

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

TURBIDIMETRIA IN-LINE NA QUANTIFICAÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA
DE MISTURAS POLIMÉRICAS NA EXTRUSÃO

Felipe Oliveira Campos Bernardo

São Carlos

2017

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

**TURBIDIMETRIA IN-LINE NA QUANTIFICAÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA
DE MISTURAS POLIMÉRICAS NA EXTRUSÃO**

Felipe Oliveira Campos Bernardo

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

Orientador: Dr. Sebastião Vicente Canevarolo Jr.

Coorientador: Dr. Jorge Manoel Jardim da Silva

Agência Financiadora: CNPq (Processo 137511/2015-9)

São Carlos

2017

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais Jane e Arimar e aos meus irmãos Carolina, Paulo, Rodolfo, Marffíria e Arimar Jr.

VITAE DO CANDIDATO

Engenheiro de Materiais, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), 2015



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Felipe Oliveira Campos Bernardo, realizada em 16/10/2017:

Prof. Dr. Sebastião Vicente Canevarolo Junior
UFSCar

Profa. Dra. Lidiane Cristina Costa
UFSCar

Prof. Dr. Luis Antonio Pinheiro
UEPG

AGRADECIMENTOS

Ao professor Canevarolo pela orientação e amizade.

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

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

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

Aos amigos de grupo pela ajuda, discussões e convívio: Germán Gomez, Luciana Assumpção, Lucivan Junior, Luís Johansen, Raquel Prado, Rayana Vasconcelos e Thiago Manha.

Aos colegas e amigos dos demais laboratórios: André Marcomini, César Beatrice, Fernanda Tanaka, Gean Marcatto, Guilherme Melo, Lou Ruiz, Luiza Santos, Márcio Conti, Paulo Tokobaro, Talita Rigolin e Thômas Bello pela convivência durante estes anos.

Aos técnicos da secretaria do PPG-CEM: Marcelo Cavallaro, Geraldo Biason e Itame de Paula pelo auxílio burocrático.

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

Ao CNPq, processo 137511/2015-9, pelo auxílio financeiro sob a forma de bolsa de estudos.

RESUMO

A morfologia de misturas e compostos poliméricos é usualmente avaliada através de métodos de caracterização *off-line*, os quais demandam tempo para a preparação das amostras e para a análise dos resultados. Técnicas de caracterização reo-óptica *in-line* durante a extrusão envolvem a quantificação da atenuação de um feixe de luz incidente provocada por alterações na morfologia das fases e/ou orientação das cadeias poliméricas sob fluxo. Condições de processamento incluindo temperatura, vazão mássica e queda de pressão são as variáveis que definem o comportamento reológico. Este projeto tem como principal objetivo a avaliação do tamanho de partícula de uma segunda fase polimérica de polipropileno (PP) e polietileno (PE) em poliestireno (PS) pela quantificação da atenuação da luz incidente via turbidimetria. O dispositivo óptico utilizado foi testado em bancada com o uso de amostras-padrão tanto para partículas cerâmicas, com a atenuação da luz via espalhamento de luz, como para corantes orgânicos, com a atenuação da luz via absorção, as quais foram elaboradas de maneira que um de seus parâmetros (concentração de segunda fase, tamanho de partícula dispersa ou tipo de partícula dispersa) fosse alterado de forma conhecida. Isso permitiu o estudo sistematizado dessas amostras e a validação do dispositivo. As análises foram feitas em tempo real, pelo sistema de adição de pulsos durante o processo de mistura no estado fundido em uma extrusora W&P ZSK 30 acoplada a uma matriz instrumentada tipo fenda, enquanto se mantinha constante a rotação do parafuso e a vazão da extrusora. Durante as extrusões, variando-se a concentração da segunda fase dos pulsos adicionados foram obtidas diferentes contribuições referentes aos níveis de turbidez coletados. Com isso, os tamanhos de partícula para os pulsos de polipropileno e polietileno foram quantificados e, tais resultados mostraram a validade do sistema de análise de tamanho de partícula desenvolvido, uma vez que, para as partículas poliméricas adicionadas ao fluxo, os valores obtidos de tamanho médio de partícula se mostraram satisfatórios, com valores coerentes de acordo com a literatura disponível.

Palavras-chave: detector óptico in-line; espalhamento de luz; colorimetria; turbidimetria; tamanho de partícula; extrusão;

IN-LINE TURBIDIMETRY IN THE QUANTIFICATION OF THE PARTICLE SIZE OF POLYMERIC MIXTURES IN EXTRUSION

ABSTRACT

The morphology of mixtures and polymeric compounds is usually evaluated by off-line characterization methods, which require time for sample preparation and analysis of results. In-line rheo-optical characterization techniques during extrusion involve the quantification of the attenuation of an incident light beam caused by changes in the phase morphology and/or orientation of the polymer chains under flow. Processing conditions, including temperature, flow and pressure outputs are the variables that define the rheological behavior. This project has as main objective a particle size's evaluation of a second polymer phase of polypropylene (PP) and polyethylene (PE) in polystyrene (PS) by the quantification of incident light attenuation via turbidimetry. The optical device used was bench-tested using standard samples for ceramic particles by light scattering, and for organic dyes by colorimetry, which were prepared in such a way that their parameter (second phase concentration, size of the dispersed particle or dispersed particle type) was changed in a known manner. The systematized study of the samples and the device's validation were allowed. The analyzes were performed in real time by the pulse addition system during the melt blending process in a W&P ZSK 30 extruder coupled to an instrumented slit die while maintaining the screw rotation and the extruder flow rate constant. During the extrusions, by varying the concentration of the added pulses, different contributions of turbidity collected were obtained. Thus, the particle sizes for the polypropylene and polyethylene pulses were calculated, and such results showed the validity of the particle size analysis system developed, since, for the polymer particles added to the flow, the obtained values of average particle size were satisfactory, with consistent values according to the available literature.

Keywords: in-line optical detector; light scattering; colorimetry; turbidimetry; particle size; polymer extrusion;

PUBLICAÇÕES

i) Artigos Internacionais

F.O.C. Bernardo, S.V. Canevarolo, Characterization of the dispersed particle size by in-line turbidimetry during polymer mixture extrusion, Polymer Testing, **SUBMISSÃO para Outubro de 2017.**

SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
LISTA DE TABELAS	xv
LISTA DE FIGURAS	xvii
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xxiii
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Blendas Poliméricas	3
2.1.1 Aspectos gerais.....	3
2.1.2 Microrreologia de blendas poliméricas imiscíveis	4
2.2 Processo de Extrusão	9
2.2.1 Conceitos gerais	9
2.2.2 Extrusora dupla-rosca	10
2.2.3 Reologia em matrizes do tipo fenda.....	15
2.2.4 Caracterização em tempo real na extrusão.....	18
2.3 Interação da Luz com a Matéria	20
2.3.1 Fenômenos de Reflexão, Absorção e Transmissão de luz	20
2.3.2 Turbidez	23
2.3.3 Teoria de Mie	25
2.3.4 Absorção e Colorimetria.....	29
3 MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E MÉTODOS.....	39
3.1 Materiais Utilizados	39

3.1.1	Materiais Poliméricos	39
3.1.2	Materiais Cerâmicos.....	41
3.1.3	Corantes Ácidos.....	42
3.2	Equipamentos.....	43
3.2.1	Extrusora dupla-rosca	43
3.2.2	Matriz de extrusão.....	44
3.2.3	Detector óptico	48
3.2.4	Emissor de radiação - LED	49
3.2.5	Receptor de radiação - Fototransistor	50
3.2.6	Placa de conversão analógico/digital	52
3.2.7	Software - Labview	53
3.3	Métodos.....	54
3.3.1	Preparação dos Padrões particulados	54
3.3.2	Preparação dos Concentrados sólidos.....	57
3.3.3	Preparação dos Filmes-padrão	57
3.3.4	Validação em Bancada	59
3.3.5	Caracterização por Reometria	63
3.3.6	Caracterização por Monitoramento óptico na extrusora.....	64
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
4.1	Análise da Distribuição do Tamanho de Partículas Cerâmicas	69
4.2	Validação em Bancada.....	71
4.2.1	Influência dos Corantes ácidos nas Soluções aquosas	71
4.2.2	Influência das Partículas de Alumina nos Filmes-padrão.....	73
4.2.3	Influência das Partículas de Alumina nas Suspensões aquosas ..	76
4.3	Reometria e Razão de Viscosidades.....	83
4.4	Monitoramento Óptico na Extrusão	86

4.4.1	Corantes ácidos dispersos em Poliestireno	86
4.4.2	Partículas de Alumina dispersas em Poliestireno	91
4.4.3	Segunda fase polimérica.....	102
5	CONCLUSÕES.....	107
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	109
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	111
	APÊNDICE A	121
	APÊNDICE B.....	123
	ANEXO A	125

LISTA DE TABELAS

Tabela 3-1 – Índices de refração e coeficiente de variação do índice de refração com a temperatura dos polímeros selecionados [71,72].....	40
Tabela 3-2 – Algumas informações dos polímeros selecionados [73].....	41
Tabela 3-3 – Algumas informações das cerâmicas selecionadas [1,74,75]	42
Tabela 3-4 - Massas de poliestireno e do concentrado sólido (PS/Al ₂ O ₃) utilizados para o preparo dos filmes-padrão.....	58
Tabela 3-5 - Materiais e quantidades utilizadas nos pulsos de segunda fase.....	65
Tabela 4-1 – Parâmetros a e b encontrados para as partículas de alumina de referência em suspensões aquosas para D < 2 µm e D > 2 µm	81
Tabela B-1 - Faixas de volumes adicionados das soluções de água e corante para análise via colorimetria.....	123
Tabela B-2 - Faixas de volumes adicionados das suspensões de água e alumina para análise via turbidimetria.....	124

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Comportamento do número capilar crítico em função da razão de viscosidades para fluidos Newtonianos sujeitos a fluxo cisalhante e extensional. Adaptado de [28]	6
Figura 2.2 - Partícula sendo deformada sob ação de fluxo cisalhante simples (a) e extensional (b) [25].....	7
Figura 2.3 - Instabilidade capilar de Rayleigh em uma fibrila constituída de um fluido Newtoniano [29]	8
Figura 2.4 - Diagrama esquemático de uma extrusora comum de rosca simples com as três principais zonas da rosca de extrusão [30].....	10
Figura 2.5 - Esquema ilustrativo das roscas referentes aos tipos de extrusoras dupla-rosca [30].....	12
Figura 2.6 - Diagrama esquemático da evolução de morfologia em blendas de dois polímeros imiscíveis, A e B, ao longo do eixo axial de uma extrusão dupla-rosca onde é assumido que $T_{m_A} < T_{m_B}$ [35].....	14
Figura 2.7 - Visualização do efeito do fluxo cisalhante em uma mistura polimérica imiscível amolecida/fundida ao passar pela matriz do tipo fenda e a variação na morfologia da fase dispersa ao longo de um plano de corte longitudinal [37]	16
Figura 2.8 - Representação esquemática dos fenômenos de reflexão (I_R), absorção (I_A) e espalhamento de luz (I_E) em virtude da interação com a matéria.	21
Figura 2.9 - Feixe luminoso incidente em um conjunto de partículas delimitadas em uma região de espessura z [51]	23
Figura 2.10 - Gráfico de Turbidez específica em função do diâmetro de partícula de fase dispersa. O valor de m na equação de turbidez específica é definido como a razão entre o índice de refração da partícula pelo índice de refração da matriz [55]	27
Figura 2.11 - Espectro de ondas eletromagnéticas mostrando a região do visível [56]	30
Figura 2.12 – Esquema de absorção e reflexão de luz branca para materiais (a) verde, (b) azul e (c) vermelho	31

Figura 2.13 – Disco de cores complementares de Ostwald [60]	31
Figura 2.14 – Exemplos de grupos cromóforos responsáveis pela cor em compostos orgânicos.....	34
Figura 3.1 - Formula química dos corantes ácidos: (a) verde, (b) amarelo e (c) vermelho [76].....	43
Figura 3.2 - Vista parcial da montagem da matriz na saída do cabeçote de extrusão: 1 - Extrusora; 2 - Transdutor de pressão do cabeçote de extrusão; 3 - Matriz do tipo fenda; 4 - Transdutores de pressão ao longo da matriz; 5 - Detectores ópticos; 6 - Sistema de refrigeração; 7 - Cartuchos de aquecimento; 8 - Termopares	44
Figura 3.3 - Matriz de extrusão do tipo fenda utilizada.....	46
Figura 3.4 - Corte lateral esquerdo na matriz de extrusão mostrando a posição das janelas, J1, J2, J3 e J4, e dos transdutores de pressão, T1, T2 e T3 (unidades em mm)	47
Figura 3.5 - Sistema de detecção óptica utilizado com os dois receptores de luz (F1 e F2) e os quatro emissores de luz	48
Figura 3.6 - Espectros de emissão, em absorbância normalizada, dos LEDs azul (440 nm), verde (575 nm), vermelho (630 nm) e infravermelho (940 nm), respectivamente nessa ordem. Na inserção a intensidade de radiação emitida não está normalizada	50
Figura 3.7 – Espectro relativo de Sensibilidade do Fototransistor utilizado em função do comprimento de onda [78].....	51
Figura 3.8 - Evolução da Tensão de resposta do Fototransistor em função da iluminação [78].....	52
Figura 3.9 - Painel frontal do programa desenvolvido em Labview para acompanhamento das variáveis de processo e sinais ópticos.....	53
Figura 3.10 - Sistema esquemático para sedimentação gravitacional	55
Figura 3.11 – Liofilizador L101 utilizado para a secagem das suspensões cerâmicas	56
Figura 3.12 – Prensa MA098/A da Marconi utilizada no preparo dos filmes-padrão.....	59

Figura 3.13 - Foto da matriz de bancada utilizada para validação do Colorímetro <i>in-line</i> . Acima é mostrada a disposição da fonte luminosa e fototransistor em lados opostos da matriz de teflon. Abaixo detalhe do interior do colorímetro.	60
Figura 3.14 - Representação esquemática do sistema de detecção utilizado para a validação em bancada com as suspensões/soluções aquosas	62
Figura 3.15 – Reômetro de placas paralelas da TA Instruments modelo ARES-G2 (Esquerda) e Reômetro capilar da Instron modelo 4467 (Direita)	63
Figura 3.16 - Diagrama esquemático do arranjo experimental para monitoramento em tempo real <i>in-line</i> do processo de extrusão.....	66
Figura 4.1 – Distribuição de tamanho de partículas para a amostra de alumina não sedimentada.....	69
Figura 4.2 - Distribuição de tamanho de partículas para as amostra de alumina após processo de sedimentação fracionada: a) 0,5 μm , b) 1 μm , c) 2 μm e d) 3 μm	70
Figura 4.3 - Sinal normalizado de Absorção luminosa em função da concentração de corante referente às iluminações azul, verde, vermelho e infravermelho (em roxo) para as soluções aquosas: a) corante verde, b) corante amarelo e c) corante vermelho .	72
Figura 4.4 - Sinal normalizado de Turbidez em função da concentração e tamanho de partícula de Alumina, referente às iluminações azul, verde, vermelho e infravermelho (em roxo) para os filmes-padrão: a) 0,5 μm , b) 1 μm , c) 2 μm e d) 3 μm	74
Figura 4.5 - Curvas Gaussianas da Inclinação em função do tamanho de partícula de Alumina, referente às iluminações azul, verde, vermelho e infravermelho (em roxo) para os filmes-padrão.....	75
Figura 4.6 - Sinal normalizado de Turbidez em função da concentração e tamanho de partícula de Alumina, referente às iluminações azul, verde, vermelho e infravermelho (em roxo) para as suspensões aquosas: a) 0,5 μm , b) 1 μm , c) 2 μm e d) 3 μm	77
Figura 4.7 - Curvas Gaussianas da Inclinação em função do tamanho de partícula de Alumina, referente às iluminações azul, verde, vermelho e infravermelho (em roxo) para as suspensões aquosas.....	78

Figura 4.8 – Razão do tamanho médio de partícula de alumina de referência em suspensão aquosa em função do parâmetro Z com o sinal medido sob as iluminações azul, verde e vermelho com relação a iluminação infravermelha.	80
Figura 4.9 – Equações da inclinação das razões do tamanho médio de partícula de alumina em suspensão aquosa em função do parâmetro Z com o sinal medido sob as iluminações azul, verde e vermelho com relação a iluminação infravermelha. a) $D < 2 \mu\text{m}$ e b) $D > 2 \mu\text{m}$	81
Figura 4.10 - Sinal normalizado de Turbidez em função da concentração das nanopartículas de Sepiolita (a) e Sílica (b), referente às iluminações azul, verde, vermelho e infravermelho (em roxo) em suspensão aquosa.....	82
Figura 4.11 - Viscosidade corrigida em função da taxa de cisalhamento corrigida para: (a) Poliestireno, (b) Polipropileno e (c) Polietileno na temperatura de 220°C	84
Figura 4.12 – Razão de viscosidade corrigida para: (▲) PP/PS e (●) PE/PS em função da taxa de cisalhamento corrigida.....	85
Figura 4.13 - Sinal normalizado de Absorção luminosa em função do tempo de extrusão referente às iluminações azul, verde, vermelho e infravermelho (em roxo) para os corantes: a) verde, b) amarelo e c) vermelho. Pulso de 0,5 g	87
Figura 4.14 - Sinal normalizado de Absorção luminosa em função do tempo de extrusão referente às iluminações azul, verde, vermelho e infravermelho (em roxo) para os corantes: a) verde, b) amarelo e c) vermelho. Pulso de 1,0 g	88
Figura 4.15 - Sinal normalizado de Absorção luminosa para as amostras coletadas ao término da extrusão nas iluminações azul, verde, vermelho e infravermelho (em roxo): a) corante verde, b) corante amarelo e c) corante vermelho.....	90
Figura 4.16 - Sinal normalizado de Turbidez em função do tempo de extrusão referente às iluminações azul, verde, vermelho e infravermelho (em roxo) para os pulsos de Alumina com 0,5 μm : a) 0,5 g, b) 1,0 g, c) 1,5 g	91
Figura 4.17 – Tamanhos de partícula obtidos para a alumina de 0,5 μm em função da massa de pulso adicionada	92
Figura 4.18 - Sinal normalizado de Turbidez em função do tempo de extrusão referente às iluminações azul, verde, vermelho e infravermelho (em roxo) para os pulsos de Alumina com 1,0 μm : a) 0,5 g, b) 1,0 g, c) 1,5 g	93

Figura 4.19 - Tamanhos de partícula obtidos para a alumina de 1,0 μm em função da massa de pulso adicionada	94
Figura 4.20 - Sinal normalizado de Turbidez em função do tempo de extrusão referente às iluminações azul, verde, vermelho e infravermelho (em roxo) para os pulsos de Alumina com 2,0 μm : a) 0,5 g, b) 1,0 g, c) 1,5 g	95
Figura 4.21 - Tamanhos de partícula obtidos para a alumina de 2,0 μm em função da massa de pulso adicionada	96
Figura 4.22 - Sinal normalizado de Turbidez em função do tempo de extrusão referente às iluminações azul, verde, vermelho e infravermelho (em roxo) para os pulsos de Alumina com 3,0 μm : a) 0,5 g, b) 1,0 g, c) 1,5 g	97
Figura 4.23 - Tamanhos de partícula obtidos para a alumina de 3,0 μm em função da massa de pulso adicionada	98
Figura 4.24 - Tamanhos de partícula (μm) obtidos via análise em função do tamanho de partícula (μm) após sedimentação fracionada para os pulsos de alumina	99
Figura 4.25 – Curvas de Turbidez máxima normalizada em função do tamanho de partícula de Alumina, referente às iluminações azul, verde, vermelho e infravermelho (em roxo) para as massas de pulso: a) 0,5 g, b) 1,0 g, c) 1,5 g	101
Figura 4.26 - Sinal normalizado de Turbidez em função do tempo de extrusão referente às iluminações azul, verde, vermelho e infravermelho (em roxo) para os pulsos de Polipropileno de: a) 0,05 g, b) 0,10 g, c) 0,15 g e d) 0,20 g	103
Figura 4.27 - Sinal normalizado de Turbidez em função do tempo de extrusão referente às iluminações azul, verde, vermelho e infravermelho (em roxo) para os pulsos de Polietileno de: a) 0,055 g, b) 0,110 g, c) 0,165 g e d) 0,220 g.....	104
Figura 4.28 - Tamanhos de partícula de PP e PE calculados (μm) em função da massa de pulso adicionada	105
Figura A.1 - Detalhe do diagrama de blocos para a sincronização da alimentação de cada um dos LEDs	121
Figura A.2 - Detalhe do diagrama de blocos para o controle da Pressão no sistema	121

Figura A.3 - Caixa de cálculos do programa mostrando a sintaxe das fórmulas utilizadas para cálculo da birrefringência e turbidez para cada LED e para as medidas de Pressão..... 122

Figura A.1 - Perfil de rosca 2KB45 utilizado na extrusora dupla rosca durante as medidas in-line. KB: bloco de malaxagem (*Kneading Block*) e LH: elemento de passo reverso (*Left Hand*) [10] 125

