

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

DESENVOLVIMENTO DE UM DETECTOR DE ESPALHAMENTO DE LUZ
LASER DE BAIXO ÂNGULO – LALLS OPERANDO EM TEMPO REAL NA
EXTRUSÃO

Mestrando: Juliano Conter Damiani

São Carlos
2005

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

DESENVOLVIMENTO DE UM DETECTOR DE ESPALHAMENTO DE LUZ
LASER DE BAIXO ÂNGULO – LALLS OPERANDO EM TEMPO REAL NA
EXTRUSÃO

Mestrando: Juliano Conter Damiani

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

Orientador: Prof. Dr. Sebastião V. Canevarolo Jr.

Co-orientador: Prof. Dr. Luiz Antônio Pessan

Agência Financiadora: CNPq

São Carlos

2005

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

D158dd

Damiani, Juliano Conter.

Desenvolvimento de um detector de espalhamento de luz LASER de baixo ângulo – LALLS operando em tempo real na extrusão / Juliano Conter Damiani. -- São Carlos : UFSCar, 2010.
90 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2005.

1. Polímeros. 2. Difração. 3. Processamento de polímeros. 4. Blendas poliméricas. 5. Células fotoelétricas. I. Título.

CDD: 620.192 (20^a)

VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFSCar (2005), Engenheiro de Materiais com ênfase em Polímeros pela UFSCar (2002).

Membros da Banca Examinadora:

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
JULIANO CONTER DAMIANI APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-
GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 08 DE DEZEMBRO DE 2005

BANCA EXAMINADORA:

SEBASTIÃO VICENTE CANEVAROLO JÚNIOR
ORIENTADOR

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

ELIAS HAGE JÚNIOR

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

CARLOS ALBERTO FLÁVIO CORREA

UNIVERSIDADE SÃO FRANCISCO

AGRADECIMENTOS:

Agradeço ao CNPq pelo financiamento do trabalho, ao Sebastião Canevarolo pela orientação e pela amizade, ao Amadeu Ito pelo desenvolvimento do software de coleta de dados e pela elaboração dos circuitos eletrônicos de medida de voltagem nas fotocélulas, ao Luís Pinheiro pela obtenção dos particulados cerâmicos com estreita distribuição de tamanho de partículas, a todo nosso grupo de pesquisa pela ajuda em horas difíceis e pela grande amizade criada, a todos os pesquisadores da área de polímeros do DEMa pela companhia e a Deus, acima de tudo, por ter terminado com sucesso.

RESUMO:

Nesta dissertação desenvolveu-se um protótipo de detector de espalhamento de LASER de baixo ângulo instalado na extrusora para operação em tempo real. O equipamento foi construído inteiramente pelo grupo de pesquisa do qual o autor faz parte privilegiando-se o baixo custo dos componentes. Constitui de um feixe de laser atravessando um fluxo de polímero fundido e um sistema detector formado por 64 fotocélulas posicionadas radialmente, para a quantificação da intensidade do feixe espalhado transmitido. O fluxo fundido usado constituiu-se por uma matriz de PP com uma segunda fase dispersa do tipo polimérica (PA6, PS) ou uma carga cerâmica (TiO_2 e Al_2O_3). As curvas de espalhamento de LASER mostraram-se dependentes do tipo da segunda fase sendo que as medidas com fase dispersa cerâmica mostram sinal muito mais intenso. Também tem-se uma forte dependência da concentração da segunda fase pois esta afeta diretamente o número de partículas. A interpretação dos resultados de espalhamento se baseou nas considerações da teoria de Mie que correlacionam diferença de índice de refração, concentração, tamanho de partícula com a ocorrência do espalhamento e particularmente o espalhamento múltiplo. As medidas foram feitas todas em regime transiente, onde a segunda fase é adicionada no fluxo fundido na forma de um pulso, sendo seu comportamento quantificado pelo detector na saída da extrusora em tempo real. O detector mesmo operando em condições severas nas faixas de temperatura e pressão típicas da extrusão, ou seja, da ordem de 11 MPa e 240°C mostrou ser robusto e ter sensibilidade suficiente para quantificar o espalhamento das blendas poliméricas modelos utilizadas.

DEVELOPMENT OF A LOW ANGLE LASER LIGHT SCATTERING – LALLS – WORKING ON-LINE WITH EXTRUSION

ABSTRACT:

In the present work a prototype of a low angle laser light scattering was developed and installed in an extruder in order to operate in real time. The equipment was built by the research group of which the author is member, and low cost pieces were used when it was permitted. It was consisted of a laser beam which passes through the molten flow and a detector system formed by 64 photocells radially disposed to quantify the transmitted scattered beam. The molten flow used in this work was consisted of a PP matrix with a dispersed phase constituted of polymer (PA6, PS) or ceramic powder (TiO₂, Al₂O₃). The resulting LALLS graphics showed dependence with second phase type. The signal from the detector is much stronger when ceramic powder was used. A dependence with the concentration was observed as well, as this factor affects the number of particles directly. The interpretation of the results was based on the considerations of Mie's theory, which correlates refraction indexes differences, particle size and concentration of the dispersed phase with the occurrence of single and multiple scattering. The measurements were all taken in the transient state, where the second phase is added in the polymer flow in the form of a pulse, and its behaviour is quantified in the extruder exit by the LALLS detector. Even when operating under severe conditions, like extrusion pressures (around 11 MPa) and temperatures (240°C or above), the detector showed enough sensibility to quantify the scattered light generated even by the blends used in this work.

PUBLICAÇÕES

DAMIANI, J. C., CANEVAROLO, S. V.; Low Angle Laser Light Scattering as an In-line Morphology Detector During Polymer Extrusion. PPS 2004 Americas Regional Meeting, Florianópolis, Brazil –Novembro, 2004.

SUMÁRIO

Membros da Banca Examinadora:	i
AGRADECIMENTOS:	iii
RESUMO:.....	v
ABSTRACT:	vii
PUBLICAÇÕES	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xv
ÍNDICE DE FIGURAS	xvii
LISTA DE SÍMBOLOS	xxiii
LISTA DE ABREVIATURAS	xxv
1 Introdução.....	1
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO DA LITERATURA.....	3
2.1 O Processo de Extrusão.....	3
2.2 A Extrusora.....	3
2.3 Distribuição de Tempos de Residência na Extrusora (DTR)	5
2.4 Métodos Off – line de Caracterização Morfológica: Microscopia	7
2.5 Estudo de Morfologia em Tempo Real	8
2.6 Teorias de Espalhamento de Luz por Partículas	19
2.6.1 Teoria de Rayleigh	19
2.6.2 Teoria de Mie: Difração por uma Esfera Condutora	20
2.6.3 LASER.....	22
2.6.4 Fotodetector	23

3 MATERIAIS, EQUIPAMENTO E MÉTODOS	25
3.1 Materiais.....	25
3.2 Equipamentos	26
3.2.1 Extrusora Dupla Rosca	26
3.2.2 Matriz de Extrusão	26
3.2.3 Fonte de luz Laser	27
3.2.4 Fotodetector	28
3.2.5 Cone refrigerado	28
3.2.6 Placa Detectora de Radiação Espalhada Transmitida	30
3.2.7 Caixa de medida da Voltagem	32
3.2.8 Seletores de canais.....	33
3.2.9 Placa Coletora de Dados	35
3.2.10 Computador Portátil	35
3.2.11 Software	36
3.3 Métodos	36
3.3.1 Medidas em Bancada	36
3.3.2 Medidas na Extrusora	37
3.3.3 Medida em Regime Permanente.....	38
3.3.4 Distribuição de Tempos de Residência	39
3.3.5 Centralização do LASER.....	41
3.3.6 Adição do pulso durante as medidas (Regime Transiente).....	41
3.3.7 Pulsos de segunda fase	42
3.3.8 Medidas em Estado Transiente.....	43
3.3.9 Calibração	45

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
4.1 Resultados em Bancada com Tubo de Extensão	51
4.2 Medidas em Extrusora.....	55
4.2.1 Resultados preliminares	55
4.2.2 Resultados com normalização das fotocélulas.....	65
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	85
5.1 Conclusões.....	85
5.2 Sugestões para trabalhos futuros.....	86
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87

ÍNDICE DE TABELAS

	Pag.
Tabela 3.1: Tabela de calibração usando-se LEDs em distintas intensidades.	46
Tabela 3.2: Fatores de ajuste para cada fotocélula nas distintas intensidades.	46
Tabela 3.3: Correspondência entre condição de iluminação N e a resistência elétrica adicionada ao circuito de iluminação.	48

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pag.
Figura 2.1: Geometria convencional de uma rosca de extrusora, delimitando as três zonas.	4
Figura 2.2: Figura esquemática de equipamento de análise do teor de fibras e esferas de vidro por LALLS.	9
Figura 2.3: Comparação entre diferentes tipos de moagens em pigmentos orgânicos para tintas.	10
Figura 2.4: Microscopia Óptica da deformação da fase dispersa em função da tensão de cisalhamento na parede, mostrando a transição da morfologia elipsoidal para maiores razões de aspecto e depois novamente à elipsoidal: A) $\sigma = 1,5 \pm 0,2$ kPa. B) $\sigma = 11 \pm 1$ kPa. C) $\sigma = 18 \pm 2$ kPa. D) $\sigma = 44 \pm 5$ kPa. $\sigma = 64 \pm 6$ kPa.	11
Figura 2.5: Resultado de tamanho de partícula de PS látex floculado em água para diferentes tempos de floculação.	12
Figura 2.6: Detector tipo “cunha”, adequado para medir forma de partículas.	13
Figura 2.7: Aparato para medição de tamanho de partícula na moagem de calcita por espalhamento de infravermelho, com detectores de radiação refletida e refratada.	13
Figura 2.8: Aparato óptico para determinação de tamanho de partículas por LALLS em blendas.	15
Figura 2.9: Padrão de espalhamento de laser calculado pelo software (linha com círculos grandes) comparado com resultado experimental (círculos pequenos).	15
Figura 2.10: Montagem de equipamento de LALLS.	16
Figura 2.11: Espalhamento de LASER obtido com blenda PMMA 3% / SAN 97%, intensidade crescente de acordo com a seqüência: amarelo, vermelho, violeta e azul.	17
Figura 2.12: Diferentes morfologias ao longo do tempo decorrido da parada da extrusão.	18

Figura 2.13: Esfera espalhadora em um meio homogêneo.	21
Figura 2.14: Espalhamentos Único e Múltiplo de luz.	22
Figura 2.15: Célula Fotoelétrica do tipo LDR.	23
Figura 3.1: Matriz de extrusão tipo fenda mostrando a janela transparente e o sistema duplo de vedação. Medidas em mm.	27
Figura 3.2: Desenho do suporte do LASER usado.	28
Figura 3.3: Desenho da placa isolante térmica de Celeron.	29
Figura 3.4: Desenho placa de latão e cone metálico refrigerado (a) Vista Frontal; (b) Vista Lateral.	30
Figura 3.5: (a) Detector de radiação espalhada, com ângulo de $33,75^\circ$ entre cada raio e uma LDR central para alinhamento do LASER; (b) Vista lateral do detector, ressaltando a cobertura da fotocélula central.	31
Figura 3.6: (a) desenho esquemático do detector; (b) transposição do 2° para o 1° quadrante por simetria radial; (c) transposição do 4° para o primeiro quadrante por simetria radial; (d) transposição do 3° para o primeiro quadrante por simetria radial.	32
Figura 3.7: Circuito eletrônico usado para quantificar a variação da resistência elétrica de cada fotocélula.	33
Figura 3.8: Diagrama da disposição radial das fotocélulas LDRs no detector e sua nomeação através das letras (A – G) e dos raios (1 – 9).	34
Figura 3.9: Perfis de Rosca usados. (a) 2kb45 e (b) 3kb45.	38
Figura 3.10: Intensidade de luz espalhada medido em tempo real pelas fotocélulas do detector para uma blenda sendo extrudada em regime permanente.	39
Figura 3.11: Curva de Distribuição de Tempos de Residência na extrusão, medida pela fotocélula central do detector LLALS.	40
Figura 3.12: (a) Tubo de adição de pulso no funil de alimentação da extrusora, vista frontal; (b) Idem anterior, vista de topo; (c) Placa metálica com função de “gaveta”.	42
Figura 3.13: Curvas transiente obtidas com LALLS em tempo real, acompanhando-se a variação da concentração (fotocélula central) e	44

intensidade de espalhamento (demais fotocélulas).

Figura 3.14: Voltagem calibrada de sete fotocélulas em função da intensidade de iluminação padrão. 47

Figura 3.15: Ajuste de voltagens no raio 5, com sinal de 0 – 3V. 49

Figura 4.1: Dispersão da resposta em voltagem das 64 fotocélulas medidas em duas intensidades de iluminação (quadrados e círculos). 51

Figura 4.2: Resultados diferentes para mesmas intensidades luminosas. 53

Figura 4.3: Intensidade de espalhamento em direções perpendiculares, obtidas girando-se 90° o detector de radiação espalhada transmitida. 54

Figura 4.4: Curva de LALLS em tempo real e DTR (linha preta) obtidos com pulso de PA6. 55

Figura 4.5: Diagrama representando a passagem de um pulso da segunda fase pela matriz tipo fenda em uma extrusora de dupla-rosca corrotativa interpenetrante. 57

Figura 4.6: Posicionamento do feixe de luz LASER em relação ao extrudado: (a) Posição no projeto original sobre a interfase dos dois fluxos; (b) Após alteração deslocando-o para fora desta região. 58

Figura 4.7: Alinhamento do sistema de detecção LALLS em tempo real e posicionamento do feixe de luz no extrudado (vista frontal). (a) desenho original passando pelo centro do extrudado; (b) após deslocamento. 58

Figura 4.8: LALLS em tempo real obtido com pulso de 0,5 g de PA6. 60

Figura 4.9: LALLS em tempo real obtido com pulso de 1,5 g de PA6. 60

Figura 4.10: LALLS em tempo real obtido com pulso de 0,5g de PS. 61

Figura 4.11: LALLS em tempo real obtido com pulso de 1,0g de PS. 62

Figura 4.12: LALLS em tempo real obtido com pulso de 2,0g de PS. 62

Figura 4.13: LALLS em tempo real de um pulso de Al_2O_3 com diâmetro médio de partícula de 0,5 μm medido na direção perpendicular ao fluxo fundido. 66

Figura 4.14: LALLS em tempo real de um pulso de Al_2O_3 com diâmetro médio de partícula de 0,5 μm medido na direção paralela ao fluxo fundido. 67

Figura 4.15: LALLS em tempo real de um pulso de Al_2O_3 com diâmetro 68

- médio de partícula de 2 μm medido na direção perpendicular ao fluxo.
- Figura 4.16: LALLS em tempo real de um pulso de Al_2O_3 com diâmetro médio de partícula de 2 μm medido na direção paralela ao fluxo. 68
- Figura 4.17: LALLS em tempo real de um pulso de TiO_2 com diâmetro médio de partícula de 0,5 μm medido na direção paralela ao fluxo fundido. 69
- Figura 4.18: LALLS em tempo real de um pulso de TiO_2 com diâmetro médio de partícula de 0,5 μm medido na direção perpendicular ao fluxo fundido. 70
- Figura 4.19: Variação do sinal das fotocélulas em função da concentração de alumina no sistema aquoso de calibração do detector LALLS. 71
- Figura 4.20: Variação do sinal das fotocélulas em função da concentração de dióxido de titânio no sistema aquoso de calibração do detector LALLS. 72
- Figura 4.21: LALLS em tempo real medido a 180°C, com pulso de 0,1 g de PA6 na direção paralela ao fluxo. 73
- Figura 4.22: LALLS em tempo real medido a 180°C, com pulso de 0,3 g de PA6 na direção paralela ao fluxo. 74
- Figura 4.23: LALLS em tempo real medido a 180°C, com pulso de 0,1 g de PA6 na direção paralela ao fluxo. 74
- Figura 4.24: LALLS em tempo real medido a 180°C, com pulso de 0,1 g de PA6 na direção perpendicular ao fluxo. 75
- Figura 4.25: LALLS em tempo real medido a 180°C, com pulso de 0,3 g de PA6 na direção perpendicular ao fluxo. 76
- Figura 4.26: LALLS em tempo real medido a 180°C, com pulso de 0,5 g de PA6 na direção perpendicular ao fluxo. 76
- Figura 4.27: LALLS em tempo real medido a 200°C, com pulso de 0,1 g de PA6 na direção perpendicular ao fluxo fundido. 77
- Figura 4.28: LALLS em tempo real medido a 200°C, com pulso de 0,3 g de PA6 na direção perpendicular ao fluxo fundido. 78
- Figura 4.29: LALLS em tempo real medido a 200°C, com pulso de 0,5 g 78

de PA6 na direção perpendicular ao fluxo fundido.

Figura 4.30: LALLS em tempo real medido a 200°C, com pulso de 0,3 g de PA6 na direção paralela ao fluxo fundido. 80

Figura 4.31: LALLS em tempo real medido a 200°C, com pulso de 0,5 g de PA6 na direção paralela ao fluxo fundido. 80

Figura 4.32: LALLS em tempo real medido a 200°C, obtido com pulso de 0,1g de PS na direção paralela ao fluxo polimérico. 81

Figura 4.33: LALLS em tempo real medido a 200°C, obtido com pulso de 0,2g de PS na direção paralela ao fluxo polimérico. 81

Figura 4.34: LALLS em tempo real medido a 200°C, obtido com pulso de 0,1g de PS na direção perpendicular ao fluxo polimérico. 82

Figura 4.34: LALLS em tempo real medido a 200°C obtido com pulso de 0,2g de PS na direção perpendicular ao fluxo polimérico. 82

LISTA DE SÍMBOLOS

- a – Raio da partícula;
- A_{ijk} – Coeficiente de ajuste para calibração das fotocélulas;
- $C(t)$ – Concentração em função do tempo;
- C_{vol} – Concentração Volumétrica;
- dt (Δt) – Variação diferencial de tempo (intervalo de tempo);
- $E(t)$ – Função distribuição de tempo de residência em função do tempo;
- ${}^e B_l$ – Função de Bessel e Neumann;
- g (mg) – gramas (miligramas);
- h – Caminho óptico;
- $I_{||}$ (I_{\perp}) – Intensidade de luz na direção paralela ao plano de polarização (Intensidade de luz na direção perpendicular ao plano de polarização);
- KB – Elemento de malaxagem (kneading block);
- kg/h – Kilogramas por hora (unidade de vazão);
- ${}^m B_l$ – Função de Bessel e Neumann;
- mm – Milímetro;
- mW – Miliwatt ;
- n (n') – Índice de Refração (Índice de Refração Complexo);
- nm – nanômetro (10^{-9} m);
- $^{\circ}$ ($^{\circ}C$) – Grau (Grau Celsius);
- P_l – Função associada ao polinômio de Legendre;
- $P_l^{(l)}$ - Função associada ao polinômio de Legendre do primeiro grau;
- r – Distância no experimento de espalhamento de luz entre a partícula difratora e o ponto de observação;
- rpm – Rotações por minuto;
- s (ms) – Segundo (milissegundo);
- t – Tempo;
- t_i – Tempo inicial;
- V – Voltagem;
- V_0 – Voltagem linha de base;
- V_{ij} – Voltagem lida pela fotocélula;

V^{LIDA} – Sinal lido pela fotocélula no momento do experimento;

V^{N} – Resposta da fotocélula na condição de iluminação N;

V_n – Voltagem normalizada;

V_s – Voltagem de saturação;

\bar{V}_k - Voltagem média das fotocélulas em determinada condição de iluminação;

α – Parâmetro adimensional relacionando tamanho de partícula com comprimento de onda da radiação incidente ($\alpha = 2\pi \cdot a / \lambda$);

θ – Ângulo de espalhamento da radiação eletromagnética;

κ – Parâmetro embutido no índice de refração complexo considerando reflexão e absorção de radiação eletromagnética;

λ – Comprimento de onda;

μm – Micrômetro (10^{-6}m);

σ_w – Tensão de cisalhamento na parede;

τ_w - Tensão de cisalhamento na parede;

Ω (k Ω) - Ôhm (kiloôhm) unidade de resistência elétrica;

Al_2O_3 – Alumina;

CaCO_3 - Carbonato de Cálcio;

CdS - Sulfeto de Cádmio;

TiO_2 - Dióxido de Titânio;

LISTA DE ABREVIATURAS

DTR – Curva de Distribuição de Tempos de Residência;

U.V. – Ultra – Violeta;

NIR – Infravermelho Próximo (Near Infrared);

MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura;

MET – Microscópio Eletrônico de Transmissão;

EVA – Poli (Vinil álcool);

PP – Poli(Propileno);

PC – Poli(Carbonato);

PS – Poli(Estireno);

PA – Poli(Amida);

PVC – Poli(Cloreto de Vinila);

LALLS – Espalhamento de luz LASER em baixo ângulo (Low Angle LASER Light Scattering);

PE – Poli(Etileno);

EBA - Copolímero de Etileno e Butil Acrilato

REBA – Copolímero de Etileno e Butil Acrilato com 4 moléculas de anidrido malêico graftizadas por cadeia;

PMMA – Poli(Metil Meta Acrilato);

SAN – Copolímero Estireno e Acrilo-Nitrila;

W&P – Werner & Pfleiderer;

LDR – Light Dependent Resistor; resistor dependente da intensidade luminosa

MD – Direção Paralela ao fluxo de polímero fundido (Machine direction);

TD – Direção Perpendicular ao fluxo de polímero fundido (Transverse direction);

1) Introdução

Compósitos ou blendas poliméricas com matriz termoplástica, são produzidos usualmente através da extrusão do polímero matriz junto com a segunda fase, esta podendo ser adicionada em distintos estágios do processo. No entanto, a simples adição da fase dispersa na extrusora durante o processamento não garante boas dispersão ou distribuição da segunda fase na matriz, sendo que estes fatores fundamentais para o desempenho adequado do produto extrudado são função de vários parâmetros de processo. Em muitos sistemas, um tamanho de partícula reduzido garante melhores propriedades mecânicas ao produto final enquanto que a aglomeração de partículas inorgânicas em um compósito ou um tamanho de partícula grosseiro numa blenda são sempre indesejáveis.

Extrusoras são amplamente utilizadas em processamento de polímeros devido à operação ser contínua e à versatilidade existente em configurar o barril e a rosca de formas diferentes, dependendo do processamento desejado. A escolha dos elementos que compõem a rosca está relacionada com as funções de cada um: promover melhor mistura, maior ou menor cisalhamento, possibilitar degasagem e ter capacidade de transporte com o tempo de residência adequado. No entanto, devido às inúmeras possibilidades em configurar a rosca e à complexidade geométrica apresentada em cada configuração, é muito difícil derivar analiticamente as equações de dinâmica dos fluidos para descrever o comportamento do material polimérico durante o processamento na extrusora de rosca dupla. Isto dificulta a modelagem e torna mais difícil de prever o comportamento da extrusora sob diferentes condições de operação, conduzindo os estudos para análises numéricas e principalmente experimentais.

Em todas as indústrias e mesmo em laboratórios de pesquisa, o procedimento usual para a análise de tamanho de partículas em blendas ou polímeros carregados consiste em coletar amostras extrudadas, resfriá-las supondo preservação da estrutura e observar em microscópio óptico ou

eletrônico sua morfologia, distribuição e tamanho médio de partículas. Este procedimento possui a desvantagem de demandar muito tempo, pois a coleta de amostras nem sempre é simples, a preparação dessas geralmente é demorada, precisa-se levar ao microscópio, capturar imagens e finalmente analisá-las quantitativamente em softwares apropriados. Findo este longo processo, se o resultado observado for de que a segunda fase não estava bem dispersa, verifica-se que as condições utilizadas em todo o processo não foram corretas para obtenção de dispersão e/ou distribuição adequadas.

Recentemente, pesquisas têm sido realizadas sobre o uso da técnica de espalhamento de luz em baixo ângulo para acompanhar em tempo real o desenvolvimento de morfologia em sistemas poliméricos com fase dispersa, onde a matriz polimérica utilizada é transparente e apresenta índice de refração diferente da fase dispersa. Esta técnica utiliza uma fonte luminosa com comprimento de onda da mesma ordem de grandeza da segunda fase, e consiste na medição das intensidades luminosas em função do ângulo entre feixes de luz secundários espalhados e o feixe principal, o que depende de parâmetros intrínsecos dos materiais envolvidos e dos tamanhos e distribuição dos tamanhos da fase dispersa, o que pode ser feito simultaneamente à extrusão, bastando instalar o aparato na linha de fluxo principal da extrusora, estudando-se o extrudado com a medida dita “in-line” ou em um desvio no fluxo principal da extrusora, dita medida “on-line”.

O objetivo desta Dissertação de Mestrado foi construir um protótipo para a quantificação em tempo real (in-line) da morfologia de fases dispersas utilizando a técnica de espalhamento de laser em baixo ângulo. Este sistema foi inicialmente montado em uma bancada e calibrado com suspensões aquosas e filmes poliméricos contendo uma segunda fase cerâmica particulada dispersa. Em uma segunda etapa o sistema foi adaptado a uma extrusora para caracterização da morfologia em tempo real durante o processamento de blendas e compósitos poliméricos.

2) FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO DA LITERATURA

2.1) O Processo de Extrusão

O processo de extrusão consiste na obtenção de produtos conformados por meio da passagem de material (fundido, no caso de polímeros) através de uma matriz, formando um produto de seção transversal constante da mesma forma da matriz (slit die) após a solidificação [1]. O polímero é alimentado na forma granulada ou em pó através do funil, conduzido até o barril aquecido, onde o material funde e é bombeado para a matriz por meio de uma rosca sem fim. O processamento de polímeros por extrusão é uma das operações mais utilizadas na indústria, principalmente por ser contínuo e apresentar alta produtividade. Usualmente, é empregado na cobertura de fios e cabos, na fiação de fibras, na produção de filmes, chapas, tubos, etc. A extrusão também é freqüentemente usada para incorporação de aditivos, reforços ou cargas ao material polimérico ou para obtenção de blendas poliméricas, ou seja, praticamente cada grama de polímero termoplástico já passou pelo processo de extrusão em algum ponto da sua transformação em bem de consumo [2].

2.2) A Extrusora

As funções básicas de uma extrusora são transportar, fundir, misturar e dar forma ao polímero [3]. Os elementos principais são: rosca, cilindro, motor para o movimento da rosca, sistema de redução, sistema de alimentação, sistema de aquecimento, sistema de resfriamento, matrizes de conformação, sistema de fixação de rosca, sistema de refrigeração na alimentação e sistema de degasagem. O principal elemento de uma extrusora é a rosca, que gira no interior do cilindro aquecido e estacionário, cujo perfil de temperaturas é monitorado e controlado por meio de termopares.

Praticamente todas as extrusoras utilizadas na indústria são extrusoras plastificadoras, que são alimentadas por polímeros na forma de partículas sólidas. Estas partículas se deslocam para a rosca através do funil, onde serão transportadas e comprimidas pelo mecanismo de fluxo de arraste, sendo então fundidas ou plastificadas. Simultaneamente a este processo, pressurização e mistura são também realizadas.

Para o estudo dos diversos fenômenos que ocorrem dentro da extrusora, esta é dividida geometricamente em três zonas. Essa divisão é mostrada na figura 2.1 [4]:

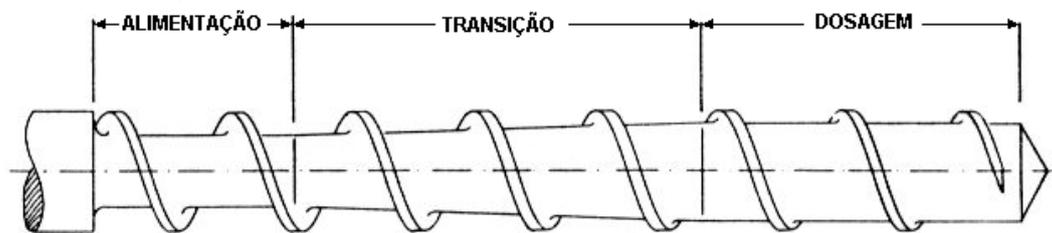


Figura 2.1: Geometria convencional de uma rosca de extrusora, delimitando as três zonas[4].

A primeira zona, junto ao início da rosca, é a zona de alimentação, onde o polímero sólido é alimentado na forma de grânulos ou pó. Na zona de alimentação os canais da rosca são mais profundos que no restante da rosca. Esta seção tem a função de conduzir e compactar o polímero para formar o leito sólido. A segunda seção é chamada zona de transição ou compressão. Nessa região o canal da rosca diminui gradativamente da zona de alimentação até a zona de dosagem, causando, assim, uma compressão do material no canal da rosca. Nesta zona o volume de polímero fundido vai aumentando a medida em que se avança na rosca. O polímero é fundido devido ao calor fornecido por aquecedores externos e pelo calor gerado por aquecimento viscoso devido ao trabalho exercido pela rosca ao cisalhar o polímero. A terceira zona é a de dosagem ou controle de vazão e está próxima da matriz da extrusora, onde recebe a forma final do produto extrudado. Nesta região a

profundidade do canal da rosca é menor e o material se apresenta, na sua maioria, no estado fundido e altamente comprimido, sendo assim forçado a sair pela matriz da extrusora.

2.3) Distribuição de Tempos de Residência na Extrusora (DTR) [5]

A determinação dos tempos de residência em reatores químicos e industriais de geometria simples e que não tenham fluxos complexos é feita por derivação analítica das equações de dinâmica dos fluidos. Como este não é o caso de extrusoras, cuja derivação analítica das equações é muito difícil, a distribuição dos tempos de residência nessas máquinas deve ser determinada por métodos numéricos ou técnicas experimentais.

Um método muito utilizado é introduzir na zona de alimentação, em forma de pulso, um traçador após a operação atingir o regime permanente, para que sua concentração possa ser medida em função do tempo na saída da extrusora com o uso de alguma técnica de detecção.

A coleta de amostras é feita em intervalos definidos de tempo dt (Δt) para que o perfil de concentração em função do tempo $C(t)$ possa ser determinado. O primeiro vestígio de traçador que emerge da máquina após o instante da sua introdução ($t = 0$), demarca o tempo de residência inicial (t_i) ou de atraso. A quantidade de traçador que sai depois desse tempo até a última porção, define o perfil de distribuição de tempos de residência na máquina. Este perfil é obtido pela função da Distribuição de Tempos de Residência (DTR), representada por $E(t)$ que é dada pela seguinte equação:

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t)dt} \quad (2.1)$$

Desde o final dos anos 60 vários estudos têm sido feitos para determinação da DTR de forma teórica e experimental. A importância destes

estudos deve-se ao fato de que o tempo gasto pelo material dentro de uma extrusora geralmente reflete na sua qualidade final.

