz transmitida normalizada e do (b) grau de anisotropia em função da taxa de cisalhamento (0,2 a 20 s^{-1}) para diferentes composições do sistema PS/PP, a 230°C.

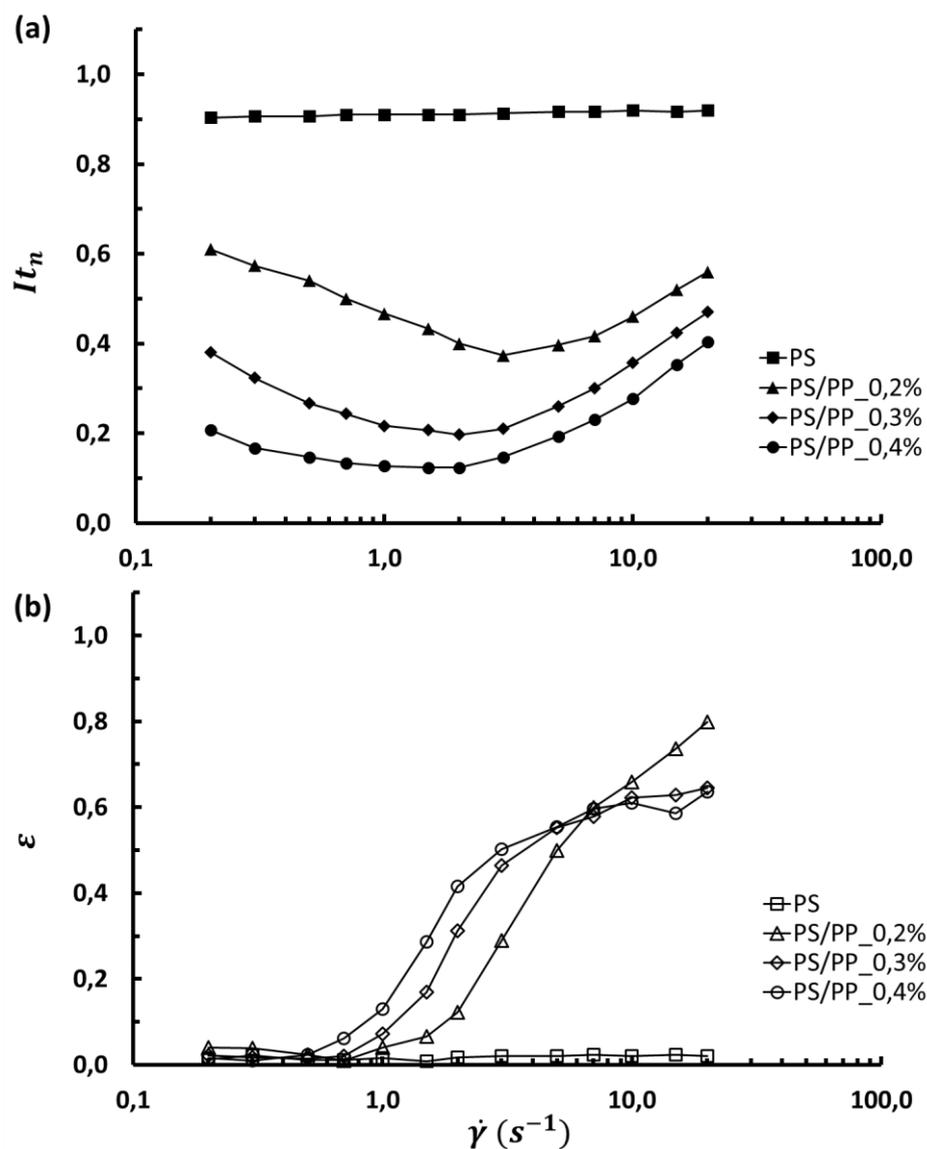


Figura E.6 Curvas de (a) intensidade de luz transmitida normalizada e do (b) grau de anisotropia em função da taxa de cisalhamento (0,2 a 20 s^{-1}) para diferentes composições do sistema PS/PP, a 250°C.

ANEXO A Características do fototransistor selecionado

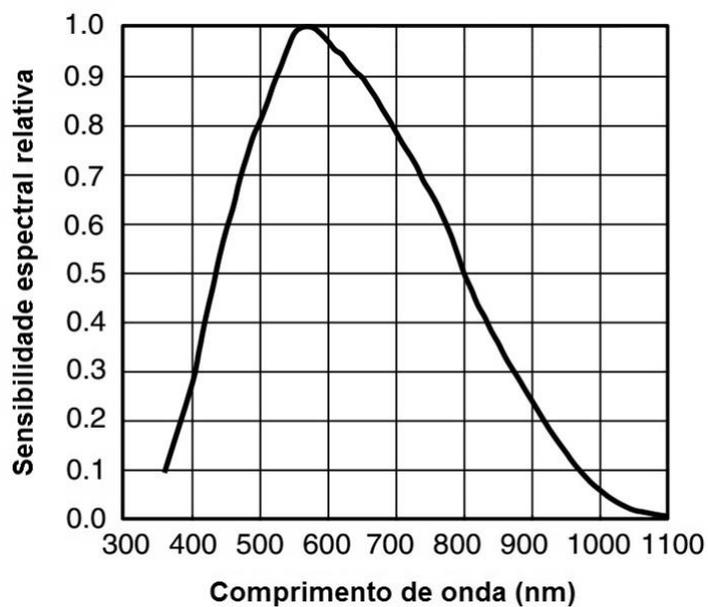


Figura A.1 Curva de sensibilidade espectral relativa do fototransistor TEPT4400 [44].