SÍMBOLOS E ABREVIações

A = amplitude da distorção na fibrila; área da curva

a = distância entre observador e o centro da partícula; inclinação das curvas do tipo $ax+b$

ABS = borracha acrilonitrila-butadieno-estireno

Al_2O_3 = alumina

ASTM = *American Section of the International Association for Testing Materials*

c = concentração da substância absorvente de luz no meio

Ca = número capilar

Ca_{crit} = número capilar crítico

D = diâmetro da partícula

d = espessura da amostra

d_g = diâmetro da gota

\bar{D}_m = tamanho médio das partículas

dn/dT = coeficiente de variação do índice de refração com a temperatura

dp/dx = gradiente de pressão ao longo da fenda

DTP = distribuição de tamanho de partícula

DTR = distribuição de tempo de residência

E = energia, em kJ

EC = elemento de condução

EM = elemento de malaxagem

F = fototransistor

f = frequência, em Hz ou kHz

FTIR = *Fourier-transform infrared spectroscopy*

g = unidade de peso, grama; aceleração da gravidade, em m/s^2

h = altura da fenda

HDPE = polietileno de alta densidade

HOMO = *Highest Occupied Molecular Orbital*

I = intensidade de luz transmitida sem espalhamento

I_0 = intensidade de luz incidente

I_A = intensidade de luz absorvida

I_R = intensidade de luz refletida

I_T = intensidade de luz transmitida com espalhamento

K = coeficiente de espalhamento de luz; constante geométrica da matriz

k_0 = número de onda

kg = unidade de peso SI, quilograma

L = unidade de volume, litro

LALLS = espalhamento de luz laser de baixo ângulo

LDPE = polietileno de baixa densidade

LED = *Light-Emitting Diode*

LH = elemento de passo esquerdo ou passo reverso

LUMO = *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*

m = unidade de distância SI, metro

mg = unidade de peso, miligrama

mL = unidade de volume, mililitro

mm = unidade de distância, milímetro

mV = unidade de energia, milivolts

μm = unidade de distância, micron

MFI = índice de fluidez, em g/10min

$\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ = sepiolita

MMT = argila montmorilonita

n_r = razão do índice de refração da partícula n_d em relação ao índice de refração do meio n_m

mol = unidade de quantidade de substância

N = número de partículas monodispersas por unidade de volume em fração volumétrica Φ_d de fase dispersa; rotação da rosca

n = número inteiro; índice de refração; número quântico principal

n_d = índice de refração da partícula

n_m = índice de refração do meio

NIR = *Near-infrared spectroscopy*

nm = unidade de distância, nanômetro

Pa = unidade de pressão SI, pascal

PC = policarbonato

PDMS = polidimetilsiloxano

PE = polietileno

PMMA = polimetilmetacrilato

PP = polipropileno

PS = poliestireno

psi = unidade de pressão

PVC = policloreto de vinil

Q = vazão volumétrica, em kg/h

R = raio da partícula

\bar{R} = raio médio da fibrila

R_0 = raio inicial da fibrila

rpm = rotações por minuto

SiO_2 = sílica

T = transmitância; temperatura, em °C

t = tempo

T_c = temperatura de amolecimento

T_f = temperatura de fusão

T_g = temperatura de transição vítrea

T_m = temperatura de fusão cristalina

ton = unidade de peso, tonelada

V = volume da fase dispersa; voltagem lida pelo detector, em Volts

V_0 = voltagem da linha de base

V_N = voltagem normalizada

V_s = voltagem de saturação

W = largura da fenda

w = largura da curva

x = parâmetro de difração

z = caminho óptico

α = razão entre a circunferência da partícula e o comprimento de onda da luz
no meio

γ = tensão superficial

$\dot{\gamma}$ = taxa de cisalhamento

$\dot{\gamma}_{\text{corr}}$ = taxa de cisalhamento corrigida

Γ = energia interfacial

Δn = diferença dos índices de refração do polímero matriz e do polímero da fase dispersa

ε = absorvidade molar

κ = coeficiente de absorção ou coeficiente de extinção molar

η = viscosidade

η_{corr} = viscosidade corrigida

η_m = viscosidade do polímero-matriz

η_d = viscosidade do polímero-fase dispersa

η_r = razão de viscosidades do polímero da fase dispersa e o polímero da matriz

θ = ângulo de espalhamento relativo a direção da radiação incidente

λ = comprimento de onda

λ_0 = comprimento de onda da luz no vácuo

π = número grego pi

ρ = densidade

ρ_0 = densidade da água

τ = turbidez

v_s = razão de volume entre a fase dispersa e a matriz

ϕ_m = fração volumétrica do polímero-matriz

ϕ_d = fração volumétrica do polímero-fase dispersa

ω = frequência angular, em rad/s

1 INTRODUÇÃO

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

No que diz respeito ao meio industrial, para o controle de qualidade dos materiais processados geralmente são empregadas técnicas convencionais de microscopia ótica ou eletrônica, as chamadas técnicas *off-line*. Contudo, tais técnicas geram altos custos e demandam um tempo que a indústria não dispõe, principalmente no que diz respeito à coleta e a preparação de amostras. Além disso, há uma grande dificuldade da detecção de um defeito após a sua ocorrência, o que possibilita a perda de uma grande quantidade de material processado.

Recentemente, pesquisas têm sido realizadas para o desenvolvimento de técnicas de caracterização *in situ* e em tempo real, nas quais o acompanhamento da morfologia é feito em tempo real ao longo do processamento [2-7]. Dentre essas técnicas *in-line*, i.e., realizadas na linha de fluxo principal da extrusora, estão aquelas baseadas na caracterização óptica dos polímeros que permitem quantificar a turbidez e/ou birrefringência gerada pela morfologia das fases e orientação das cadeias poliméricas.

Nosso grupo de pesquisa¹, no qual está inserido este trabalho, tem se dedicado à construção e aplicação de dispositivos ópticos para medidas *in-line* durante a extrusão de polímeros [8-22]. Dentre esses dispositivos, foi desenvolvido um turbidímetro para o acompanhamento da distribuição de tempos de residência [8,9] e, para se estudar a degradação de polímeros e morfologia de blendas poliméricas [10,11] e nanocompósitos [12,13]. Posteriormente, alterações naquele dispositivo levaram até o desenvolvimento de um polarímetro para quantificar a birrefringência de

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

fluxo [14,15] e para birrefringência de forma [16]. Também foi criado pelo grupo um colorímetro para a aferição da degradação durante a extrusão [17,18] e um detector de espalhamento de luz laser de baixo ângulo, LALLS, operando em tempo real na extrusão [19-22]. A construção de um dispositivo de caracterização traz consigo certas vantagens, tais como: superar as limitações de um equipamento comercial, apresentando boa flexibilidade, podendo ser ajustado para novas necessidades que venham a aparecer ao longo do desenvolvimento do estudo.

Apesar de suas diferenças de aplicação, todos os trabalhos de desenvolvimento de dispositivos ópticos do nosso grupo de pesquisa levam à uma aplicação final de tais dispositivos na extrusão *in-line*. Analisar as propriedades dos polímeros sob fluxo ao longo da extrusora nos leva à um aumento do conhecimento sobre as propriedades resultantes. Dentre estas propriedades, tem-se o tamanho de partícula destes polímeros sob fluxo, seja em estado transiente ou em estado estacionário.

Neste trabalho, buscou-se avaliar os tamanhos de partícula de uma segunda fase polimérica de polipropileno (PP) e polietileno (PE) em uma matriz polimérica de poliestireno (PS), pela quantificação da atenuação da luz incidente via técnicas de caracterização óptica *in-line*, turbidimetria, durante a extrusão. Para isso, fez-se uso de um sistema composto de quatro LEDs coloridos e dois fototransistores para detecção e coleta da intensidade dos feixes de luz transmitidos sem mudança na direção de propagação através do fluxo fundido. As análises foram feitas em estado transiente pelo sistema de adição de pulsos, enquanto se mantinha constante a rotação da rosca e a vazão da extrusora.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Blendas Poliméricas

2.1.1 Aspectos gerais

A busca por novos materiais na área de polímeros é intensa. Nesse sentido, blendas poliméricas são bastante exploradas, uma vez que o desenvolvimento delas é mais prático que a síntese de novos polímeros. Por estas características, blendas poliméricas são extensamente exploradas do ponto de vista científico e industrial, permitindo a elaboração de uma infinidade de novos materiais poliméricos para as mais diversas aplicações.

Blendas poliméricas podem ser definidas como uma mistura física de dois ou mais tipos de polímeros e/ou copolímeros, sem que ocorra um elevado grau de ligações covalentes entre eles, a fim de que se mantenham as identidades dos mesmos. A mistura deve possuir quantidades acima de 2% em volume do segundo elemento, para que o mesmo faça sentir sua influência nas propriedades da blenda [23].

De maneira geral, as blendas são classificadas de acordo com as características de miscibilidade e compatibilidade. No primeiro caso, tem-se a subdivisão em blendas miscíveis e imiscíveis e, em segundo plano, como compatível ou não. Uma blenda é dita miscível quando existe uma boa interação das fases dispersas formando uma fase única. Para o caso de uma blenda imiscível, a interação em nível molecular é baixa entre as fases. Assim, ela é dita heterogênea em nível microscópico, uma vez que é formada uma segunda fase com morfologia característica dependente dos parâmetros de processo, tensão interfacial e concentração dos elementos [24].

A maneira mais rápida e econômica de se prepará-las e, por isso, a mais usualmente empregada, é pela mistura no estado fundido, também chamada de mistura mecânica, empregando principalmente extrusoras de rosca simples ou dupla que, pela ação combinada de cisalhamento e temperatura, promovem a mistura dos constituintes da blenda.

Uma característica importante durante o estudo para o desenvolvimento de uma blenda polimérica é o fato de que tanto as suas propriedades macroscópicas finais, quando aspectos microestruturais relacionados à miscibilidade, separação de fases, morfologia de fases e interações interfaciais são governados por fatores

termodinâmicos e reológicos. O conhecimento destes parâmetros permitiu um melhor controle da morfologia e das propriedades finais desejadas.

2.1.2 Microrreologia de blendas poliméricas imiscíveis

A busca por novas aplicações através da combinação de propriedades de polímeros distintos em uma blenda na maioria das vezes acaba barrando em sistemas imiscíveis, onde há segregação de fases. Dessa maneira, a total compreensão das variáveis envolvidas na formação das diversas morfologias possíveis torna-se um fator chave para o desenvolvimento de novos materiais. A microrreologia de blendas poliméricas visa o entendimento das relações entre parâmetros reológicos que influenciam na formação da morfologia de fases de blendas poliméricas durante a mistura no estado fundido. A morfologia final em uma blenda polimérica é relativamente complexa, dependendo de uma combinação de fatores intrínsecos dos polímeros, composição da blenda e de variáveis de processamento [24]. Estudos acerca da microrreologia de blendas poliméricas possuem como ponto de partida o modelo reológico de Taylor publicado em 1932 [25], que possibilitou a elucidação da contribuição de parâmetros reológicos que controlam a deformação e a quebra de uma gota de um líquido newtoniano imersa em um outro meio líquido newtoniano. Taylor postulou que a deformação e quebra da gota é função da relação entre a tensão cisalhante sobre a gota e a tensão interfacial entre os dois líquidos, denominado número capilar (Ca) (Equação 2.1), sendo que η_m é a viscosidade da matriz, $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento, Γ é a energia interfacial e d_g é o diâmetro da gota:

$$Ca = \frac{\textit{tensão cisalhante}}{\textit{tensão interfacial}} = \frac{\eta_m \dot{\gamma}}{\Gamma / d_g} \quad (2.1)$$

Através da Equação 2.1 fica explicitado o balanço existente entre cisalhamento, que tende a deformar a gota e tensão interfacial, que tende a manter a partícula

esférica. Segundo o modelo de Taylor, a condição para a ocorrência da quebra da gota dar-se quando o número capilar supera um valor crítico, ou seja, $Ca > Ca_{crit}$.

A tensão interfacial é oriunda das contribuições de tensões superficiais dos polímeros puros. Esta por sua vez é definida com uma propriedade da superfície de líquidos em resistir à aplicação de forças externas, por consequência da natureza coesiva das moléculas de cada líquido. Dessa maneira, a tensão interfacial pode ser entendida como uma tensão gerada na interface entre os líquidos devido à tendência que os mesmos possuem em se manterem coesos. Por consequência, quanto maior a tensão gerada na interface, maior será a força motriz para a segregação das fases, contribuindo de maneira efetiva para a imiscibilidade do sistema [25].

Diversos autores elaboram modelos teóricos para previsão dos valores de tensão interfacial a partir de valores de tensão superficial. Um dos modelos mais utilizados foi desenvolvido por Wu em 1971 [26], dado pela Equação 2.2, sendo que γ_1 e γ_2 representam as tensões superficiais de cada fluido, e os índices d e p são suas respectivas contribuições dispersivas e polares. As tensões superficiais podem ser escritas como ($\gamma = \gamma^d + \gamma^p$):

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 4 \left(\frac{\gamma_1^d \gamma_2^d}{\gamma_1^d + \gamma_2^d} \right) - 4 \left(\frac{\gamma_1^p \gamma_2^p}{\gamma_1^p + \gamma_2^p} \right) \quad (2.2)$$

Um parâmetro reológico relevante e que está relacionado com o número capilar crítico (Ca_{crit}) é a razão de viscosidades (η_r), dada pela Equação 2.3, sendo que η_d representa a viscosidade da fase dispersa (gota) e η_m é a viscosidade do meio (matriz):

$$\eta_r = \frac{\eta_d}{\eta_m} \quad (2.3)$$

Sundararaj [27] estudou a relação entre o número capilar crítico (Ca_{crit}) e a razão de viscosidades (η_r) para misturas de fluidos newtonianos e, também avaliou a

influência do tipo de fluxo imposto nas misturas, conforme mostrado no gráfico da Figura 2.1.

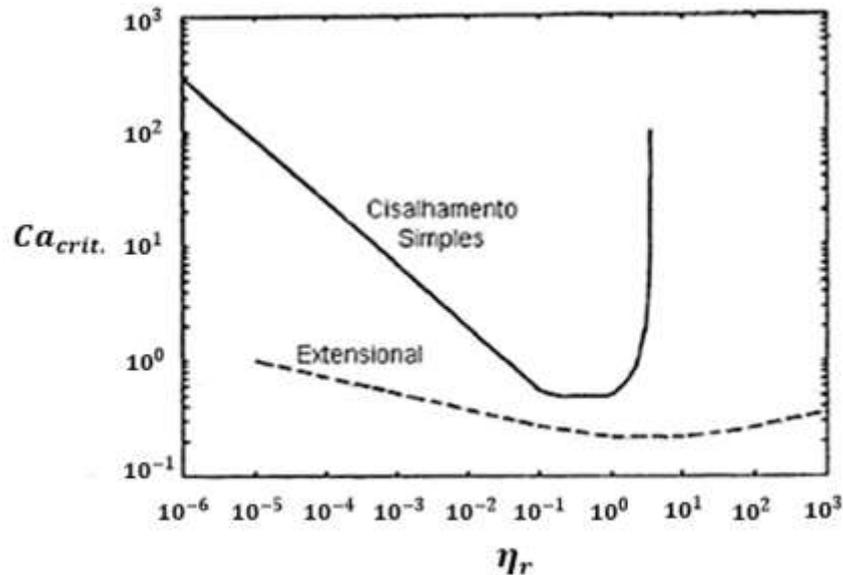


Figura 2.1 - Comportamento do número capilar crítico em função da razão de viscosidades para fluidos Newtonianos sujeitos a fluxo cisalhante e extensional. Adaptado de [28]

Alguns aspectos importantes referentes às curvas da Figura 2.1 devem ser ressaltados. Existe um intervalo de valores de razão de viscosidades para os quais há quebra de partículas, sendo favorecido para valores próximos da unidade. Para valores muito baixos ou muito altos de razão de viscosidade, a susceptibilidade de quebra da partícula é reduzida. Com razão de viscosidade pequena a fase dispersa presente é alongada na direção da deformação podendo não incorrer em sua quebra, ao passo que para valores elevados de razão de viscosidade a fase matriz provoca um baixo nível de deformação na partícula de fase dispersa, o que dificulta a quebra da mesma. Outra característica importante que pode ser observada na Figura 2.1 é a relação do Ca_{crit} com os diferentes tipos de fluxo atuantes. Em cisalhamento simples se faz necessário um nível maior de deformação para ocorrência de quebra de partículas se comparado ao fluxo extensional. A diferença entre os campos de

deformação atuantes em cada tipo de fluxo pode ser observada através dos esquemas de deformação da gota da Figura 2.2 elaborados por Taylor empregando fluidos Newtonianos.

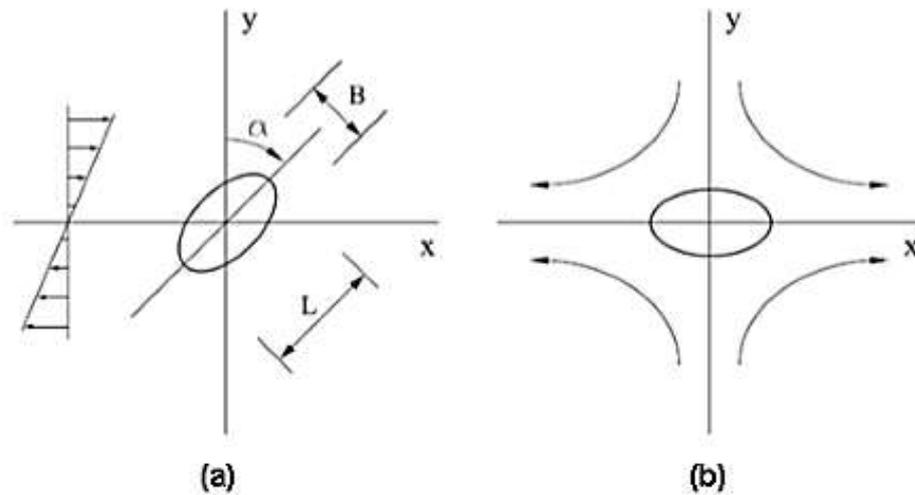


Figura 2.2 - Partícula sendo deformada sob ação de fluxo cisalhante simples (a) e extensional (b) [25]

Em suas pesquisas, Taylor [25] determinou o tamanho máximo de partículas que seriam estáveis em sistemas de fluidos newtonianos sob ação de fluxo cisalhante simples (Equação 2.4), sendo que Γ é a tensão interfacial entre os líquidos, η_r é a razão de viscosidades, $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento e η_m é a viscosidade do meio:

$$d_{Taylor} = \frac{4\Gamma(\eta_r + 1)}{\dot{\gamma} \eta_m \left(\frac{19}{4}\eta_r + 4 \right)} \quad (2.4)$$

Outros estudos também buscaram correlacionar o fator razão de viscosidades com a quebra de gotas. Tomotika [29] em suas pesquisas constatou que à medida que o raio local da fibrila é reduzido por consequência de seu alongamento, a

presença de uma tensão interfacial mais elevada entre os líquidos acaba estimulando o rompimento do filamento, como uma maneira de redução da área interfacial. A Figura 2.3 nos exemplifica a ocorrência de instabilidade capilar em uma fibrila.

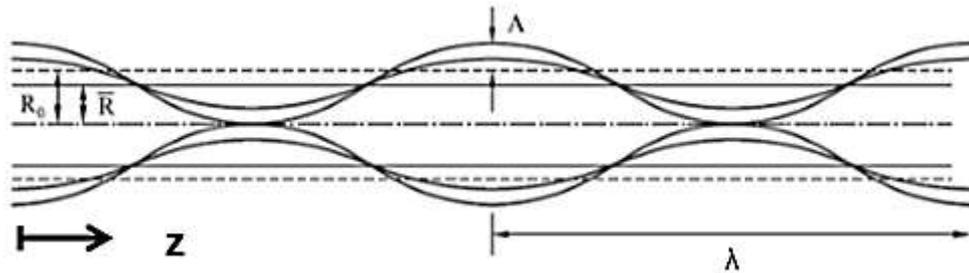


Figura 2.3 - Instabilidade capilar de Rayleigh em uma fibrila constituída de um fluido Newtoniano [29]

A partir do desenvolvimento teórico realizado por Tomotika e Rayleigh, chegou-se ao modelo matemático que descreve a formação da instabilidade capilar de fibrilas de um líquido newtoniano imerso em outro sob ação de fluxo cisalhante, ao longo do eixo z , dado pela Equação 2.5 [29], sendo que R_0 , o raio inicial da fibrila antes da instabilidade, \bar{R} , o raio médio da fibrila após a instabilidade, A , amplitude da distorção na fibrila e λ , o comprimento de onda.

$$R(z) = \bar{R} + A \operatorname{sen} \left(\frac{2\pi z}{\lambda} \right) \quad (2.5)$$

Embora de grande importância para o entendimento qualitativo da morfologia de fases de blendas poliméricas imiscíveis, do ponto de vista quantitativo o modelo de Taylor apresenta algumas limitações. Esse modelo foi desenvolvido para um sistema constituído de uma única gota dispersa num meio contínuo, de modo que acaba não levando em conta a ocorrência de coalescência devido à presença de partículas vizinhas. Com isso, o diâmetro calculado por Taylor acaba sendo relativamente menor

que para sistemas reais com volume maior de fase dispersa. Outro fato consta que o estudo de Taylor utilizou fluidos newtonianos que se deformam mais facilmente em relação aos fluidos poliméricos que, por possuírem comportamento viscoelástico, tendem a resistirem mais à deformação aplicada, permanecendo mais estáveis e assim com tamanhos relativamente maiores.