Um dos primeiros trabalhos experimentais com a finalidade de determinar o tempo de residência em extrusora foi realizado por Todd e Irving [6] em 1969. Eles utilizaram uma extrusora de dupla rosca corrotativa para processar uma solução de glicose com 85% de sólidos. A DTR foi obtida com traçadores de nitrato de sódio e potássio, através da técnica "off-line" medindo a condutividade do fluido. As amostras foram coletadas na saída da extrusora com uma série de recipientes e em seguida a glicose foi diluída com água e medida a condutividade.

Kim e White [7] através da técnica de visualização de fluxo em uma Extrusora Dupla-Rosca Corrotativa W&P ZSK 30, adaptada com janelas de vidro pyrex, descreveram o fluxo em elementos de rosca individualmente e em conjunto com outros elementos. A finalidade desta técnica é compreender melhor o processo físico da dispersão (DTR) do traçador no equipamento, a extensão das zonas totalmente preenchidas e a evolução da pressão. A DTR foi obtida com traçador de flocos de alumínio e as medidas de concentração das frações coletadas em cada tempo foram feitas através de extração da matriz de EVA (material de fluxo) com clorofórmio. Outro material de fluxo foi um óleo mineral. Os dados obtidos de tempo de residência juntamente com a visualização de fluxo, serviram para verificar o desempenho do programa de computador (Akro- Co-Twin screw) utilizado para prever o perfil de pressão e o fator de enchimento, em diferentes configurações de rosca e condições de operação. Observou-se que os elementos de mistura favorecem o preenchimento local da rosca e aumentam a pressão, principalmente se sucedidos por elementos com transporte negativo. A restrição imposta pela presença da matriz também favorece o preenchimento e o aumento de pressão. O preenchimento da rosca aumenta se sua velocidade for reduzida a uma taxa de alimentação constante, ou sua velocidade constante aumentando-se a taxa de alimentação.

Scherbakoff e colaboradores. [8] determinaram a DTR em uma Extrusora Dupla Rosca Corrotativa W&P ZSK-30 com fluxo de nylon 6.6. Como

traçadores foram escolhidos um sal de cobre, um sal de potássio e o dióxido de titânio, preparados como másteres, devido a serem usualmente encontrados nas formulações do polímero. As técnicas de medidas convencionais foram duas, sendo o TiO_2 analisado por espectrofotometria U.V e o cobre e potássio por espectrofotometria de absorção atômica. Segundo os autores, os másteres a base de sal apresentaram comportamento melhor como traçadores do que o TiO_2 por terem propriedades reológicas (viscosidade relativa) mais próximas do nylon e estarem mais bem dispersos.

Gendron e colaboradores. [9] propuseram uma técnica para monitorar em linha a DTR por ultra-som. Foi utilizado como traçador vários “grades” de carbonato de cálcio (CaCO_3) e como polímero de fluxo o PP numa Extrusora Dupla Rosca Corrotativa W&P ZSK-30. A técnica mostrou que as propriedades do ultra-som apresentaram boa sensibilidade aos parâmetros de operação de processo.

Em 2001, Canevarolo e Melo [5] mediram as curvas de distribuição de tempos de residência em extrusão através de um detector óptico instalado in-line no fluxo fundido. Obteve-se boa reprodutibilidade com resultados próximos aos obtidos pelo método “off-line” utilizando espectroscopia por infravermelho. Neste trabalho percebeu-se que o sinal do detector, advindos da atenuação luminosa que os diferentes traçadores geravam no fluxo eram diferentes, apesar de resultarem em curvas semelhantes de DTR após normalização. Posteriormente concluiu-se que essa diferença de atenuação era característica do tipo de material, sua concentração e tamanho médio de partícula. A partir destas observações iniciaram-se os trabalhos deste grupo de pesquisa sobre a quantificação da morfologia de blendas e compósitos poliméricos em tempo real.

2.4) Métodos Off – line de Caracterização Morfológica: Microscopia [27]

O método mais usado para caracterização off-line da morfologia de blendas e compósitos é a microscopia. Dependendo do aumento mínimo

necessário para se observar a segunda fase usa-se a microscopia óptica ou eletrônica.

O microscópio ótico é o de funcionamento mais simples, mas possui aumento máximo limitado a 1200 vezes. As vantagens do microscópio óptico sobre os outros são a facilidade de operação e de preparação de amostra. No entanto, sua capacidade de aumento relativamente baixa o inviabiliza em algumas aplicações, como por exemplo no estudo da morfologia de blendas e compósitos. Para este fim, é mais comum o uso de microscópios eletrônicos, em que uma feixe de elétrons de alta energia (comprimento de onda da ordem de ângstrons, 10^{-10} m) incide na amostra, causando emissão de elétrons com grande espalhamento de energia. Estes são coletados e amplificados para fornecer um sinal elétrico, e cada sinal obtido forma um ponto da imagem. As lentes desses microscópios são, portanto, diferentes também, chamadas lentes eletromagnéticas. Elas consistem em bobinas e subdividem-se em dois tipos: condensadora, que regula o número de elétrons no feixe para uma abertura determinada da objetiva e a objetiva, que foca os elétrons na superfície da amostra.

Os microscópios eletrônicos podem ser de dois tipos: transmissão ou varredura. O Microscópio Eletrônico de Varredura - MEV tem a vantagem da amostra ser de mais fácil preparação e desvantagem de menor aumento, recomendado até 100.000 vezes, enquanto o aumento no Microscópio Eletrônico de Transmissão - MET alcança um milhão de vezes, apesar de ser difícil a preparação da amostra. Para polímeros, entretanto, o aumento máximo para os dois casos chega a apenas 10.000 vezes, uma vez que a alta energia do feixe funde/degrada a amostra em aumentos maiores.

2.5) Estudo de Morfologia em Tempo Real

O estudo da morfologia de blendas, compósitos, polímeros carregados ou aditivados em tempo real tem sido assunto freqüente nas publicações dos últimos anos; no entanto, o tema tem sido publicado há mais tempo. Em 1987,

Cielo e colaboradores [10] descreveram técnicas para uso do laser em situação industrial, na análise de blendas PC/PP usando o espectro de turbidimetria, sabendo que a luz transmitida é atenuada apenas em função do tamanho de partícula sabendo-se a concentração volumétrica. Essa técnica é usada em filmes porque deixam passar luz suficiente para fazer-se a medição de luz transmitida. Para amostras espessas, uma câmera é colocada no mesmo lado da radiação incidente e analisa a atenuação da luz refletida. Ambos os processos consideram que a luz sofre difração por mais de uma partícula antes de abandonar o meio (“multiple scattering”). Em outro trabalho deste grupo com Utracki [11] usou-se a técnica de análise do padrão refletido na blanda incorporando microesferas e fibras de vidro obteve-se padrões de espalhamento assimétricos além de se tentar quantificar os teores de cada tipo de segunda fase adicionada. A figura 2.2 mostra um esquema deste equipamento.

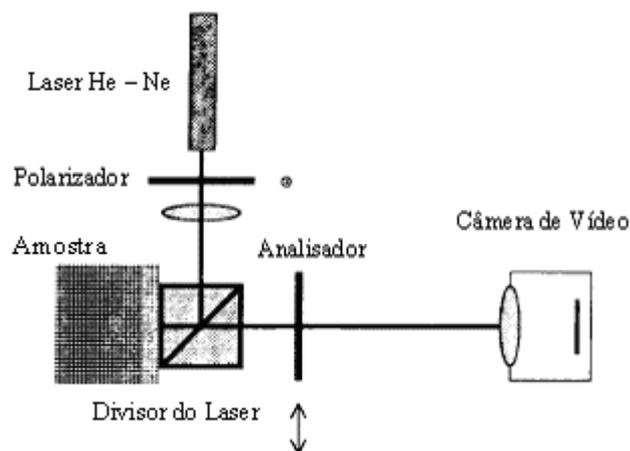


Figura 2.2 – Figura esquemática de equipamento de análise de teor de fibras e esferas de vidro por LALLS.

Kwak [12] usou a técnica de LALLS para monitorar mudanças em partículas de PVC-plastisol durante fusão ou gelificação em diferentes solventes. Neste trabalho, através do conhecimento do tamanho final das partículas, o autor pode determinar o ponto de fusão do PVC e seu melhor solvente dentre os utilizados.

MacGarvey e colaboradores [13] usaram a técnica de LALLS para análise de tamanho de partículas em pigmentos orgânicos, podendo comparar as diferentes moagens (figura 2.3) que os pós sofrem além da dispersão dos mesmos nos solventes em que serão diluídos futuramente para servirem como tintas.

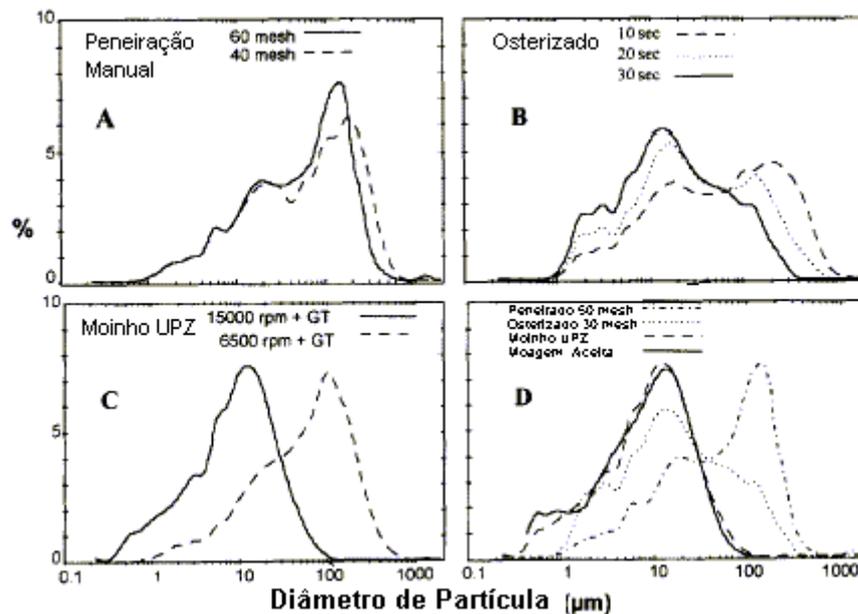


Figura 2.3 – Comparação entre diferentes tipos de moagens em pigmentos orgânicos para tintas.

Migler e colaboradores [14] estudaram a deformação da fase dispersa em blendas PE/PS através de LALLS e microscopia óptica como ferramentas complementares. Concluíram que as partículas são levemente elipsoidais em baixas tensões de cisalhamento, tendo sua razão de aspecto aumentada conforme se aumentam as forças cisalhantes até uma tensão crítica, a partir da qual as partículas voltam a ser elipsoidais (figura 2.4).

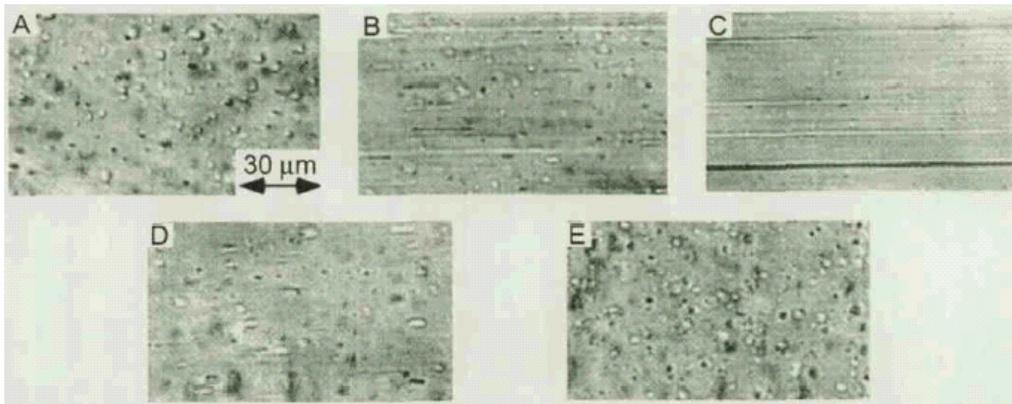


Figura 2.4 – Microscopia Óptica da deformação da fase dispersa em função da tensão de cisalhamento na parede, mostrando a transição da morfologia elipsoidal para maiores razões de aspecto e depois novamente à elipsoidal: A) $\sigma_w = 1,5 \pm 0,2$ kPa. B) $\sigma_w = 11 \pm 1$ kPa. C) $\sigma_w = 18 \pm 2$ kPa. D) $\sigma_w = 44 \pm 5$ kPa. E) $\sigma_w = 64 \pm 6$ kPa.

Pabst e colaboradores [15] mediram o tamanho de argilas e caolins por sedimentação e por LALLS, achando resultados semelhantes após aplicar um fator de correção, devido ao fato de LALLS considerar as partículas esféricas, fazendo uma correção na lei de Stokes em que o cálculo é feito com diâmetro esférico equivalente. Os resultados foram comparados com microscopia eletrônica de varredura.

Biggs e colaboradores, em diversos trabalhos [16 - 18], usaram LALLS para monitorar a formação de agregados em sistemas coloidais pelo chamado “bridging flocculation mechanism”, onde a flocculação de partículas ocorre intencional, rápida e irreversivelmente devido ao eletrólito grande atrair partículas menores. Foram usadas suspensões de PS látex e PS em água, o último devido à densidade semelhante, permitindo o estudo da flocculação pelo eletrólito isoladamente, já que a sedimentação é retardada. O equipamento utilizado foi o Malvern Mastersizer e os autores dizer ter detectado partículas entre 0,1 – 100 μm de diâmetro. Um desses resultados pode ser visto na figura 2.5.

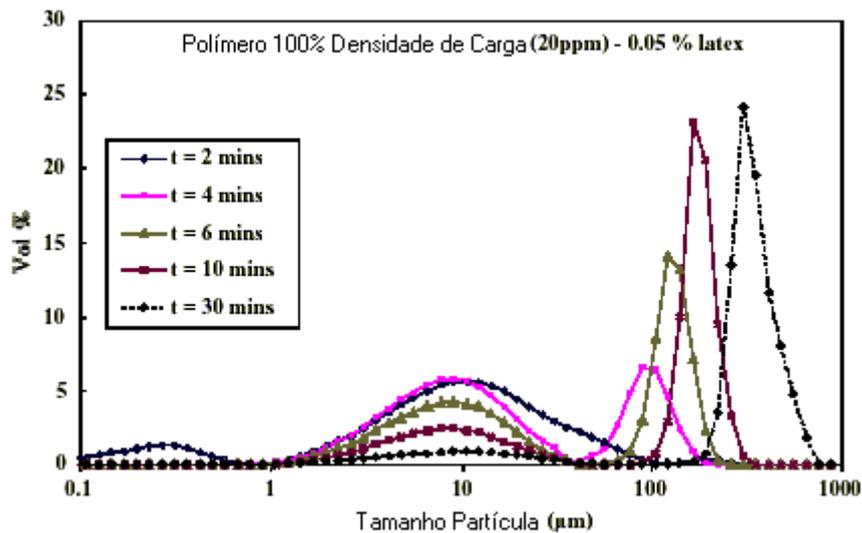


Figura 2.5 – Resultado de tamanho de partícula de PS látex floculado em água para diferentes tempos de floculação.

Ma e colaboradores [19] usaram LALLS com objetivo de controle de qualidade na indústria de revestimento, obtendo resultados com Al_2O_3 . Os autores demonstraram, através de diversas varreduras, que a técnica não detecta pequenas concentrações de partículas grosseiras, cuja leitura geralmente se perdia no tratamento de dados do Software. Eles utilizaram, então, uma abordagem estatística chamada Primary Component Analysis para aumentar a sensibilidade ao particulado grosseiro, cuja concentração mesmo baixa deteriora a qualidade do produto nesta aplicação, além de um detector de sensibilidade logarítmica à radiação luminosa. Um estudo da forma da partícula usando-se sucrose em suspensão de propanol circulando com o auxílio de uma bomba peristáltica foi realizado usando-se um detector, tipo “cunha”, em forma de disco. O detector é mais adequado para medir a forma da partícula porque cada divisão, ou cunha do disco (figura 2.6) fornece apenas uma resposta de intensidade luminosa, ou seja, a resposta consiste em 64 pontos, sendo um a cada $5,625^\circ$, sem se saber a que distância do centro do detector o raio luminoso incide. Assim, a única informação retirada é a forma da partícula.

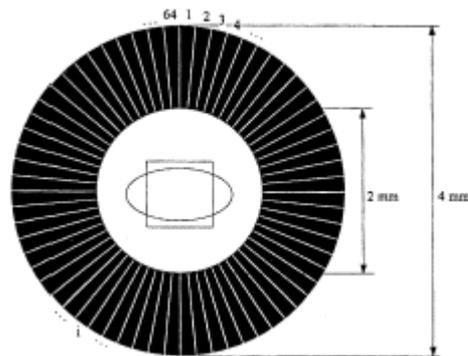


Figura 2.6 – Detector tipo “cunha”, adequado para medir forma de partículas.

Szymanski e colaboradores [20] mediram o tamanho de partículas em aerossóis com o uso da difração de laser. Os autores usam dois lasers de comprimentos de onda diferentes além de quatro detectores em posições diferentes para garantir um espectro de difração único de cada distribuição de partícula, além de determinar o índice de refração complexo e a densidade. A faixa granulométrica era de 0,1 – 10 μm . Bordes e colaboradores [21] estudaram a moagem da calcita em termos de tamanho de partícula, usando radiação infravermelha, usando um aparato mostrado na figura 2.7.

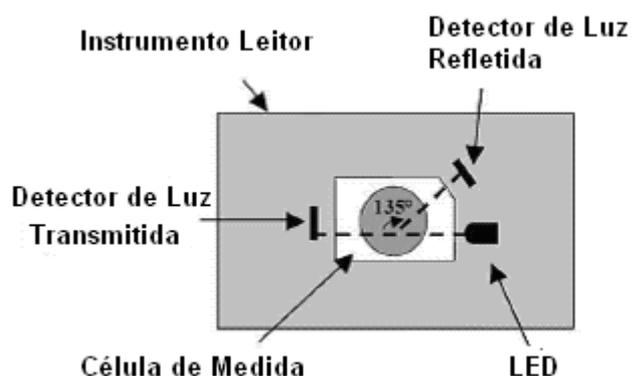


Figura 2.7 – Aparato para medição de tamanho de partícula na moagem de calcita por espalhamento de infravermelho, com detectores de radiação refletida e refratada.

Medidas eram feitas em modo contínuo e batelada. Eram usados dois detectores, um para captar a radiação transmitida e outro a refletida. A teoria aplicada aos softwares previa o múltiplo espalhamento da radiação antes desta abandonar o meio.

Tatibouet e Huneault [22] mediram a dispersão de CaCO_3 em PP durante a extrusão em extrusora mono-roscas. As medidas eram feitas in-line com ultrassom em concentrações de até 60% de fase dispersa e comparadas com microscopia óptica em filmes de 25 μm . Devido ao maior comprimento de onda do ultrassom as menores partículas analisadas foram de 15 μm , que era o que os autores chamavam de aglomerados nesse sistema. Schlatter e colaboradores [23] estudaram a morfologia de blendas PS/PP em duas concentrações além de EBA/PA6 e sua versão reativa, REBA/PA6 on-line com o processo de extrusão usando LALLS, cujo sistema de medida é esquematizado na figura 2.8. Os autores compararam os resultados à microscopia eletrônica de varredura. Constataram que a blenda reativa apresentará sempre uma distribuição granulométrica menor que a da não reativa, apesar daquela apresentar uma grande dispersão nos resultados. Um dos padrões de difração é mostrado na figura 2.9, onde se pode observar uma curva teórica para a distribuição de partículas encontrada e os pontos experimentais do espalhamento de laser real ocorrido na blenda PS/PP 0,8/99,2 % em massa. Outra contribuição para este trabalho foi definir a partir de quais condições o espalhamento múltiplo da luz ocorre nos sistemas particulados, referenciando Rusu [24]:

$$C_{vol} \times \frac{h}{8a} \leq 0,2 \quad (2.2)$$

Sendo C_{vol} a concentração volumétrica, h o caminho óptico percorrido pelo LASER (espessura da amostra), e a o raio médio das partículas.

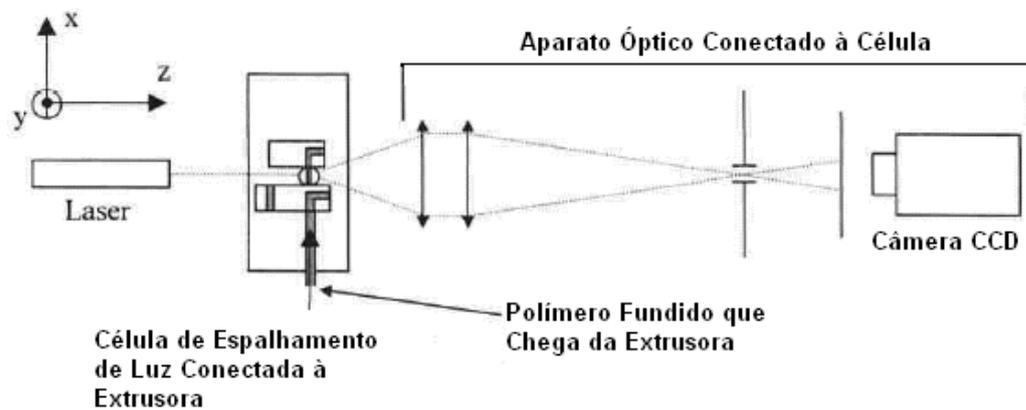


Figura 2.8 – Aparato óptico para determinação de tamanho de partículas por LALLS em blendas.

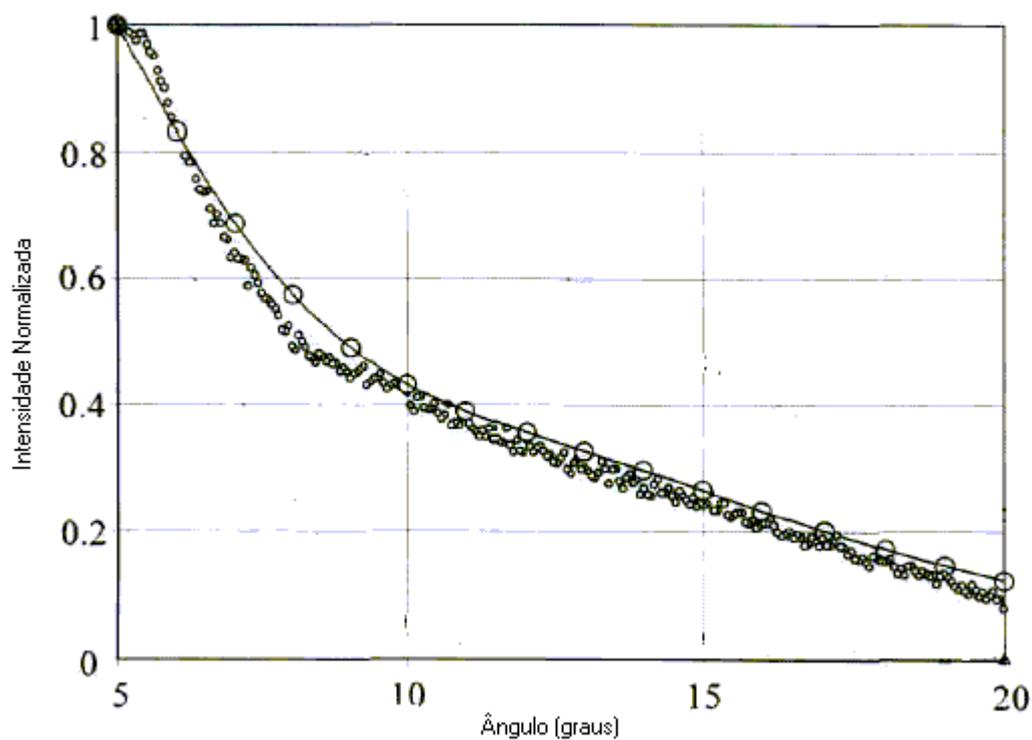


Figura 2.9 – Padrão de espalhamento de laser calculado pelo software (linha com círculos grandes) comparado com resultado experimental (círculos pequenos).

Lellinger e colaboradores. [31] estudaram o comportamento de uma blenda de PMMA e SAN usando o LALLS, avaliando principalmente as transformações cinéticas, incluso a passagem de um estado de miscibilidade (menores temperaturas) para imiscibilidade (maiores temperaturas). A montagem experimental do grupo foi feita de acordo com a figura 2.10:

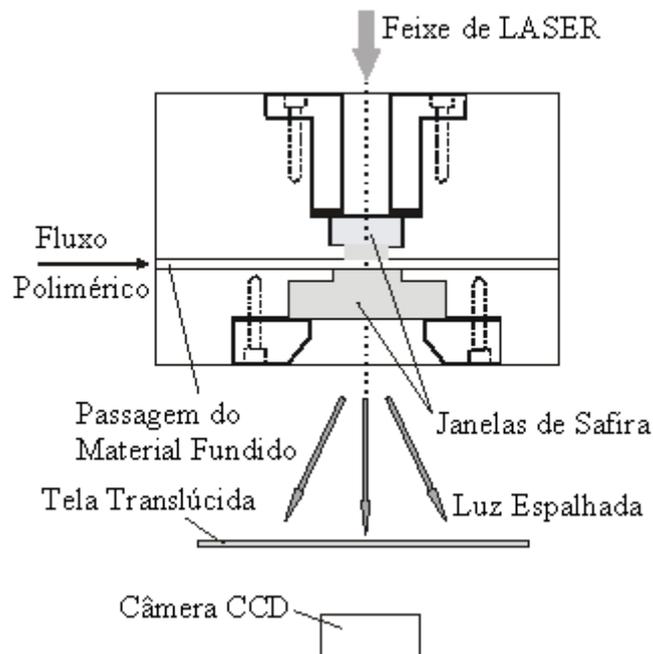


Figura 2.10: Montagem de equipamento de LALLS.

As primeiras condições de processamento foram feitas de forma a obter-se uma blenda imiscível (que para os grades de polímeros usados eram 3% PMMA / 97% SAN à temperatura de processamento de 230°C), e assim obter espalhamento de radiação luminosa por partículas de segunda fase com índice de refração diferente da matriz. Posteriormente, obteve-se uma blenda miscível, usando-se a mesma composição anterior (3% PMMA / 97% SAN), mas temperatura de processamento de 190°C, e obteve-se seu padrão de espalhamento. Os resultados encontram-se na figura 2.11, incluso a morfologia que causa este padrão de difração:

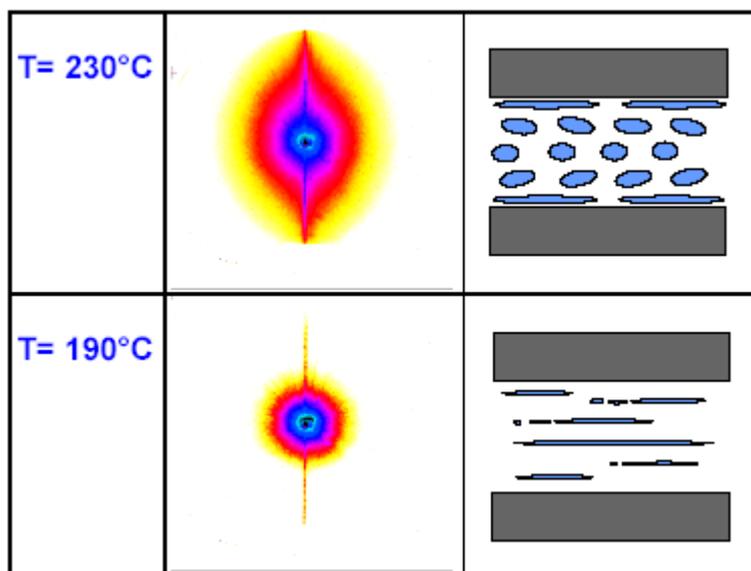


Figura 2.11: Espalhamento de LASER obtido com blenda PMMA 3% / SAN 97%, intensidade crescente de acordo com a seqüência: amarelo, vermelho, violeta e azul.

Observa-se que para a blenda imiscível (230°C), seu padrão de espalhamento possui forma aproximada das partículas obtidas, devido à diferença dos índices de refração entre as duas fases, diferentemente da blenda miscível (190°C), onde o padrão de espalhamento possui forma aproximadamente circular exceto por uma região alongada de baixa intensidade, que corresponde a pequenas flutuações nos índice de refração da blenda, que é transparente a olho nu, sendo sua imagem muito semelhante à do SAN puro, já que se tratam de sistemas com índices de refração iguais.

A mesma blenda foi extrudada a 200°C (imiscível nesta temperatura) para estudo da mudança de morfologia ao longo do tempo. A temperatura da matriz foi mantida em 200°C e foram capturadas imagens da blenda ao longo do tempo. Na figura 2.12 os padrões de espalhamento podem ser observados desde o momento em que o fluxo polimérico é interrompido até 350 minutos depois, junto com as partículas que originaram essas imagens:

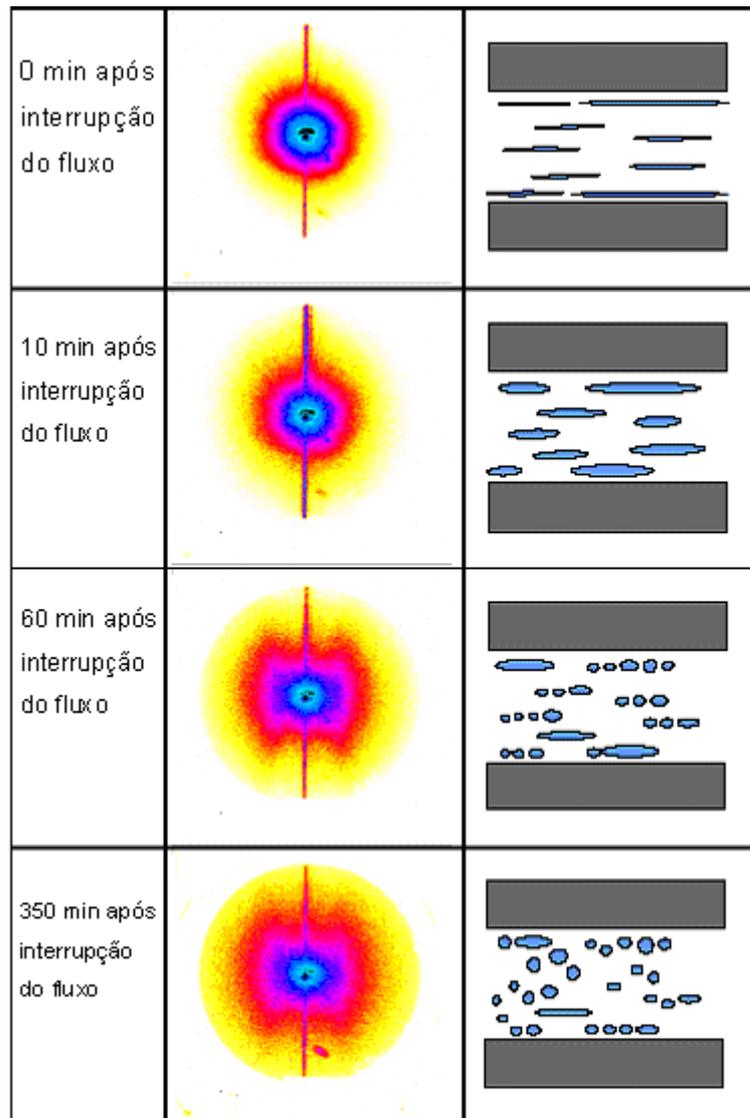


Figura 2.12: Diferentes morfologias ao longo do tempo decorrido após a interrupção do fluxo.