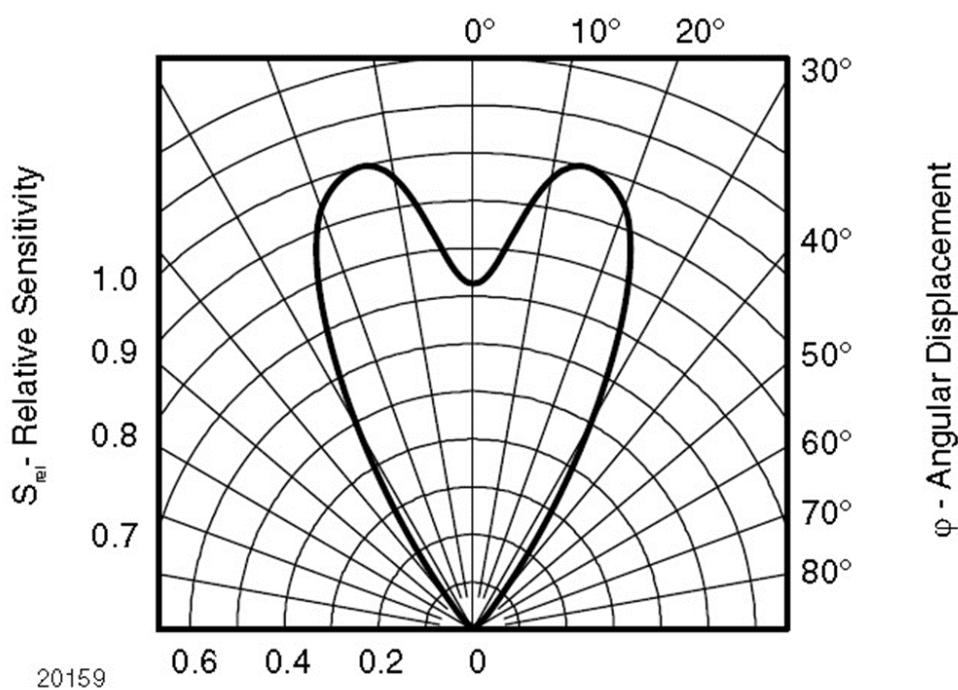


Figura A.2 Curva polar de sensibilidade relativa versus ângulo de recepção do fototransistor TEPT4400 [44].

ANEXO B Configurações dos perfis de rosca utilizados

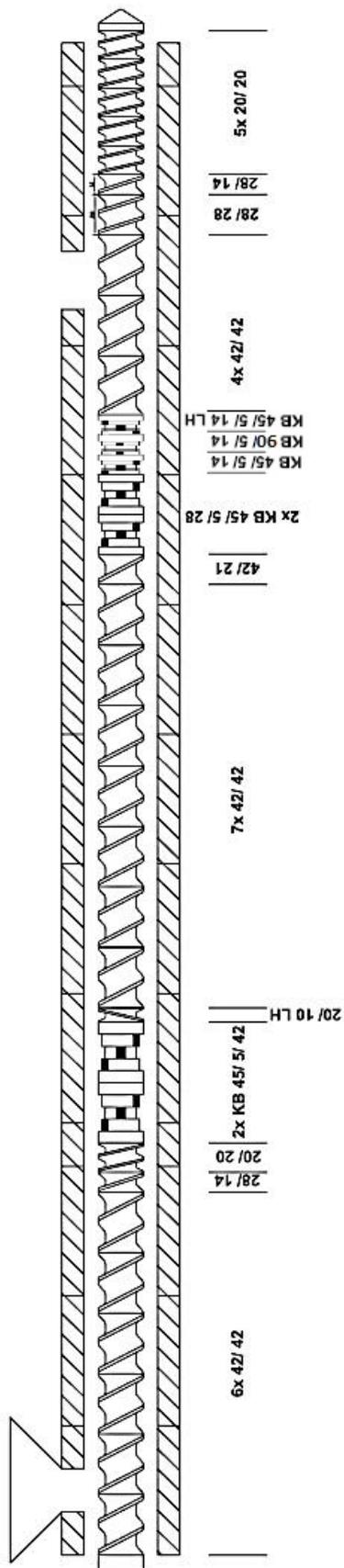


Figura B.1 Perfil de rosca utilizado na extrusora dupla rosca W&P ZSK-30 nas medidas *in-line* (adaptado de Pinheiro [57]). KB: bloco de malaxagem (*Kneading Block*); LH: elemento de passo reverso (*Left Hand*).

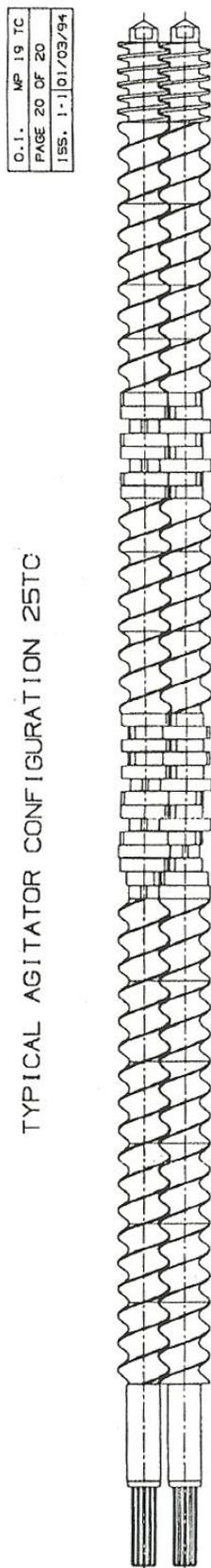


Figura B.2 Perfil de rosca utilizado para as misturas poliméricas na extrusora dupla rosca APV Baker & Perkins [58].