As pesquisas realizadas por Taylor, Tomotika entre outros autores empregando sistemas de líquidos newtonianos imiscíveis para descrever o fenômeno de deformação e quebra de partículas contribuíram decisivamente para a compreensão das variáveis envolvidas na determinação do tamanho final da fase dispersa em blendas poliméricas imiscíveis processadas no estado fundido.

2.2 Processo de Extrusão

2.2.1 Conceitos gerais

No processo de extrusão, o polímero é impulsionado continuamente ao longo de uma rosca passando por regiões de altas temperaturas e pressões, onde este é fundido e compactado e, finalmente, forçado a passar por uma matriz onde é dada sua forma final.

A rosca de uma extrusora é dividida em pelo menos três seções ou zonas e, cada seção tem seu devido propósito [30]. A zona de alimentação capta o polímero de um alimentador e o impulsiona no barril da extrusora. A zona de compressão, compacta, funde e plastifica formando um fluxo contínuo de plástico fundido. Nesta seção algum fornecimento de calor externo deve ser aplicado, mesmo tendo-se muito calor gerado por fricção. A zona de dosagem contribui para a velocidade de fluxo uniforme, necessária para as dimensões uniformes no produto final e, impõe pressão suficiente para forçar o polímero através da matriz da extrusora. A extrusora e suas três zonas estão esquematizadas na Figura 2.4.

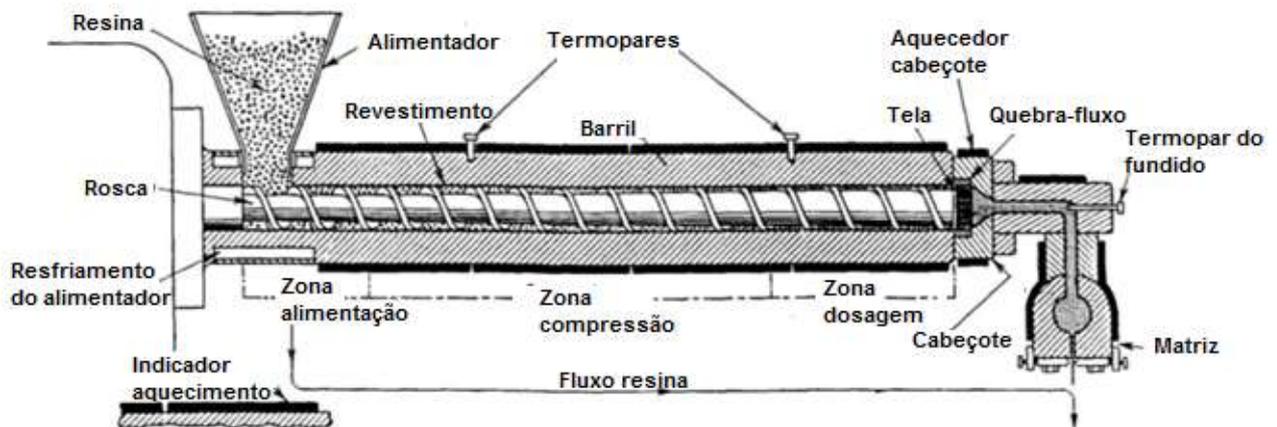


Figura 2.4 - Diagrama esquemático de uma extrusora comum de rosca simples com as três principais zonas da rosca de extrusão [30]

As extrusoras podem ser operadas com o uso de uma rosca, simplesmente denominada rosca simples, as quais compõem o maior percentual de uso de tais equipamentos industrialmente. Já o processo de *compounding*, que se refere à preparação de compostos multifásicos, não necessariamente gerando um produto final, utilizam extrusoras de roscas múltiplas, sendo o principal exemplo as extrusoras dupla-rosca. As diferenças principais entre os dois tipos de extrusoras citadas estão relacionadas com a capacidade de mistura e trocas térmicas, sendo as extrusoras dupla-rosca as mais eficientes em relação às diferenças citadas [30].

2.2.2 Extrusora dupla-rosca

Os processos conduzidos em extrusoras dupla-rosca (ou extrusoras de rosca dupla) representam a grande maioria de processamentos por extrusão. Dentre seus principais usos estão: produção eficiente de compósitos, blendas poliméricas, extrusão reativa e processamento de materiais termoplásticos de difícil manuseio (por ex. PVC) [31].

Há uma grande variedade de extrusoras dupla-roscas, com grandes diferenças na concepção, princípio de operação e campo de aplicação. É, portanto, difícil fazer comentários gerais sobre extrusoras dupla-roscas. Isto é esperado, uma vez que para a extrusora dupla-roscas tem-se um aumento substancial do número de variáveis a serem consideradas, tais como a direção de rotação de ambas as roscas e o grau de entrelaçamento das roscas. Uma classificação de extrusoras dupla-roscas muito utilizada baseia-se na configuração geométrica da extrusora [32].

Quanto ao posicionamento das roscas tem-se extrusoras dupla-roscas: não-interpenetrantes (existe uma distância entre os filetes das roscas), tangenciais (os filetes de uma rosca tangenciam os da outra rosca) e as interpenetrantes (os filetes de uma rosca se encaixam no canal da outra). Além disso, essas extrusoras podem ser modulares, tanto o barril quanto o perfil da rosca podem ser montados de forma a produzir o melhor efeito de mistura. As extrusoras dupla-roscas podem também ser classificadas quanto ao sentido de rotação das roscas, podendo ser: co-rotacional (as duas roscas giram no mesmo sentido) ou contra-rotacional (as roscas giram em sentido contrário).

As extrusoras do tipo co-rotacional possuem maior ação de mistura com alternância de fluxo, um tempo de residência maior e produtividade menor quando comparadas com as extrusoras do tipo contra-rotacional, pois nestas extrusoras o material é conduzido para a junção (mantendo-se acima ou abaixo) de modo a resultar em uma baixa ação de mistura, porém uma maior produtividade já que apresenta um elevado bombeamento. Esse tipo de extrusora também apresenta taxas de cisalhamento maiores pois maior quantidade de material é exposta às paredes aquecidas do barril em função do polímero fundido contornar todo o canal [32].

Um caso especial está nas extrusoras não interpenetrantes contra-rotacionais, pois o mecanismo de transporte interno se assemelha ao de uma extrusora com rosca simples, com a diferença de que existe a possibilidade de troca de material de uma rosca para outra o que aumenta a eficiência de mistura [33].

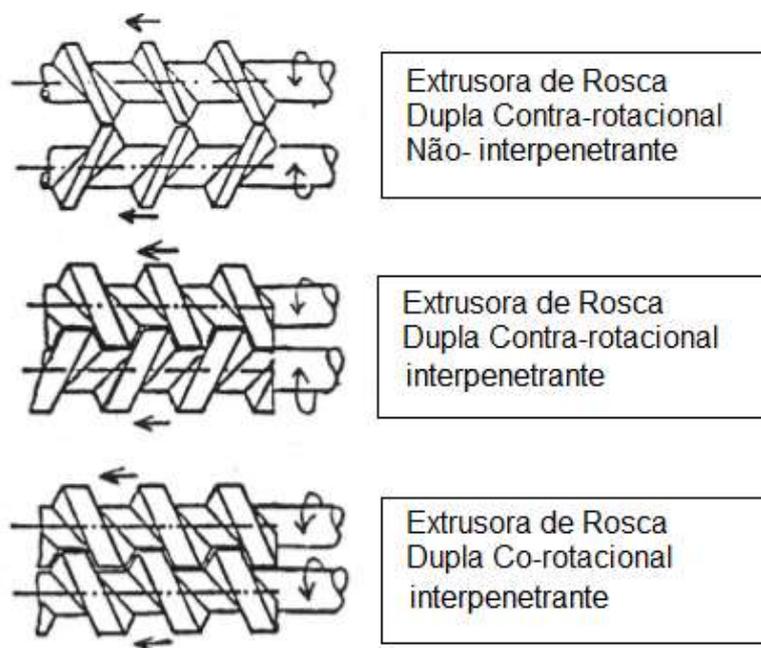


Figura 2.5 - Esquema ilustrativo das roscas referentes aos tipos de extrusoras dupla-roscas [30]

O perfil de rosca desempenha um papel importante nas características de fluxo. As extrusoras dupla-roscas, em função de sua característica modular, permitem a confecção do perfil de rosca com diferentes níveis de mistura graças à disposição de diferentes elementos de rosca axialmente, como os elementos de condução e os elementos de malaxagem [34].

Os elementos de condução (EC) possuem baixa capacidade de cisalhamento, mas elevada capacidade de transporte. Estas geometrias têm como principal característica o tamanho do passo (distância entre dois filetes consecutivos), que influencia no grau de preenchimento dos canais. As extrusoras geralmente são operadas em uma condição semipreenchida de seus canais, de tal maneira que o tamanho do passo é utilizado para controle. O outro tipo de elemento que costumeiramente compõe os perfis de rosca é o elemento de mistura ou elemento de malaxagem (EM), tendo, portanto, como principal característica a elevada capacidade de mistura em função do alto grau de cisalhamento, em detrimento da condução. Estes elementos são formados por blocos unidos na direção perpendicular ao eixo de

rotação da rosca. As disposições angulares dos sucessivos blocos ao longo do eixo da rosca, bem com sua largura influenciam consideravelmente na capacidade e tipo de mistura. Esses dois tipos de elementos apresentados ainda podem ser de passo esquerdo (ou passo reverso, LH), tendo as mesmas características descritas anteriormente, mas que forçam o material a ser conduzido no sentido contrário à matriz da extrusora [34].

Lee e Han [35] utilizaram blendas poliméricas cujos polímeros constituintes possuíam diferentes temperaturas de fusão e de amolecimento e razões de viscosidade, com o objetivo de investigar a evolução morfológica das blendas ao longo de uma extrusora dupla-rosca do tipo co-rotacional e interpenetrante. As blendas utilizadas foram de: i) PS/PMMA, ii) PS/PC, iii) PS/HDPE, e iv) PS/PP. A escolha das blendas foi baseada na diferença na temperatura de fusão (T_m) de um polímero semicristalino e a temperatura de amolecimento (T_c) de um polímero amorfo, sendo T_c definido como aproximadamente $55\text{ }^\circ\text{C}$ acima da T_g do polímero amorfo. Um diagrama esquemático mostrando o comportamento observado em função do aumento da relação L/D de uma determinada extrusora dupla-rosca está apresentado na Figura 2.6.

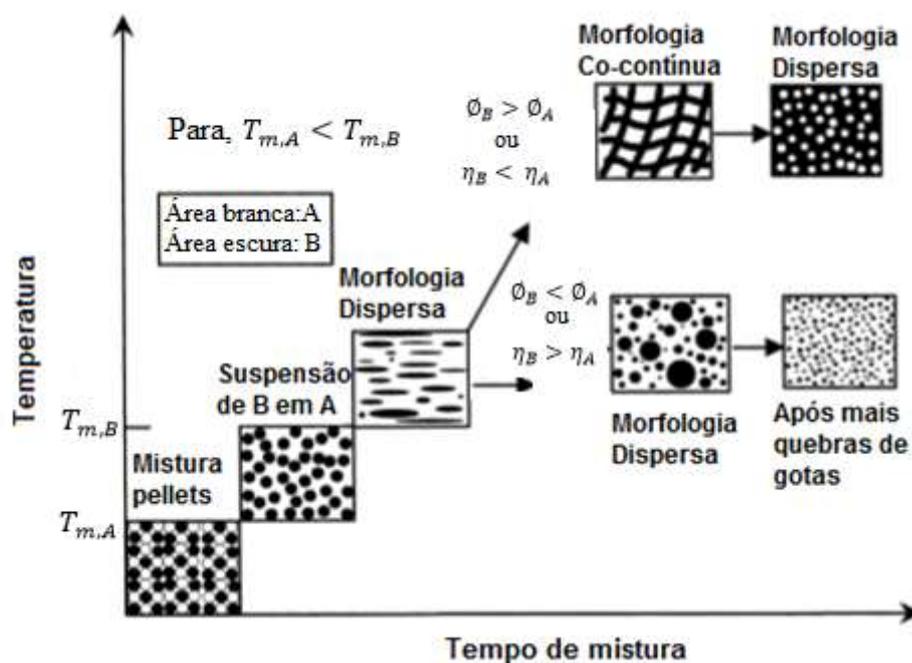


Figura 2.6 - Diagrama esquemático da evolução de morfologia em blendas de dois polímeros imiscíveis, A e B, ao longo do eixo axial de uma extrusão dupla-rosca onde é assumido que $T_{m,A} < T_{m,B}$ [35]

As viscosidades dos cinco polímeros (PS, PMMA, PC, HDPE e PP) escolhidos foram medidas numa vasta gama de temperaturas em taxas de cisalhamento variando de 0,001 a 1000 s^{-1} . Foi observado que foi formada uma morfologia co-contínua para baixos valores de L/D da extrusora e que, para valores maiores de L/D da extrusora, esta morfologia se transformou numa morfologia dispersa.

Bertolino [12] realizou um estudo sobre o efeito da formulação e do perfil de rosca de uma extrusora dupla-rosca do tipo co-rotacional e interpenetrante no nível de degradação, intercalação e esfoliação no estado fundido de uma argila montmorilonita (MMT) tratada e não tratada, na formação de nanocompósitos a base de polipropileno (PP). A produção do nanocompósito foi realizada em uma extrusora dupla rosca Werner&Pfleiderer ZSK30, sendo o acompanhamento da eficiência desta produção feita em tempo real *in-line* com o uso de um turbidímetro. Para quantificar o grau de esfoliação foi utilizado o método convencional *off-line* de análise por difração de raios X. Através da turbidimetria, foi possível acompanhar as mudanças em tempo real e, portanto, a consequente geração do material em escala nanométrica, uma vez

que, a redução do tamanho de partícula levava à valores cada vez menores de turbidez coletada.

2.2.3 Reologia em matrizes do tipo fenda

O polímero fundido escoar através de uma matriz do tipo fenda devido ao fluxo conduzido por diferença de pressão, a qual é afetada pela geometria do canal, propriedades de fluxo do polímero, distribuição de temperatura no polímero fundido e taxa de fluxo através da matriz. A análise do fluxo nesta região é complicada pela natureza viscoelástica dos polímeros e essa característica é, portanto, desconsiderada por facilitar os cálculos. Dessa maneira, por simplificação, o polímero fundido é tratado como fluido puramente viscoso [32].

O perfil de velocidades para esses fluidos pseudoplásticos pode ser descrito como uma parábola achatada ao centro (Figura 2.7). Esse perfil de velocidades conduz a diferentes taxas de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) desde a parede da matriz até sua região central, onde $\dot{\gamma}$ é nula. Quando uma mistura polimérica está sendo extrudada, as tensões cisalhantes podem gerar deformações no polímero de segunda fase, permitindo que coexistam ao longo deste perfil diferentes morfologias da segunda fase, fazendo com que o extrudado tenha uma microestrutura “pele-núcleo” [36].

A Figura 2.7 nos mostra, simplificada em três pontos, que estas morfologias vão desde partículas esféricas ao centro, passando por partículas elipsoidais, até fibrilas na região próxima à parede interna da matriz [37].

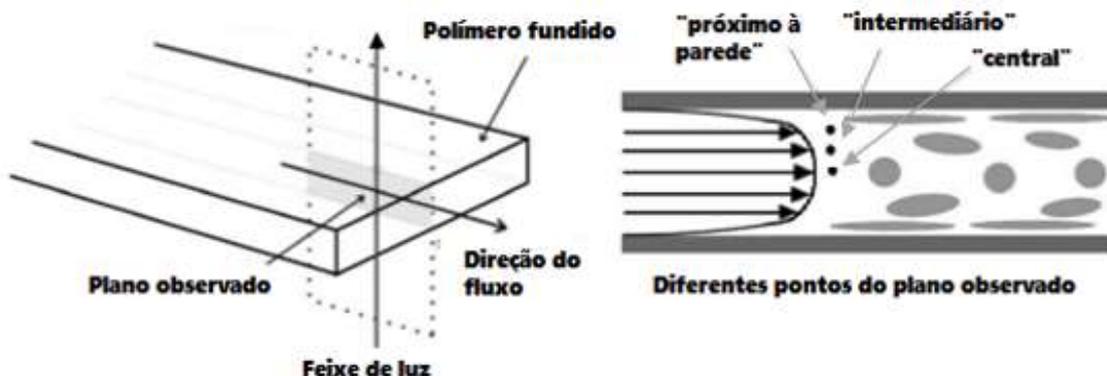


Figura 2.7 - Visualização do efeito do fluxo cisalhante em uma mistura polimérica imiscível amolecida/fundida ao passar pela matriz do tipo fenda e a variação na morfologia da fase dispersa ao longo de um plano de corte longitudinal [37]

A orientação das partículas segue os campos deformacionais, podendo tornar-se alongadas na direção das tensões cisalhantes, dependendo dos parâmetros que afetam a microrreologia de mistura e, conseqüentemente a morfologia da mistura polimérica imiscível, estes são:

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

Além disso, as maiores taxas de cisalhamento próximas à parede geram aquecimento devido à dissipação viscosa, aumentando a temperatura nessa região e provocando queda da viscosidade. O fato de os polímeros serem maus condutores de calor contribui para tal sobreaquecimento [33].

A geometria de parede plana de uma matriz do tipo fenda permite a determinação da queda de tensão atuante normal à parede ao longo da fenda, onde o fluxo é completamente desenvolvido. Para tal, os transdutores de pressão devem

ser montados faceados com a parede, a fim de evitar descontinuidades que influenciem o fluxo interno [38].

A literatura estabelece que numa matriz do tipo fenda com razão de aspecto (W/h) maior do que 10 pode-se aceitar o conceito de placas paralelas de largura infinita. Dessa forma, o fluxo pode ser visto como unidimensional e os efeitos de borda podem ser omitidas, sendo a tensão cisalhante na parede (σ_w) dada pela Equação 2.6 [38], em que, h é a altura da fenda, W , a largura da fenda; e dp/dx , o “gradiente de pressão” ao longo da fenda.

$$\sigma_w = \frac{h}{(1+h/W)} \frac{dp}{dx} \quad (2.6)$$

A taxa de cisalhamento aparente na matriz do tipo fenda retangular ($\dot{\gamma}_a$) é dada pela Equação 2.7 [38], sendo Q , a vazão volumétrica, h , a altura da fenda e W , a largura da fenda.

$$\dot{\gamma}_a = \frac{6Q}{(Wh^2)} \quad (2.7)$$

A natureza pseudoplástica (não-newtoniana) dos polímeros exige que correções para perfis de velocidade não-parabólicos sejam realizadas, de maneira similar a correção de Rabinowitsch encontrada em capilares. Com isso, a taxa de cisalhamento corrigida na parede ($\dot{\gamma}_w$) fica como mostrada pela Equação 2.8 [39], sendo: $n_{pot} = \log \sigma_w / \dot{\gamma}_a$, o índice da lei das potências.

$$\dot{\gamma}_w = \left(\frac{2n_{pot} + 1}{3n_{pot}} \right) \dot{\gamma}_a \quad (2.8)$$

Uma das preocupações na determinação tanto das características viscosas como elásticas dos polímeros é de que o fluxo interno à matriz esteja completamente

desenvolvido. Um critério importante, mas não o suficiente, para garantir essa característica do fluxo é o de que o gradiente de pressão seja constante ao longo da fenda [38].

2.2.4 Caracterização em tempo real na extrusão

As análises em tempo real durante o processamento de polímeros são relatadas pela literatura como uma boa forma de se obter informações sobre as propriedades e características dos materiais obtidas de forma rápida, precisa e evitando etapas de preparação de amostras, etapas que costumeiramente demandam tempo e custo.

Especificamente para o caso de processamento de polímeros via extrusão, as técnicas em tempo real são divididas em técnicas *on-line* e técnicas *in-line* [40]. Nas técnicas *on-line* é feito um desvio do fluxo principal de extrusão para um canal adjacente ao barril da extrusora de tal modo que uma pequena parcela do material em fluxo é deslocada e, nesse canal se instala o sistema de detecção. Já para as técnicas *in-line*, o sistema de detecção é acoplado de forma a fazer as análises necessárias no fluxo principal da extrusora [40].

Para as análises *in-line*, a coleta de dados com relação às propriedades ópticas se torna um bom mecanismo de avaliação do sistema polimérico extrudado, uma vez que, além de proporcionar dados relevantes da morfologia da blenda polimérica, não afeta destrutivamente a amostra como análises mecânicas. Propriedades tais como turbidez e birrefringência são usualmente avaliadas em caracterizações *in-line* [1-22].