Pode-se observar, logo após a interrupção do processo, uma linha vertical muito pronunciada que indica a presença de partículas longas. Após 10 minutos, essa linha se torna mais curta e mais grossa, explicado pelo encurtamento e espessamento das partículas. Após uma hora de parada a extrusão, as imagens adquirem forma de “borboleta”, o que pode ser explicado pelo fato de partículas alongadas dividirem-se em partículas esféricas, porém mantendo a mesma posição que ocupavam anteriormente, causando uma imagem mais esférica e maior que as anteriores e ainda com a linha vertical.

Em todas as representações dos sistemas particulados os autores se preocuparam apenas em mostrar qualitativamente as partículas que geram cada tipo de imagem, e não se preocuparam com a concentração, pois observa-se, pelas ilustrações, que são muito maiores que 3%.

2.6) Teorias de Espalhamento de Luz por Partículas

As principais teorias sobre espalhamento de radiação eletromagnética por partículas esféricas são a de Rayleigh, que apresenta uma solução para difração de radiação por uma partícula dielétrica muito menor que o comprimento de onda dessa radiação (raio das partículas é da ordem de um vigésimo do comprimento de onda da radiação); a teoria de Rayleigh-Debye, que se aplica, em princípio, em qualquer relação de tamanhos entre comprimento de onda de radiação incidente e partícula dielétrica; e a teoria de Mie, que se aplica a qualquer tamanho de partícula esférica e, em princípio, condutora.

2.6.1) Teoria de Rayleigh [25]

Rayleigh derivou as equações da teoria eletromagnética para descrever o espalhamento de luz por uma única pequena esfera dielétrica em um meio homogêneo atingida por radiação luminosa.

A esfera é iluminada por raios paralelos e polarizados. Ela torna-se polarizada devido ao campo eletromagnético da própria radiação, pois esse fenômeno é instantâneo e ocorre com o movimento dos elétrons relativo aos núcleos dos átomos. Neste ponto o autor considera que para a ocorrência do fenômeno a partícula espalhadora deve ser muito menor que o comprimento de onda da luz incidente; assim pode-se assumir que a polarização que ocorre na esfera é constante em sua extensão. Essa consideração inviabiliza a aplicação desta teoria ao sistema analisado, em que mesmo as menores partículas serão

da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda. No entanto, Debye fez uma generalização desta teoria para quaisquer tamanhos de partículas espalhadoras. Gráficos de erro foram estudados por Kerker e Farone em função da razão dos índices de refração e do parâmetro adimensional de tamanho de partícula ($\alpha = 2 \pi a / \lambda$), sendo maior o erro para maiores valores de α e maior razão entre os índices de refração (págs 428 e 429 ref. [25]). Infelizmente para os sistemas estudados o erro cairá sempre na região maior que 100%, inviabilizando de vez a aplicação desta teoria neste trabalho.

2.6.2) Teoria de Mie: Difração por uma Esfera Condutora [26]

Mie publicou, em 1908, um artigo em que obtém uma solução exata das equações de Maxwell para a difração de uma onda eletromagnética plana e monocromática por uma esfera de qualquer tamanho e qualquer composição situada em um meio homogêneo.

O desenvolvimento dessas equações considera uma esfera metálica e condutora, apesar dos resultados poderem ser aplicados a qualquer tipo de partícula, inclusive pós cerâmicos ou polímeros, estudados nesta dissertação, assumindo que tenham forma pouco diferente de esférica. Mie desenvolveu as equações considerando que os metais são condutores que além de difratar a radiação luminosa também a absorvem e a refletem, estando estes termos embutidos no índice de refração complexo (n') desses materiais, dado por $n' = n (1 + \kappa)$. Para materiais não metálicos, o valor de κ (reflexão e absorção) é quase nulo (exceto para semicondutores), e o índice de refração complexo é praticamente a parte real, ou seja, assume-se que o material apenas difrate radiação luminosa. A figura 2.13 mostra uma esfera mergulhada em um meio difrator:

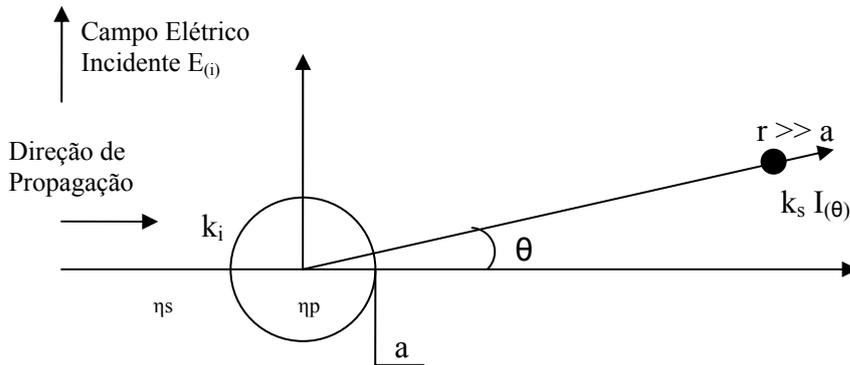


Figura 2.13 – Esfera espalhadora em um meio homogêneo.

A intensidade luminosa é dada pela soma das intensidades paralela ao plano difrator e perpendicular e este:

$$I_{\parallel} = \frac{\lambda^{(1)2}}{4\pi^2 r^2} \sum_{l=1}^{\infty} (-i)^l \left| \left[{}^e B_l P_l^{(1)}(\cos\theta) - \frac{{}^m B_l P_l^{(1)}(\cos\theta)}{\sin\theta} \right] \right|^2 \quad (2.3)$$

$$I_{\perp} = \frac{\lambda^{(1)2}}{4\pi^2 r^2} \sum_{l=1}^{\infty} (-i)^l \left| \left[\frac{{}^e B_l P_l^{(1)}(\cos\theta)}{\sin\theta} - {}^m B_l P_l^{(1)}(\cos\theta) \sin\theta \right] \right|^2 \quad (2.4)$$

A definição destas variáveis é complicada e desnecessária dentro do escopo desta dissertação. De forma mais simplificada para o cálculo do espalhamento de laser devido a um conjunto de partículas, seria suposto que a intensidade da radiação espalhada é uma somatória da intensidade de radiação espalhada por cada partícula, segundo a equação abaixo:

$$I(\theta) = \frac{\lambda^2}{4\pi^2 r^2} * \left\{ \sum_{l=1}^{\infty} \left[(-i)^l * ({}^e B_l P_l^{(1)}(\cos\theta) \sin\theta - \frac{{}^m B_l P_l^{(1)}(\cos\theta)}{\sin\theta}) \right] \right\}^2 \quad (2.5)$$

Há relações importantes advindas dessas equações. Considerando-se a intensidade de radiação, deve-se saber que esta diminui exponencialmente com o aumento da distância de observação (r), partículas menores difratam em ângulos maiores e grandes diferenças entre os índices de refração também

causam difração em ângulos maiores. Também é importante saber que enquanto o espalhamento de luz normal (single scattering) apresenta baixa atenuação da radiação incidente, no espalhamento múltiplo (multiple scattering) prevalece a atenuação e a extinção da luz incidente, e uma forte diminuição do sinal lido. Altas diferenças entre os índices de refração das fases aumentam a ocorrência do múltiplo espalhamento. No espalhamento de luz normal, o raio de luz incidente sofre difração por apenas uma partícula, enquanto que no espalhamento múltiplo o raio sofre difração por várias partículas, como mostra a figura 2.14:

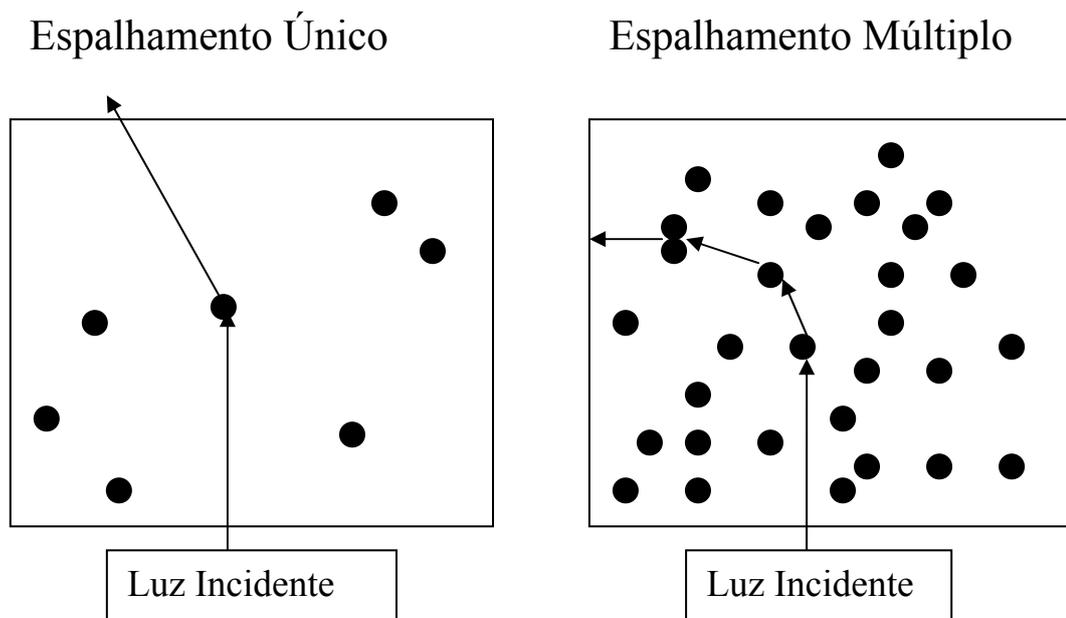


Figura 2.14: Espalhamentos Único e Múltiplo de luz.

2.6.3) LASER [28]

A luz visível emitida por uma fonte de luz tradicional, como uma lâmpada, é constituída de fótons que são emitidos espontaneamente pelos

átomos ou moléculas de forma independente. Nesse processo, um sistema quântico passa de um estado de maior energia ao menor devido a flutuações aleatórias, resultando em um campo que varia aleatoriamente no tempo e no espaço, ou seja, em radiação incoerente.

No caso do LASER (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation), o que ocorre é uma emissão de fótons estimulada devido a um campo eletromagnético imposto ao material, formando uma radiação coerente. Além da coerência, o LASER possui a propriedade de monocromaticidade e direcionabilidade.

Há diversos tipos de LASERs, entre eles os de gás, de líquidos orgânicos, de sólidos com níveis de impurezas, de semicondutores, de metais vaporizados e iônicos.

2.6.4) Fotodetector [28]

Fotodetector é um dispositivo cuja resistência varia com a intensidade da luz incidente. Sua estrutura, mostrada na figura 2.15, consiste em uma pequena placa de material semicondutor, intrínseco ou com baixo nível de dopagem, com dois eletrodos metálicos nas extremidades para aplicação de tensão externa.

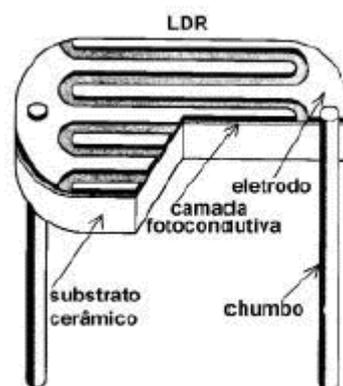


Figura 2.15 – Célula Fotoelétrica do tipo LDR.

Na ausência de luz, a resistência da fotocélula é alta, devido ao baixo número de portadores disponíveis para transporte de corrente. Com incidência de luz, o número de portadores aumenta, pois estes absorvem a energia da radiação (efeito fotoelétrico) e são promovidos à banda de condução, diminuindo a resistência elétrica da fotocélula, aumentando assim, a corrente entre os eletrodos.

3) MATERIAIS, EQUIPAMENTO E MÉTODOS

3.1) Materiais

Neste trabalho, foram usados materiais poliméricos e particulados cerâmicos de diferentes índices de refração em dois ambientes diferentes: em bancada, usando-se filme de poliestireno (PS) com segunda fase dispersa de dióxido de titânio (TiO_2) ou de alumina (Al_2O_3) e uma suspensão aquosa de partículas com os mesmos pós cerâmicos; em extrusora dupla rosca acompanhando-se a dispersão de uma segunda fase de PS, nylon 6 (PA6), TiO_2 ou Al_2O_3 em fluxo de polipropileno (PP).

O Al_2O_3 foi fornecido pela empresa Alcoa e posteriormente, através de separação por centrifugação, obtido distribuição de partículas praticamente monodispersa. As granulometrias obtidas foram 0,5 e 2,0 μm , e o índice de refração deste material é 1,76.

O TiO_2 foi fornecido pela mineradora Ouro Branco, e obtida uma fração monodispersa, também por centrifugação, com granulometria de 0,5 μm . Seu índice de refração é 2,6.

O PP foi fabricado pela Braskem, é do tipo RP347 com índice de fluidez de 10g/10 min e seu índice de refração é 1,48. Sua temperatura de fusão é da ordem de 165°C.

O PS usado foi fabricado pela Basf, é do tipo 168-M com índice de fluidez de 1,5g/10 min. Seu índice de refração é 1,60 e sua temperatura de processamento é acima de 160°C. O termo temperatura de fusão não pode ser usado, pois este material é amorfo.

A PA6 usada é uma resina Technyl, fabricada pela Rhodia. Seu índice de fluidez é de 2,6g/10min, seu índice de refração é 1,53 e sua temperatura de fusão, de 235°C aproximadamente.

O mais importante parâmetro na escolha dos materiais é o índice de refração, que deve ser o mais distinto possível entre os materiais, já que as teorias de espalhamento de radiação por partículas assumem meios com índices de refração diferentes e partículas esféricas.

3.2) Equipamentos

3.2.1) Extrusora Dupla Rosca

Para o processamento dos compósitos e blendas usou-se neste trabalho uma extrusora dupla rosca corrotativa interpenetrante modular Werner & Pfeleiderer (W&P) ZSK - 30, do laboratório de Polímeros do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar. Os perfis de rosca e de temperaturas usados foram diversos, mas irrelevantes em princípio, já que o objetivo principal era montar e testar um primeiro protótipo. Variáveis como perfil de rosca deverão ser objeto de análise em trabalhos futuros.

3.2.2) Matriz de Extrusão

Para o desenvolvimento do sistema para estudo in-line da morfologia, foi necessária a construção de uma matriz de extrusão adaptada às necessidades do grupo. A matriz usada pelo grupo é do tipo fenda com janelas de vidro de borossilicato atravessando-a no sentido vertical. Estas janelas são fixadas na matriz através de um sistema de fechamento duplo formado por dois anéis. O primeiro veda o fluxo de fundido entre a janela de vidro e a matriz metálica e o segundo mantém a janela fixa no local, sustentando a pressão do fluxo fundido. A figura 3.1 mostra um desenho frontal da matriz tipo fenda (slit-die) detalhando o sistema duplo de vedação. O feixe de LASER incide em um lado da matriz, atravessa o fluxo de polímero fundido e forma um cone de espalhamento que é captado pelo detector óptico posicionado no lado oposto. Este detector será tratado com detalhes mais adiante.

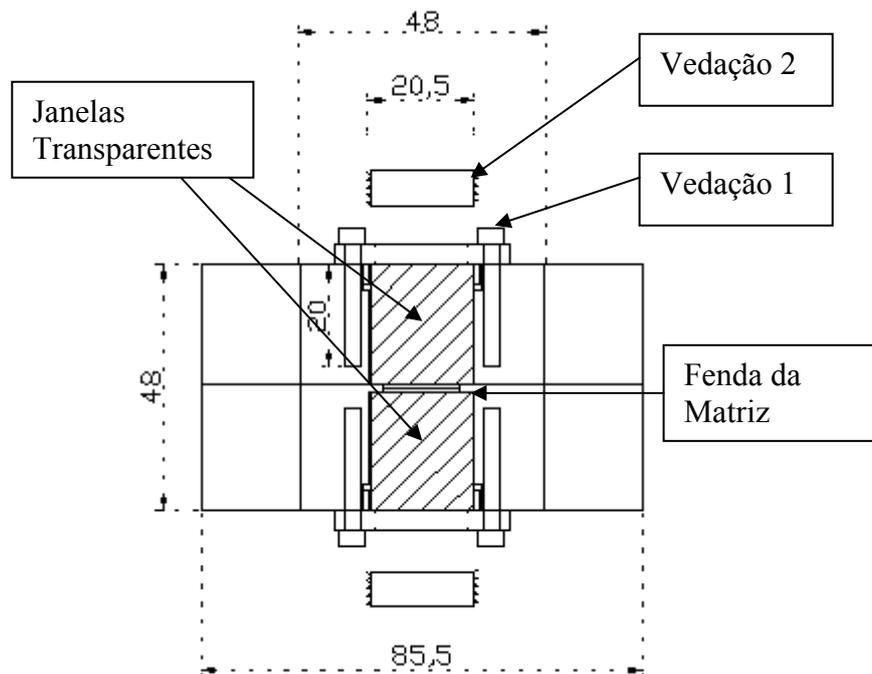


Figura 3.1: Matriz de extrusão tipo fenda mostrando a janela transparente e o sistema duplo de vedação. Medidas em mm.

3.2.3) Fonte de luz Laser

Entre os diversos tipos de LASERs existentes, a fonte usada neste protótipo foi um LASER pointer vermelho com comprimento de onda variando entre 650 - 680 nm produzida por um semicondutor sólido de baixa potência (<1mW). Foi construído um suporte para fixá-lo no sistema, mostrado na figura 3.2:

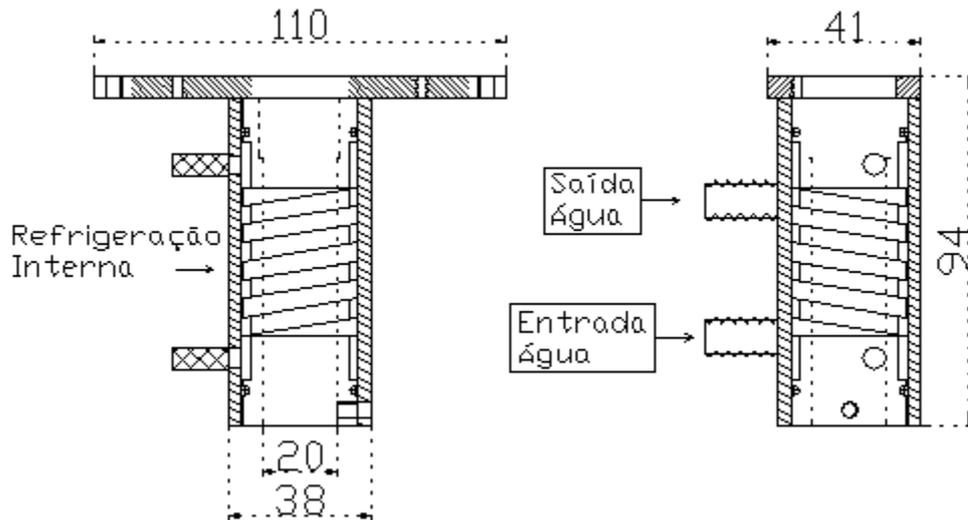


Figura 3.2: Desenho do suporte do LASER usado.

3.2.4) Fotodetector [28]

A detecção da intensidade luminosa foi feita através de um conjunto de células fotoelétricas do tipo LDR (Light Dependent Resistor).

As fotocélulas usadas neste trabalho são de CdS, pois esta possui alto coeficiente de absorção na região do visível, elevada mobilidade dos portadores negativos e positivos (elétrons e lacunas) e tempo de recombinação baixo, resultando em um tempo de resposta da ordem de 50 ms.

3.2.5) Cone refrigerado

Para evitar a interferência da luminosidade externa no feixe espalhado pelo fluxo polimérico, este foi protegido por um cone metálico refrigerado, com diâmetro menor voltado para a matriz e com o diâmetro maior suportando o detector. Seu interior foi pintado em cor preta fosca, para minimizar a reflexão de luz dentro dele, já que o conjunto de fotocélulas foi projetado para detectar intensidades de luz extremamente baixas. A refrigeração foi construída

soldando-se um tubo de cobre por onde água corrente circulava. Este sistema de refrigeração evita a degradação térmica dos vários componentes eletrônicos fixados no cone, já que o sistema deve suportar temperaturas de extrusão, na ordem de 240°C. Também se inseriu quatro LEDs vermelhos, que são usados para calibrar a intensidade luminosa do sistema, o qual será explicado mais adiante na seção Métodos.

O cálculo do ângulo do cone foi feito de acordo com o espalhamento de LASER esperado nos experimentos. Para isso, fez-se uma interpolação entre dois aparelhos comerciais, um com limite mínimo de partícula de 1 μm , que previa espalhamento de radiação de 14° e outro com tamanho mínimo de 0,1 μm , que previa um espalhamento de 40°. Como se espera morfologia com tamanho mínimo de partícula de 0,5 μm , optou-se por um ângulo aproximado de 30°. Tal previsão é corroborada por Schlatter e colaboradores [23] que previram um ângulo de espalhamento da mesma ordem. De um lado do cone fixou-se o detector com as fotocélulas através de um disco de aço, do outro lado o cone foi fixado na matriz tipo fenda por uma placa isolante térmica de Celeron. Os desenhos destas peças são mostrados nas figuras 3.3 e 3.4:

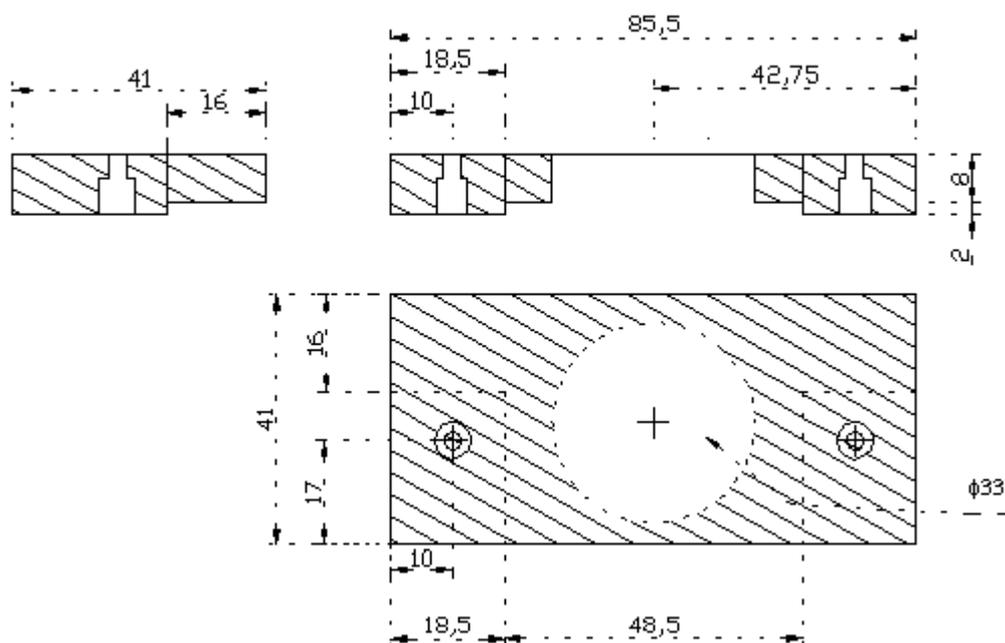


Figura 3.3: Desenho da placa isolante térmica de Celeron.

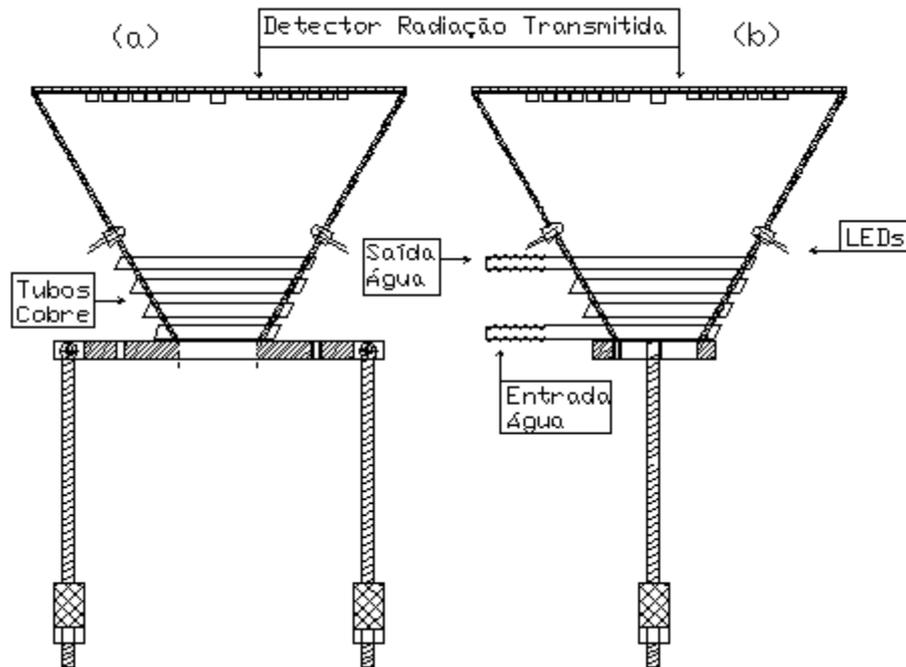


Figura 3.4: Desenho placa de latão e cone metálico refrigerado (a) Vista Frontal; (b) Vista Lateral.

3.2.6) Placa Detectora de Radiação Espalhada Transmitida

Para captar a luz espalhada, construiu-se uma placa detectora composta por 64 fotocélulas dispostas em nove raios com sete cada e mais uma no centro. A fotocélula central serve para alinhar o LASER, as outras para captar a radiação espalhada. Houve a necessidade de recobrir a fotocélula central com três camadas, cada uma com uma função específica. A primeira consiste em dois filmes velados cuja função é diminuir a intensidade nesta fotocélula, já que ela recebe o feixe de LASER principal, evitando diminuição da vida útil desta peça além de não ultrapassar o limite máximo da escala. A segunda camada é uma folha metálica com um pequeno orifício central, da ordem de 0,5 mm de diâmetro (pinhole), cuja função é permitir a centralização do feixe luminoso de

LASER. A folha metálica é recoberta com uma camada de plastilina (massa de modelar) cuja função é evitar o espalhamento de LASER por reflexão.

As fotocélulas estão fixadas formando raios, defasados de $33,75^\circ$ ($270/8$) um do outro. Assumindo-se que existe simetria de espalhamento em cada um dos quatro quadrantes planejou-se dispor as fotocélulas distribuídas em três quadrantes para que seus resultados possam ser rebatidos para os outros quatro quadrantes. Isto faz com que matematicamente os raios estejam distanciados de apenas $11,25^\circ$ ($90/8$) um do outro. Tal arranjo físico não é possível de ser montado, pois a distância exigida entre duas fotocélulas adjacentes seria menor que o seu diâmetro, que é de 5 mm. O desenho do detector e uma explicação ilustrativa de sua simetria encontram-se nas figuras 3.5 e 3.6:

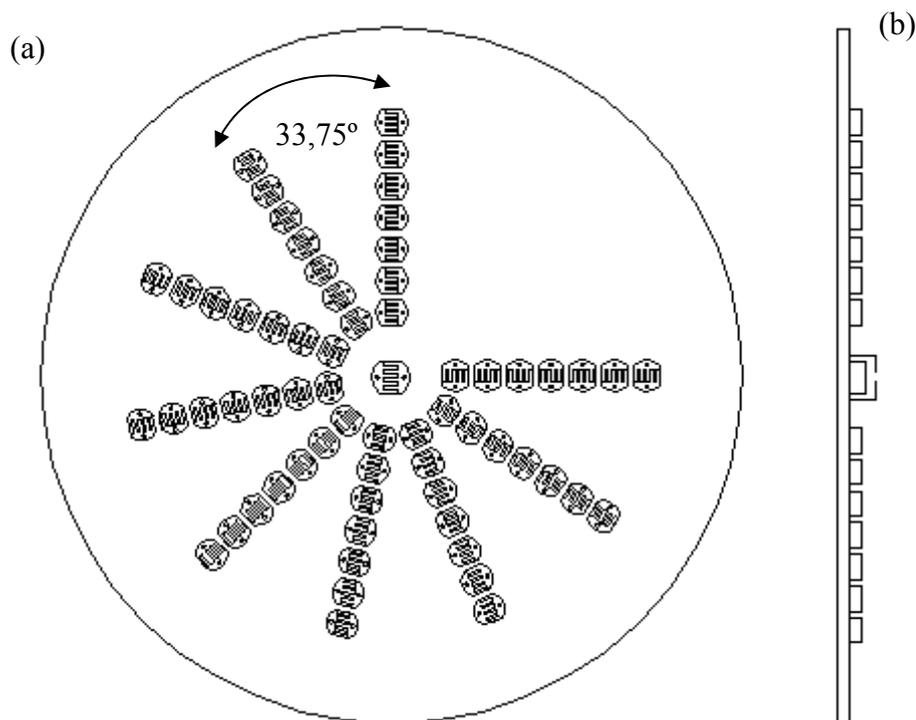


Figura 3.5: (a) Detector de radiação espalhada, com ângulo de $33,75^\circ$ entre cada raio e uma LDR central para alinhamento do LASER; (b) Vista lateral do detector, ressaltando a cobertura da fotocélula central.

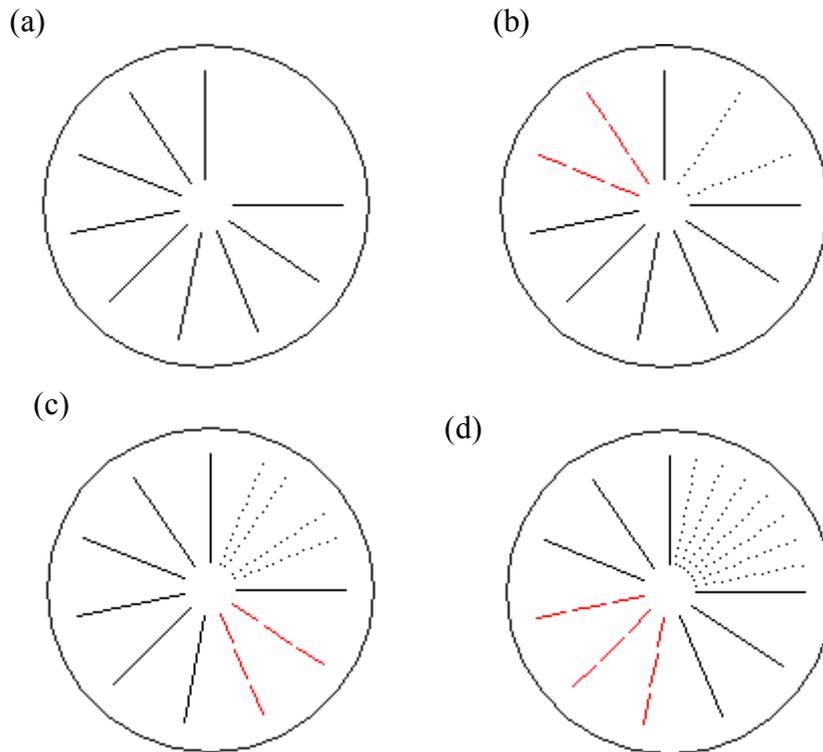


Figura 3.6: (a) desenho esquemático do detector; (b) transposição do 2º para o 1º quadrante por simetria radial; (c) transposição do 4º para o primeiro quadrante por simetria radial; (d) transposição do 3º para o primeiro quadrante por simetria radial.

3.2.7) Caixa de medida da Voltagem

O conjunto de circuitos eletrônicos que permitem quantificar a variação da resistência elétrica das fotocélulas está acondicionado em uma caixa. Um cabo se liga às fotocélulas de forma indireta e o outro à placa coletora de dados. O acompanhamento da variação da resistência de cada fotocélula é feito segundo o circuito eletrônico apresentado na figura 3.7. Neste circuito, a variação de resistência resulta em variação na voltagem de saída, que é enviada à placa coletora de dados, convertida de analógico para digital, e enviada ao computador para ser armazenada.

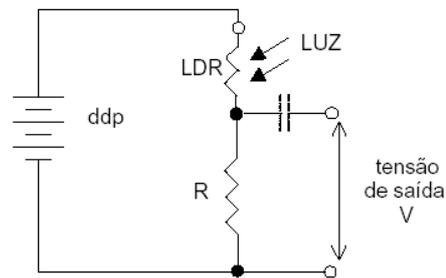


Figura 3.7: Circuito eletrônico usado para quantificar a variação da resistência elétrica de cada fotocélula.

A caixa é eletrostaticamente blindada para diminuir o ruído no sistema e possui oito destes circuitos, mesmo número de canais de leitura presentes na placa coletora de dados.

3.2.8) Seletores de canais

A placa coletora de sinais possui apenas oito canais para leitura, assim foram construídos apenas oito circuitos elétricos e acondicionados na caixa de medida da voltagem. Como o conjunto total de fotocélulas é de 64 houve a necessidade de se introduzir no sistema seletores de canais que permitisse a leitura de todas as fotocélulas. Esta caixa possui sete seletores de canais, todos podendo ser mudados manualmente, cada um deles selecionando uma fotocélula do sistema. Cada uma foi identificada como apresentado na figura 3.8, ou seja, por uma letra de A até G e um número de 1 até 9, cada letra definindo um seletor de canal e cada número a posição de cada seletor, além da fotocélula central. Assim quando todos os seletores estiverem na posição 1, as fotocélulas a serem lidas são as presentes no primeiro raio do detector, quando todos os seletores estiverem na posição 2, a leitura se dará nas fotocélulas do raio 2 e assim por diante. Tal arranjo permite escolher para leitura simultânea todas as 7 fotocélulas de um mesmo raio, situação conveniente para definir a forma da partícula, quando esférica deverá

apresentar um padrão de espalhamento simétrico circular ou quando for elipsoidal a simetria é alterada. Se o padrão de espalhamento for reconhecidamente circular também é possível escolher as fotocélulas mais sensíveis para aumentar a resolução do sistema.

Esta flexibilidade de seleção de fotocélulas foi idealizada para permitir o estudo da deformação das partículas que formam a segunda fase durante a extrusão, isto sendo possível escolhendo-se as fotocélulas dos raios que estão posicionados na direção paralela e perpendicular à direção de fluxo da blenda fundida.

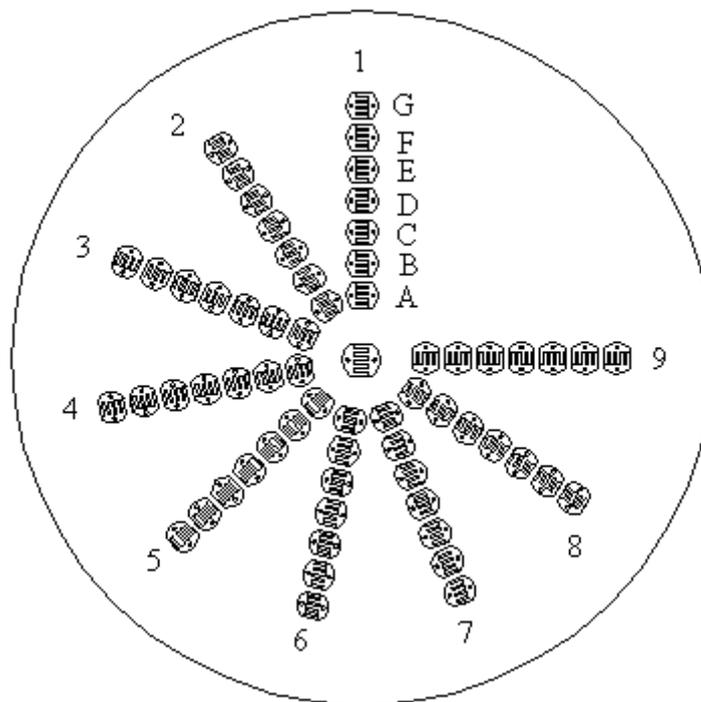


Figura 3.8: Diagrama da disposição radial das fotocélulas LDRs no detector e sua nomeação através das letras (A – G) e dos raios (1 – 9).

Um oitavo seletor de canais foi construído para ser usado durante a calibração do conjunto das 64 fotocélulas. A partir de suas oito posições é possível mudar de forma discreta e incremental a voltagem que alimenta os LEDs vermelhos alterando de forma controlada a intensidade luminosa que

atinge as fotocélulas. Seu funcionamento será explicado mais adiante na seção Métodos.

3.2.9) Placa Coletora de Dados

Para a coleta da voltagem de cada fotocélula e transformá-lo de um sinal analógico em digital, usou-se uma interface externa KIT 118 12BIT da Quality Kits, que coleta, transforma o sinal e o envia para o computador através da saída da impressora. Esta interface possui apenas 8 canais, exigindo oito medidas nas mesmas condições para quantificar as 64 fotocélulas do detector. Isto é facilmente obtido quando a medida for feita no regime de fluxo permanente, ou seja, a concentração da segunda fase é constante com o tempo, permitindo que manualmente se faça a alteração das fotocélulas a serem medidas. Por outro lado se a medida for feita no estado transiente (quando a segunda fase é adicionada na forma de um pulso) deve-se repetir o ensaio por 9 vezes medindo-se a cada vez as 7 fotocélulas de um só raio. Tendo-se conhecimento de que as partículas são esféricas e rígidas pode-se supor que o espalhamento ocorre de forma simétrica radialmente e, portanto fazer apenas um ensaio medindo-se nas fotocélulas de um raio qualquer.

3.2.10) Computador Portátil

Para facilidade da operação de coleta e apresentação visual dos dados seja a medida feita em bancada e na extrusora, foi usado um computador portátil, trabalhando com um software especialmente desenvolvido.

3.2.11) Software

Um software foi especialmente desenvolvido para a coleta, armazenamento dos dados e apresentação gráfica da intensidade de espalhamento luminoso produzido pelo fluxo fundido em tempo real. Este software foi desenvolvido por Amadeu R. P. Ito, e apresenta modo coleta, flexibilidade de salvamento dos dados e botões para início e término do programa.

3.3) Métodos

3.3.1) Medidas em Bancada

As primeiras medidas em bancada foram feitas usando-se um tubo de PVC para proteção e confinamento da intensidade luminosa espalhada. Em uma construção mais recente este tubo foi substituído pelo cone metálico refrigerado. Como primeiro sistema padrão de espalhamento foi utilizado um filme plástico onde um pó particulado cerâmico a base de TiO_2 foi disperso em PS dissolvido em clorofórmio (CH_2Cl_2), sendo o filme resultante de evaporação de solvente. Um segundo padrão foi outro filme plástico feito de fios de nylon alinhados lado a lado embebidos também em PS. Em fases posteriores adaptou-se uma aparelhagem desenvolvida e usada por Pinheiro e colaboradores [32] onde uma suspensão aquosa de um particulado cerâmico era forçada a circular através da matriz tipo fenda impulsionada por uma bomba de água utilizada em aquários.

As medidas preliminares feitas com o tubo de PVC tiveram como propósito conhecer-se melhor o instrumento e, apesar de ter-se trabalhado muito e obtidos muitos resultados, poucos serão mostrados neste trabalho. A maioria serviu para guiar a construção de todo o sistema de detecção, principalmente na definição dos níveis de sensibilidade das fotocélulas.

3.3.2) Medidas na Extrusora

As medidas em extrusora foram feitas usando-se toda a aparelhagem descrita na seção Equipamentos, e procedeu-se da seguinte forma: selecionou-se as fotocélulas mais sensíveis ao espalhamento de LASER em um primeiro momento mais a fotocélula central. Esta última tinha a função, além de centralizar o LASER, controlar a validade das medidas de espalhamento através da obtenção simultânea da curva de Distribuição de Tempos de Residência (DTR), um método bastante conhecido pelo grupo.

A seguir, selecionaram-se os raios posicionados na direção paralela e perpendicular ao fluxo de polímero fundido na intenção de se verificar a esperada diferença existente entre o espalhamento nestas duas direções, já que partículas alongadas devem gerar um espectro de espalhamento assimétrico. Ao mesmo tempo aproveitou-se para trocar as fotocélulas que apresentavam uma resposta muito baixa.

As medidas em extrusora foram feitas em dois modos: em regime permanente e no estado transiente. Cada um destes regimes apresenta vantagens e desvantagens, no primeiro caso grandes quantidades de material são obtidas, mas também são necessárias. No segundo (estado transiente) a interpretação dos resultados é muito mais difícil, mas exige-se uma quantidade muito menor de material da segunda fase. Os resultados obtidos no estado transiente também trazem informações com relação às condições de processamento tais como tempo de residência, nível de cisalhamento, etc.

Dois perfis de rosca distintos foram usados, 2KB45 e 3KB45, O primeiro contém dois conjuntos de elementos de malaxagem, sendo um próximo à alimentação, dito Selo do Fundido e outro próximo à região de degasagem, contendo dois elementos de malaxagem a 45graus. O segundo, 3KB45, é mais cisalhante pois possui um elemento de malaxagem KB45 extra perto da região de degasagem, aumentando o cisalhamento local.. A figura 3.9 mostra os dois perfis de rosca usados nos experimentos:

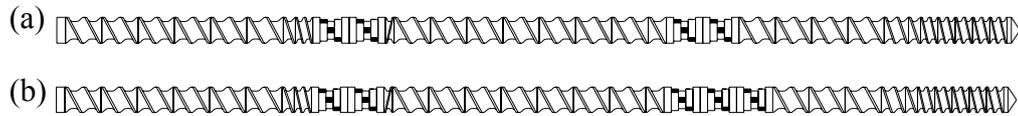


Figura 3.9: Perfis de Rosca usados. (a) 2KB45 e (b) 3KB45.

3.3.3) Medida em Regime Permanente

Para as medidas em regime permanente, o polímero de fluxo é alimentado através do alimentador principal, que é gravimétrico de grande precisão. A fase dispersa é alimentada através de um alimentador lateral que pode ser acoplado em diversas posições ao longo do barril.

Trabalhando-se com baixas taxas de alimentação e baixas velocidades de rotação das roscas, tem-se uma menor deformação da forma das partículas que compõem a segunda fase, tendendo para a forma esférica. No caso de se usar partículas cerâmicas como segunda fase sua forma é independente desses fatores, pois estas partículas não deformam. Outro motivo para se usar baixas taxas de alimentação e rotação da rosca é aumentar o tempo de residência permitindo maior facilidade na diferenciação entre os resultados.

Após ser dado o início do processo de mistura, pode-se definir que o regime permanente foi atingido quando a leitura do aparato óptico ficar constante. A partir deste momento pode ser iniciada a coleta de amostras para posterior análise off-line. O mesmo princípio pode ser aplicado quando uma nova formulação de blenda ou compósito polimérico for iniciada, bastando aguardar até que o novo regime permanente seja atingido, observando-se a estabilização do sinal do detector. A figura 3.10 mostra um exemplo de curva obtida de uma blenda após atingir o regime permanente de extrusão:

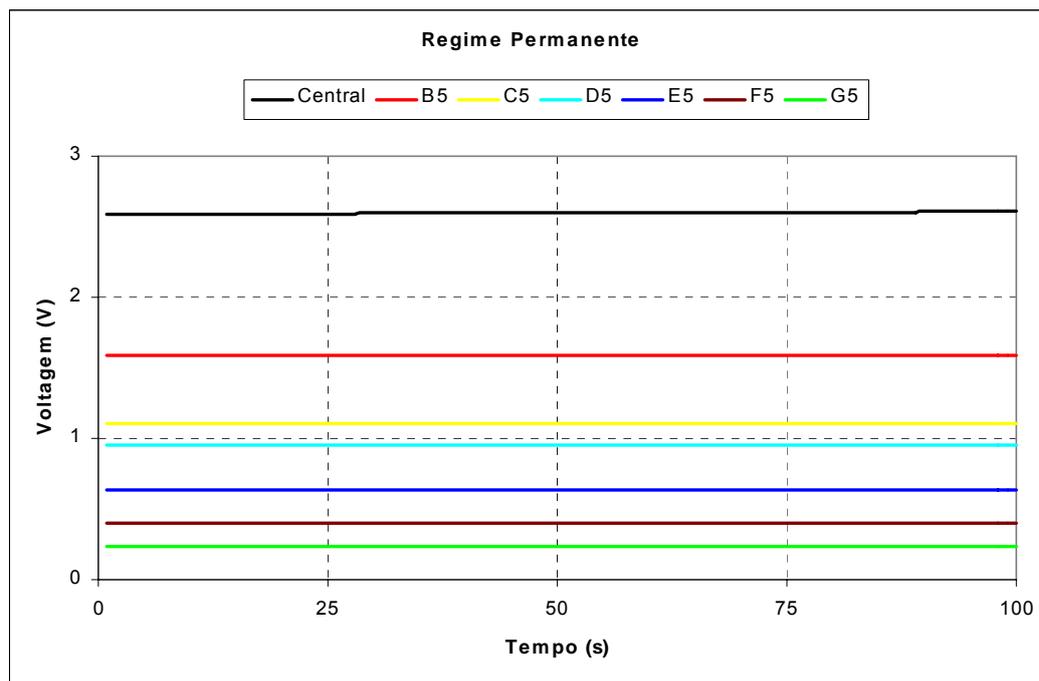


Figura 3.10: Intensidade de luz espalhada medido em tempo real pelas fotocélulas do detector para uma blenda sendo extrudada em regime permanente.

A nomeação de cada fotocélula segue o mesmo diagrama da figura 3.8, a ordem alfabética de B até G corresponde ao aumento do ângulo de espalhamento, ou seja, seu posicionamento partindo-se próximo do centro e se afastando radialmente. A fotocélula Central além de ser usada no alinhamento do LASER permite obter informação com relação a concentração da segunda fase.

3.3.4) Distribuição de Tempos de Residência

Para a medida experimental em tempo real da distribuição de tempos de residência na extrusão usando-se o detector LALLS emprega-se a fotocélula central. Após a extrusora atingir o regime permanente de fluxo adiciona-se, na forma de um pulso, uma pequena quantidade de um traçador, previamente

pesado, contendo fase dispersante (mesmo que o polímero de fluxo) e fase dispersa (segunda fase para blendas ou carga no caso de compósito), cujo índice de refração deve ser diferente daquele do polímero matriz. O pulso é carregado pelo fluxo demorando um certo tempo para atingir a matriz da extrusora, período em que a fotocélula lê apenas um sinal constante, dito linha de base. Este sinal corresponde à luminosidade que passa pelo polímero fundido transparente e homogêneo. Findo este período, o pulso que chega ao detector é determinado pela forma das partículas dispersas no fluxo, causando o espalhamento e extinção da radiação luminosa. A variação da concentração das partículas com o tempo de processo define a Curva de Distribuição de Tempos de Residência, mostrada na figura 3.11:

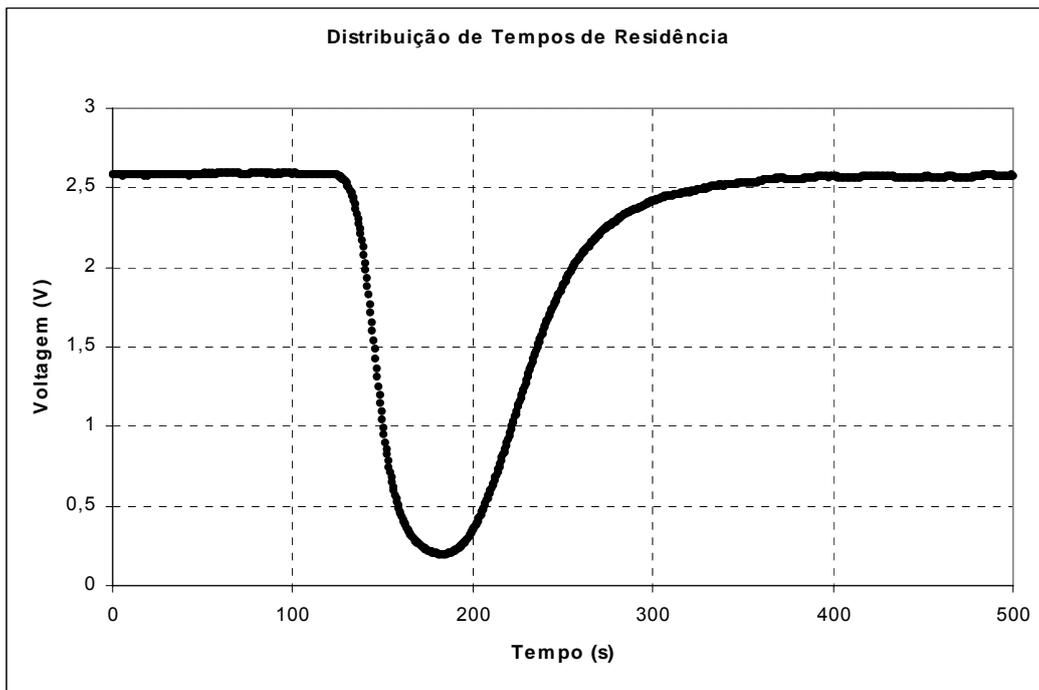


Figura 3.11: Curva Distribuição de Tempos de Residência na extrusão, medida pela fotocélula central do detector LALLS.

3.3.5) Centralização do LASER

Devido à necessidade de se transportar, montar, desmontar e manusear com frequência o equipamento, foi necessária a elaboração de uma metodologia de centralização do LASER, para que este incidisse sempre no centro do detector. Para atingir esse fim, usou-se de ajuste grosseiro e ajuste fino. Para uma primeira centralização do LASER, houve a necessidade de abrir um orifício no cone para poder-se enxergar a incidência do feixe no detector. Ao se conseguir uma aproximação razoável do centro da fotocélula central, o orifício do cone era fechado com um disco de borracha e fita isolante. O ajuste fino era feito com o auxílio do software de coleta de dados. Pequenos deslocamentos eram feitos no LASER de forma a conseguir maior resposta da fotocélula central. O sinal máximo obtido coincide com a posição central do LASER, já que o feixe tem maior diâmetro que o orifício da folha metálica que cobre a fotocélula central e possui uma distribuição de intensidades gaussiana, sendo mais intensa no centro e diminuindo na direção oposta.

3.3.6) Adição do pulso durante as medidas (Regime Transiente)

Para a adição do pulso na extrusora, foi necessária a confecção de um tubo auxiliar, que foi colocado no funil de alimentação da máquina. O mesmo foi cortado na metade de seu diâmetro de forma a permitir a inserção de uma placa metálica com a função de “gaveta”, ou seja, bloquear a passagem do material quando encaixada no tubo. A figura 3.12 mostra o desenho do tubo e da placa metálica:

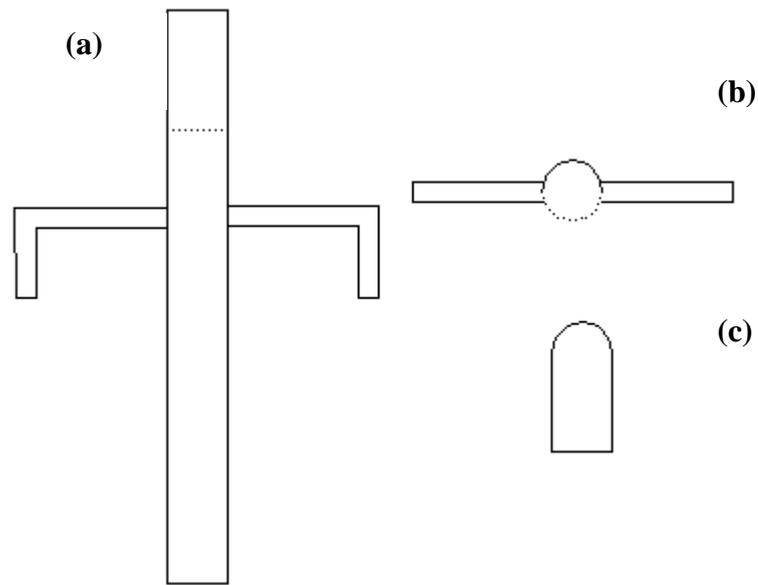


Figura 3.12: (a) Tubo de adição de pulso no funil de alimentação da extrusora, vista frontal; (b) Idem anterior, vista de topo; (c) Placa metálica com função de “gaveta”.

Para iniciar as medidas de LALLS em tempo real no regime transiente procede-se da seguinte forma: coloca-se a placa metálica no corte do tubo de forma a fechar a passagem de material, insere-se o pulso pela parte de cima do tubo e, simultaneamente, retira-se a placa e inicia-se a coleta de dados com uso do software. Um cronômetro também pode ser usado para controlar-se o tempo decorrido do experimento, e a contagem do tempo inicia-se ao retirar a placa do tubo.

3.3.7) Pulsos de segunda fase

Ao longo deste trabalho, foram usados dois tipos de pulsos diferentes, sendo um constituído por pellets e outro formado por filmes prensados e cortados em pedaços menores. Ambos foram pesados em balança analítica

com precisão de 0,0001 g embora esse grau de precisão não tenha sido exigido, sendo esperado erro de até 5 %.

Os pulsos de pellets foram usados quando os dois componentes eram poliméricos. Foram usados PP, por ser este o polímero de fluxo, e segunda fase de PS ou PA6. Dois pesos de pulsos foram usados neste caso. Num primeiro estágio, quando foram feitas medidas preliminares, pulsos de 2,5 g foram usados; posteriormente, quando se percebeu que blendas muito concentradas eram formadas, reduziu-se o peso do pulso para 1,0 g.

Pulsos com filmes foram usados quando um dos componentes era em forma de pó. Neste caso o PP foi usado como polímero matriz e a segunda fase formada por Al_2O_3 , TiO_2 ou PA6 micronizada. A prensagem era necessária para unir o polímero ao pó, pois este, na hora da adição do pulso na extrusora, poderia ser perdido ou entrar atrasado no sistema ao aderir às superfícies do alimentador, da própria rosca da extrusora ou do tubo usado para inserir o pulso. O peso total deste era de 1,0 g, sendo ao menos 0,5 g de PP para embeber o pó de forma suficiente.

3.3.8) Medidas em Estado Transiente

Para medidas em modo transiente, o polímero de fluxo é alimentado continuamente obtendo-se um estado estacionário. A fase dispersa é adicionada na forma de um pulso único em algum ponto na extrusora e carregada pelo fluxo fundido. A morfologia desta blenda ou compósito é formada durante a passagem pela extrusora, sendo afetada pelas condições de processo. A coleta de amostras na saída da extrusora deve ser feita em intervalos de tempo predeterminados, seguindo a curva de distribuição de tempos de residência, medidas in-line, por exemplo, através do aparato óptico desenvolvido neste trabalho.

A vantagem de se trabalhar no estado transiente é o elevado número de informações contidas no fluxo fundido. Uma vantagem secundária, mas

também importante é a pequena quantidade de material necessária para formar o estado transiente, permitindo o estudo e desenvolvimento de misturas e compósitos experimentais, onde um dos componentes é disponível em pequenas quantidades.

A desvantagem é a dificuldade em se analisar os resultados obtidos, que são complexos, pois incluem uma grande quantidade de informação distribuída ao longo do tempo de residência e o entendimento profundo da interação e resposta do detector usado. O gráfico abaixo mostra um resultado obtido em regime transiente:

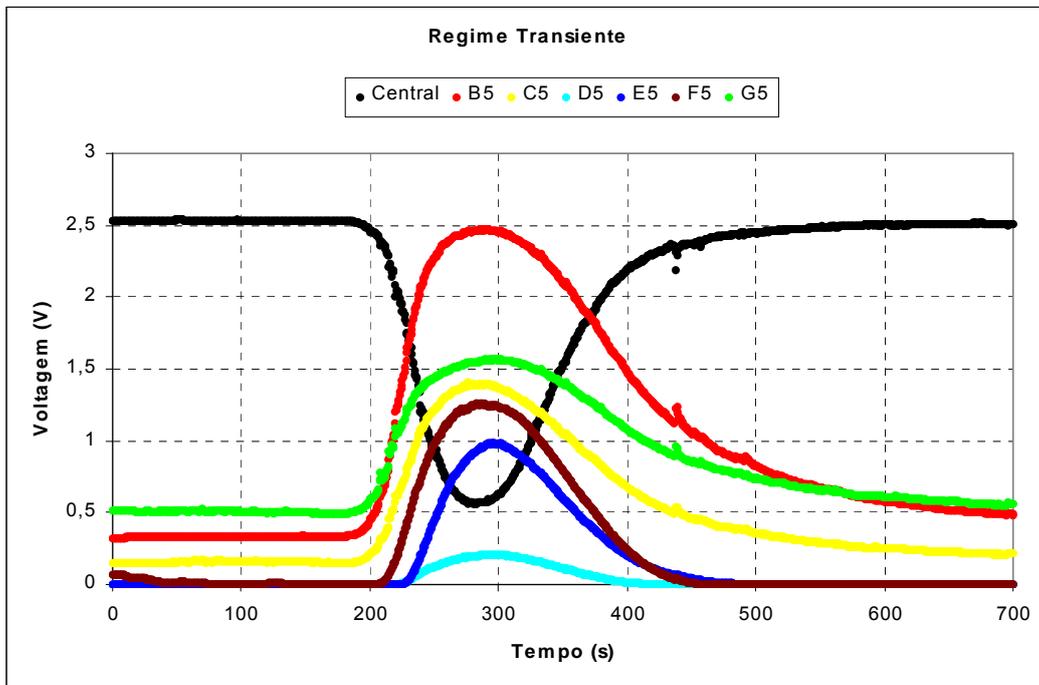


Figura 3.13: Curvas transientes obtidas com LALLS em tempo real, acompanhando-se a variação da concentração (fotocélula central) e intensidade de espalhamento (demais fotocélulas).

Em tempo = 0 s, inseria-se o pulso na alimentação da extrusora. Simultaneamente, a coleta de dados iniciava-se, e o tempo de coleta variava entre 10 e 12 minutos.

3.3.9) Calibração

A calibração do detector óptico é feita usando-se quatro LEDs posicionados a meia altura, aproximadamente, no cone metálico, com o objetivo de fornecer uma iluminação homogênea e constante em toda a área do detector. Os LEDs eram alimentados com diferentes voltagens, com o objetivo de cobrir toda a faixa de intensidades luminosas esperada nos experimentos de espalhamento de LASER. Para isso, usou-se resistências de 10 até 50 k Ω ligadas em série a uma alimentação de 12V. Dessa forma os LEDs forneciam oito intensidades de calibração distintas. O objetivo desta calibração é fazer com que as fotocélulas respondam semelhantemente ao estímulo luminoso, necessitando para isso alguns artifícios matemáticos.

Registra-se o valor de leitura de cada fotocélula em cada condição de iluminação. Tira-se a média das respostas de todas as fotocélulas em cada intensidade luminosa distinta e obtém-se o coeficiente de ajuste de cada condição de iluminação dividindo-se a resposta lida em cada fotocélula pelo valor médio na condição correspondente, segundo a equação 3.1:

$$A_{ijk} = \frac{V_{ij}}{\bar{V}_k} \quad (3.1)$$

Sendo A_{ijk} o coeficiente de ajuste, V_{ij} a voltagem lida pela fotocélula e \bar{V}_k a voltagem média das fotocélulas em cada condição de iluminação. Os sub-escritos i e j referem-se às fotocélulas ($i = A - G$; $j = 1 - 9$) e o sub-escrito k refere-se às condições de iluminação gerada pelos LEDs ($k = 10 - 50$ k Ω).