Becker [41] monitorou, na região do visível e infravermelho, a extrusão de nanocompósitos de PP/nanoargila. Após a medição dos espectros de transmissão e a conversão em turbidez, a densidade da distribuição de partículas foi calculada por meio de um sistema de equações numéricas. A função de densidade de distribuição de partículas mostrou-se ser função dos parâmetros de processamento, como a velocidade da rosca, a dosagem e a concentração das nanopartículas de argila. O método foi avaliado como adequado pelos autores para o monitoramento industrial, em tempo real, do raio de partículas e da dispersão das mesmas no compósito.

Nagata [42] quantificou *in-line* a densidade de polietilenos usando *Near-infrared spectroscopy* (NIR) adicionando um sensor em uma extrusora monorosca. Os espectros NIR do polietileno fundido no fluxo foram recolhidos por um dispositivo de fibra óptica ligado à extrusora. Pela razão da intensidade de absorção à 1170 nm e à 1213 nm, as densidades de polietilenos distintos foram medidas com sucesso. Os resultados foram muito promissores para o controle de qualidade no processo de produção de polietileno.

Barbas [43] mediu a parcela de atenuação de um feixe luminoso por reflexão e por transmissão usando *Near-infrared spectroscopy* (NIR) em uma extrusora dupla rosca do tipo co-rotacional e interpenetrante durante a preparação de um nanocompósito de polipropileno/argila. O seu desempenho foi avaliado por meio de um modelo de 7 parâmetros utilizando-se de dados reológicos e estruturais obtidos *off-line* (*Fourier-transform infrared spectroscopy*, FTIR) a partir de amostras preparadas sob diferentes velocidades de rotação da rosca, conteúdo de compatibilizante e carga de argila. Apesar da maior variabilidade do sinal de reflexão difusa, os dois modelos apresentam índices análogos de alta qualidade. A aptidão das medições de reflexão foi validada, o que possui vantagens práticas diretas, uma vez que esta sonda pode ser fixada em qualquer porta típica do transdutor de pressão de fusão. A sonda foi utilizada para o monitoramento *in-line* da produção do mesmo nanocompósito.

Teixeira [44] fez uma caracterização reo-ótica *in-line* de sistemas poliméricos complexos. Para tal, foi acoplado em uma extrusora dupla rosca do tipo co-rotacional e interpenetrante, uma fieira modular desenvolvida para medir propriedades reológicas, particularmente viscosidade e diferenças de tensões normais. A avaliação do desenvolvimento da fusão e mistura, isto é, morfologia do sistema foi feita via dispersão de luz à baixos ângulos e via microscopia de luz polarizada. A validação ótica deste dispositivo foi realizada dispersando várias concentrações volumétricas de partículas de poliestireno (PS) de tamanho padrão em uma matriz de polidimetilsiloxano (PDMS). A caracterização reo-ótica, mostrou uma mudança no inchamento negativo do extrudado, que ocorre a uma taxa de corte crítica, fato que coincide com uma alteração na relaxação da tensão após a cessação do fluxo.

2.3 Interação da Luz com a Matéria

2.3.1 Fenômenos de Reflexão, Absorção e Transmissão de luz

Toda a matéria consiste de átomos, que por sua vez são constituídos de cargas negativas e positivas. Para descrever a interação entre luz e matéria, há de ser considerado que a luz possui comportamento tanto de onda como quanto de partícula. Quando tratada como radiação eletromagnética, essa mesma vai interagir com as cargas presentes na matéria, que por sua vez ficam sujeitas a um movimento ondulatório devido ao campo elétrico da radiação incidente [45].

A radiação eletromagnética, luz, ao incidir sobre um material, fica sujeita a ocorrência direta de três fenômenos decorrentes da interação com um obstáculo (Figura 2.8). Uma parte da radiação é refletida na interface entre os dois meios (I_R), fenômeno este que consiste na absorção seguida de emissão no mesmo comprimento de onda da radiação incidente. Outra parte da radiação incidente é transmitida através do material, podendo haver transmissão com mudança da direção de propagação (I_T) ou sem mudança de sua direção de propagação (I) e, outra parte é absorvida pelo mesmo (I_A) [46].

Das frações refletidas e transmitidas com mudança da direção de propagação, temos o conceito de espalhamento de luz (I_E), que se caracteriza em uma mudança de direção da radiação (refração), que pode ocorrer de maneira elástica (com a luz espalhada tendo frequência igual à da luz incidente, ou seja, com preservação da frequência), ou inelástica (com a luz espalhada com frequência diferente da luz incidente). Sendo que, para o segundo caso, o espalhamento é chamado de espalhamento Raman ou de Brillouin [46]. Os espalhamentos de luz que governam os fenômenos descritos neste trabalho são do tipo elástico.

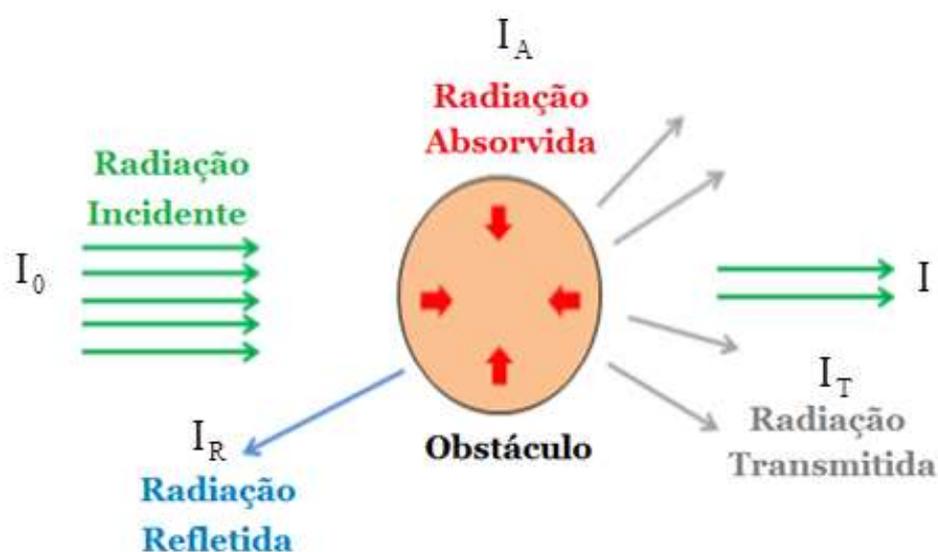


Figura 2.8 - Representação esquemática dos fenômenos de reflexão (I_R), absorção (I_A) e espalhamento de luz (I_E) em virtude da interação com a matéria.

A expressão da atenuação que o feixe luminoso de intensidade I_0 sofre ao interagir com a matéria segue a Equação 2.9. Adaptado de [47].

$$I_0 - I = I_R + I_T + I_A \quad (2.9)$$

Onde I_R , I_T e I_A são, respectivamente as intensidades de feixes luminosos, refletido, transmitido e absorvido e, I equivale a intensidade do feixe luminoso transmitido sem alteração em sua direção de propagação.

Partículas, de tamanhos na faixa micrométrica, atenuam a luz incidente via transmissão com baixa absorção e reflexão, enquanto que, moléculas, de tamanhos na faixa nanométrica, mostram-se impenetráveis à transmissão da luz, havendo principalmente a atenuação da luz via absorção. A parte da radiação que é absorvida pelos materiais é o objeto de estudo da colorimetria. A parte da radiação que é transmitida é objeto de estudo da turbidimetria.

Hongting Pu et al. [48] estudaram blendas poliméricas de PS/PC (70/30 em peso) compatibilizadas com PC-g-PS, um copolímero grafitizado via radiação. No artigo foi avaliada a perda de transmissividade em polímeros, sendo esta atribuída a três componentes: por reflexão, por absorbância molecular e por espalhamento interno do material. Cada componente foi quantificada para o caso da blenda estudada. A reflexão na blenda foi considerada irrisória ($R = 4,9 \%$) pelos autores, assim como a absorbância molecular, pois esta propriedade no comprimento de onda da luz branca ($\lambda = 400 - 700 \text{ nm}$, faixa do visível) para a maioria dos polímeros pode ser ignorada. Levando-se a conclusão da última componente ser a responsável por toda a perda de transmissividade da blenda. O espalhamento interno do material foi descrito pela Equação 2.10 com os termos Δn representando a diferença dos índices de refração da matriz polimérica (n_m) e da fase dispersa (n_d), V o volume de fase dispersa e v_s a razão de volume entre a fase dispersa e a matriz.

$$\alpha = 2\pi^3 \left(\frac{\Delta n}{n_m} \right)^2 \frac{V^2 v_s}{\lambda^4} \quad (2.10)$$

Essas blendas poliméricas são uma exceção por serem imiscíveis, mas transparentes, devido à baixa diferença entre os índices de refração dos polímeros envolvidos ($PC = 1,59$ e $PS = 1,595$). No artigo, o objetivo era obter-se uma blenda que, mesmo orientada, não apresentasse birrefringência, levantando os conceitos de birrefringência mecânica, ou seja, a birrefringência diretamente dependente da tensão aplicada, conceitos já muito estudados desde sua concepção por Sir David Brewster em 1816 e por outros pesquisadores mais recentemente [49,50]. Esta blenda foi obtida variando-se as proporções de PS na matriz de PC, ao ponto da fase dispersa se tornar a matriz. Deste artigo foi retirada a ideia de baixa influência da componente de reflexão para os polímeros.

2.3.2 Turbidez

O fenômeno de turbidez se caracteriza pela atenuação do feixe transmitido, ao passar por um determinado meio. O feixe transmitido é afetado pelo fato de haver redução de sua intensidade conforme penetra neste meio material e também por haver uma redução de sua velocidade de propagação. De maneira geral, a turbidez é resultado das contribuições da radiação absorvida e espalhada, levando a uma atenuação do feixe transmitido ao emergir do material [46,51], sendo que, para sistemas diluídos (0,5% em volume), que é o caso deste trabalho, a medida da turbidez pode ser feita através da transmitância (T) [51].

A Figura 2.9 representa uma situação em que um feixe luminoso de intensidade, I_0 , penetra em um meio distinto ao que anteriormente se propagava. O meio em questão possui inúmeras partículas dispersas, estas por sua vez atuam como fontes absorvedoras e espalhadoras de radiação, resultando em um feixe emergente com intensidade atenuada, I .

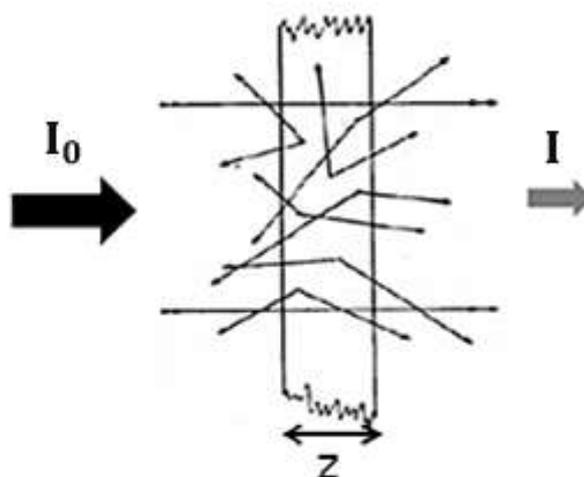


Figura 2.9 - Feixe luminoso incidente em um conjunto de partículas delimitadas em uma região de espessura z [51]

Este fenômeno mostrado pela Figura 2.9 pode ser matematicamente descrito pela equação de uma onda harmônica com decaimento exponencial em sua amplitude

à medida que se propaga no meio em questão. A intensidade desta onda é descrita pela Equação 2.11 com os termos I_0 representando a intensidade total incidente no material, k_0 o número de onda e z , o caminho óptico. O primeiro termo exponencial está relacionado ao fenômeno de transmissão da luz ao passo que o segundo termo se relaciona com o fenômeno de extinção da luz (reflexão e absorção da luz) [47].

$$I = I_0 \exp(-2i.k_0.n'.z) \exp(-2k_0.n''.z) \quad (2.11)$$

Desta maneira, a queda de intensidade do feixe de luz decorrente do fenômeno de extinção da luz pode ser representada pela Equação 2.12.

$$I = I_0 \exp(-2k_0.n''.z) \quad (2.12)$$

A partir da Equação 2.12 pode-se chegar à transmitância (T) do meio, dada pela razão entre a intensidade incidente (I_0) e a transmitida sem espalhamento de luz coletada pelo receptor de luz (I), mostrada na Equação 2.13 [47].

$$T = \frac{I}{I_0} = \exp(-2k_0.n''.z) \quad (2.13)$$

A transmitância dada pela Equação 2.13 ainda pode ser escrita como mostrado na Equação 2.14 com os termos ε e K representando os coeficientes de absorção (absortividade) e o coeficiente de espalhamento respectivamente e d , a espessura da amostra. A soma destes coeficientes representa a atenuação gerada pelo meio [47].

$$T = \exp[-d(\varepsilon + K)] \quad (2.14)$$

O conceito de atenuação da radiação incidente em um meio espalhador se situa como uma ferramenta importante no estudo de dispersões de partículas sólidas em

fluidos. Por atuarem como obstáculos à passagem do feixe de luz, as partículas acabam atuando como traçadores, revelando, por exemplo, seu posicionamento no meio no qual estão inseridas, sendo desta forma de grande utilidade para este estudo em questão.

2.3.3 Teoria de Mie

Existem muitas teorias que descrevem a atenuação de um feixe de luz por espalhamento da luz, dentre elas, as Teorias de Mie e Rayleigh são as mais aplicáveis para o espalhamento de partículas esféricas. A Teoria de Mie converge para o limite da óptica geométrica para partículas grandes e não possui limitações de tamanho. Assim, a maioria dos sistemas esféricos de dispersão de partículas, incluindo os de Rayleigh, são descritos através da Teoria de Mie [52].

A Teoria de Mie de espalhamento de luz por partículas esféricas indica que a turbidez é uma função da concentração da fase dispersa, tamanho de partículas, da razão de índice de refração das fases e do comprimento de onda da luz. Para partículas esféricas de raio R , a turbidez é dada pela Equação 2.15 [47].

$$\tau = N \cdot \pi \cdot R^2 \cdot K \quad (2.15)$$

onde $N = \phi_d / (4/3 \cdot \pi \cdot R^3)$ é o número de partículas monodispersas por unidade de volume em fração volumétrica ϕ_d de fase dispersa e K é o coeficiente de espalhamento.

A turbidez específica pode ser assim definida como mostrado na Equação 2.16, sendo D , o diâmetro da partícula e K , o coeficiente de espalhamento.

$$\frac{\tau}{\phi_d} = \frac{3K}{2D} \quad (2.16)$$

Se K for independente de Φ_d , a razão τ/Φ_d não depende da concentração. Assim, a estimativa do diâmetro de partícula a partir de medidas de turbidez requer apenas o conhecimento de K . A solução de Mie para o coeficiente de espalhamento é função direta de dois fatores, estes apresentados na Equação 2.17.

$$K = f(m_r, \alpha) \quad (2.17)$$

onde $m_r = n_d/n_m$ é a razão do índice de refração da partícula n_1 em relação ao índice de refração do meio n_2 , e $\alpha = (\pi.D)/\lambda$ é a razão entre a circunferência da partícula e o comprimento de onda da luz no meio $\lambda = \lambda_0/n_0$, onde λ_0 é o comprimento de onda da luz no vácuo.

Van Hulst [51] apresentou um procedimento para obter o coeficiente de espalhamento K , resumido na Equação 2.18.

$$K = \frac{2}{x^2} \sum_{j=1}^{\infty} (2j+1) \left(|a_j|^2 + |b_j|^2 \right) \quad (2.18)$$

sendo $x = 2\pi r/\lambda$, o parâmetro de difração e a_j , b_j , os coeficientes de Mie expressos em termos das funções de Riccatty-Bessel $\Psi_j(t)$ e $\xi_j(t)$ que são expressas em termos das funções de Bessel da ordem não-integrante. No entanto, devido à complexidade da formulação matemática do espalhamento da luz proposto por Mie e as soluções de suas equações, a Teoria de Rayleigh é normalmente preferida para os cálculos e usada quando aplicável [53].

Pela Teoria de Mie, temos que a turbidez é função direta do diâmetro das partículas e, inversamente proporcional ao comprimento de onda utilizado. De acordo com a teoria, quando o tamanho das partículas suspensas for da ordem do comprimento de onda incidente, haverá máxima interferência da partícula para a extinção de luz. A contribuição de partículas menores que a luz será menor, reduzindo até que o tamanho seja tão pequeno, que não irá interferir no feixe de luz incidente. Para partículas maiores o efeito é o mesmo, reduzindo o grau de extinção de luz a zero [47].

Embora a solução proposta por Mie seja derivada do espalhamento da luz gerado por uma única partícula esférica, ela também se aplica ao espalhamento gerado por muitas partículas que estejam aleatoriamente distribuídas e estejam separadas por distâncias suficientemente maiores que o comprimento de onda da luz [54].

Conaghan e Rosen [55] estudaram a influência do diâmetro de partícula de uma segunda fase de borracha (ABS) na turbidez em blendas poliméricas com Poliestireno. As partículas de segunda fase estudadas estavam na faixa de 0,1 a 10 μm de diâmetro. Observou-se que até 0,6 μm de diâmetro de partícula de segunda fase, há um aumento de turbidez específica em função do diâmetro de partícula, enquanto que para valores acima há redução.

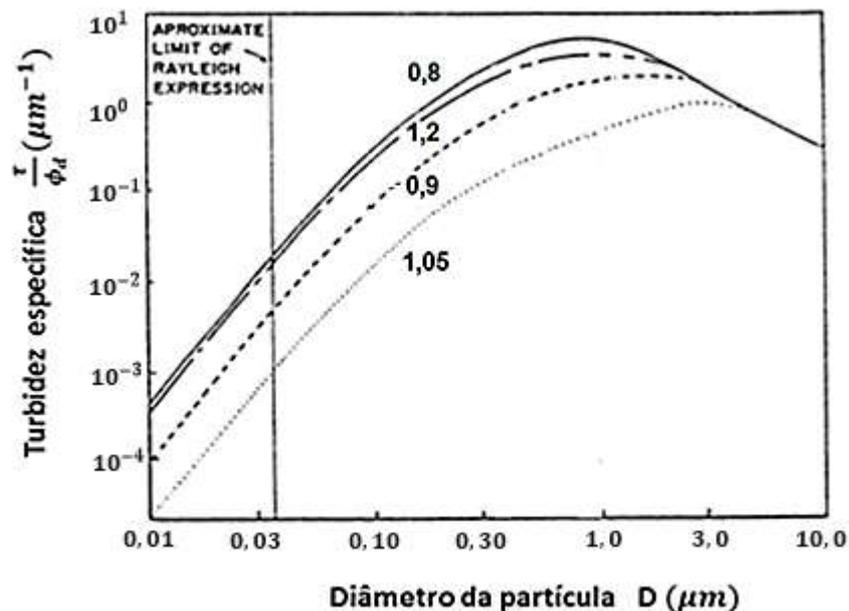


Figura 2.10 - Gráfico de Turbidez específica em função do diâmetro de partícula de fase dispersa. O valor de m na equação de turbidez específica é definido como a razão entre o índice de refração da partícula pelo índice de refração da matriz [55]

Como citado anteriormente, a ocorrência do fenômeno de espalhamento depende de uma diferença de índices de refração entre as fases presentes na mistura. De acordo com o gráfico da Figura 2.10 pode-se observar que polímeros com índices de refração muito distintos, valores de m_r distantes de 1, tendem a gerar um nível maior de espalhamento, e por sua vez valores maiores de turbidez específica.

Ainda com relação a Figura 2.10, o comportamento gráfico de turbidez com relação ao tamanho da partícula observado pode ser matematicamente descrito pela Equação 2.19 [53].

$$I = I_0 \left(\frac{1 + \cos\theta}{2a^2} \right) \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^4 \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2 R^6 \quad (2.19)$$

onde R é o raio da partícula, θ é o ângulo de espalhamento relativo a direção da radiação incidente, λ é o comprimento de onda da radiação, a é a distância entre o observador e o centro da partícula e, n é o índice de refração da partícula presente.

A Equação 2.19 se refere à uma aproximação da Teoria de Mie, também conhecida como Teoria de espalhamento de luz de Rayleigh. A Teoria de Rayleigh é vista como uma boa aproximação para a Teoria de Mie para pequenos tamanhos de partícula com relação ao comprimento de onda utilizado ($d \ll \lambda$). E tal aproximação é muito usada no mundo científico devido, como já citado anteriormente, a elevada complexidade matemática da Teoria de espalhamento de luz por partículas esféricas de Mie [56].

Da Equação de Rayleigh, observamos que a turbidez varia com $(1/\lambda)^4$ e é função da sexta potência do tamanho da partícula, ou seja, a radiação com menor comprimento de onda sofre maior espalhamento que radiações com maiores comprimentos e, tem-se um forte peso do tamanho da partícula no valor de turbidez obtido.

Tendo em vista o objetivo desta pesquisa em identificar e quantificar a atenuação de uma radiação incidente por espalhamento oriundo de uma segunda fase adicionada em uma matriz polimérica de poliestireno, a escolha de polímeros com índices de refração próximos dificultaria esse estudo.