As tabelas abaixo mostram o exemplo de uma calibração. Na primeira linha mostra-se a identificação da fotocélula, e, em cada coluna, a resposta de cada fotocélula a cada intensidade luminosa distinta. Neste exemplo, faz-se a calibração usando apenas um raio:

Tabela 3.1: Tabela de calibração usando-se LEDs em distintas intensidades.

Resistência LEDs	B5	C5	D5	E5	F5	G5	Media
50 k Ω	132	10	258	103	3	291	133
45 k Ω	219	50	361	190	9	355	197
40 k Ω	335	146	513	308	33	444	297
35 k Ω	493	297	706	466	103	577	440
30 k Ω	706	512	956	679	238	763	642
25 k Ω	994	813	1269	963	458	1023	920
20 k Ω	1377	1223	1659	1338	806	1385	1298
10 k Ω	2452	2382	2639	2382	2020	2446	2387

A tabela seguinte mostra os fatores de ajuste obtidos para cada fotocélula nas distintas condições de luminosidade, destacando-se os valores muito discrepantes:

Tabela 3.2: Fatores de ajuste para cada fotocélula nas distintas intensidades.

Coef. Ajuste	B5	C5	D5	E5	F5	G5
A_{ij50}	0,99	0,08	1,94	0,78	0,02	2,19
A_{ij45}	1,11	0,26	1,83	0,96	0,05	1,80
A_{ij40}	1,13	0,49	1,73	1,04	0,11	1,50
A_{ij35}	1,12	0,67	1,60	1,06	0,23	1,31
A_{ij30}	1,10	0,80	1,49	1,06	0,37	1,19
A_{ij25}	1,08	0,88	1,38	1,05	0,50	1,11
A_{ij20}	1,06	0,94	1,28	1,03	0,62	1,07
A_{ij10}	1,03	1,00	1,11	1,00	0,85	1,02

Ao dividir-se o valor da resposta em milivoltagem de cada fotocélula pelo fator de ajuste correspondente tem-se um mesmo valor de milivoltagem para todas as fotocélulas quando iluminadas na mesma intensidade padrão. O gráfico da figura 3.14 mostra o resultado de ajuste, para os vários níveis de iluminação:

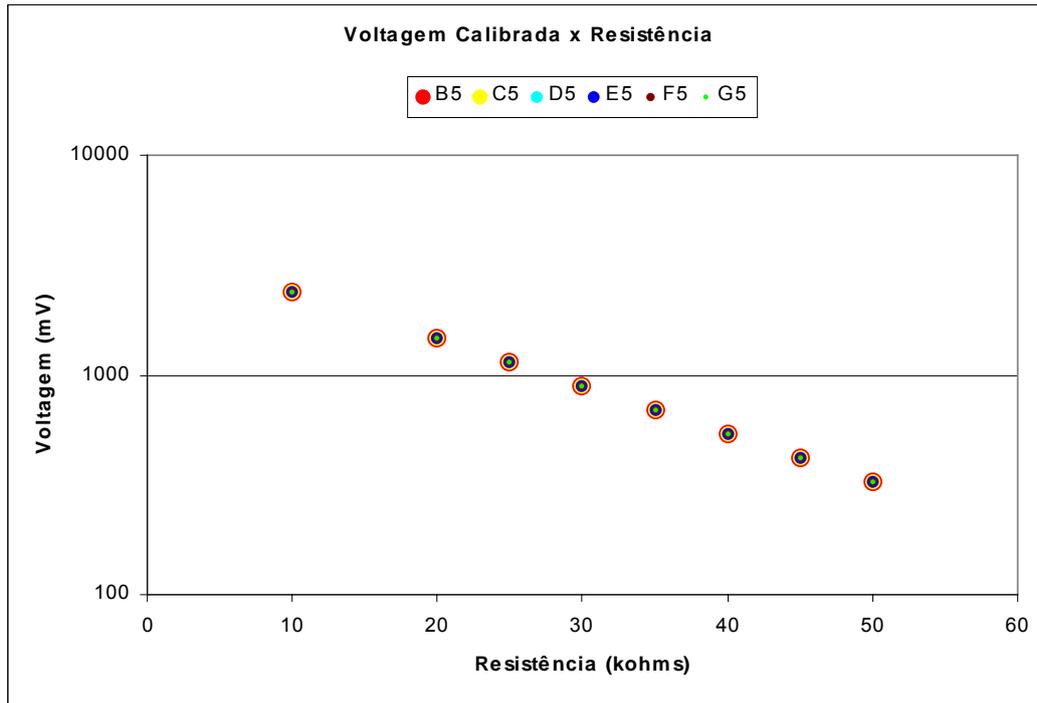


Figura 3.14: Voltagem calibrada de sete fotocélulas em função da intensidade de iluminação padrão.

Este procedimento de calibração é do tipo discreto, pois calcula os coeficientes de ajuste para valores únicos e discretos de iluminação. Valores intermediários devem ser calculados por interpolação segundo a equação 3.2:

$$A = \frac{(V^{LIDA} - V^N) \times (A^{N+1} - A^N)}{(V^{N+1} - V^N)} + A^N \quad (3.2)$$

Sendo A o fator de ajuste intermediário, V^{LIDA} o sinal obtido no momento do experimento, V^N resposta da fotocélula na condição de iluminação N , V^{N+1} a resposta da fotocélula na condição de iluminação $N+1$, A^N o coeficiente de ajuste quando o valor lido na fotocélula é o mesmo que o obtido com condição de iluminação N e A^{N+1} o coeficiente de ajuste quando o valor lido na fotocélula é o mesmo que o obtido com condição de iluminação $N+1$. No caso de interpolação para valores menores que N^1 , interpola-se usando-se zero e N^1 , para valores maiores que N^8 , não se interpola, mas usa-se este coeficiente como constante. Observa-se que os sub-escritos ijk foram suprimidos por praticidade e N varia de 1 a 8 segundo os valores de resistência dados pela tabela 2.3:

Tabela 3.3: Correspondência entre condição de iluminação N e a resistência elétrica adicionada ao circuito de iluminação.

N	1	2	3	4	5	6	7	8
Resistência ($k\Omega$)	50	45	40	35	30	25	20	10

O gráfico da figura 3.15 mostra o raio calibrado nas tabelas anteriores em uma simulação com sinal injetado de 0 a 3V e a resposta obtida usando a interpolação:

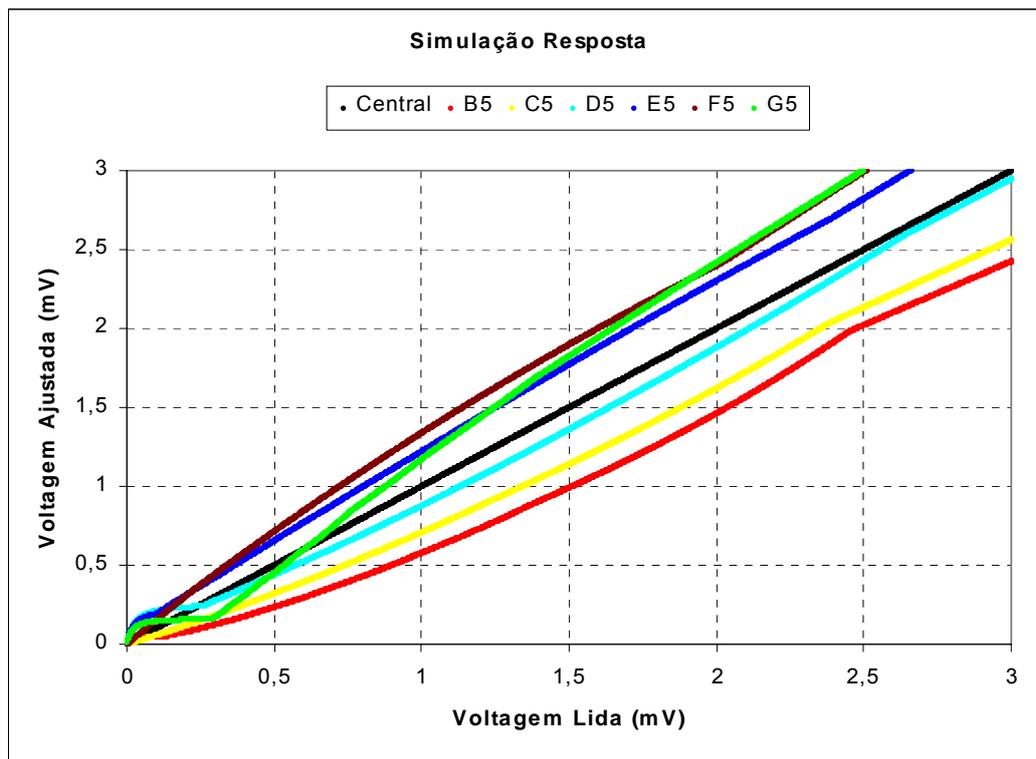


Figura 3.15: Ajuste de voltagens no raio 5, com sinal de 0 – 3V.

O valor do coeficiente de ajuste da fotocélula central é por conveniência fixado em 1. Este procedimento de calibração deve ser aplicado imediatamente antes da utilização do detector de LALLS em tempo real, desenvolvido neste trabalho.

4) RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1) Resultados em Bancada com Tubo de Extensão

A primeira preocupação sobre o equipamento foi se as fotocélulas respondiam sempre com o mesmo valor à mesma intensidade luminosa. Assim, adaptou-se a um LASER pointer um tubo metálico de paredes finas de forma que o diâmetro do tubo é suficiente para envolver a fotocélula sem encostar na vizinha. Tirou-se a lente do LASER para que a intensidade fosse diminuída, e mediu-se a voltagem de cada uma das 63 fotocélulas do detector em duas luminosidades diferentes. Os resultados encontram-se na figura 4.1:

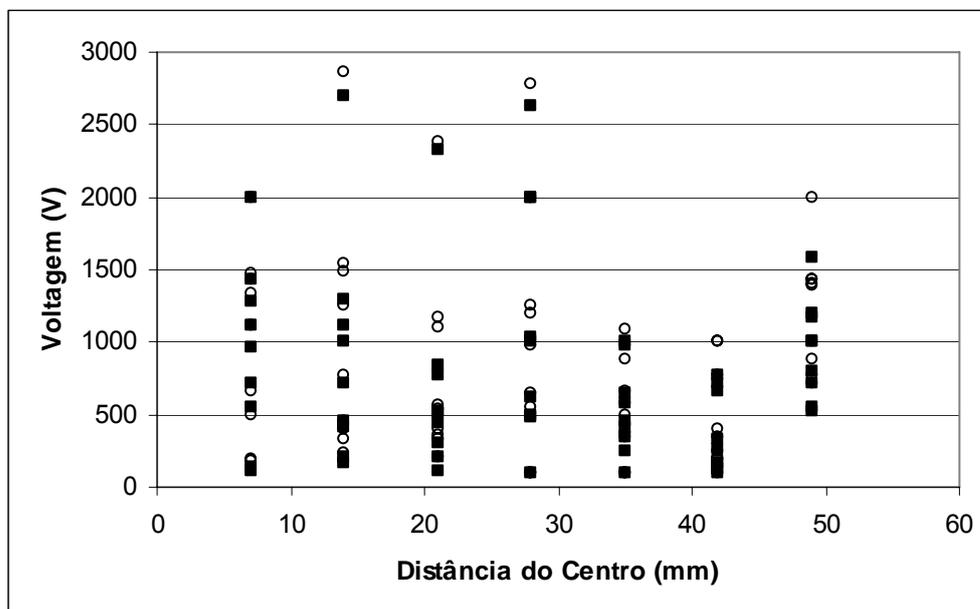


Figura 4.1: Dispersão da resposta em voltagem das 64 fotocélulas medidas em duas intensidades de iluminação (quadrados e círculos).

Devido à grande dispersão dos resultados, foi necessário procurar por fotocélulas com resposta mais parecida ao mesmo nível de radiação luminosa.

Devido ao baixo número de peças de reposição, neste momento trabalhou-se com sete fotocélulas apenas, preenchendo um raio.

Em seguida, fez-se um dispositivo de bancada, para estudo de espalhamento de LASER em filmes. Usou-se um tubo de PVC de aproximadamente 30cm de altura e diâmetro de 12cm. Colava-se então, com fita adesiva os filmes analisados no tubo do LASER. As fotocélulas, no entanto, continuaram a ser um problema, visto que mudando a posição delas no detector, mudava o padrão de intensidade luminosa. O resultado mostrado na figura 4.2 é de um filme de PS com dióxido de titânio disperso, a uma concentração de 5% em peso. A diferença entre uma curva e outra é a troca de posição das fotocélulas: na segunda medida as fotocélulas foram deslocadas uma posição em direção ao centro, e a que ocupava a posição mais interna foi colocada mais afastada do centro. Os resultados são dados segundo a equação abaixo, em função do logaritmo de V_n , a voltagem normalizada, de acordo com procedimento do grupo de pesquisa [29]:

$$V_n = \frac{V - V_0}{V_s - V_0} \quad (4.1)$$

Sendo V a voltagem lida pela fotocélula, V_0 a voltagem de linha de base e V_s a voltagem lida ao iluminar-se o sistema com quatro lâmpadas de filamento.

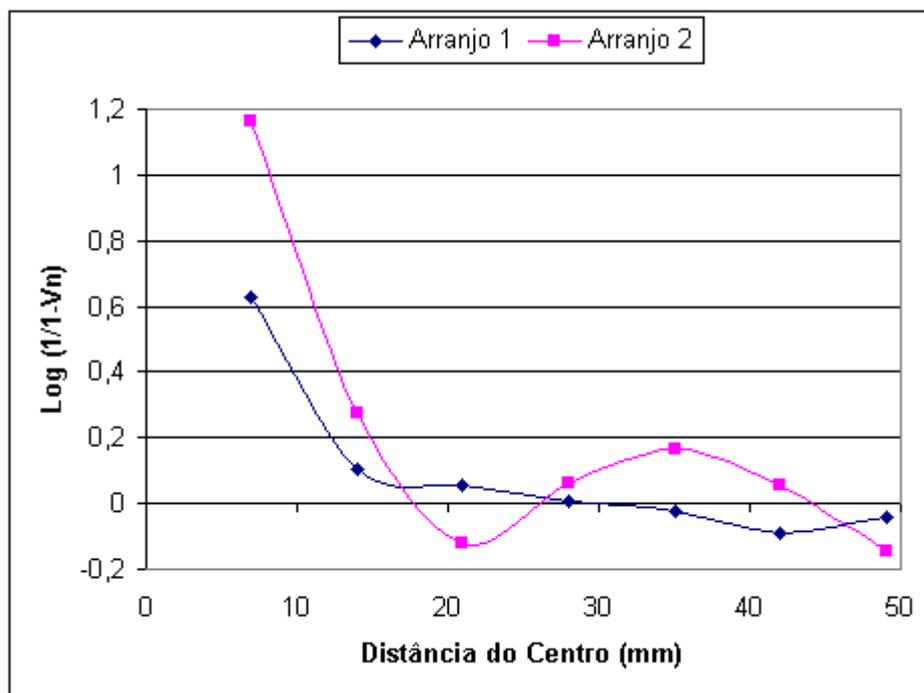


Figura 4.2: Diferentes respostas de diferentes fotocélulas quando submetidas à mesma intensidade luminosa.

Mais recentemente estudou-se a influência da posição do tubo de extensão nas medidas, para comprovar que o padrão de difração por partículas esféricas é circular, medindo-se em diferentes direções, simplesmente girando-se o tubo de extensão. Os resultados devem ser independentes da direção, caso contrário, o tubo de extensão apresenta uma inclinação que influi na medida. Um exemplo de resultado está mostrado na figura 4.3, sendo Theta o ângulo de rotação do tubo de extensão:

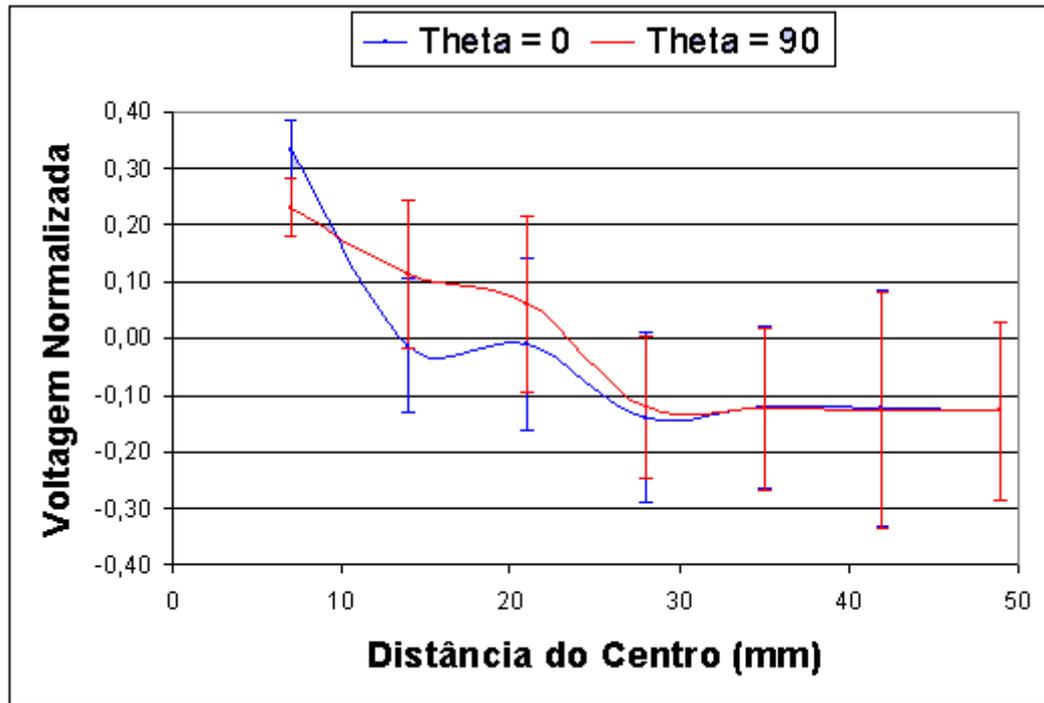


Figura 4.3: *Intensidade de espalhamento em direções perpendiculares, obtidas girando-se 90° o detector de radiação espalhada transmitida.*

Nos primeiros momentos do desenvolvimento do detector LALLS a medida apresentava um ruído significativo, maior que a diferença entre as intensidades medidas nas duas direções perpendiculares, impedindo que se confirmasse o esperado padrão circular de difração. Posteriormente substituiu-se o tubo de extensão por um cone metálico, e trabalhou-se com o detector originalmente construído, contendo 64 fotocélulas, usando 63 para a coleta de dados de espalhamento de radiação (nove raios com sete fotocélulas cada) e a fotocélula central, para centralização do LASER.

4.2) Medidas em Extrusora

4.2.1) Resultados preliminares

Os primeiros resultados em extrusora foram obtidos usando um pulso de 2,0g de PA6 e 0,5g de PP a uma temperatura de 200°C e vazão mássica de 2 kg/h. Foram selecionadas as sete fotocélulas mais sensíveis a luz, ou seja, aquelas que apresentavam um sinal em milivoltagem maior em valor absoluto. Foi usada também a fotocélula central para centralizar o LASER e obter-se a curva de distribuição de tempos de residência DTR durante a extrusão. A curva de LALLS em tempo real junto com a curva de DTR encontra-se na figura 4.4:

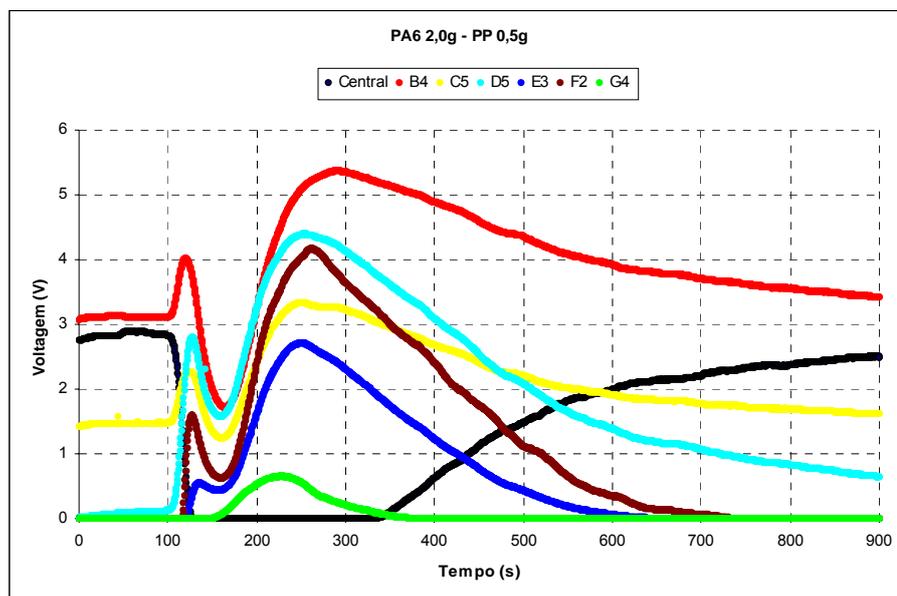


Figura 4.4: Curva de LALLS em tempo real e DTR (linha preta) obtidos com pulso de PA6.

Observando-se os resultados nota-se que o detetor é sensível fornecendo sinal em milivoltagem suficiente para gerar as curvas de LALLS.

Como as medidas são feitas no regime transiente o comportamento resposta esperado é de uma curva do tipo pulso, característica das curvas de DTR. Este resultado preliminar parece mostrar uma sobreposição de dois picos: o primeiro e esperado com aumento de intensidade luminosa ao se eluir a segunda fase pelo detector. Aparentemente tem-se um outro pico com sinal invertido, sobreposto ao primeiro. Na intenção de se melhor esclarecer tal fenômeno algumas hipóteses foram consideradas. A que pareceu mais importante foi a que considera que o fluxo de polímero fundido em uma extrusora de dupla rosca interpenetrante é formado por dois fluxos. Se o perfil da rosca for construído com apenas elementos de condução estes dois fluxos são independentes gerando um fluxo composto ao passar pela matriz tipo fenda usada neste trabalho. Para reduzir este efeito é necessário forçar a passagem de material fundido de um canal para outro usando-se, por exemplo, elementos de malaxagem (kneading blocks). O perfil de rosca usado nesta etapa foi o 2KB45 e a presença dos dois pontos de mistura entre os dois fluxos parcialmente reduz o problema, mas não o resolve completamente. A figura 4.5 mostra um diagrama de como se apresenta o pulso formado pela segunda fase ao passar pela matriz tipo fenda.

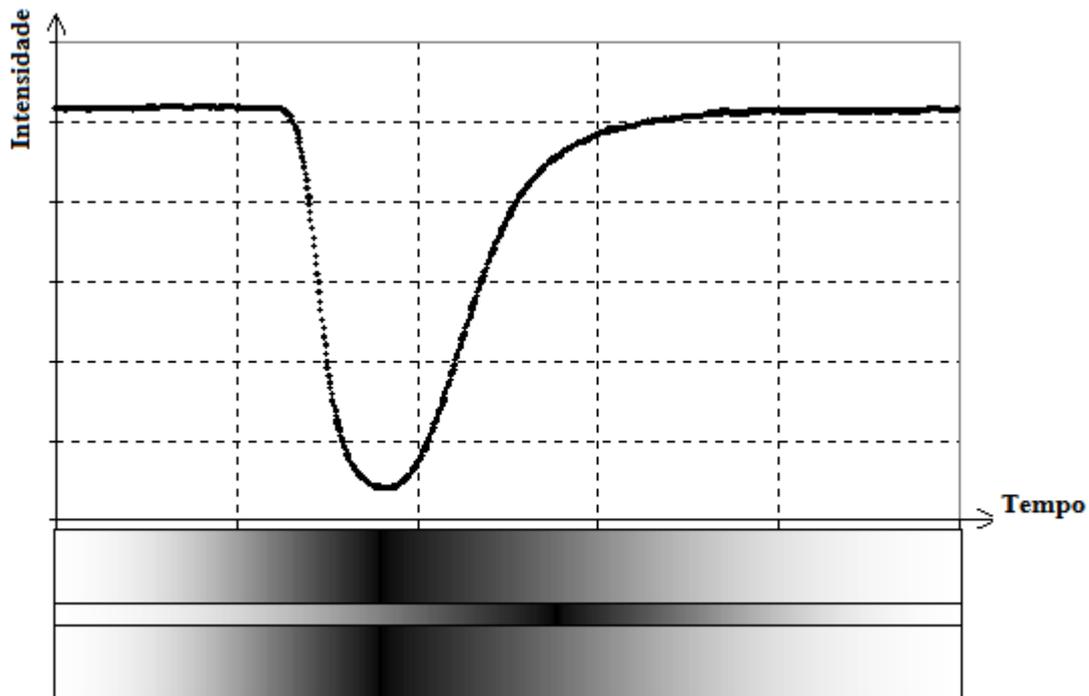


Figura 4.5: Diagrama representando a passagem de um pulso da segunda fase pela matriz tipo fenda em uma extrusora de dupla-rosca corrotativa interpenetrante.

Para tentar evitar este problema tomou-se a decisão de alterar o projeto deslocando-se o feixe luminoso do centro da fenda para uma posição a 3/4 da largura, ou seja deslocando-o três milímetros para um dos lados. Isto evitaria que o feixe luminoso incidisse no centro do extrudado, região que apresenta uma DTR diferente que a massa toda. A forma mais simples de se fazer isso foi mudar o desenho da placa rígida de isolamento térmico feita de Celeron, produto comercial feito de folhas de papel Kraft embebidas em resina fenólica curada. Esta mudança de desenho permitiu que o feixe de luz incidisse na região central de um dos fluxos como mostra a figura 4.6.

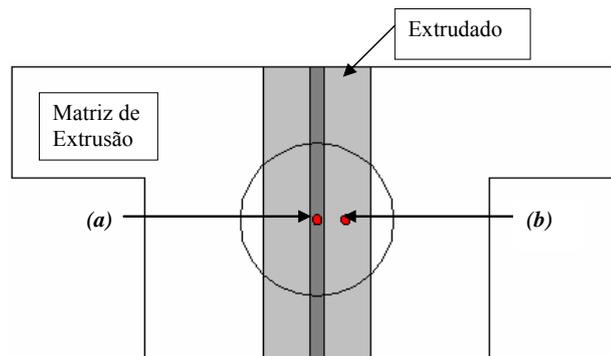


Figura 4.6: Posicionamento do feixe de luz LASER em relação ao extrudado: (a) Posição no projeto original sobre a interfase dos dois fluxos; (b) Após alteração deslocando-o para fora desta região.

A alteração exigiu apenas o deslocamento dos furos dos parafusos que fixam o sistema óptico na placa de Celeron, deslocando todo o sistema de medida, como se pode ver na figura 4.7:

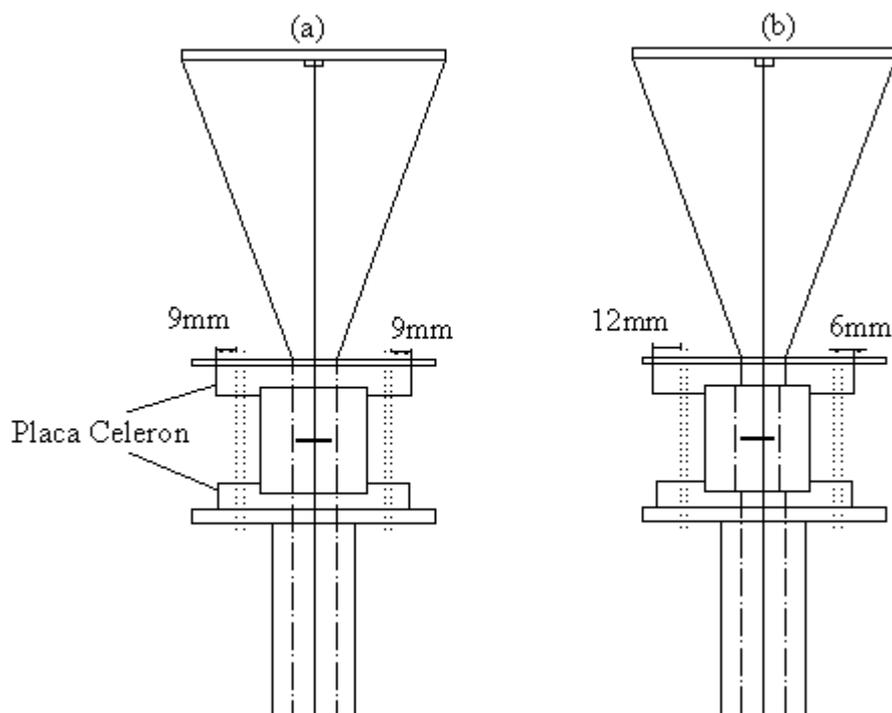


Figura 4.7: Alinhamento do sistema de detecção LALLS em tempo real e posicionamento do feixe de luz no extrudado (vista frontal). (a) desenho original passando pelo centro do extrudado; (b) após deslocamento.

Outra modificação foi necessária para os experimentos seguintes. Observou-se que a intensidade lida pela fotocélula central caía a zero e se mantinha neste nível. Como o sistema não reconhece valores de voltagem negativos aumentou-se a intensidade de luz que atinge a fotocélula central retirando-se um dos filmes velados que a cobria. Também observou-se a necessidade de se usar pulsos mais leves, obtendo-se blendas mais diluídas. No entanto, mesmo após alterar o local de incidência do LASER, continuou-se obtendo picos negativos, o que levou a considerar outras razões, que serão discutidas nos experimentos posteriores.

As figuras seguintes mostram curvas de espalhamento de luz LALLS em tempo real em regime transiente obtidas nas mesmas condições de processamento da extrusora, ou seja temperatura de extrusão de 200°C, taxa de alimentação de 2 kg/h e velocidade de rotação de rosca de 75 rpm. Chama-se a atenção para a temperatura de extrusão usada, que pode não ter sido suficiente para fundir a fase de PA6, dependendo do nível de cisalhamento imposto e o calor gerado. A segunda fase é adicionada em concentrações crescentes, mantendo-se o peso total do pulso constante em 2,5g. Neste caso ainda estão sendo usadas as fotocélulas mais sensíveis, ou seja tem-se controle do ângulo de espalhamento mas não o efeito da direção de fluxo fundido no espalhamento.