2.3.4 Absorção e Colorimetria

A atenuação da luz por espalhamento é o mecanismo principal de atenuação de um feixe luminoso se as partículas tiverem o mesmo tamanho ou maior que o comprimento de onda incidente. Mas a absorção pode dominar fortemente a atenuação da luz para sistemas suficientemente pequenos, tais como moléculas orgânicas de tamanhos na escala nanométrica [53]. Este efeito da atenuação do feixe de luz por absorção é o objeto de estudo da colorimetria.

Colorimetria é a ciência que descreve e quantifica a percepção das cores pelo homem. A interpretação das cores observadas pelo olho humano é altamente subjetiva e dependente da sensibilidade e estado do observador. As técnicas utilizadas em colorimetria consistem em medir as variações de cores provocadas pela inserção, ou alteração de concentração, de substâncias em um meio [57], eliminando os efeitos subjetivos do observador e estabelecendo, matematicamente, um padrão numérico comparativo.

A coloração de um material é resultado da percepção visual da combinação dos comprimentos de onda não absorvidos por uma substância sobre a qual um feixe de luz é incidido [57]. A cor de um objeto não é uma propriedade específica, e depende de como ocorre a interação da radiação eletromagnética incidente nesse material.

O olho humano possui cerca de seis milhões de cones na retina, os fotorreceptores responsáveis pela percepção de cores. Existem três tipos de cones: azuis (β), verdes (γ) e vermelhos (ρ), assim chamados, pois respondem à diferentes regiões do espectro visível, respectivamente, de baixo, médio e alto comprimento de onda. Também presentes na retina estão cerca de 125 milhões de bastonetes que percebem apenas a informação de quantidade de luz, ou seja, branco ou preto. As informações recebidas pelo olho são então conduzidas ao cérebro que as transforma em sensação única de cor, subjetiva ao observador [58].

O espectro visível, correspondente à região de comprimentos de onda visíveis ao olho humano, é apenas uma região dentro do espectro eletromagnético que compreende a distribuição energética de todas as ondas eletromagnéticas existentes, mostradas na Figura 2.11.

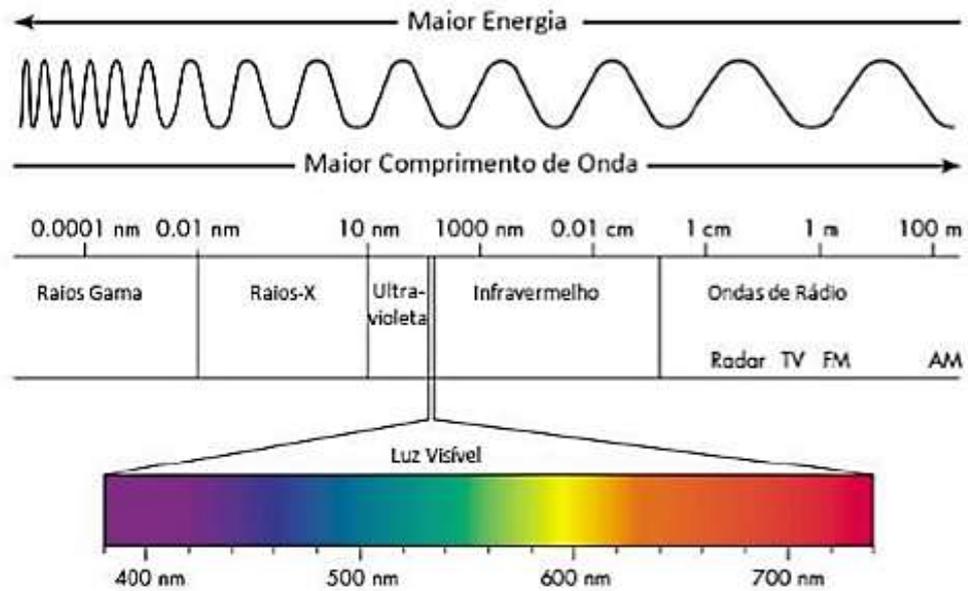


Figura 2.11 - Espectro de ondas eletromagnéticas mostrando a região do visível [56]

A Figura 2.12 mostra um esquema do processo de absorção de luz visível por três materiais cujas cores são as ditas cores plenas (vermelho, verde e azul). Como representado na Figura 2.12, a luz branca é a combinação das radiações vermelha, verde e azul na proporção adequada. No caso (a), as radiações correspondentes às cores vermelho e azul são absorvidas (aniquiladas) enquanto que as demais radiações são refletidas para os nossos olhos e interpretadas em nosso cérebro como a cor verde. Por isso, aos nossos olhos o material é verde. No caso (b), o material é azul porque ele não absorve a radiação correspondente a essa cor, assim como para o caso (c), onde o material é vermelho porque não absorve a radiação correspondente ao vermelho [59].

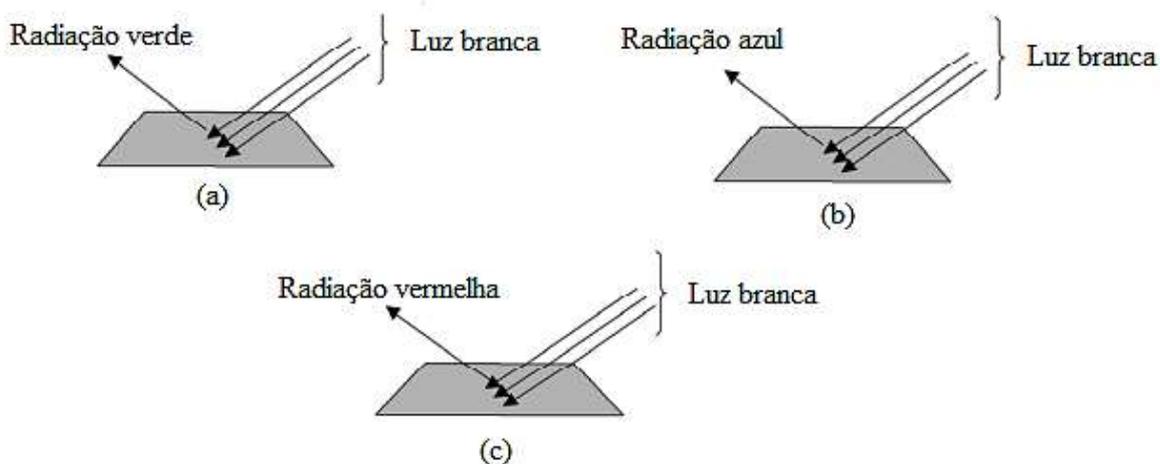


Figura 2.12 – Esquema de absorção e reflexão de luz branca para materiais (a) verde, (b) azul e (c) vermelho

Newton foi a primeira pessoa a reconhecer essa relação de complementaridade das cores e a organizá-las em um círculo de cores conhecido como disco de Newton. Posteriormente, Ostwald [60] aprimorou o disco de Newton introduzindo-o cores intermediárias, conforme apresentado na Figura 2.13. A teoria das cores de Ostwald pode ser resumida como a mistura universal do preto e o branco com as cores plenas.

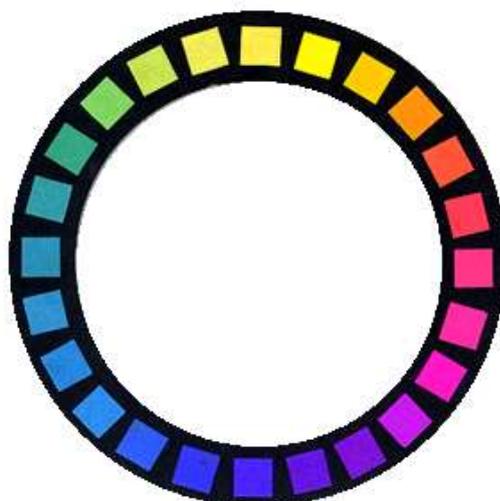


Figura 2.13 – Disco de cores complementares de Ostwald [60]

A luz visível, em particular, provoca a promoção de elétrons do estado fundamental para estados excitados. Por exemplo, as energias necessárias para promover o elétron do átomo de hidrogênio do nível fundamental ($n = 1$) para níveis excitados são maiores que aquelas dos fótons de luz visível. Contudo, a luz visível pode ser usada para promover um elétron no nível $n = 2$ para níveis superiores (Série de Balmer). Por isso, diz-se que a absorção de radiação visível envolve processos eletrônicos, ou seja, a absorção de luz provoca uma reorganização dos elétrons nos átomos ou moléculas, promovendo-os a estados eletronicamente excitados. Porém, a absorção ou emissão de luz sempre envolve dois estados com energias definidas. Mais especificamente, somente fótons com energia igual à diferença de energia entre os dois estados envolvidos na transição podem ser absorvidos ou emitidos.

Radiações absorvidas nas regiões de baixos comprimentos de onda e, portanto, mais energéticas, do ultravioleta ao visível, possuem energia suficiente para promover transições eletrônicas em moléculas orgânicas, variando de 595 a 299 kJ/mol para a região ultravioleta e de 299 a 149 kJ/mol para a região visível. Já comprimentos de onda maiores a partir do infravermelho, por possuírem menos energia, serão responsáveis por excitação vibracional (infravermelho) ou rotações de ligações (micro-ondas) ou reorientação de spins de elétrons. Espécies distintas apresentam espectros de absorção distintos porque a energia dos estados depende da natureza dos átomos e da estrutura de cada molécula. Pelo exposto acima, pode-se inferir que todas as espécies (átomos, moléculas etc.), sejam coloridas ou não, absorvem algum tipo de radiação eletromagnética [61,62].

A cor de um material está diretamente relacionada à absorção de comprimentos de onda localizados na região do espectro visível. Quando a luz incide na molécula é possível que aconteça duas transições eletrônicas: a promoção de elétrons do orbital ligante (HOMO, *Highest Occupied Molecular Orbital*) para orbitais antiligantes (LUMO, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e dos elétrons não ligantes para os orbitais antiligantes, as transições $n \rightarrow \pi^*$. Quanto maior o número de ligações duplas conjugadas, menor será a diferença de energia entre os orbitais ligantes e antiligantes, ou seja, menor será o *gap* eletrônico. Portanto, quanto maior for o número de ligações duplas conjugadas numa molécula, menor será a energia necessária para excitá-la.

Em resumo, quando ocorre a absorção de fótons, ocorrem transições HOMO-LUMO, e quanto maior o número de conjugações no sistema, menor é a diferença de energia de transição dos orbitais HOMO-LUMO, necessitando de ondas com menor frequência para promover as transições eletrônicas [63,64]. Sabendo que a energia de uma onda eletromagnética é inversamente proporcional ao seu comprimento de onda, quanto mais conjugado for um sistema, menor será a energia necessária para excitá-lo, portanto ele absorverá em comprimentos de onda maiores. Em termos práticos, sistemas contendo várias ligações duplas conjugadas tendem a absorver próximo ao vermelho, enquanto sistemas com poucas ligações duplas conjugadas tendem a absorver na região do violeta e ultravioleta [65].

Nas moléculas, os sistemas conjugados capazes de absorver energia na faixa do visível são denominados grupos cromóforos. É importante salientar que a cor emitida pode sofrer influências eletrônicas de outros grupos próximos aos grupos cromóforos. Estes grupos alteram o comprimento de onda absorvido pelo grupo cromóforo, sendo denominados grupos auxocromos, em que, grupos hidroxila, aminas, metoxilas, metilas e cloro, são exemplos de grupos auxocromos mais comuns. Os grupos auxocromos podem influenciar o grupo cromóforo de várias maneiras, deslocando o comprimento de onda absorvido para um valor maior (deslocamento batocrômico) ou para um valor menor (deslocamento hipsocrômico) ou alterando a intensidade de absorção dos comprimentos de onda, de modo a aumentá-la (efeito hiperocrômico) ou diminuí-la (efeito hipocrômico) [64]. A Figura 2.14 mostra alguns exemplos de grupos cromóforos.

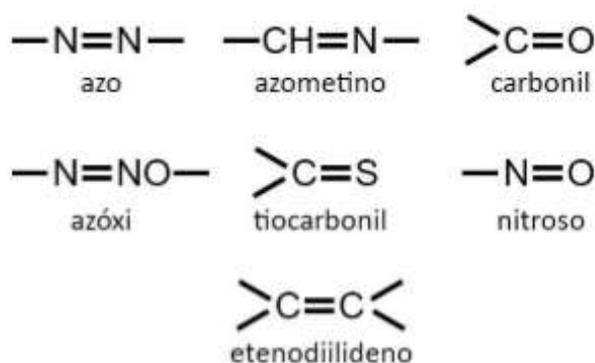


Figura 2.14 – Exemplos de grupos cromóforos responsáveis pela cor em compostos orgânicos

A concentração de grupos cromóforos em uma solução ou material pode ser determinada através de análises espectroscópicas. Para isso, faz-se uso da Lei de Beer-Lambert que estabelece uma relação entre a absorvância com a concentração. A Equação 2.20 nos apresenta esta lei [66].

$$A = \epsilon \cdot d \cdot c \quad (2.20)$$

onde ϵ é a absorvância molar da espécie, d , a espessura do corpo atravessado pela luz e c , a concentração de substância absorvente no meio. Sendo a absorvância molar dada pela Equação 2.21 [66].

$$\epsilon = \frac{4\pi\kappa}{\lambda} \quad (2.21)$$

onde κ é o coeficiente de absorção, também conhecida como coeficiente de extinção molar.

Esta lei é válida apenas para feixes de luz monocromáticos e desde que a substância absorvente não mude de estado físico ou de composição química com a variação da concentração.

Conforme já mostrado na Equação 2.13, a redução de intensidade do feixe de luz transmitido em relação à intensidade inicial fornecida à amostra pode ser dada como uma razão entre estas intensidades, a transmitância (T). A relação entre a transmitância e absorbância está demonstrada na Equação 2.22 [66].

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\log T \quad (2.22)$$

Dessa forma, é possível correlacionar a redução de intensidade de um feixe que atravessa um meio material com a concentração das espécies responsáveis pela absorção.

Enquanto análises de espectroscopia são capazes de analisar a absorção em diferentes regiões do espectro através de análises de varreduras em uma ampla faixa de comprimentos de onda, temos que, baseando-se no mesmo fenômeno de absorção de regiões do espectro devido à presença de grupos cromóforos, colorímetros percebem a presença de cor e as quantificam a partir de um sistema triestímulo, similar ao tipo de percepção que ocorre no olho humano. Para se aproximar desse tipo de percepção de cores, um colorímetro comercial utiliza três filtros como receptores para medir a intensidade da luz refletida ou transmitida por um material, analisando a absorção que ocorre em regiões particulares do espectro. Para certos tipos de aplicações, esse tipo de análise apresenta respostas satisfatórias, como manter o padrão de cor de um produto, com menor custo que uma espectroscopia de varredura.

Na área de polímeros vários estudos são realizados incluindo técnicas de colorimetria como técnicas para avaliação de um processo ou para determinação de mudanças na estrutura do material.

Reis e Canevarolo [17] estudaram a exfoliação de diversos tipos de argilas de montmorilonita em compósitos com matriz de polipropileno, através do monitoramento *in-line* por colorimetria, em múltiplas extrusões. As análises de colorimetria permitiram

medir a eficiência de exfoliação da nanoargila e acompanhar o escurecimento da coloração do material, devido à oxidação de íons de ferro Fe^{+2} e Fe^{+3} presentes como impurezas na estrutura da argila. Além disso, os autores, também, avaliaram o grau de amarelecimento do material (ASTM 313-10) referente à degradação da matriz polimérica que é maior a cada reprocessamento sofrido pelo material.

Polance et al. [67] mediram a distribuição de tempos de residência (DTR) em uma extrusora dupla rosca para dois tipos de polietilenos, de baixa densidade e baixa densidade linear, usando como traçador um corante vermelho. A análise realizada, após a extrusão do material foi via colorimetria convencional. As curvas de DTR para o polietileno linear foram deslocadas para tempos menores e apresentaram maior dispersão devido à menor viscosidade extensional do polietileno de baixa densidade, enquanto que a viscosidade cisalhante apresentou um comportamento contrário.

Fornes et al. [68] estudaram o nível de degradação e formação de cor durante o processo de obtenção de nanocompósitos de poliamida e nanoargilas através de extrusão, concluindo que a coloração formada no processo é devida às reações ocorridas entre a superfície da nanoargila e o polímero. Os diferentes graus de degradação do polímero, e formação de cor, foram associados ao grau de insaturações presentes no surfactante orgânico, com o qual a argila foi tratada. Da mesma forma, a coloração formada varia conforme a origem da nanoargila e dos íons presentes em sua estrutura.

Foster e Matheson [69] demonstraram a dependência com a temperatura do coeficiente de extinção molar, de tal maneira que, como consequência da abrupta redução deste coeficiente com o aumento de temperatura, a absorvidade molar era comprometida. Os pesquisadores determinaram a variação do coeficiente de absorção e a respectiva intensidade de absorção para alguns compostos orgânicos variando a temperatura em uma faixa de 45 °C. O coeficiente sofria significativa queda com o aumento de temperatura a partir da temperatura ambiente.

Eyer et al. [70] também analisaram esta dependência do coeficiente de extinção molar com a temperatura para compostos orgânicos. Eles avaliaram a influência do comprimento de onda na absorbância total destes compostos, de tal modo que, com o aumento da temperatura ou o aumento do comprimento de onda da luz utilizado, a absorbância total do sistema era reduzida.

Neste trabalho, quantificando-se a atenuação da luz incidente via turbidimetria, buscou-se avaliar os tamanhos de partícula de uma segunda fase polimérica de polipropileno (PP) e polietileno (PE) em uma matriz polimérica de poliestireno (PS). O uso do sistema de detecção para a coleta de dados referentes à colorimetria eleva a abrangência do trabalho e dar maior confiança nos resultados obtidos.

3 MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E MÉTODOS

3.1 Materiais Utilizados

3.1.1 Materiais Poliméricos

Neste trabalho, com o intuito de ressaltar o espalhamento oriundo da segunda fase adicionada na matriz, buscou-se o emprego de polímeros com índices de refração um tanto distantes entre si. Após um levantamento de dados, os polímeros escolhidos foram o Poliestireno (PS), o Polipropileno (PP) e o Polietileno (PE).

Porém, embora os valores encontrados dos índices de refração se referiam a temperatura ambiente, sendo assim, pôde-se evidenciar certa imprecisão nos resultados, havendo a necessidade de tais parâmetros serem extrapolados para altas temperaturas. Os dados utilizados nas estimativas tinham como referência a temperatura de 25 °C criando, portanto, um cenário bastante distinto que o encontrado no processo de mistura com temperaturas da ordem de 190 - 220 °C. Para minimizar este efeito, os valores de índice de refração foram corrigidos de acordo com seus coeficientes de variação de temperatura encontrados na literatura, possibilitando menores erros com relação a escolha dos polímeros baseada em seus índices de refração.

Os valores do coeficiente de variação do índice de refração com a temperatura (dn/dT), assim como seus respectivos índices de refração à temperatura ambiente e à 220 °C para os polímeros selecionados e citados anteriormente são mostrados na Tabela 3.1.

Tabela 3-1 – Índices de refração e coeficiente de variação do índice de refração com a temperatura dos polímeros selecionados [71,72]

Polímero	n, @23 °C	Coeficiente Termo- óptico (dn/dT) (K⁻¹)	n, @220 °C
Poliestireno (PS)	1,594	-1,42 x 10 ⁻⁴	1,566
Polipropileno (PP)	1,490	-2,37 x 10 ⁻⁴	1,443
Polietileno (PE)	1,490	-2,18 x 10 ⁻⁴	1,447

Com os valores do coeficiente de variação do índice de refração com a temperatura (dn/dT), foram calculados os índices de refração corrigidos e, tais valores foram utilizados no processo de seleção dos polímeros. As razões entre os índices de refração do polímero a ser adicionado como pulso (PP e PE) com relação ao polímero matriz (PS) foi avaliada e vista ainda como distante do valor unitário (assim como em temperatura ambiente), fato que nos leva a maiores valores de espalhamento de luz.

Como resultado final do processo de seleção, foi determinado que os materiais que mais se adequariam as necessidades deste estudo seriam os grades de Poliestireno N2560 da empresa Innova com índice de fluidez, MFI, de 4,0 g/10min (ASTM D-1238; 200°C/5Kg), um grade de Polipropileno H301 da empresa Braskem com índice de fluidez de 10,0 g/10min (ASTM D-1238-L: 230°C/2,16Kg) e um grade de Polietileno de baixa densidade 955I da empresa Dow com índice de fluidez de 35,0 g/10min (ASTM D-1238; 190°C/2,16Kg). Algumas propriedades destes polímeros estão mostradas na Tabela 3.2.

Tabela 3-2 – Algumas informações dos polímeros selecionados [73]

Polímero	Grade / Fabricante	Tg (°C)	Tm (°C)	Densidade (g/cm ³), @23°C
Poliestireno (PS)	N2560 / Braskem	95	-	1,050
Polipropileno (PP)	H301 / Braskem	0	165	0,905
Poliétileno (LDPE)	955I / Dow	-100	115	0,923

3.1.2 Materiais Cerâmicos

O parâmetro avaliado na seleção desses materiais também foi o índice de refração (n), que deve ser distinto entre os materiais da matriz polimérica e da fase cerâmica para assegurar que haja espalhamento de luz. No entanto, essa diferença não deve ser muito grande, já que as teorias de espalhamento de luz por partículas assumem meios com índices de refração próximos para evitar o chamado espalhamento múltiplo. Dentre as cerâmicas, a alumina foi escolhida como padrão de referência dimensional por possuir índice de refração (1,76) que forma uma razão adequada (1,1) com o índice de refração do poliestireno (1,59), utilizado como matriz.

Sendo assim, foi selecionada a Alumina A1000-S da ALCOA como partícula cerâmica padrão do estudo. Como cerâmicas adicionais, utilizadas apenas em uma análise complementar da validação em bancada, na qual foi necessário um material cerâmico com tamanho de partícula médio na escala nanométrica, a Sepiolita Pangel AD e a Sílica Aerosil 240 foram escolhidas, sendo um valor de tamanho de partícula médio de 20 - 200 nm para a Sepiolita e de 10 -15 nm para a Sílica. Algumas propriedades destas cerâmicas estão mostradas na Tabela 3.3.

Tabela 3-3 – Algumas informações das cerâmicas selecionadas [1,74,75]

Cerâmica	Grade / Fabricante	Tg (°C)	Tf (°C)	Densidade (g/cm³), @25°C	n, @25°C
Alumina (Al ₂ O ₃)	A1000-S / Alcoa	1197	2050	3,99	1,76
Sepiolita (Mg ₄ Si ₆ O ₁₅ (OH) ₂ .6H ₂ O)	Pangel AD / Tolsá	-	1550	2,10	1,52
Sílica (SiO ₂)	Aerosil 240 / Tolsá	1202	1713	2,65	1,46

3.1.3 Corantes Ácidos

Os corantes ácidos utilizados neste projeto são capazes de manter, em temperatura ambiente, sua cor original constante, variando-se apenas o grau de absorção do feixe luminoso de acordo com sua concentração. Os corantes têm como matéria-prima de sua composição a anilina (aminobenzeno), substância solúvel em água e que se dissolve facilmente na maioria dos solventes orgânicos e inorgânicos [76]. Para esta avaliação foram utilizados os corantes ácidos verde N-3G 200, amarelo N-3G 200 e vermelho N-2R 200 da empresa Quimanil Produtos Químicos Ltda., pertencentes à categoria dos azocompostos. A fórmula química de cada corante utilizado é mostrada na Figura 3.1.

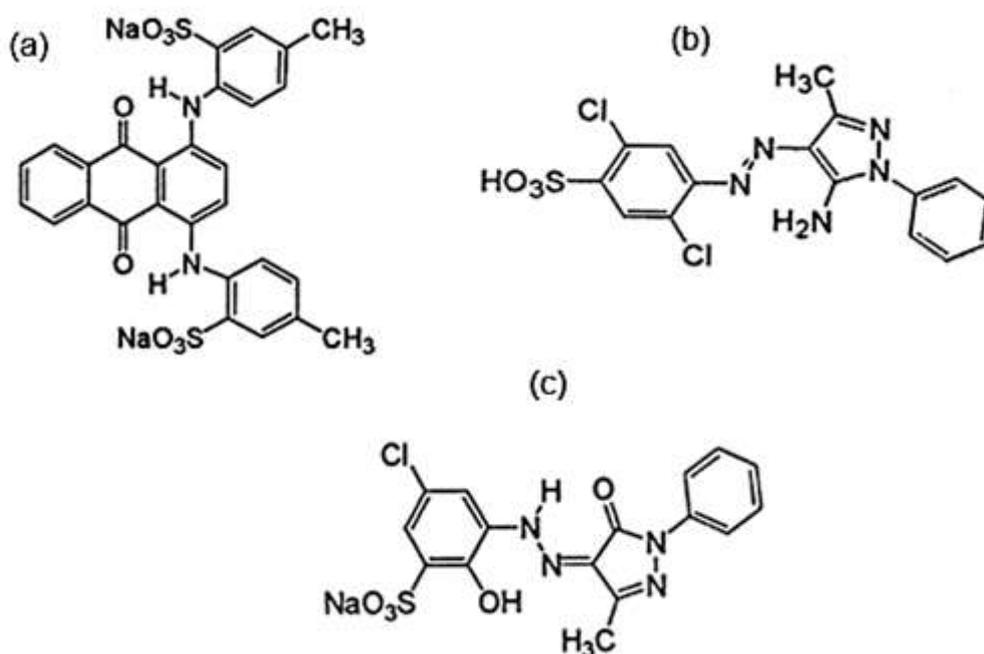


Figura 3.1 - Formula química dos corantes ácidos: (a) verde, (b) amarelo e (c) vermelho [76]

3.2 Equipamentos

3.2.1 Extrusora dupla-rosca

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

O perfil de rosca utilizado (Anexo A, Figura A.1) conta com dois elementos de malaxagem e um de passo reverso a 280 mm do início, a fim de garantir a completa fusão do material a partir dessa região. A 310 mm a frente destes foram colocados dois elementos de malaxagem KB45/5/28.

3.2.2 Matriz de extrusão

A matriz (Figura 3.2) utilizada neste trabalho foi desenvolvida pelo grupo de pesquisa especialmente para permitir o acoplamento do sistema de detecção óptica utilizado [15,16].

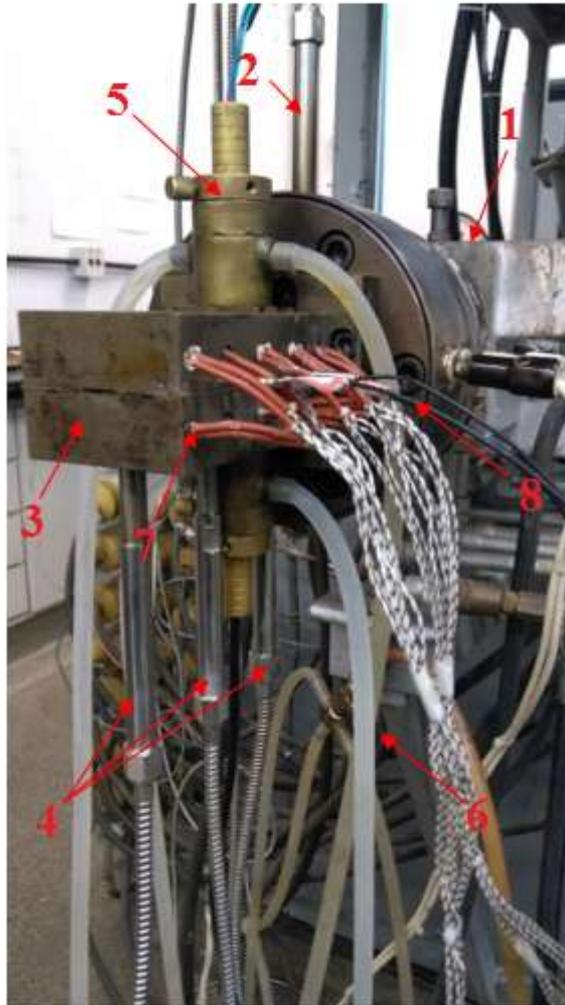


Figura 3.2 - Vista parcial da montagem da matriz na saída do cabeçote de extrusão: 1 - Extrusora; 2 - Transdutor de pressão do cabeçote de extrusão; 3 - Matriz do tipo fenda; 4 - Transdutores de pressão ao longo da matriz; 5 - Detectores ópticos; 6 - Sistema de refrigeração; 7 - Cartuchos de aquecimento; 8 - Termopares

A matriz é composta de aço ferramenta do tipo fenda (*slit die*) modular, i.e., composta de dois módulos (superior e inferior) entre os quais são encaixados espaçadores (direito e esquerdo) formando assim a fenda por onde deve fluir o material polimérico fundido. Apenas pela mudança da espessura dos espaçadores é possível criar-se diferentes razões de aspectos da geometria do canal, importantes em estudos reológicos e para fins de diminuição do caminho óptico, em se tratando de fenômenos ópticos que exigem uma maior transparência.

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

Como a proposta do trabalho é a de monitorar características ópticas e reológicas do fundido polimérico, para este último caso em específico, três transdutores de pressão foram montados ao longo do canal de forma a facear a parede do módulo inferior (Figura 3.3). Isto evita a formação de “volume morto” entre as pontas dos transdutores e o canal. Assim, distúrbio de fluxo, estagnação do fundido e efeitos de cantos são evitados, os quais possivelmente levariam a problemas de leitura e má interpretação dos dados. Os transdutores de pressão medem as componentes de tensão atuantes normais à parede do canal em três pontos bem espaçados, importantes na obtenção das tensões cisalhantes próxima à parede, conforme calculado pela Equação 2.6. Ao longo do texto, será utilizado o termo queda de pressão como sinônimo da queda de tensões atuantes normais à parede medidas pelos transdutores ao longo do canal.



Figura 3.3 - Matriz de extrusão do tipo fenda utilizada

Ambos os módulos possuem dois furos, nas posições mostradas pela Figura 3.4, e nos quais são encaixadas quatro janelas transparentes cilíndricas de vidro de Borossilicato (J1, J2, J3 e J4), com 10 mm de diâmetro por 1 mm de altura, que permitem a passagem da luz, passando pela amostra até o fototransistor. Ao serem inseridas nos furos da matriz as janelas mantem-se no mesmo nível do canal, evitando perturbações indesejadas no fluxo do material polimérico. Na mesma linha central de cada janela fica um engate-rápido de latão, que permite o acoplamento dos diferentes detectores de maneira simples e rápida. Os engates-rápidos e a matriz são separados por um isolador térmico feito de Celeron[®], para dificultar a passagem do calor da matriz aquecida para os sensíveis detectores acoplados.

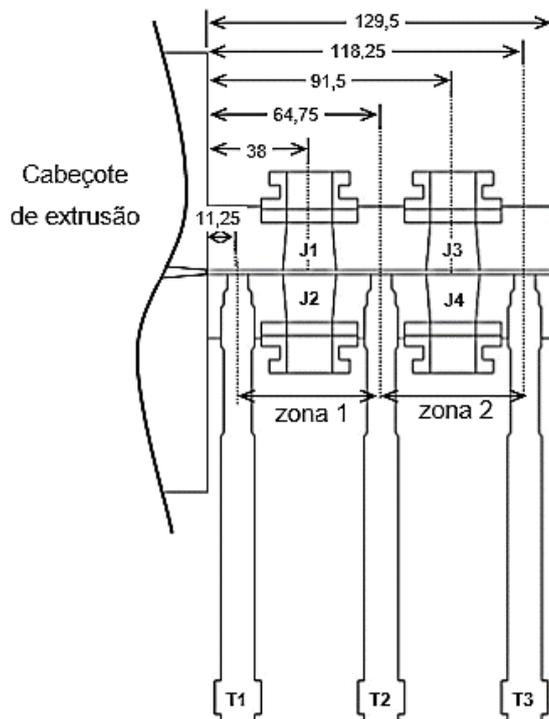


Figura 3.4 - Corte lateral esquerdo na matriz de extrusão mostrando a posição das janelas, J1, J2, J3 e J4, e dos transdutores de pressão, T1, T2 e T3 (unidades em mm)

Além disso, o acoplamento dos três transdutores de pressão (T1, T2 e T3) ao longo do canal, permite o acompanhamento da tensão normal na parede (queda de pressão), informação útil para o acompanhamento das janelas ópticas que tem sua integridade ameaçada para valores acima de 10 MPa (1500 psi) [11,16]. Os segmentos do canal compreendidos entre os transdutores de pressão são chamados de zona 1, entre T1 e T2, e zona 2, entre T2 e T3. Por fim, a matriz conta ainda com dez cartuchos de aquecimento inseridos lateralmente, cuja temperatura pode ser acompanhada por meio de um termopar do tipo J.

3.2.3 Detector óptico

Para o presente trabalho, temos a base do detector como a de um polariscópio de arranjo simples, como mostrado na Figura 3.5. Em que, a direção axial do canal da matriz de fenda é posicionada entre polarizadores cruzados paralelamente à bissetriz do ângulo reto por estes formados, isto é, os eixos principais dos polarizadores formam um ângulo de 45 graus com a direção de fluxo (direção 1), assim permitindo medir-se na condição de máximo efeito. Na coleta da intensidade de luz transmitida, temos 2 fototransistores posicionados na direção 2, direção perpendicular ao fluxo, sendo que, para o primeiro (F1) não há o segundo polarizador cruzado e para o segundo (F2), o polarizador está presente. Sendo assim, do primeiro fototransistor foram retiradas medidas de intensidade de luz para a turbidez e, para o segundo fototransistor foram retiradas medidas de intensidade de luz para a birrefringência. Para o presente trabalho, apenas as medidas referentes ao primeiro fototransistor foram utilizadas.

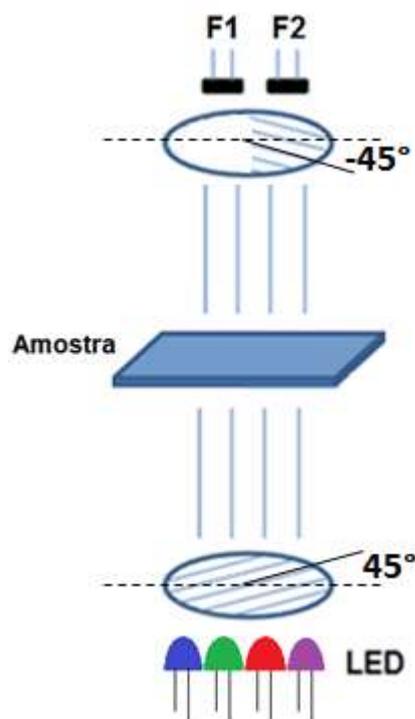


Figura 3.5 - Sistema de detecção óptica utilizado com os dois receptores de luz (F1 e F2) e os quatro emissores de luz

O feixe de luz transmitido ortogonalmente ao fluxo polimérico é fornecido por um sistema com diodos emissores de luz (LEDs) de comprimento de onda relativamente estreito, conforme mostra a Figura 3.6. Neste arranjo, a luz é feita passar por um filtro polarizador que restringe a direção de vibração do feixe a um único plano de polarização. A luz entra no fundido polimérico fluindo, o qual muda o estado de polarização devido à anisotropia óptica do meio e, posteriormente, é coletada por ambos fototransistores.

Todo o sistema óptico foi desenhado para montagem rápida, sendo ambas as partes mecanicamente independentes.

3.2.4 Emissor de radiação - LED

Como fonte de radiação utilizada no trabalho, quatro LEDs (*Light-Emitting Diode*) de diferentes comprimentos de onda foram utilizados, sendo eles do espectro azul, verde, vermelho e, fora da faixa da luz visível, o infravermelho.

A curva de emissão de cada LED possui uma faixa muito estreita de comprimento de onda. As faixas de comprimentos de onda são tão estreitas que as fontes de radiação são consideradas como monocromáticas. Sendo assim, valores de comprimento de onda médios serão utilizados, sendo eles, respectivamente, 440 nm (azul), 575 nm (verde), 630 nm (vermelho) e 940 nm (infravermelho).

Neste trabalho, os valores relativos às intensidades foram normalizados, no entanto, a inserção da Figura 3.6 (gráfico menor no canto superior direito) mostra os valores absolutos referentes a cada um deles.

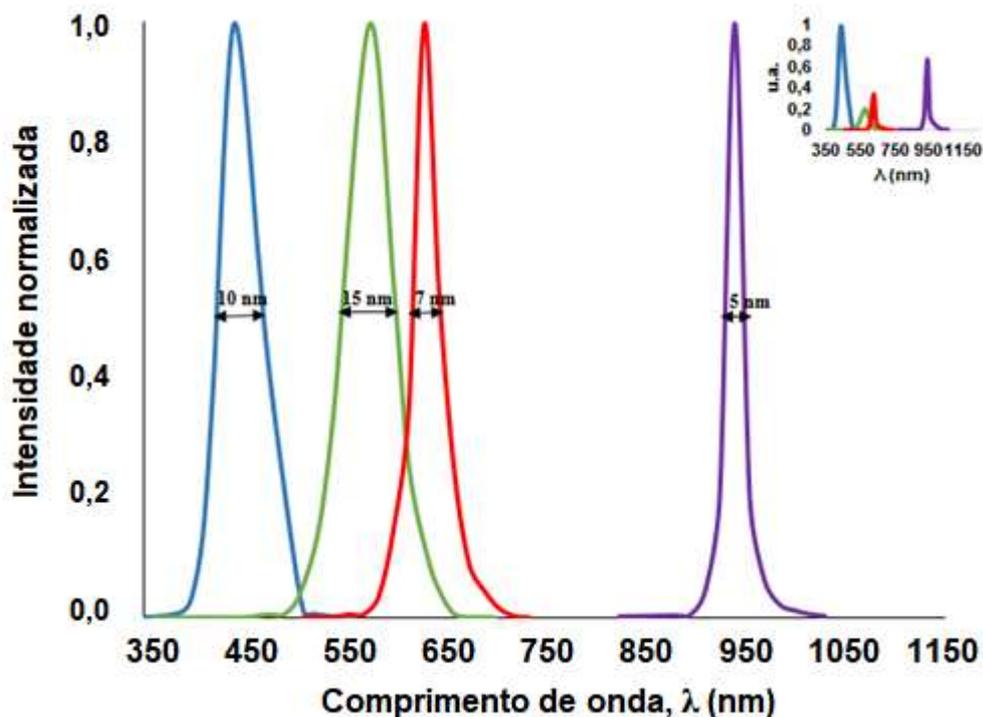


Figura 3.6 - Espectros de emissão, em absorvância normalizada, dos LEDs azul (440 nm), verde (575 nm), vermelho (630 nm) e infravermelho (940 nm), respectivamente nessa ordem. Na inserção a intensidade de radiação emitida não está normalizada

A utilização de LEDs com diferentes comprimentos de onda como fonte luminosa permite expandir o sistema de detecção em relação a trabalhos anteriormente desenvolvidos por nosso grupo de pesquisa, com a utilização do turbidímetro *in-line*. Desta forma, é possível avaliar a variação de intensidade do feixe de luz transmitido em regiões específicas do espectro visível.

3.2.5 Receptor de radiação - Fototransistor

Os fototransistores, quando submetidos à radiação visível mudam sua resistência elétrica característica em função da intensidade de radiação incidente. Isto se dá a partir de um fenômeno conhecido como fotocondutividade. Dessa forma, a condutividade do material varia quando a quantidade de fótons que incide sobre ele é

alterada, sendo este o princípio básico de funcionamento do fotodetector aqui utilizado [77]. A Figura 3.7 apresenta um espectro de sensibilidade relativa para o fototransistor utilizado, PT204-6C da Everlight Eletronics Co., em função do comprimento de onda. Observa-se um pico de máxima sensibilidade em 880 nm.

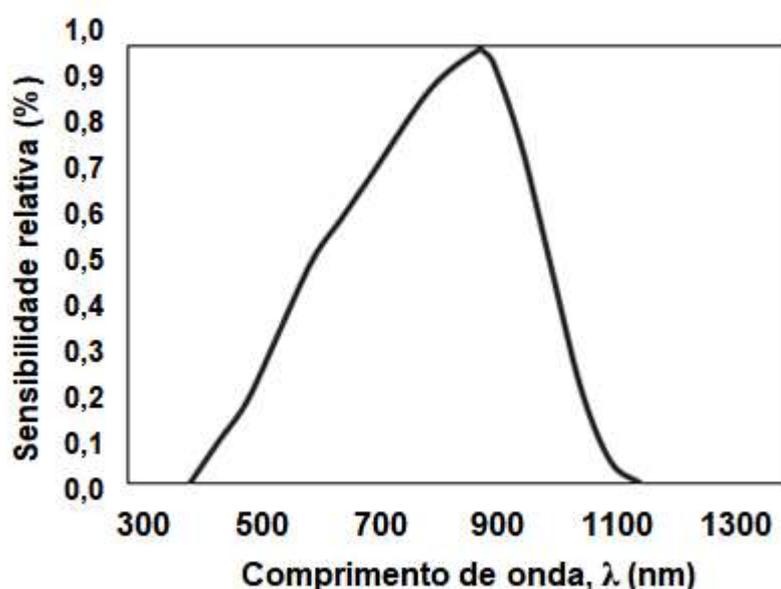


Figura 3.7 – Espectro relativo de Sensibilidade do Fototransistor utilizado em função do comprimento de onda [78]

A resposta típica de um fototransistor quando irradiado por fonte de luz externa é apresentada na Figura 3.8 [78]. A representação gráfica já nos propõe uma resposta não-linear do fototransistor sob o efeito da luz. Por esta razão, neste trabalho, as medidas executadas foram conduzidas de tal modo que a resposta do fototransistor se encontrasse na faixa de 3 a 8 V, evitando-se as pontas de baixa capacidade de leitura e quase saturação do receptor de luz.

De acordo com a Figura 3.8, a resposta do fototransistor aumenta exponencialmente com o aumento da intensidade de luz, sendo que, para ambientes cada vez mais claros, sua resposta se intensifica até o ponto de sua total saturação. Ao longo das medidas, realizadas neste trabalho, e com a variação da intensidade de

luz, diferenças de potencial são geradas (em mV), as quais são transformadas em linguagem de máquina e processadas em forma de números e gráficos permitindo a investigação dos fenômenos estudados.