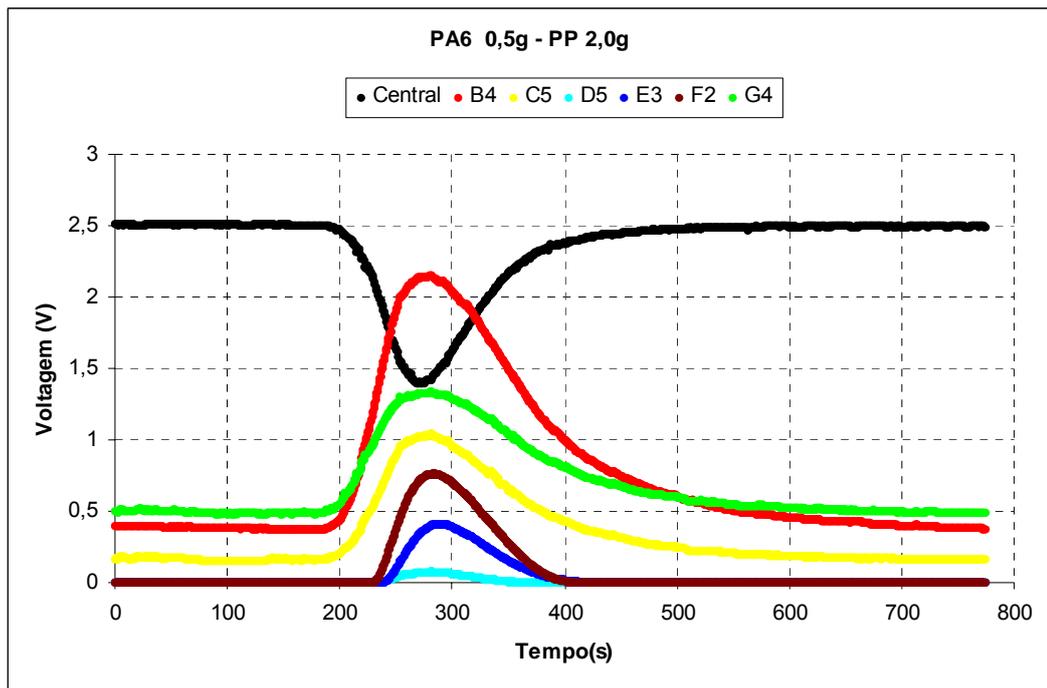


Figura 4.8: LALLS em tempo real obtido com pulso de 0,5 g de PA6.

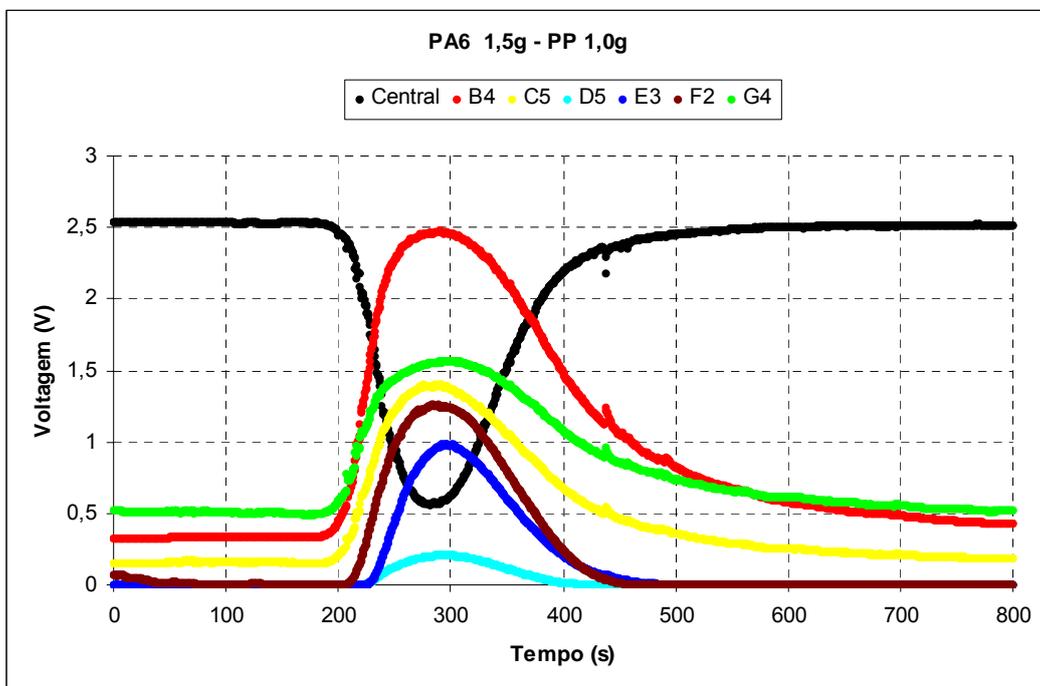


Figura 4.9: LALLS em tempo real obtido com pulso de 1,5 g de PA6.

Nestas novas condições, o sinal da fotocélula central não diminuiu até zero e não aparecem os picos decrescentes superpostos no sinal de espalhamento, o que parece ser um indicativo de que as mudanças no projeto foram positivas.

Substituindo-se a segunda fase de poliamida 6 por poliestireno e trabalhando-se com as mesmas condições de processamento volta-se a obter o pico invertido sobreposto. As figuras 4.10 a 4.12 mostram estes resultados:

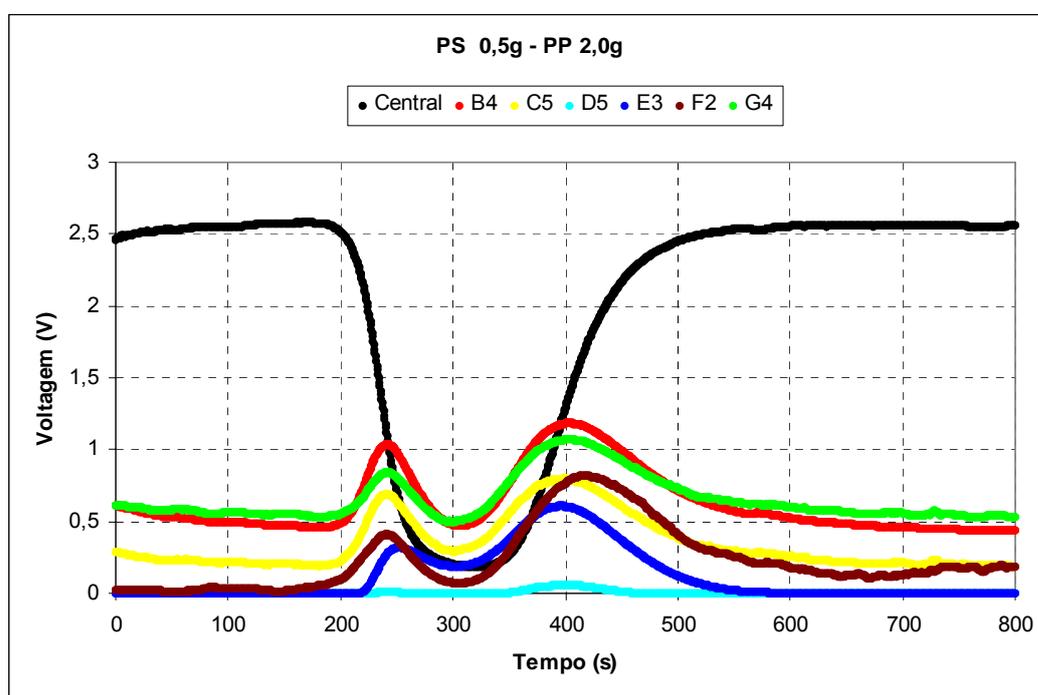


Figura 4.10: LALLS em tempo real obtido com pulso de 0,5g de PS.

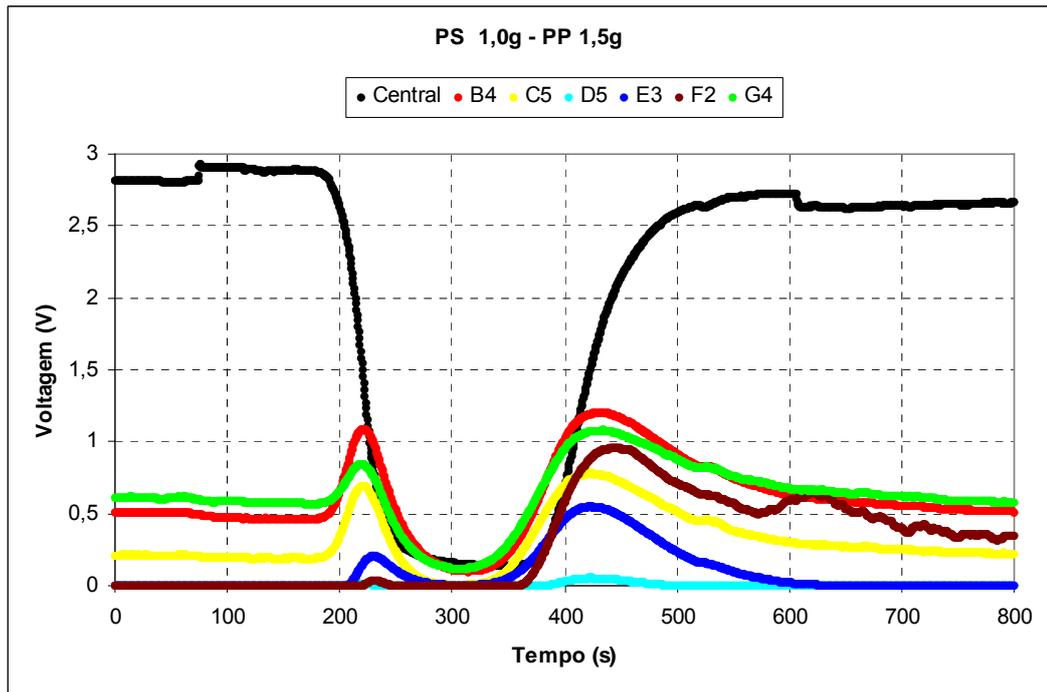


Figura 4.11: LALLS em tempo real obtido com pulso de 1,0g de PS.

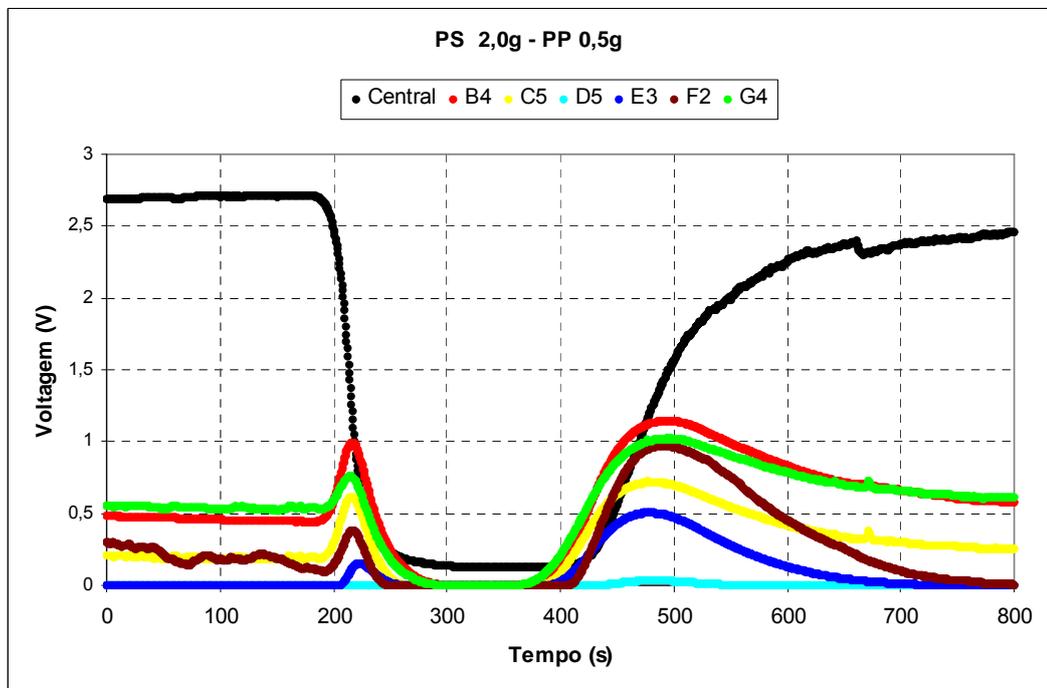


Figura 4.12: LALLS em tempo real obtido com pulso de 2,0g de PS.

Tais resultados levam a formular algumas hipóteses da razão do aparecimento do pico decrescente sobreposto. Considerou-se três fatores para o aparecimento destes picos no padrão de espalhamento de PS e não no de PA6.

O primeiro fator é a diferença nos índices de refração entre os dois constituintes da blenda transiente. Quanto maior a diferença entre os índices, maior o ângulo de espalhamento. Isso explicaria isoladamente o aparecimento do pico decrescente em PS ($n = 1,60$) se supusermos que o ângulo de espalhamento é maior que os maiores ângulos do detector. No caso da PA6 ($n = 1,53$) a diferença com PP ($n = 1,48$) é menor, o que resulta em ângulos de espalhamento menores, captados, dessa forma, pelo detector. No entanto, esta hipótese não explica a presença dos dois tipos de picos, pois os índices de refração são assumidos como invariáveis durante todo o experimento. Também se deve considerar que se esta hipótese fosse verdadeira as curvas teriam apenas picos decrescentes em PS e crescentes em PA6, variando-se conforme a concentração de segunda fase ao longo da curva. Há que se analisar ainda, o fato de os picos invertidos estarem presentes no primeiro resultado, obtido com pulso de PA6, onde ocorreu fusão total da segunda fase, ao contrário do resultado seguinte, onde a fusão foi parcial, pois observou-se partículas sólidas saindo pela fenda da matriz. Isso ocorreu devido ao perfil de rosca usado, que era mais cisalhante no primeiro caso (3KB45) e suficiente para fundir a PA6 por aquecimento viscoso, apesar da temperatura na extrusora (200°C) ser menor que a sua temperatura de fusão ($\sim 225^{\circ}\text{C}$). Nos demais experimentos o perfil de rosca usado não foi tão cisalhante (2KB45) e insuficiente para provocar fusão total da PA6. Sabe-se que há diferença nos índices de refração entre o polímero sólido e fundido; no entanto, não quantificamos essa variação para assim poder verificar se esta diferença é suficiente para justificar a diferença tão grande de comportamento entre as curvas de espalhamento usando PA6 e PS como segunda fase.

Um segundo fator que foi considerado foi o tamanho médio de partícula da segunda fase. Quanto maior a partícula menor será o ângulo de espalhamento de luz. Isso parece coerente com o fato do pico decrescente

aparecer quando o Nylon funde completamente, formando partículas de granulometria menor que a da fusão parcial, e espalhando em ângulos maiores que os captados pelo detector e, assim, resultando em queda no sinal. No entanto, esse fator sozinho também não explicaria o aparecimento do pico decrescente pois se assume que a variação do tamanho de partícula seja pequena. Finalmente, considerou-se a variação de concentração da segunda fase, o que para medidas no estado transiente sabe-se ser considerável. No início da medida no regime transiente a concentração é zero, aumentando em seguida até atingir um máximo, variável de acordo com o peso do pulso, decrescendo até zero novamente. Esse fator sim, explica todos os resultados. Inicialmente existe espalhamento de radiação tanto pelos pulsos de PA6 quanto de PS, sendo que esse espalhamento aumenta de intensidade conforme aumenta-se a concentração. Entretanto esse aumento cessa após uma concentração crítica, a partir da qual os efeitos de extinção se tornam significativos, devido ao espalhamento múltiplo, ou seja, o feixe de luz penetra na blenda, encontra uma partícula, espalha e em seguida encontra outra partícula espalhando novamente. Ao atravessar o extrudado, após espalhar múltiplas vezes, a intensidade é muito reduzida, resultando em uma queda na intensidade do sinal espalhado. É importante frisar que os dois efeitos, espalhamento e extinção, coexistem, e são mais ou menos perceptíveis conforme a faixa de concentração em que se analisa.

É também importante destacar que não apenas um fator explica todos os resultados, mas justamente o contrário, acredita-se que todos os fatores contribuam para explicá-los; entretanto, não há dúvida que o mais importante é a variação de concentração ao longo do tempo de experimento, ou seja, a geração do espalhamento múltiplo é preponderante. Segundo Rusu [24] quando a desigualdade da equação 2.2 é violada, o espalhamento múltiplo é significativo.

Isso explica o fato de as curvas obtidas com pulsos de PS serem quase iguais desde o início até o pico decrescente. Independente da quantidade de PS adicionada, ele causará espalhamento de luz mesmo em baixas concentrações, aumentando até uma concentração crítica. Como se trata do mesmo material, das mesmas condições de processamento e mesmo conjunto de fotocélulas fazendo a medida, a concentração crítica é igual, e a parte inicial da curva será igual também em todos os casos. A única diferença nestas curvas é a parte em que o espalhamento múltiplo é significativo, já que quanto mais concentrada a blenda, maior o efeito de extinção da radiação, menos intensa é a radiação luminosa que atravessa a blenda, e menores valores de intensidade são lidos pelo detector. Isso é coerente com os resultados encontrados, pois vemos que os resultados para as três concentrações de PS são praticamente iguais desde o início até a intensidade decrescer, sendo esse decréscimo maior quanto maior a concentração de PS no pulso. É importante destacar também que a igualdade das curvas repete-se quando a concentração das blendas diminui, voltando a situação de espalhamento único de luz (single scattering).

4.2.2) Resultados com normalização das fotocélulas

A próxima etapa do trabalho foi aplicar a metodologia de normalização aos resultados de fotocélulas posicionadas em um raio paralelo ao fluxo de polímero fundido (Raio 5 - MD – machine direction) e perpendicular (Raio 7 - TD – transverse direction) com a finalidade de se estudar a assimetria de espalhamento esperada com a deformação da fase dispersa polimérica.

Usou-se como segunda fase PS, Al_2O_3 e TiO_2 na temperatura de 200°C e PA6 nas temperaturas de 180 e 200°C . As condições de operação, mantidas constantes foram, perfil de rosca 2KB45, velocidade de rotação da rosca 75 rpm e taxa de alimentação de 2 kg/h. Os particulados cerâmicos foram adicionados sempre em 0,1 g por pulso (completos com 0,9 g de PP), e por serem partículas indeformáveis e esféricas, não se esperaria diferença no

espalhamento de luz nas direções perpendicular e paralela ao fluxo polimérico. O nylon foi usado em diferentes temperaturas com a finalidade de comparação entre o comportamento da blenda com fase dispersa sólida e fundida.

O primeiro resultado gerado foi a partir de um pulso de Al_2O_3 com distribuição estreita de partículas e média de $0,5 \mu\text{m}$. Por se tratar de partículas esféricas e indeformáveis nestas condições, são esperadas curvas similares de espalhamento de luz nas direções transversal e paralela ao fluxo polimérico, desde que seja usada a mesma concentração de segunda fase. Os gráficos abaixo (figuras 4.13 e 4.14) mostram esta influência, onde a curva que representa a fotocélula central é diferente nos dois experimentos, indicando diferentes atenuações no sinal lido e, portanto, diferentes concentrações, o que dificulta a caracterização da esperada simetria circular:

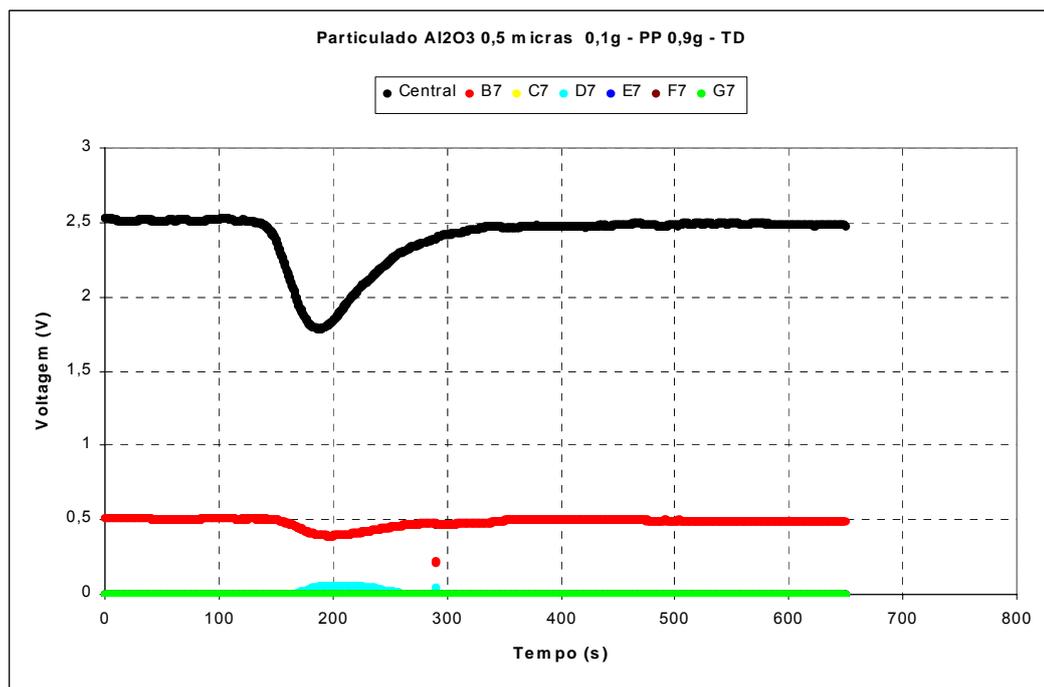


Figura 4.13: LALLS em tempo real de um pulso de Al_2O_3 com diâmetro médio de partícula de $0,5 \mu\text{m}$ medido na direção perpendicular ao fluxo fundido.

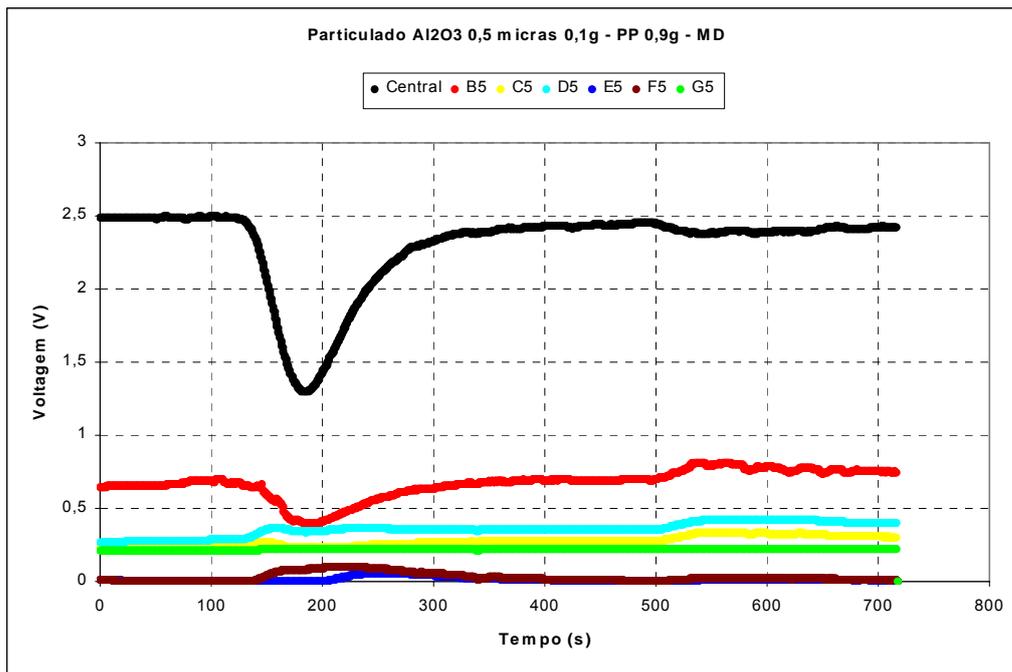


Figura 4.14: LALLS em tempo real de um pulso de Al₂O₃ com diâmetro médio de partícula de 0,5 μ m medido na direção paralela ao fluxo fundido.

Outro resultado inesperado foi o aparecimento de picos decrescentes nas curvas de espalhamento de luz. Diferente do ocorrido nos resultados anteriores (pulsos de PS em fluxo de PP), não se observa a ocorrência de espalhamento múltiplo de radiação, pois o sinal é decrescente desde o início do pico transiente, que se caracteriza por ter uma concentração variável de segunda fase iniciando-se do zero. Para a ocorrência do espalhamento múltiplo é necessário a ocorrência primeiro do espalhamento único de luz nas regiões com concentração mais baixas.

Nos experimentos seguintes, usou-se Al₂O₃ com tamanho médio de partícula de 2 μ m e TiO₂ com tamanho médio de 0,5 μ m, ambos com distribuição estreita de tamanhos de partícula. Obteve-se curvas de espalhamento LALLS em tempo real nas direções paralela e perpendicular do fluxo fundido mostrado nas figuras 4.15 e 4.16:

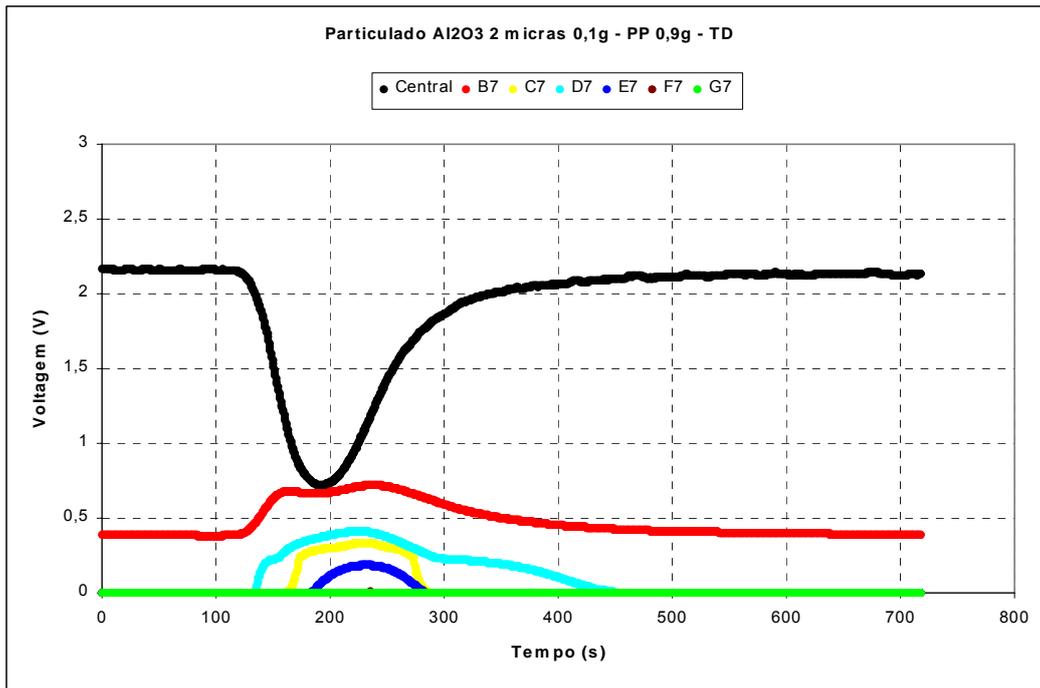


Figura 4.15: LALLS em tempo real de um pulso de Al₂O₃ com diâmetro médio de partícula de 2 μm medido na direção perpendicular ao fluxo.

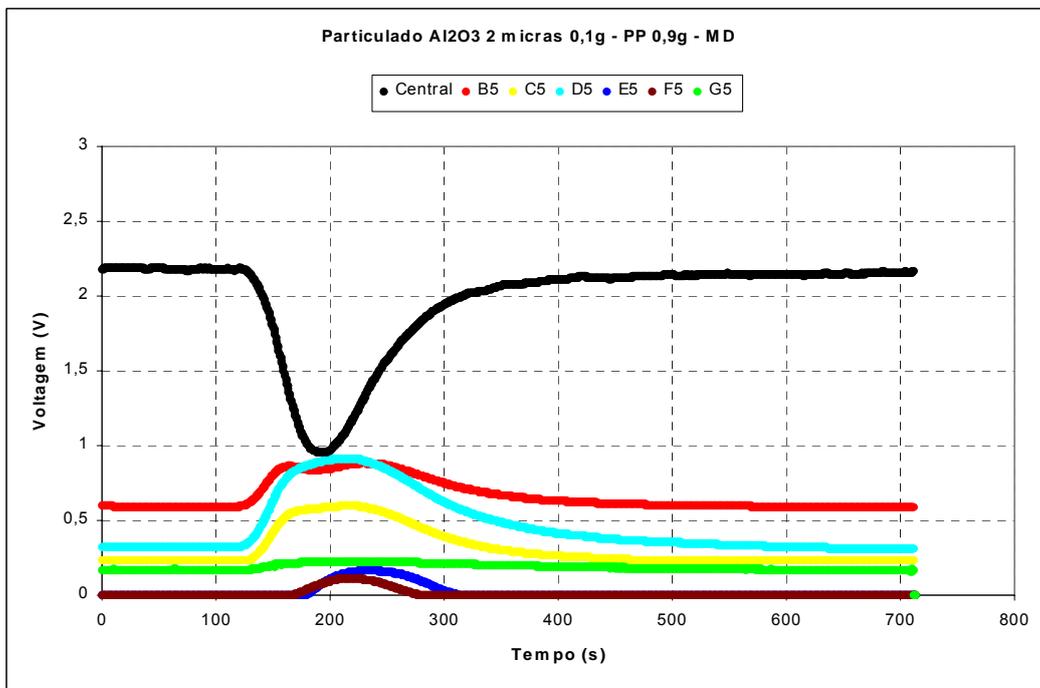


Figura 4.16: LALLS em tempo real de um pulso de Al₂O₃ com diâmetro médio de partícula de 2 μm medido na direção paralela ao fluxo.

Observa-se que estas curvas apresentam certa semelhança entre si, fato esperado por serem as partículas esféricas. Um pequeno pico decrescente também é visto, provavelmente devido ao espalhamento múltiplo esperado para altas concentrações de alumina.