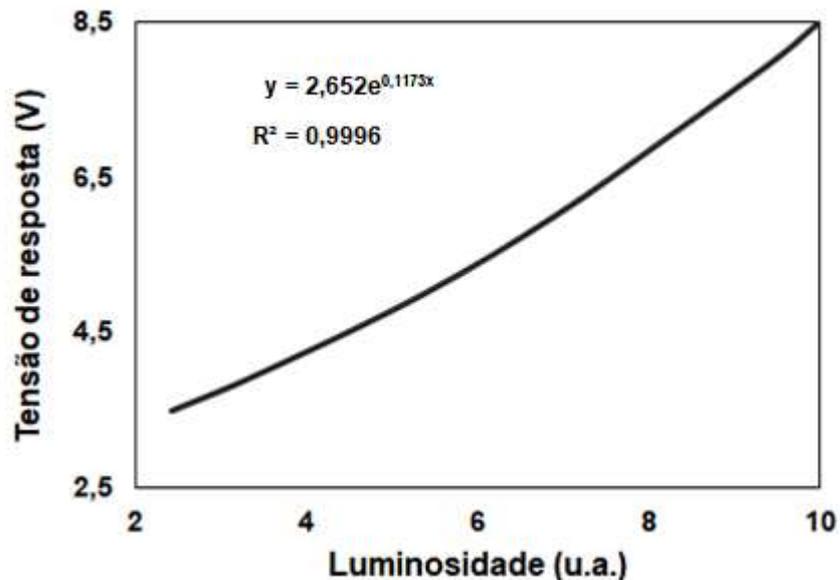


Figura 3.8 - Evolução da Tensão de resposta do Fototransistor em função da iluminação [78]

3.2.6 Placa de conversão analógico/digital

Como o próprio nome sugere, estas placas contêm circuitos que convertem sinais analógicos em digitais e vice-versa. Foram utilizadas duas placas feita pela National Instruments, sendo os modelos: NI USB-6225 (80 canais analógicos de entrada e 2 de saída) e NI USB-6218 (8 canais analógicos de entrada e 2 de saída). Destas, foram usados um canal de saída e 4 canais de aquisição da placa NI USB-6225 e 2 canais de aquisição da placa NI USB-6218.

3.2.7 Software - Labview

Um software foi desenvolvido em plataforma Labview 8.6 (“National Instruments”) para coleta de dados (a uma frequência de 10 Hz), cálculo em tempo real, apresentação em tela e arquivamento de dados.

A Figura 3.9 mostra o painel frontal do programa desenvolvido em LabView para acompanhamento das variáveis de processo e sinais ópticos a serem monitorados neste trabalho. Mais detalhes do programa estão apresentados no Apêndice A.

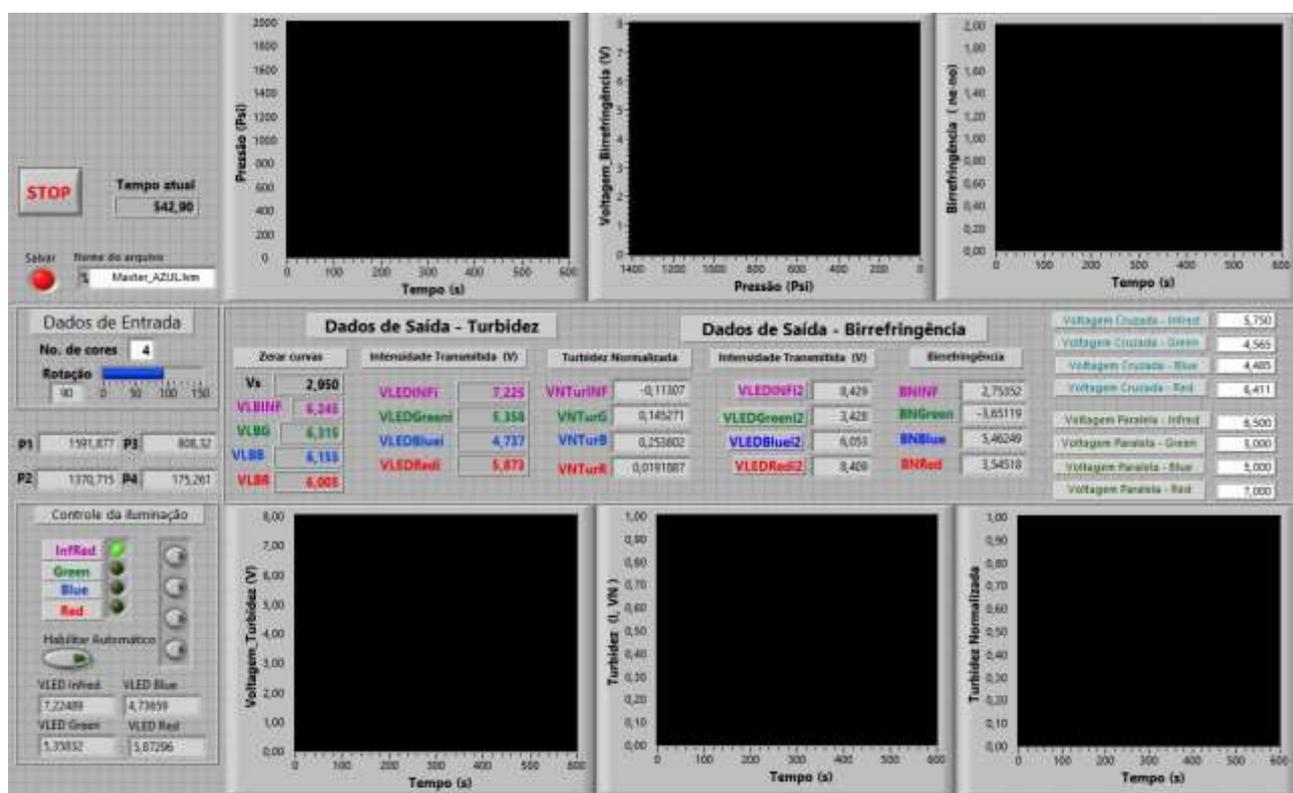


Figura 3.9 - Painel frontal do programa desenvolvido em Labview para acompanhamento das variáveis de processo e sinais ópticos

3.3 Métodos

3.3.1 Preparação dos Padrões particulados

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

Visto que a matéria-prima de alumina possui larga distribuição de tamanhos de partículas (DTP), foi necessário o fracionamento destas, de modo a se obter DTP mais estreitas para servirem de referência dimensional. Os tamanhos de partícula escolhidos para a validação em bancada foram de 0,5 µm, 1 µm, 2 µm e 3 µm.

Além disso, buscaram-se aquelas matérias-primas de alumina que contivessem a faixa de tamanho almejado em maior proporção, para se ter bom rendimento no processo de fracionamento. Para se obter os particulados almejados utilizou-se a alumina A1000-S da ALCOA (item 3.1.2).

O método utilizado foi a sedimentação gravitacional, baseando-se na Lei de Stokes. Segundo a Lei de Stokes, na sedimentação gravitacional, as partículas maiores sedimentam-se em intervalos de tempo mais curtos que as partículas menores. A concentração de partículas na altura de coleta representa aquelas cujos tamanhos são menores ou iguais ao diâmetro equivalente de Stokes (d_{Stokes}) após o tempo de sedimentação (t) que pode ser calculado através da Equação 3.1 [63].

$$t = \frac{18\eta.L}{g.d_{Stokes}^2(\rho - \rho_0)} \quad (3.1)$$

sendo t , o tempo de sedimentação (s), η , a viscosidade do meio dispersor a 25 °C, L , a distância de sedimentação da superfície da suspensão até a altura do bocal do sifão (0,05 m), g , a aceleração da gravidade (9,807 m/s²), d_{Stokes} , o diâmetro equivalente de Stokes (m) e ρ e ρ_0 as densidades a 25 °C da alumina (Tabela 3-3) e da água (1000 kg/m³), respectivamente.

Uma consideração importante para a validade da lei de Stokes é que as partículas devem se mover independentemente, sem interferência das demais. Para tal, a concentração da suspensão deve ser baixa o suficiente para haver separação entre as partículas, isto é, menor que 1% [63].

As suspensões foram preparadas utilizando-se água destilada e Poliacrilato de amônio como defloculante, para coibir a aglomeração das partículas. As dispersões de cada um dos particulados foram realizadas sob a ação de um aparelho de ultrassom da marca VCX130 da Sonics & Materials Inc. (frequência 20 kHz) durante 5 minutos.

As suspensões foram feitas dentro de béqueres, onde se punham as dispersões e completava-se com água destilada. Cada béquer recebeu um sifão de cobre, cujo bocal de drenagem foi mantido a uma distância de sedimentação de 50 mm da superfície. Os bocais dos sifões foram modelados para criar-se a geometria mostrada na Figura 3.10, com uma entrada horizontal na forma de leque. Com isso, visou-se evitar que fosse dragado o líquido das camadas inferiores desse nível L.

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

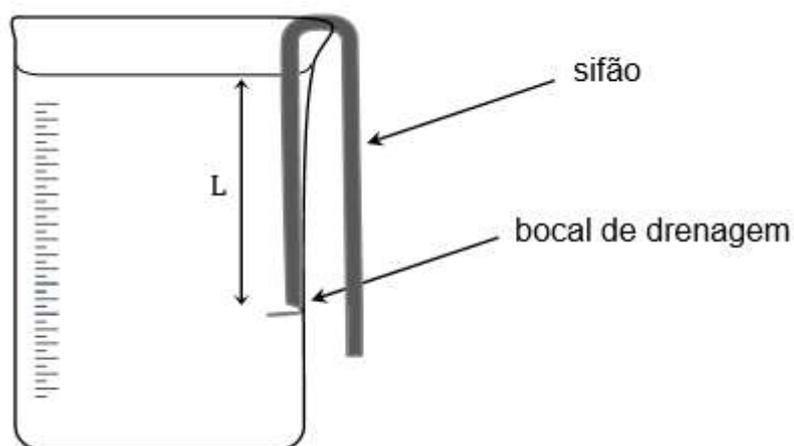


Figura 3.10 - Sistema esquemático para sedimentação gravitacional

Cada suspensão ficou em repouso durante o tempo calculado pela lei de Stokes para a sedimentação das partículas maiores ou iguais ao d_{Stokes} . Na primeira etapa, o líquido sobrenadante contendo as menores partículas foi reservado e foi descartado aquele que restou no béquer. Na segunda etapa, o líquido reservado na etapa anterior foi novamente sedimentado, agora num tempo maior (pois as partículas são menores) e o líquido sobrenadante foi descartado desta vez, sendo que o que restou no béquer continha o corte das partículas na faixa de tamanho de interesse. A suspensão final foi seca com o auxílio de um liofilizador do tipo L101 (Figura 3.11) e o particulado cerâmico sedimentado e seco foi desaglomerado e guardado para as análises.



Figura 3.11 – Liofilizador L101 utilizado para a secagem das suspensões cerâmicas

A determinação da DTP de cada uma das amostras foi feita no equipamento Mastersizer Microplus da Malvern, sendo os resultados apresentados no Item 4.1.

3.3.2 Preparação dos Concentrados sólidos

Para as partículas cerâmicas separadas foi utilizado poliestireno como matriz, o qual foi dissolvido em clorofórmio. Para cada concentrado foram utilizados 50 mL de clorofórmio para dissolver 7,5 g de poliestireno, resultando numa solução de 9,2 % em peso. Com o auxílio do aparelho de ultrassom VCX130, foi disperso nesta solução 1,5 g do particulado cerâmico. Por fim, cada suspensão resultante foi vertida sobre uma placa de vidro para evaporar o clorofórmio (*casting*) sob temperatura ambiente, obtendo-se assim, concentrados de 16,7 % em peso. Os resultados deste processo foram concentrados (*masterbatches*) utilizados no preparo de filmes-padrão (Item 3.3.3) e também utilizados como pulso no monitoramento óptico na extrusora (Item 3.3.6).

Para os corantes à base de anilina foram utilizados 50 mL de clorofórmio para dissolver 7,5 g de poliestireno, resultando numa solução de 9,2 % em peso. Com o auxílio do aparelho de ultrassom VCX130, foi disperso nesta solução 2,5 g de corante. Por fim, cada solução resultante foi vertida sobre uma placa de vidro para evaporar o clorofórmio (*casting*) sob temperatura ambiente, obtendo-se assim, concentrados de 25 % em peso. Os resultados deste processo foram concentrados (*masterbatches*) utilizados como pulso no monitoramento óptico na extrusora (Item 3.3.6).

3.3.3 Preparação dos Filmes-padrão

Para os ensaios em bancada, visando-se o estudo do espalhamento em sistemas com morfologia de fase dispersa estável, foram confeccionados filmes a partir da diluição dos concentrados de partículas cerâmicas (Item 3.3.2). As concentrações são necessariamente baixas para evitar-se o espalhamento múltiplo da luz.

O preparo destes filmes foi realizado dissolvendo-se uma dada massa de poliestireno e dos concentrados cerâmicos (Tabela 3.4) em 50 mL de clorofórmio. Em

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

Tabela 3-4 - Massas de poliestireno e do concentrado sólido (PS/Al₂O₃) utilizados para o preparo dos filmes-padrão

Concentração Inicial (%p)	16,7	16,7	16,7	16,7
Concentração Almejada (%p)	0,10	0,50	0,75	1,00
Concentração Almejada (%Vol)	0,026	0,132	0,198	0,260
Massa total (g)	5,0000	5,0000	5,0000	5,0000
Massa da alumina (g)	0,0050	0,0250	0,0375	0,0500
Massa do concentrado necessária (g)	0,0250	0,1250	0,1875	0,2500
Massa do Poliestireno necessária (g)	4,9750	4,8750	4,8125	4,7500
Massa Total do Poliestireno (g)	4,9950	4,9750	4,9625	4,9500

A seguir, os filmes obtidos foram picados em pequenos pedaços e cada qual foi prensado sob 2 toneladas de carga a 200 °C para torná-los uniformes e sem bolhas. A prensa utilizada neste processo foi a MA098/A da Marconi (Figura 3.12). Foi usada uma folha de Teflon de 200 mm x 200 mm e 120 µm de espessura para produzir uma janela de abertura 100 mm x 20 mm, que foi usada como espaçador em prol do controle da espessura. Também, foram recortadas duas folhas de Kapton® (poliimida) de 200 mm x 200 mm e 75 µm de espessura, para serem usadas entre o material e as paredes da prensa, para evitar adesão.



Figura 3.12 – Prensa MA098/A da Marconi utilizada no preparo dos filmes-padrão

Os filmes assim obtidos foram cortados em tiras retangulares de 70 mm x 12 mm e 120 μ m de espessura, para que pudessem ser inseridos na fenda da matriz e avaliados.

3.3.4 Validação em Bancada

Para a validação em bancada, uma matriz de Teflon desenvolvida pelo grupo [17,18] foi utilizada, seu funcionamento básico é semelhante ao de um colorímetro comercial, onde um fotodetector resistivo (item 3.2.5.) é iluminado por vários LEDs (item 3.2.4.) coloridos, medindo a variação de intensidade de luz transmitida através

do material, para cada comprimento de onda. Cada LED é individualmente energizado de forma sequencial e intermitente.

A Figura 3.13 mostra uma representação esquemática do dispositivo composto pela fonte luminosa e fototransistores em lados opostos. Nelas é acoplado o duplo sistema de refrigeração que serve como suporte para as fontes luminosas e fototransistor, pois estes não suportam os níveis de aquecimento típicos do processo de extrusão. A matriz possui um canal com espaçamento de 1,5 mm entre as janelas de vidro que separam a fonte luminosa e o fototransistor.



Figura 3.13 - Foto da matriz de bancada utilizada para validação do Colorímetro *in-line*. Acima é mostrada a disposição da fonte luminosa e fototransistor em lados opostos da matriz de teflon. Abaixo detalhe do interior do colorímetro.

A energização dos LEDs é controlada através do software especialmente desenvolvido em plataforma LabView (Apêndice A). Ela é feita de forma intermitente e sequencial, cada LED (cor) é energizado por vez durante 0,25 segundo, enquanto os demais permanecem apagados. O ciclo se completa em 1 segundo, varrendo todas as cores em questão. Durante a energização de cada cor há variação da resistência do fototransistor, estes valores são transformados em diferença de potencial e são coletados a uma frequência de 5 KHz, calculando-se a média e compactando-os para 5 Hz.

Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente fazendo-se uso de amostras sólidas e de suspensões/soluções aquosas. A validação com soluções aquosas foi introduzida neste trabalho por já ter sido realizada anteriormente em antigos trabalhos do grupo de pesquisa [17,18] e, portanto, nos traria maior confiança no bom funcionamento do sistema de detecção, já que, essa metodologia com a coleta de dados para 4 fontes de iluminação distintas ainda não havia sido feita via turbidimetria.

Assim, foram inicialmente analisadas as soluções aquosas de corantes ácidos com água filtrada via colorimetria. Em seguida, foram avaliadas as amostras com as partículas cerâmicas: i) filmes-padrão de poliestireno contendo partículas de alumina dispersas de tamanho conhecido e com concentração variada de forma sistemática e ii) suspensões aquosas de alumina com água filtrada com os mesmos tamanhos médios de partículas utilizados nos filmes-padrão.

Para os filmes de polímero, a análise é estática, ou seja, sem alteração da morfologia, sendo os filmes adicionados no canal interior da matriz de Teflon para as análises, já para as suspensões/soluções, a análise é dinâmica com a presença de um fluxo contínuo aquoso, simulando o que ocorre na extrusora, onde temos um fluxo contínuo de polímero. A Figura 3.14 mostra uma representação esquemática do sistema utilizado para as medidas de validação com o uso de água.

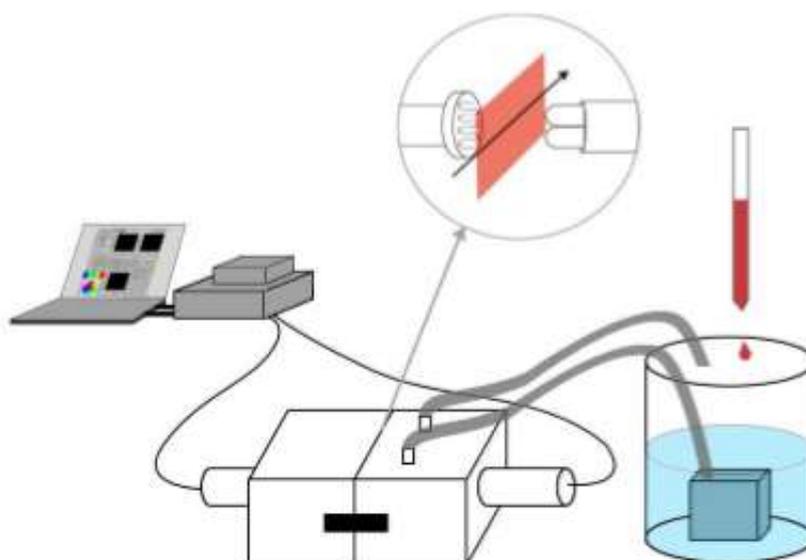


Figura 3.14 - Representação esquemática do sistema de detecção utilizado para a validação em bancada com as suspensões/soluções aquosas

Em que, em um béquer contendo um 1 litro de água filtrada foi colocada uma bomba de aquário, responsável pela circulação da suspensão/solução pela matriz de Teflon cujo sistema de medição *in-line* estava acoplado. Para o melhor funcionamento da metodologia, foram preparadas uma suspensão/solução concentrada do material a ser adicionado ao fluxo de água. Para as suspensões aquosas de alumina, foram colocados 0,5 g de alumina em 250 mL de água, já para as soluções aquosas de corantes, foram colocados 0,1 g de cada corante em 250 mL de água. Ao volume de água, bombeado para circular de maneira contínua pela matriz de Teflon, foram adicionados volumes conhecidos, de maneira a aumentar a concentração no meio progressivamente.

Todos os resultados obtidos em bancada encontram-se expostos e discutidos no Item 4.2.

3.3.5 Caracterização por Reometria

As curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para cada polímero (PS, PP e PE) utilizado neste trabalho foram levantadas em um reômetro capilar da Instron modelo 4467 e em um reômetro de placas paralelas da TA Instruments modelo ARES-G2, ambos reômetros estão apresentados na Figura 3.15. A faixa de taxa de cisalhamento utilizada foi de 0,01 a 1000 s^{-1} na temperatura de 220 $^{\circ}C$, sendo de 0,01 a 10 s^{-1} para o reômetro de placas paralelas e de 10 a 1000 s^{-1} para o reômetro capilar. Essa faixa de cisalhamento, corrigida pela equação de Rabinowitsch, cobre aquela típica do processo de extrusão. O capilar utilizado na reometria capilar possuía dimensões iguais a 25,52 mm de comprimento e 0,76 mm de diâmetro, provendo uma relação de L/D igual a 33,5, não sendo necessário que se fizesse a correção de Bargley [36]. Já na reometria de placas paralelas, o *gap* de separação das placas foi estabilizado em 1,0 mm.