As figuras 4.17 e 4.18 mostram os resultados de LALLS obtidos usando-se TiO_2 como fase dispersa:

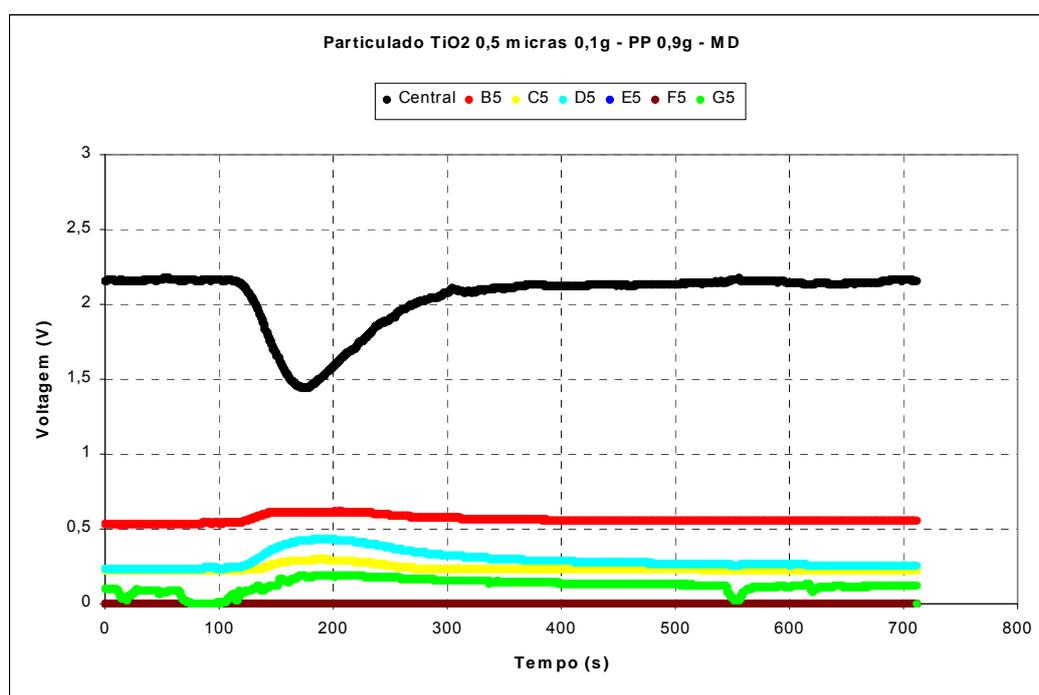


Figura 4.17: LALLS em tempo real de um pulso de TiO_2 com diâmetro médio de partícula de $0,5 \mu\text{m}$ medido na direção paralela ao fluxo fundido.

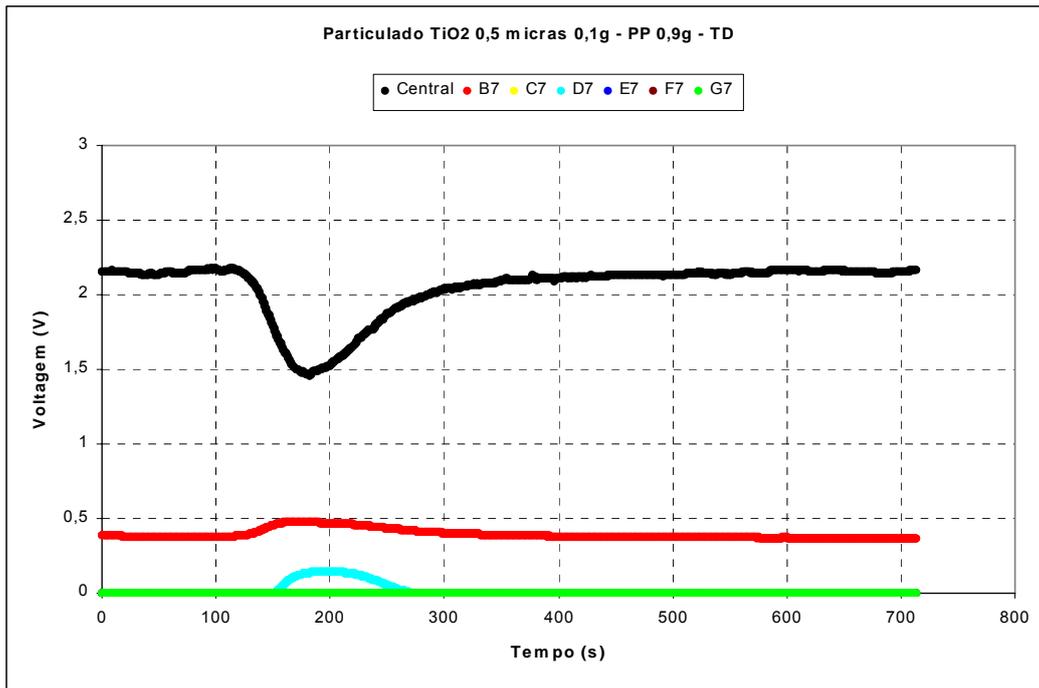


Figura 4.18: LALLS em tempo real de um pulso de TiO₂ com diâmetro médio de partícula de 0,5 μm medido na direção perpendicular ao fluxo fundido.

Observa-se que mesmo com a aplicação da calibração as intensidades do sinal das fotocélulas mais afastadas do centro não são necessariamente menores, apesar de que a intensidade luminosa decresce com o quadrado da distância entre a partícula difratora e o detector.

Com a finalidade de melhor entender este comportamento, montou-se um experimento em bancada visando simular o estado estacionário da extrusora. O fluxo fluido foi formado por um circuito fechado onde água circula pela matriz tipo fenda, simulando a fase dispersante de PP, enquanto que a segunda fase, na forma de uma suspensão aquosa de pó cerâmico (TiO₂ ou alumina) é adicionado de forma discreta no sistema. Estes pós foram obtidos por precipitação fracionada onde se tem partículas com uma distribuição muito estreita de tamanhos. Foram feitos cortes para a obtenção de amostras com tamanho médio de 0,5 μm . O resultado encontra-se na figura 4.19:

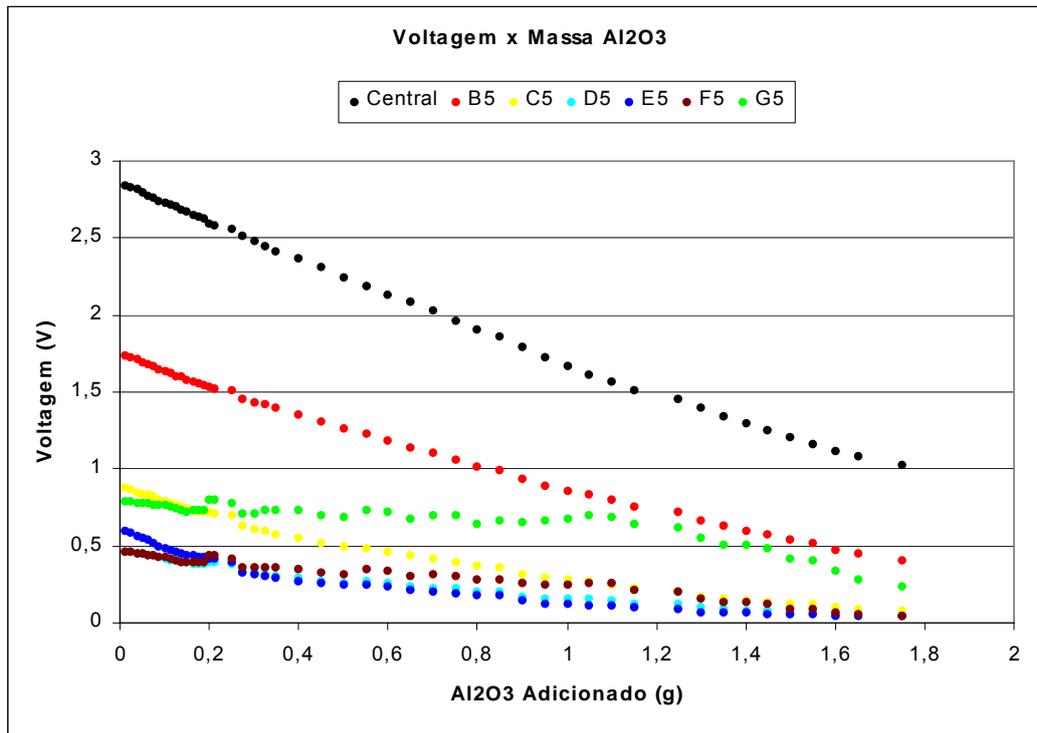


Figura 4.19: Variação do sinal das fotocélulas em função da concentração de alumina no sistema aquoso de calibração do detector LALLS.

Observa-se que em todas as curvas o sinal cai com o aumento da concentração de alumina, o que confirma os resultados encontrados na extrusora, onde o sinal sempre diminuía com o aumento de concentração da segunda fase. Apesar de conseguir-se a reprodução do comportamento, confirmando a veracidade dos resultados obtidos na extrusora, ainda não tem-se uma explicação para este fenômeno físico.

O mesmo experimento de calibração foi realizado usando-se uma suspensão aquosa de dióxido de titânio, com mesmo tamanho médio de partícula de $0,5\mu\text{m}$. As curvas encontram-se na figura 4.20:

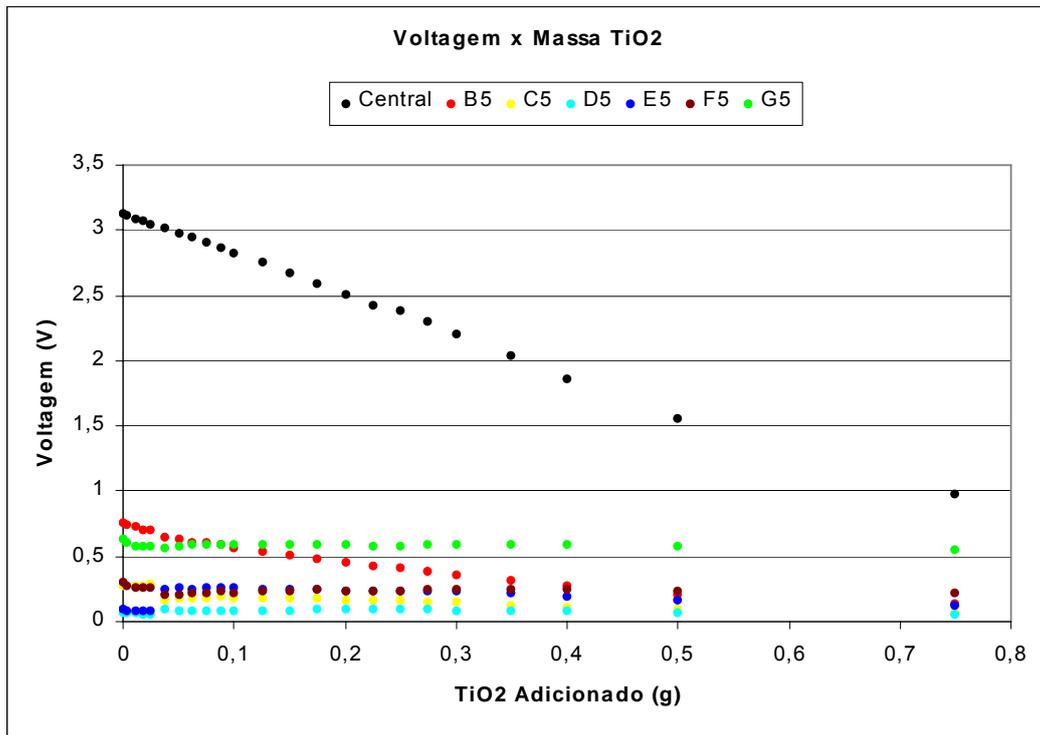


Figura 4.20: Variação do sinal das fotocélulas em função da concentração de dióxido de titânio no sistema aquoso de calibração do detector LALLS.

A fotocélula central mostra uma constante queda de intensidade confirmando o aumento gradual da concentração da segunda fase de TiO_2 . Por outro lado as demais fotocélulas, dentro da faixa de concentração de TiO_2 usado, não têm um comportamento claro: a fotocélula mais próxima do feixe central (B5 em vermelho) mostra uma queda contínua da intensidade luminosa e as demais parecem inicialmente reduzir e depois aumentar a intensidade com o aumento da concentração de TiO_2 . Esperava-se que a intensidade do sinal espalhado aumentasse com o aumento da concentração de TiO_2 devido ao espalhamento único, seguido por uma queda a partir de uma concentração crítica devido ao aparecimento do espalhamento múltiplo. Entretanto, os sinais relativos a intensidade espalhada são fracos não permitindo maiores conclusões. Tais medidas são um indicativo de comportamento mas ainda não

são suficientes para reproduzir e ajudar a interpretar os resultados em regime transiente obtidos na extrusora.

Um outro conjunto de experimentos foi desenhado para levar em conta a possibilidade de não se ter fusão da fase dispersa. Usou-se como segunda fase a PA6 e fixou-se a temperatura de extrusão a 180°C, valor suficientemente baixo para evitar sua fusão. Mediu-se o comportamento variando-se a concentração da fase dispersa, na forma de pulsos com diferentes pesos, e também em diferentes direções, paralela e perpendicular ao fluxo. Os resultados medidos na direção paralela ao fluxo encontram-se nas figuras 4.21 a 4.23:

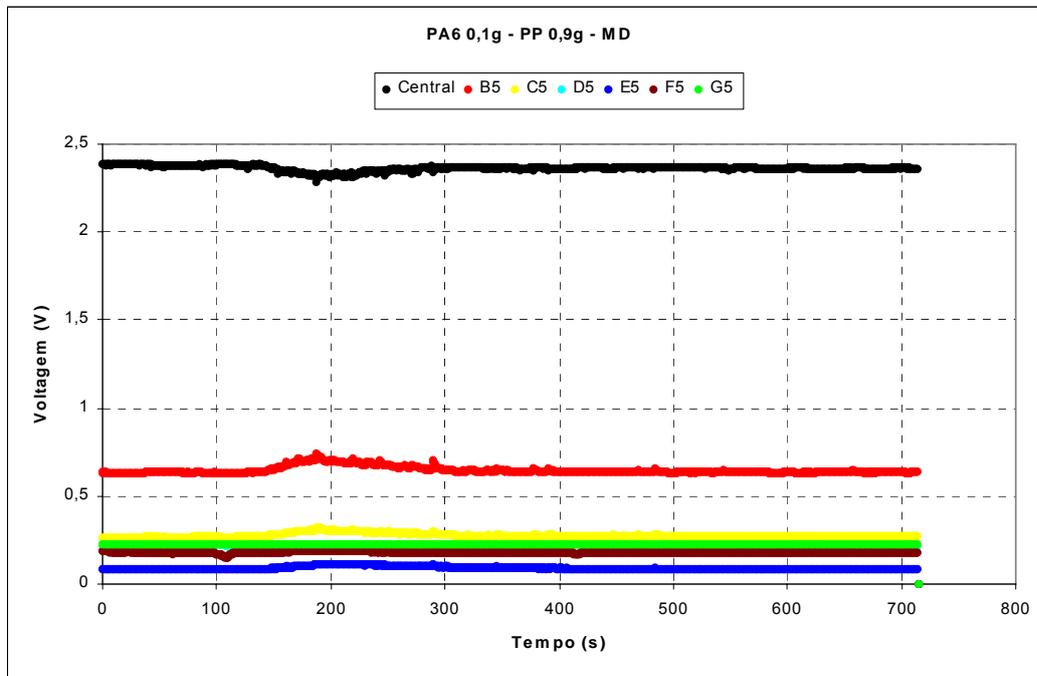


Figura 4.21: LALLS em tempo real medido a 180°C, com pulso de 0,1 g de PA6 na direção paralela ao fluxo.

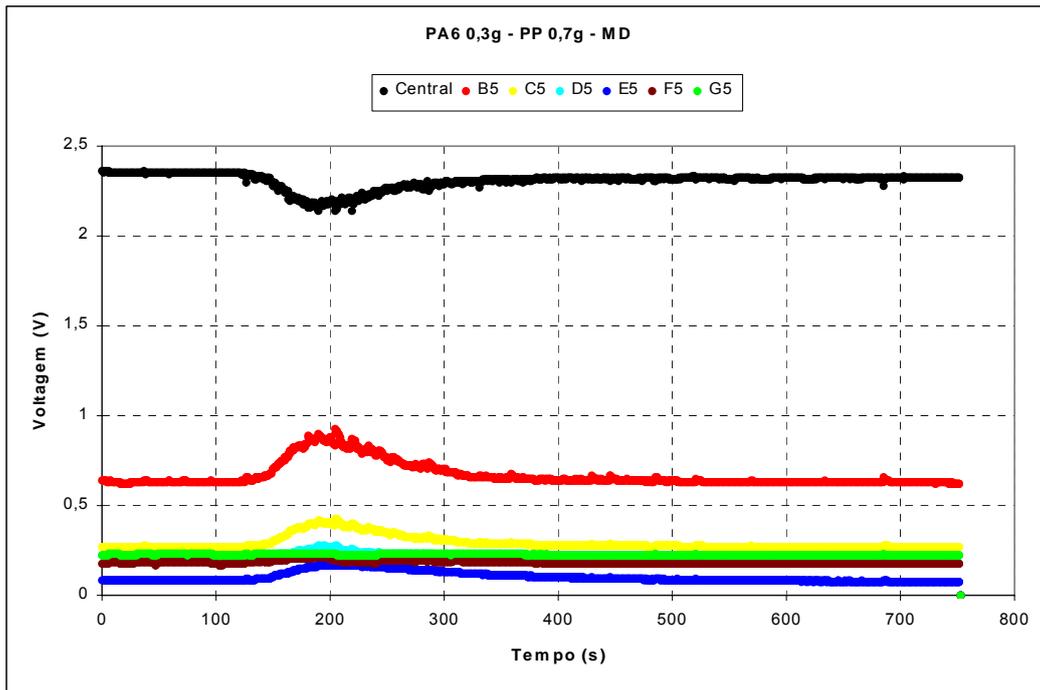


Figura 4.22: LALLS em tempo real medido a 180°C, com pulso de 0,3 g de PA6 na direção paralela ao fluxo.

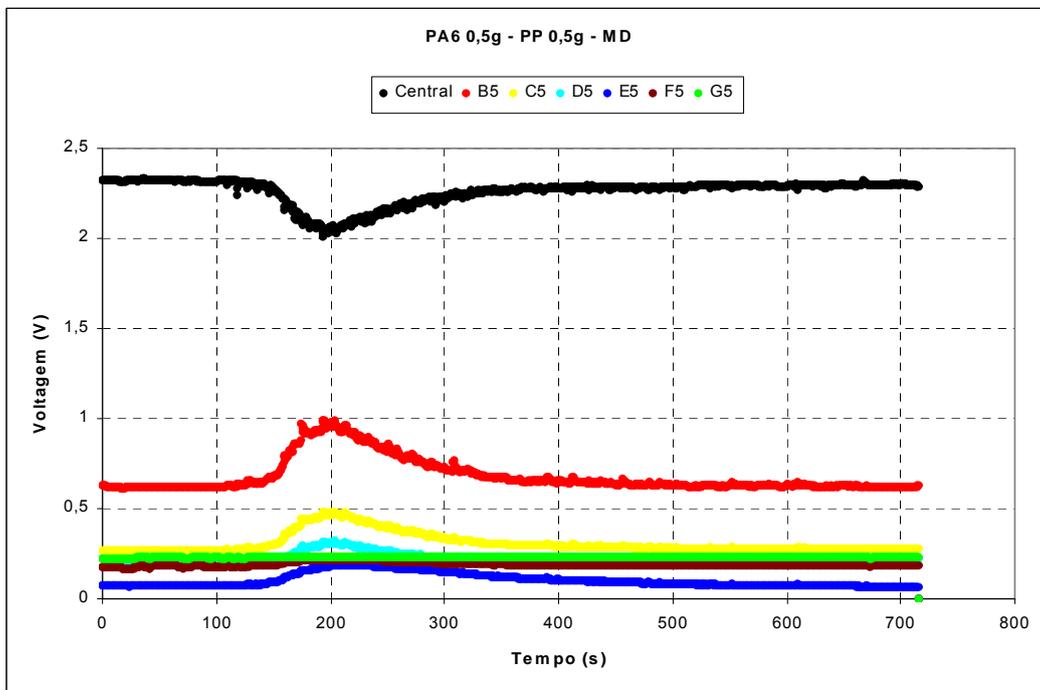


Figura 4.23: LALLS em tempo real medido a 180°C, com pulso de 0,5 g de PA6 na direção paralela ao fluxo.

Seguem-se os resultados obtidos com os mesmos pulsos na direção perpendicular ao fluxo nas figuras 4.24 a 4.26:

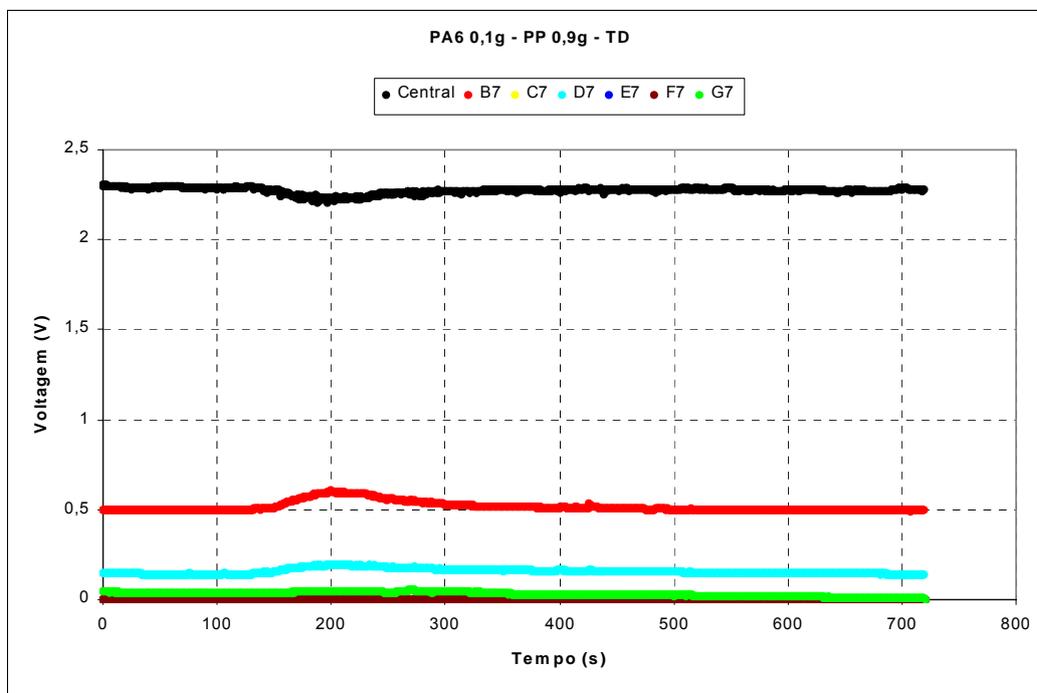


Figura 4.24: LALLS em tempo real medido a 180°C, com pulso de 0,1 g de PA6 na direção perpendicular ao fluxo.

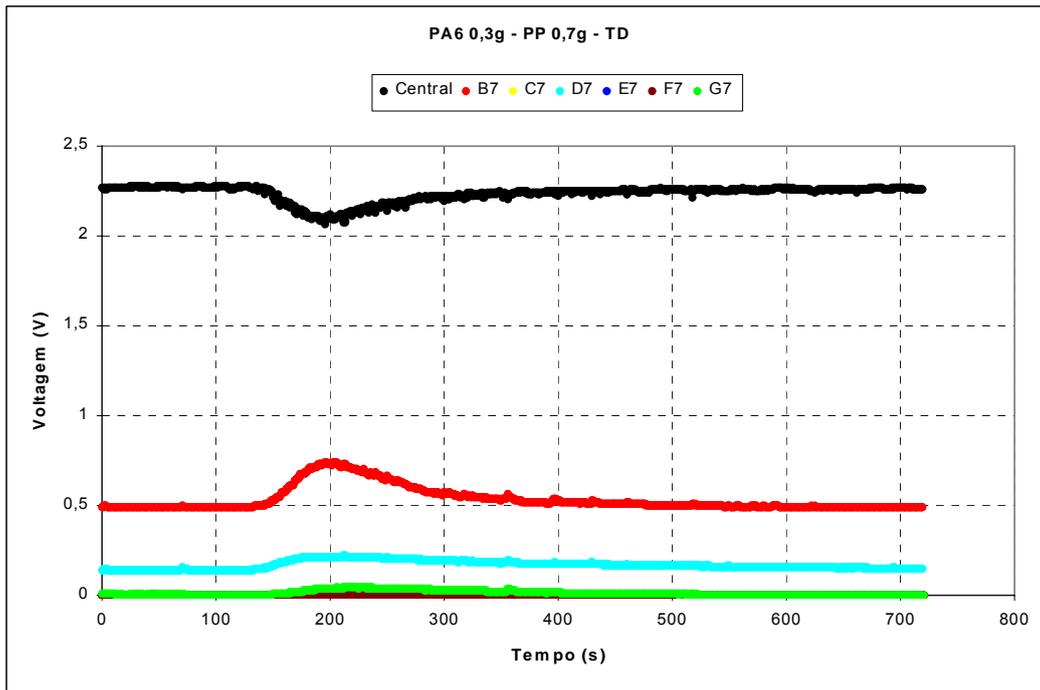


Figura 4.25: LALLS em tempo real medido a 180°C, com pulso de 0,3 g de PA6 na direção perpendicular ao fluxo.

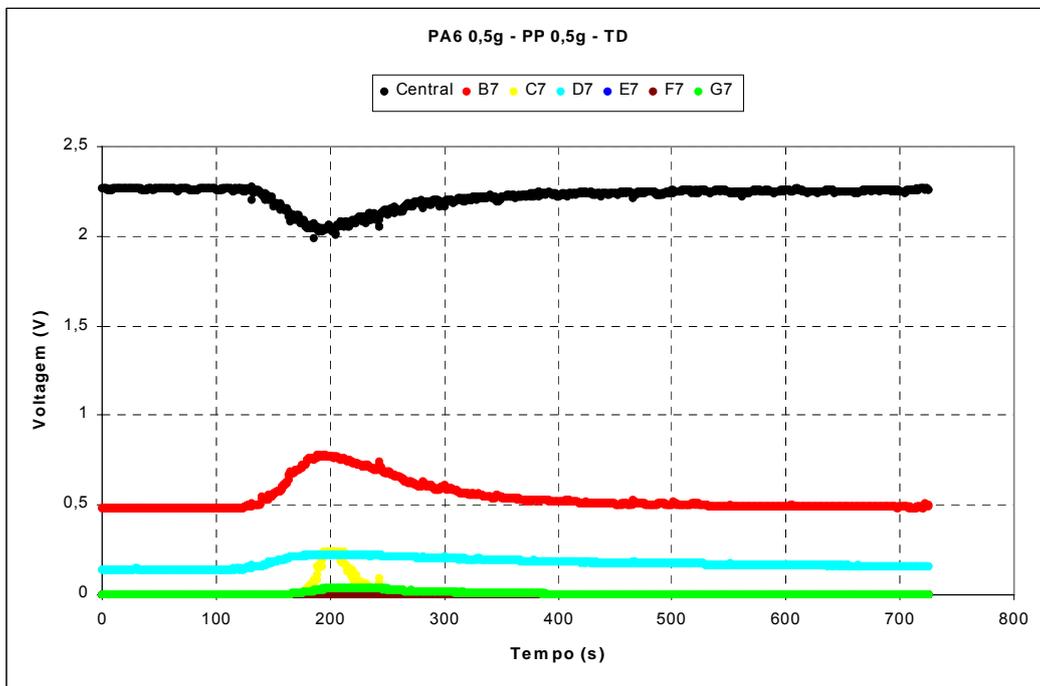


Figura 4.26: LALLS em tempo real medido a 180°C, com pulso de 0,5 g de PA6 na direção perpendicular ao fluxo.

Observa-se, em ambas as direções, um aumento na intensidade do espalhamento de luz à medida que se aumenta a concentração da segunda fase. No entanto, a concentração crítica a partir da qual o espalhamento múltiplo começa a ocorrer não é atingida. Neste sistema a concentração das blendas é baixa, já que o nylon não funde nesta temperatura, e as partículas presentes são de granulometria grosseira, já que são oriundas da quebra mecânica, sem fusão, dentro da extrusora.

Na direção paralela ao fluxo, as respostas das fotocélulas foram coerentes, já que as mais próximas do centro responderam com maior intensidade, o que não ocorreu na direção perpendicular. No entanto, não se pode esperar um comportamento simples, uma vez que o fluxo orienta as partículas da fase dispersa, gerando partículas aparentemente maiores na direção paralela e menores na direção perpendicular ao fluxo.

Os próximos resultados foram obtidos com a extrusora operando a 200°C. Os mesmos pesos de pulsos de PA6 foram usados medindo-se o espalhamento em ambas direções. Pulsos de PS com massa de 0,1 e 0,2g também foram testados. Os resultados usando-se PA6 como segunda fase se encontram nas figuras 4.27 a 4.29:

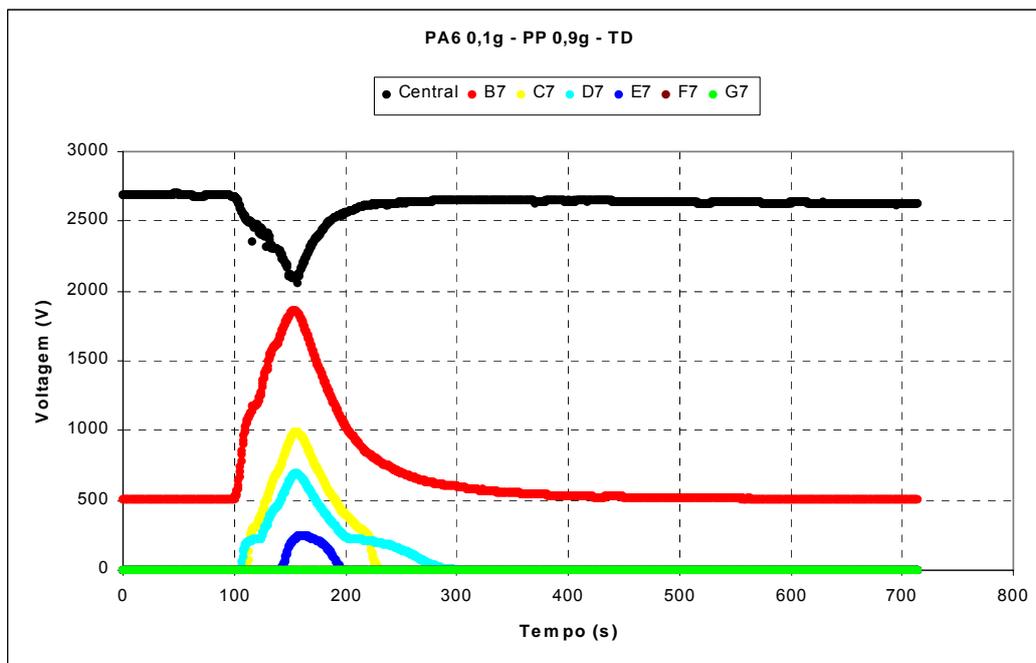


Figura 4.27: LALLS em tempo real medido a 200°C, com pulso de 0,1 g de PA6 na direção perpendicular ao fluxo fundido.

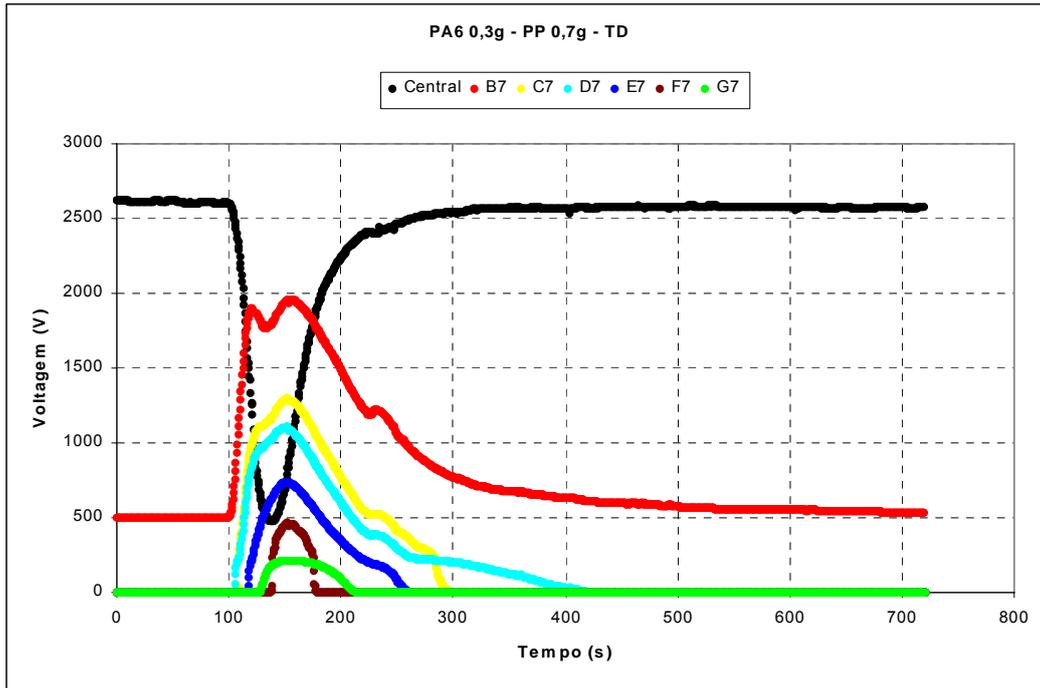


Figura 4.28: LALLS em tempo real medido a 200°C, com pulso de 0,3 g de PA6 na direção perpendicular ao fluxo fundido.

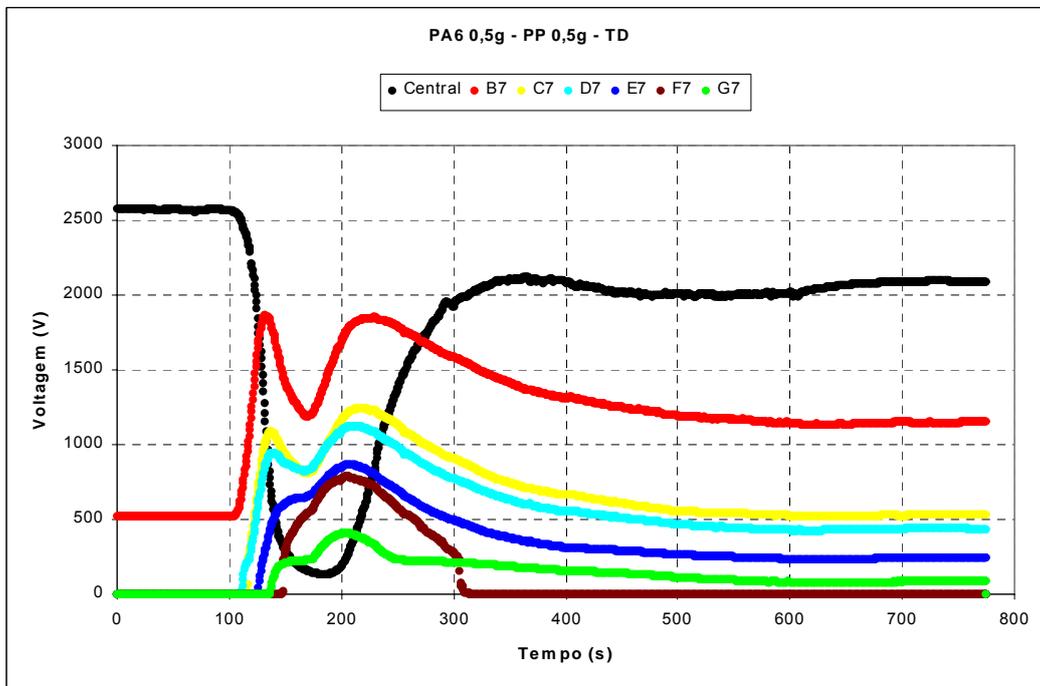


Figura 4.29: LALLS em tempo real medido a 200°C, com pulso de 0,5 g de PA6 na direção perpendicular ao fluxo fundido.

As medidas de intensidade espalhada na direção perpendicular ao fluxo polimérico para a blenda transiente obtida com um pulso de 0,1g de PA6 apresentam apenas espalhamento único, ou seja, não apresenta o pico negativo. Também se observa que a intensidade do sinal medido pelas fotocélulas reduz com o aumento do ângulo de espalhamento, sendo coerente com o esperado, ou seja, as mais próximas do centro apresentam sinal mais intenso. Aumentando-se a concentração da segunda fase para um pulso de 0,3g aparece o pico invertido devido ao espalhamento múltiplo. No entanto, a medida da intensidade luminosa não segue uma variação suave como uma curva de DTR convencional, observando-se “sparks”. Atribuímos tal comportamento à presença de uma faixa muito larga de tamanhos de partículas de nylon pois sua fusão não foi completa nesta temperatura de 200°C, causando variação súbita no sinal coletado com a passagem de partículas grosseiras. Usando-se altas concentrações de PA6 também se observou dificuldade em se conseguir transportar a segunda fase dentro do tempo médio de residência, gerando uma curva de DTR muito larga e praticamente bimodal. O tempo máximo de retenção que não passa de 300s nestas condições de operação praticamente triplicou, com o detector mostrando a presença de segunda fase mesmo quando a coleta de dados foi interrompida a 760s. No entanto, comprovamos a alta sensibilidade do detector, já que pequenas variações no sinal da fotocélula central são percebidas também como curvas de espalhamento. Nas figuras 4.30 e 4.31 mostra-se os resultados obtidos com pulsos de PA6 à uma temperatura de processamento de 200°C:

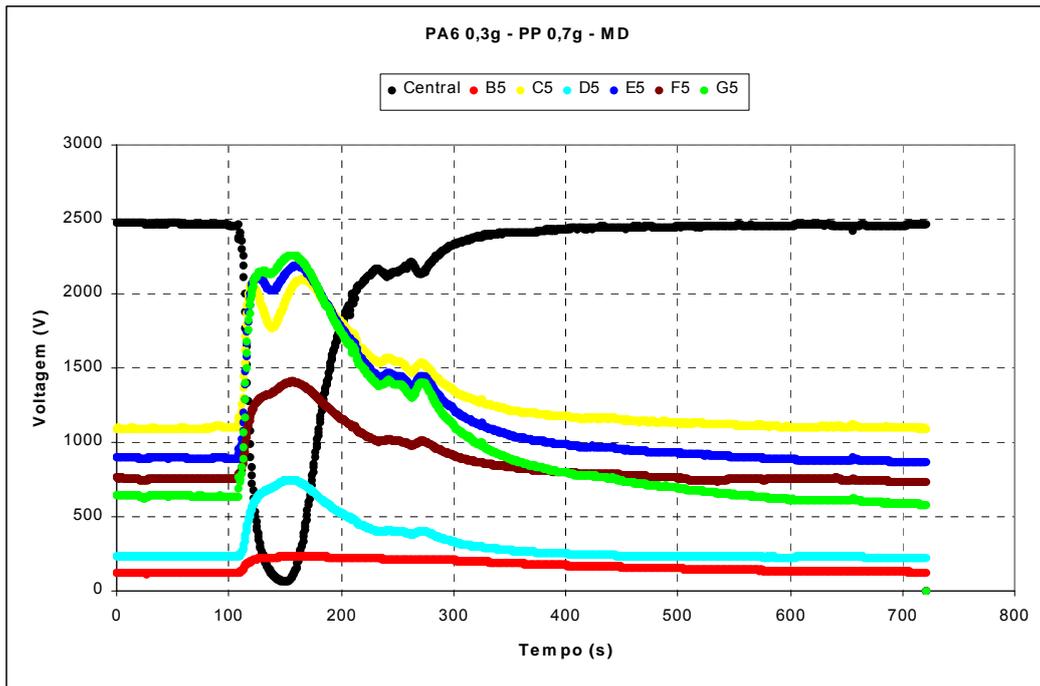


Figura 4.30: LALLS em tempo real medido a 200°C, com pulso de 0,3 g de PA6 na direção paralela ao fluxo fundido.

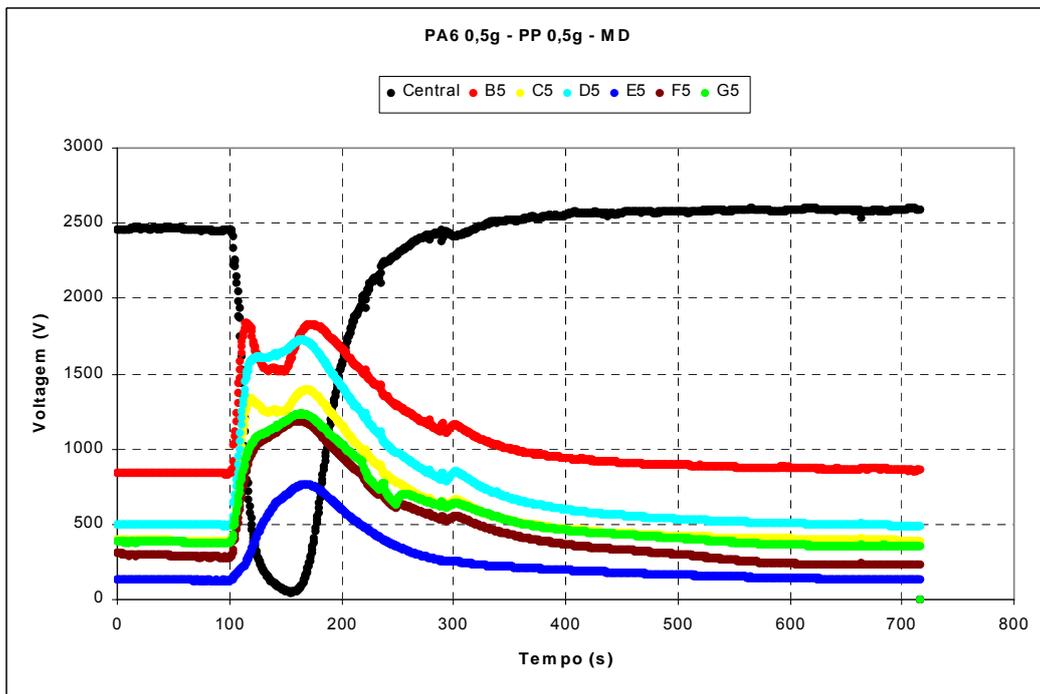


Figura 4.31: LALLS em tempo real medido a 200°C, com pulso de 0,5 g de PA6 na direção paralela ao fluxo fundido.

Mudando-se a fase dispersa para poliestireno e processando a 200°C obtém-se as curvas de espalhamento mostradas nas figuras 4.32 a 4.35.

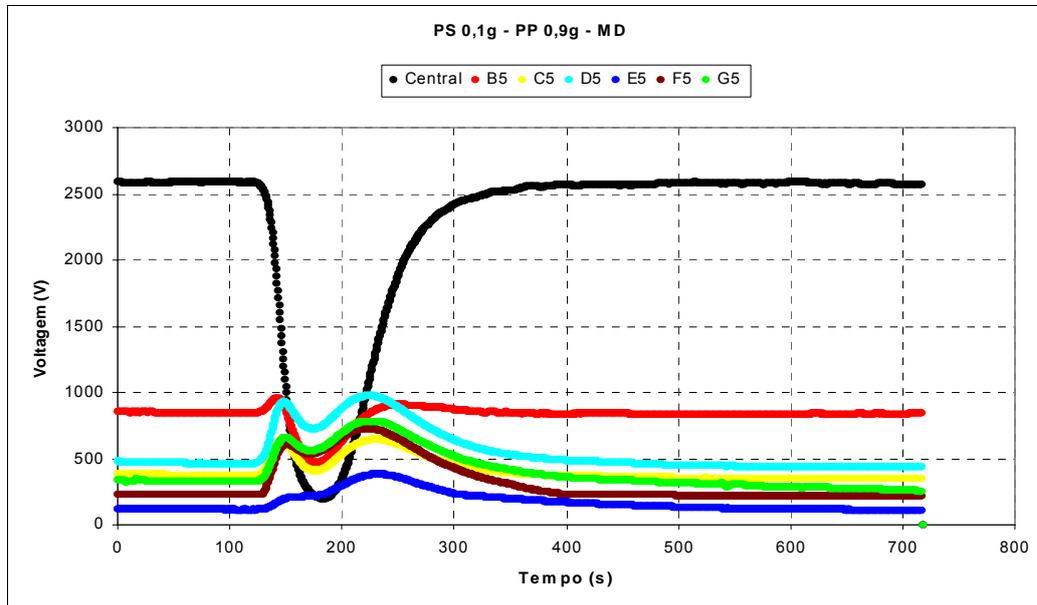


Figura 4.32: LALLS em tempo real medido a 200°C, obtido com pulso de 0,1g de PS na direção paralela ao fluxo polimérico.

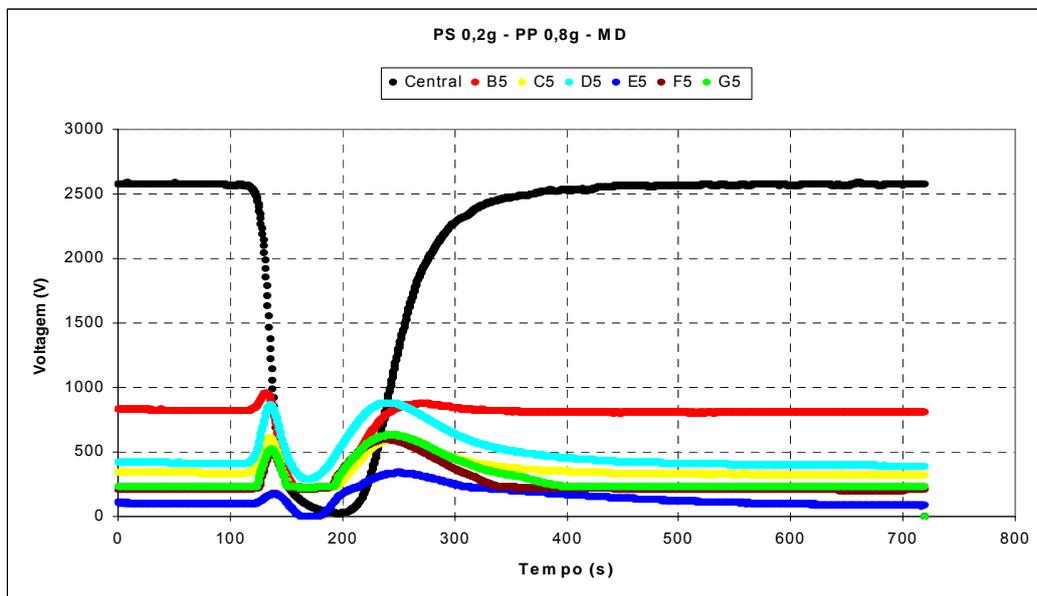


Figura 4.33: LALLS em tempo real medido a 200°C, obtido com pulso de 0,2g de PS na direção paralela ao fluxo polimérico.

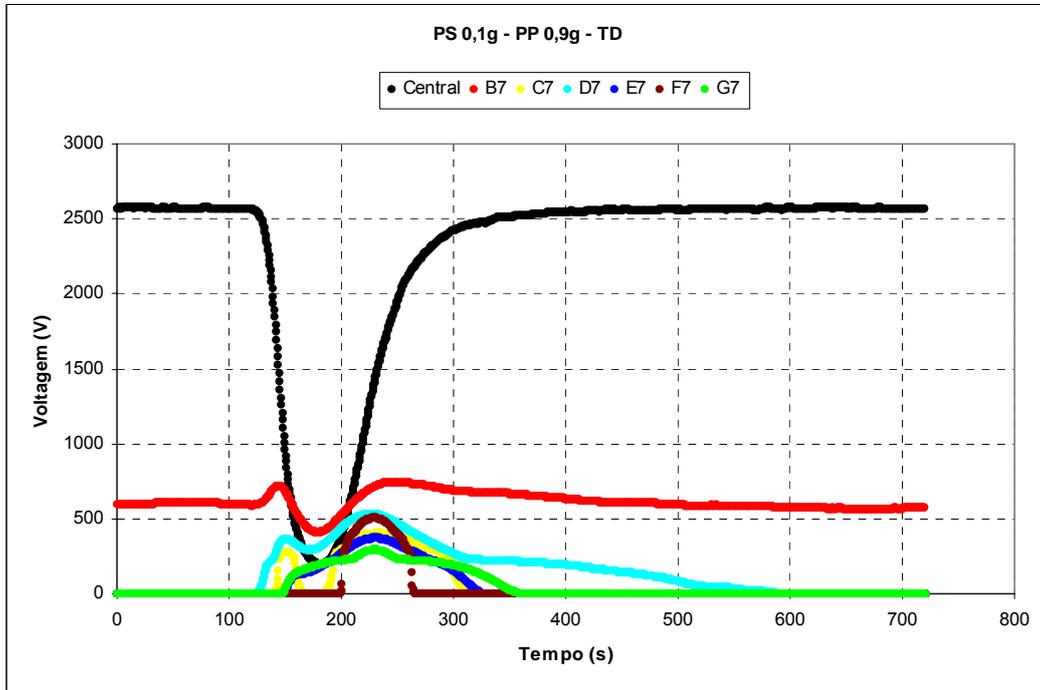


Figura 4.34: LALLS em tempo real medido a 200°C, obtido com pulso de 0,1g de PS na direção perpendicular ao fluxo polimérico.

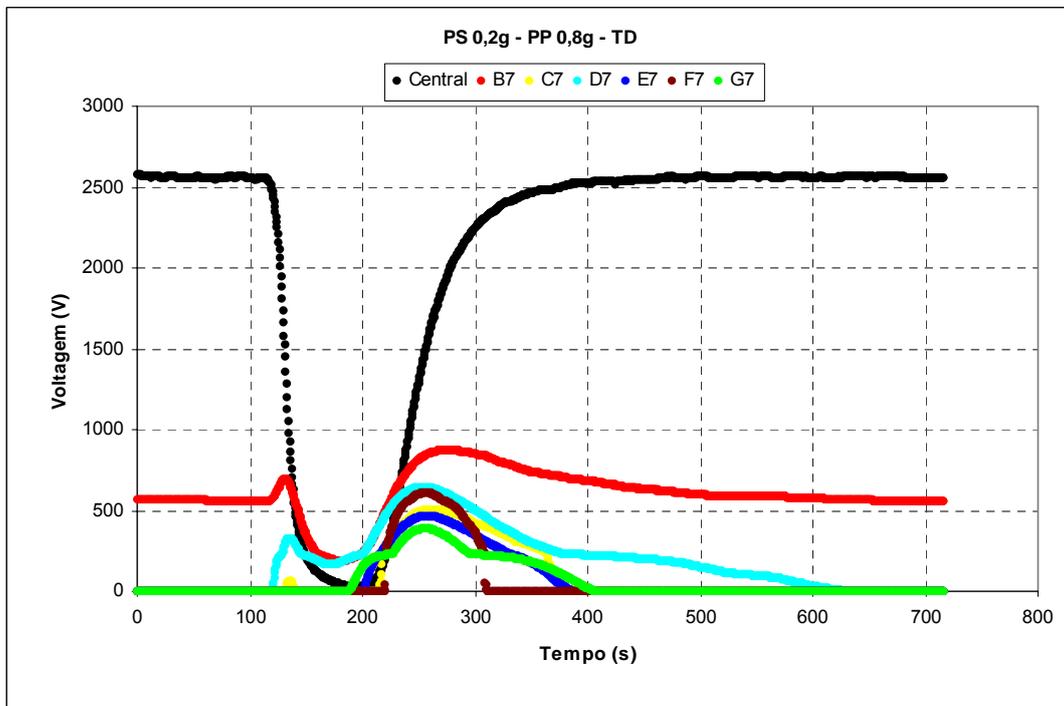


Figura 4.35: LALLS em tempo real medido a 200°C, obtido com pulso de 0,2g de PS na direção perpendicular ao fluxo polimérico.

Pelas figuras anteriores, vê-se que ocorre múltiplo espalhamento de LASER mesmo em pequenas concentrações, devido ao completo amolecimento e dispersão do PS nesta temperatura, formando partículas pequenas e à grande diferença entre os índices de refração das fases. Observa-se que os resultados obtidos na mesma direção são muito semelhantes entre si na parte inicial das curvas, ou seja, até que ocorra o espalhamento múltiplo de forma significativa. Isso ocorre porque as condições do experimento são idênticas, e a concentração crítica para que o múltiplo espalhamento ocorra é a mesma. Dessa forma, a única diferença entre as curvas são as intensidades dos picos negativos existentes, que são função da concentração das blendas formadas. Nas duas direções os picos negativos são mais intensos quando se adiciona maior quantidade de segunda fase.

5) CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

5.1) Conclusões

Nesta dissertação construiu-se um sistema de detecção em tempo real da intensidade de Espalhamento de Luz Laser de Baixo Ângulo LALLS. Tal dispositivo mostrou-se sensível ao fluxo de blendas e compósitos poliméricos mostrando particularidades específicas em cada caso, sendo também sensível a mudanças nas condições de operação da extrusora. Pequenas alterações na intensidade transmitida, diretamente lida pela fotocélula central, refletem em grandes mudanças nas curvas de espalhamento.

O detector responde prontamente à mudança de concentração de segunda fase, sendo que com seu aumento tem-se uma inversão dos picos nas curvas, indicando que o espalhamento deixa de ser único para se tornar múltiplo. O aumento do número de partículas passando pelo sistema óptico causa queda na intensidade luminosa que atinge cada uma das fotocélulas.

A alta sensibilidade do detector também se confirma quando diferentes tipos de segunda fase são usados na extrusora. Uma segunda fase má dispersa, como é o caso de partículas grandes de polímero não fundido, provocam grandes alterações na intensidade de luz espalhada.

Todos os resultados apresentados nesta dissertação são aqueles obtidos em fluxo com regime transiente. Resultados preliminares, não apresentados nesta dissertação, também mostram que esta técnica experimental pode ser usada para o estudo da morfologia de blendas e compósitos em regime permanente, sem nenhuma modificação.

O equipamento aqui desenvolvido é robusto, capaz de suportar condições severas de trabalho, típicos de uma linha de extrusão, ou seja, altas pressões (1600 psi) e temperaturas (na ordem de 240°C), cumprindo com o objetivo para o qual foi construído.

5.2) Sugestões para trabalhos futuros

Propor e desenvolver novos métodos de calibração do sistema, pois os desenvolvidos e aplicados até o momento não se mostraram totalmente eficientes.

Aplicação das teorias de espalhamento de LASER por pequenas partículas para tornar a análise quantitativa com relação à morfologia de blendas e compósitos poliméricos, comparando-os com métodos off-line.

Sugere-se também a automação das medidas utilizando-se de softwares de tratamento de dados automático. A etapa de calibração e tratamento dos dados nesta dissertação foram feitos manualmente, resultando em grande demanda de tempo e de esforço.

Mudança da fonte de LASER por uma de qualidade superior. Durante esta dissertação usou-se uma fonte do tipo “LASER pointer” que perde potencia, reduzindo continuamente a intensidade do feixe luminoso com o tempo de uso.

É necessário determinar a melhor condição de iluminação durante o armazenamento das fotocélulas, pois se sabe que este tratamento afeta seu desempenho.

6) REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BRETAS, R.E.S., D'AVILA, M.A..Reologia de Polímeros Fundidos; Editora da UFSCar, 2000;
2. DEALY, J.M., WISSBURN, K.F.. Melt Reology and its Role in Plastics Processing; Van Nostand Heinhold, 1990;
3. TADMOR, Z.; GOGOS, C.G.; Principles of Polymer Processing, John Wiler and Sons, New York, 1979;
4. RAUWENDAAL, C.; Polymer Extrusion, 2nd ed., Hanser Publishers, Munique, 1990;
5. MÉLO, T. J. A.. Tese de Doutorado: Determinação por Transmissão de Luz da Distribuição de Tempos de Residência em Tempo Real na Extrusão. 2002;
6. TODD, D. B.; IRVING, H.F. Axial mixing in a self-wiping reactor. Chemical Engineering Progress, v. 65, n. 9, 1969;
7. KIM, P.J.; WHITE, J.L. Flow visualization and residence time distributions in a modular co-rotating twin screw extruder. International Polymer Processing, v.9, n.2, 1994.
8. SCHERBAKOFF, N.; SHIMIZU, R. A.; GIUDICI, R. Distribuição de tempos de residência de nylon-6,6 em uma extrusora de dupla rosca. In: 3º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, v.1, 1995, Rio de Janeiro. Anais... Associação Brasileira de Polímeros, 1995;
9. GENDRON, R.; DAIGNEAULT, L.E.; TATIBOUET, J.. Residence time distribution in extruders determined by in-line ultrasonic measurements Advanced Polymer Technology, v.15, n.2, 1996;
10. CIELO, P., FAVIS, B. D., MALDAGUE, X.. Light Scattering Characterization of Polyblends in the Presence of Multiple Scattering Condition. Polymer Engineering and Science, V. 27, N. 20, 1987;
11. BÉLANGER, C., CIELO, P., FAVIS, D., PATTERSON, I., UTRACKY, L. A.. A Polarized Light Scattering Approach for Dispersed Phase Morphology Characterization in Simulated Polymer Blends. Polymer Engineering and Science, V. 34, N. 21, 1994;

12. KWAK, S.-Y.. In-situ Quantitative Characterization of Gelation and Fusion Mechanism in Poly(Vinyl Chloride) Plastics by Small Angle Laser Light Scattering. *Polymer Engineering and Science*, v. 35, n. 13, 1995;
13. MCGARVEY, M., MCGREGOR, D., MCKAY, R. B.. Particle Size Analysis by Laser Diffraction in Organic Pigment Technology. *Progress in Organic Coatings*, v. 31, 1997;
14. 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, 1999;
15. PABST, W., KUNES, K., HAVRDA, J., GREGOROVÁ, E.. A Note on Particle Size Analysis of Caolins and Clays. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 20, 1999;
16. BIGGS, S., HABGOOD, M., JAMESON, G. J., YAN, Y.. The Fractal Analysis of Aggregates Formed Via a Bridging Flocculation Mechanism. Department of Chemistry and Chemical Engineering, University of Newcastle, Austrália, 1997;
17. BIGGS, S., HABGOOD, M., JAMESON, G. J., YAN, Y.. Aggregate structures formed via a bridging flocculation mechanism. *Chemical Engineering Journal*, v. 80, 2000;
18. YATES, P., YAN, Y., JAMESON, G. J., BIGGS, S.. Bridging Flocculation Mechanisms: the Role of Chain Flexibility. 6th World Congress of Chemical Engineering. Melbourne, Austrália, 2001;
19. MA, Z., MERKUS, H. G., SMET, G. A. E., HEFFELS, C., SCARLETT, B.. New Developments in Particle Characterization by Laser Diffraction: Size and Shape. *Powder Technology*, v. 11, 2000;
20. ZYMANSKI, W. W., NAGY, A., CZITROVSZKY, A., JANI, P.. A New Method for the Simultaneous Measurement of Aerosol Particle Size, Complex Refractive Index and Particle Density. *Measurement Science and Technology*, v. 13, 2002;

21. BORDES, C., GARCIA, F., SNABRE, P., FRANCES, C.. On-line Characterization of Particle Size During an Ultrafine Wet Grinding Process. *Powder Technology*, v. 128, 2002;
22. TATIBOUET, J., HUNEALUT, M. A.. In-line Ultrasonic Monitoring of Filler Dispersion During Extrusion. *International Polymer Processing*, XVII, 2002;
23. 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, 2002;
24. RUSU. Ph.D. Thesis, Ecole des Mines de Paris, 1997;
25. KERKER, M. The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation. Academic Press: New York and London, 1969;
26. BORN, M., WOLF, E.. Principles of Optics: Eletromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light. Cambridge University Press, 7th Edition, 1999;
27. JORGE, A. M., BOTTA. W. J.. Microscopia Eletrônica de Varredura e sua Utilização na Resolução de Problemas Industriais. ABM – UFSCar, 2003;
28. REZENDE, S. M.. A Física de Materiais e Dispositivos Eletrônicos. Editora da Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 1996.
29. MÉLO, T.J.A., CANEVAROLO, S.V.. In-Line Optical Analysis In The Transient State of Extrusion Polymer Blending and Reactive Processing. Sexto Congresso Brasileiro de Polímeros, 2001.
30. ALLEN, T.. Particle Size Measurement, Vol. 1, 5th Edition, Powder Technology Series, Powder Sampling and Particle Size Measurement. Chapman & Hall, 1997.
31. LELLINGER, D., STEINHOFF, B., ALIG, I.. In Line Monitoring or the Morphology of Polymer Blends During Extrusion Using Small Angle Light Scattering. PPS 2005 - 21 st Annual Meeting of the Polymer Processing Society, Leipzig , Germany

32. PINHEIRO, L.A., PESSAN, L.A., CANEVAROLO, S.V.. Monitoring In-line Polymer Blends During Reactive Twin-Screw Extrusion. PPS 2004 Americas Regional Meeting, Florianópolis, Brazil – November, 2004.