Figura 3.15 – Reômetro de placas paralelas da TA Instruments modelo ARES-G2 (Esquerda) e Reômetro capilar da Instron modelo 4467 (Direita)

O material foi adicionado no barril e esperou-se 5 minutos antes do início do experimento para assegurar sua total fusão. Os dados obtidos foram ajustados para um polinômio elaborando-se um modelo matemático por mínimos quadrados. Desta maneira, fez-se a correção de Rabinowitsch, e com os dados corrigidos, calculou-se o valor da razão de viscosidades para a taxa de cisalhamento adotada. Os resultados obtidos são expostos e discutidos no Item 4.3.

3.3.6 Caracterização por Monitoramento óptico na extrusora

Após as etapas de validação em bancada e caracterização reológica dos polímeros envolvidos, seguiu-se para a caracterização na extrusão. As medidas durante o processo de extrusão foram realizadas mantendo-se constantes: o perfil de rosca 2KB45 (Anexo A, Figura A.1), a taxa de alimentação de 2 kg/h e a rotação de 90 rpm. O perfil de temperatura utilizado foi constante em 220 °C para todas as zonas a partir da zona de alimentação (190 °C).

Os ensaios foram realizados com concentração transiente da fase dispersa, i.e., um pulso de material conhecido foi adicionado na zona de alimentação (adicionados diretamente na rosca) ao fluxo de PS extrudado. Foram avaliadas quatro condições de pulso de fase dispersa: (i) compósitos poliméricos com corantes orgânicos em PS, (ii) compósitos poliméricos com partículas cerâmicas de alumina dispersas em PS, (iii) segunda fase polimérica de PP e (iv) segunda fase polimérica de PE.

Os pulsos das condições (i) e (ii) foram obtidos a partir dos concentrados sólidos (descritos no Item 3.3.2), enquanto que para os pulsos de segunda fase polimérica foram utilizados grânulos (pellets) do polímero. Sendo que, os pulsos de partículas cerâmicas foram feitos para os 4 tamanhos de partículas previamente fracionados, de 0,5 µm, 1 µm, 2 µm e 3 µm. A Tabela 3.5 resume as quantidades dos materiais utilizados nos pulsos.

Tabela 3-5 - Materiais e quantidades utilizadas nos pulsos de segunda fase

Massa do <i>masterbatch</i> de alumina (g)	0,5	1,0	1,5	-
Massa de alumina total adicionada (g)	0,084	0,167	0,250	-
Massa do <i>masterbatch</i> de corante (g)	0,5	1,0	-	-
Massa de corante total adicionada (g)	0,125	0,250	-	-
Pellets de PP (unidade)	2	4	6	8
Massa de PP (g)	0,050	0,100	0,150	0,200
Pellets de PE (unidade)	2	4	6	8
Massa de PE (g)	0,055	0,110	0,165	0,220

A técnica de turbidimetria empregada possui certas limitações para valores relativamente elevados da concentração de fase dispersa, em virtude da ocorrência de espalhamento múltiplo, fato que condicionou a escolha da quantidade de material utilizada nos pulsos.

Uma vantagem de se trabalhar com concentração transiente da segunda fase é o grande número de informação que se pode obter. Outra vantagem é a pequena quantidade de material de segunda fase necessária. Isso é importante no desenvolvimento de compostos e misturas poliméricas experimentais, em que haja pouca disponibilidade ou alto custo do material a ser disperso.

Na Figura 3.16 é apresentado um desenho esquemático da montagem do sistema óptico utilizado para o monitoramento em tempo real das características reo-ópticas dos materiais em fluxo na extrusora.

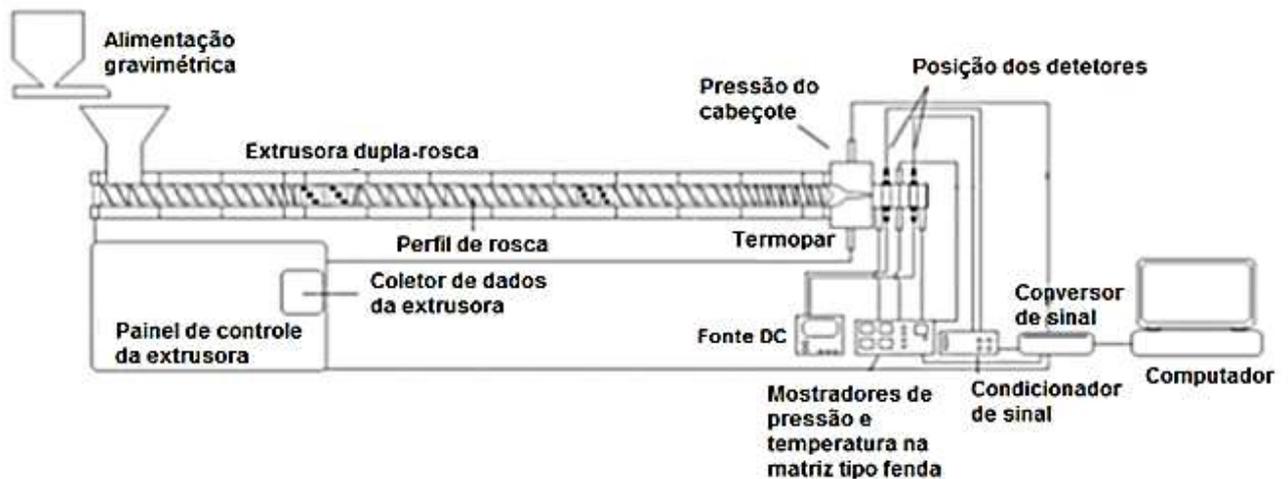


Figura 3.16 - Diagrama esquemático do arranjo experimental para monitoramento em tempo real *in-line* do processo de extrusão

De forma a manipular o sinal elétrico, uma caixa de controle de sinal contendo uma fonte e um circuito do tipo ponte de Wheatstone é conectada com o fototransistor formando um circuito elétrico capaz de converter a luz incidente, informação de domínio não elétrico, em voltagem elétrica. Este sinal elétrico passa por uma interface analógica/digital, um dispositivo de aquisição de dados USB NI-DAQ (Item 3.2.6.), e posteriormente é enviado em uma linguagem binária para um computador (dispositivo de leitura). Ainda da Figura 3.16, vale ressaltar a presença da matriz do tipo fenda retangular acoplada à saída de um cabeçote desenhado para extrusora dupla rosca modelo W&P ZSK 30 (vide visão parcial na Figura 3.2).

As respostas dos sinais de intensidade de luz obtidos para os ensaios com os devidos pulsos foram analisadas via turbidimetria, sendo tais respostas normalizadas de acordo com a Equação 3.2, sendo V , a voltagem lida pelo detector, V_0 , a voltagem da linha de base, em que, para a validação em bancada consistiu na leitura do sistema de detecção para o fluxo de água e na leitura de um filme de poliestireno puro para o caso dos filmes-padrão e, para o monitoramento óptico na extrusora, consistiu na leitura do sistema de detecção para o fluxo do polímero matriz apenas, V_s , a voltagem de saturação do receptor de radiação e V_N , a voltagem normalizada.

$$V_N = \frac{V - V_0}{V_S - V_0} \quad (3.2)$$

As análises foram coletadas nas janelas ópticas 1 e 2 (Figura 3.4), as mais próximas do cabeçote da extrusora. Os resultados obtidos durante a extrusão são expostos e discutidos no Item 4.4.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise da Distribuição do Tamanho de Partículas Cerâmicas

Para a análise do efeito do tamanho e concentração de partículas com o sinal do detector, trabalhou-se com materiais cerâmicos que possuíssem distribuições de tamanho de partículas (DTP) as mais estreitas possíveis.

A Figura 4.1 apresenta a curva da DTP para a Alumina original, ou seja, antes do processo de sedimentação. As análises de DTP das aluminas, tanto para a alumina de fábrica como para as sedimentadas, foram feitas em um equipamento Mastersizer Microplus da Malvern no laboratório de Particulados do Departamento de Engenharia Química da UFSCar.

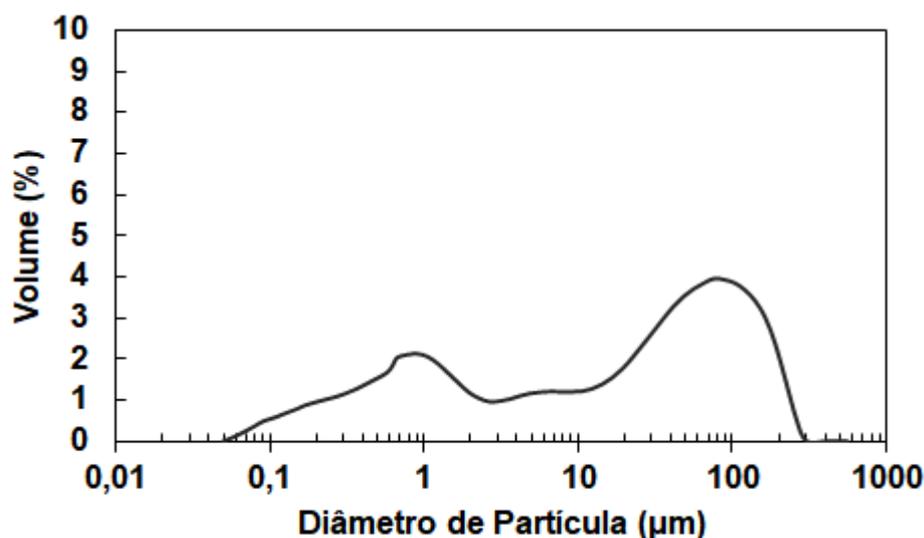


Figura 4.1 – Distribuição de tamanho de partículas para a amostra de alumina não sedimentada

Observando a Figura 4.1, fica nítida a grande variedade de tamanhos de partícula de alumina, com destaque para os tamanhos de partícula de 1 µm e 100 µm, uma vez que, para estes tamanhos houveram picos de máximo na distribuição. O resultado apresentado na figura reforçou a importância do processo de sedimentação

executado para a obtenção de amostras de alumina com distribuições de partícula mais estreitas.

Sendo assim, após esta alumina passar pelo processo de sedimentação fracionada, conforme metodologia descrita no item 3.3.1, curvas mais estreitas de DTP foram obtidas conforme o esperado. Tais curvas são apresentadas na Figura 4.2 abaixo.

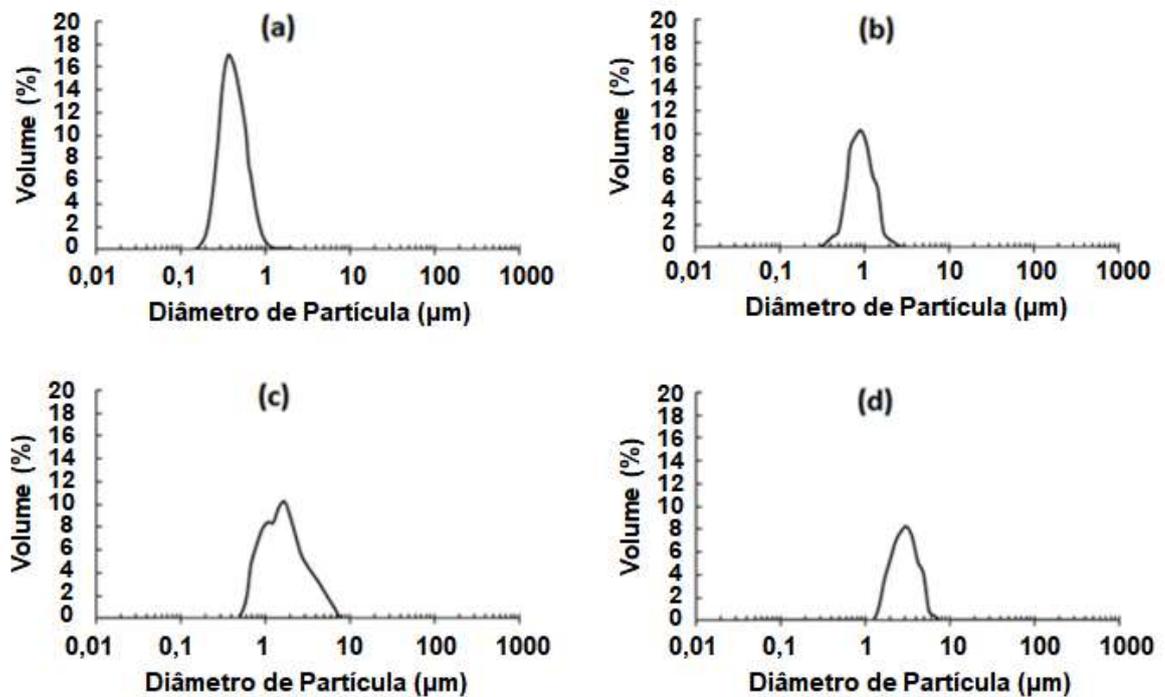


Figura 4.2 - Distribuição de tamanho de partículas para as amostra de alumina após processo de sedimentação fracionada: a) 0,5 μm, b) 1 μm, c) 2 μm e d) 3 μm

Observando as curvas de DTP obtidas e mostradas nas figuras acima, os fracionamentos mostraram-se satisfatórios, uma vez que os pós de alumina resultantes apresentam uma DTP relativamente estreita e com picos de máximo bem próximos do valor de interesse. Ainda comparando as amostras resultantes com a

alumina não sedimentada, a parcela de partículas de maiores tamanhos de alumina (maior que 10 μm) foi totalmente retirada nas sedimentações.

Um fato indesejável e que ocorre com as partículas de alumina (entre outros pós cerâmicos) é a formação de aglomerados fortes, ou agregados, e aglomerados fracos. Os aglomerados fortes são assim denominados por possuírem ligações de caráter forte, i.e., ligações primárias. Os aglomerados fracos são formados por ligações relativamente fracas, como as de Van der Waals, eletrostática ou por capilaridade [79-81]. Fez-se o uso de defloculante durante a separação de tamanhos de partículas, para coibir tais formações. Mesmo assim, torna-se difícil obter-se um fracionamento muito eficiente, visto que parte do sedimentado deve ser, na realidade, formado por aglomerados de partículas e não por partículas individuais. Além disso, durante o manuseio, caracterização ou processamento, pode haver a formação de novos aglomerados ou aqueles existentes podem aumentar de volume com a adesão de novas partículas. Portanto, pode-se justificar parte do desvio dessas curvas de DTP a esse fenômeno.

4.2 Validação em Bancada

4.2.1 Influência dos Corantes ácidos nas Soluções aquosas

Uma validação do sistema óptico foi feita tendo por base a absorção de luz por corantes de moléculas orgânicas. Estudos prévios do nosso grupo de pesquisa já foram validados fazendo-se uso desta metodologia [17,18]. Sendo assim, esta metodologia foi adotada como a primeira validação do sistema.

Para isso, procedeu-se conforme a metodologia descrita em 3.3.4. Foram determinados os valores de V_s e V_0 para cada uma das cores, estabelecendo os valores lidos de voltagem para a água filtrada como a linha de base. A cada adição da solução concentrada de corante, e após homogeneização, coletou-se os sinais de transmissão em cada cor e calculou-se o valor médio. A Tabela B.1 (Apêndice B) apresenta a sequência dos volumes adicionados ao sistema de bombeamento. A média das transmitâncias foi convertida para absorbâncias pela Equação 2.22, e correlacionada com a concentração do corante diluído no meio aquoso. A absorção

analisada para os três diferentes tipos de corantes utilizados, nas cores verde, amarelo e vermelho está mostrada na Figura 4.3.

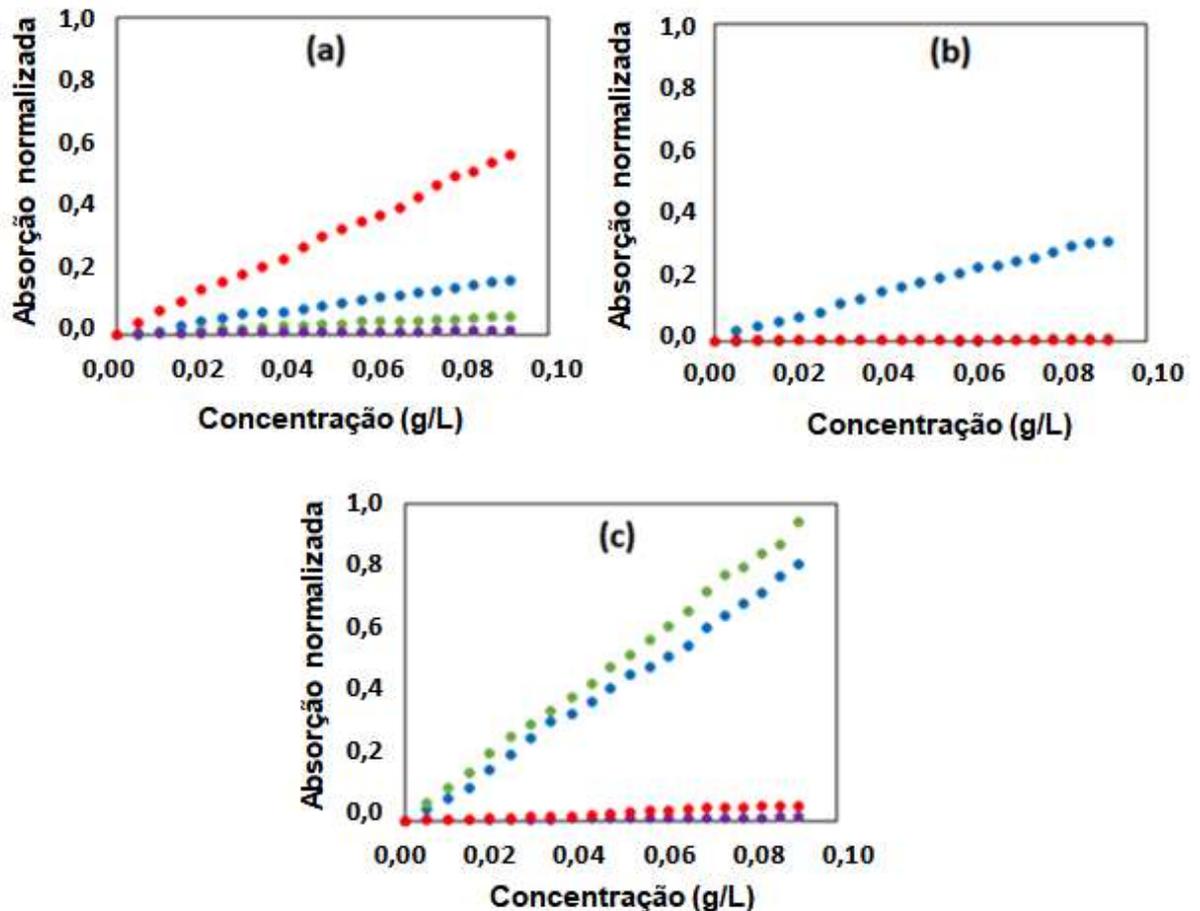


Figura 4.3 - Sinal normalizado de Absorção luminosa em função da concentração de corante referente às iluminações azul, verde, vermelho e infravermelho (em roxo) para as soluções aquosas: a) corante verde, b) corante amarelo e c) corante vermelho

As curvas obedecem a lei de Beer-Lambert (Equação 2.20), mostrando uma relação linear entre a absorção observada e a concentração do corante. O equipamento é capaz de medir a contribuição de absorção em cada região específica do espectro de luz visível emitido pelos LEDs, tornando esta análise mais específica e refinada do que trabalhos anteriores desenvolvidos com análise de turbidimetria.

Para o corante verde, cuja cor complementar é o vermelho, a absorção mais significativa dos feixes de luz emitidos sobre a amostra ocorre para o LED de cor vermelha, que possui pico de comprimento de onda característico em 630 nm. Para o corante vermelho, cuja cor complementar é o verde, a absorção mais significativa dos feixes de luz emitidos sobre a amostra ocorre para o LED de cor verde, porém, há uma significativa absorção do LED de cor azul, o que nos leva a concluir que temos um vermelho intermediário do ciclo de Ostwald, ou seja, um vermelho deslocado do vermelho puro. Já para o corante amarelo, cuja cor complementar é o azul, temos uma absorção mais significativa dos feixes de luz emitidos sobre a amostra para o LED de cor azul, com resposta nula quanto à absorção dos LEDs de cor vermelha e verde, o que nos faz concluir que, o corante amarelo é o mais puro dentre os corantes utilizados neste trabalho.

As análises realizadas com os diferentes corantes mostram que o sistema desenvolvido foi eficiente em identificar as variações de voltagem que ocorreram. Como próximo passo, passou-se para as análises de turbidimetria das partículas cerâmicas.

4.2.2 Influência das Partículas de Alumina nos Filmes-padrão

Inicialmente, fez-se um experimento com os filmes-padrão, elaborados no item 3.3.3, para se verificar a influência da concentração de fase dispersa e do tamanho das partículas cerâmicas na voltagem coletada e, conseqüentemente, na turbidez medida. A Figura 4.4 mostra os resultados obtidos para cada um dos filmes de calibração utilizados. Dados foram retirados para filmes com tamanhos de partícula de 0,5 μm , 1 μm , 2 μm e 3 μm , nas concentrações em peso de alumina de 0,1%, 0,5%, 0,75% e 1% para as cores azul, verde, vermelho e infravermelho.

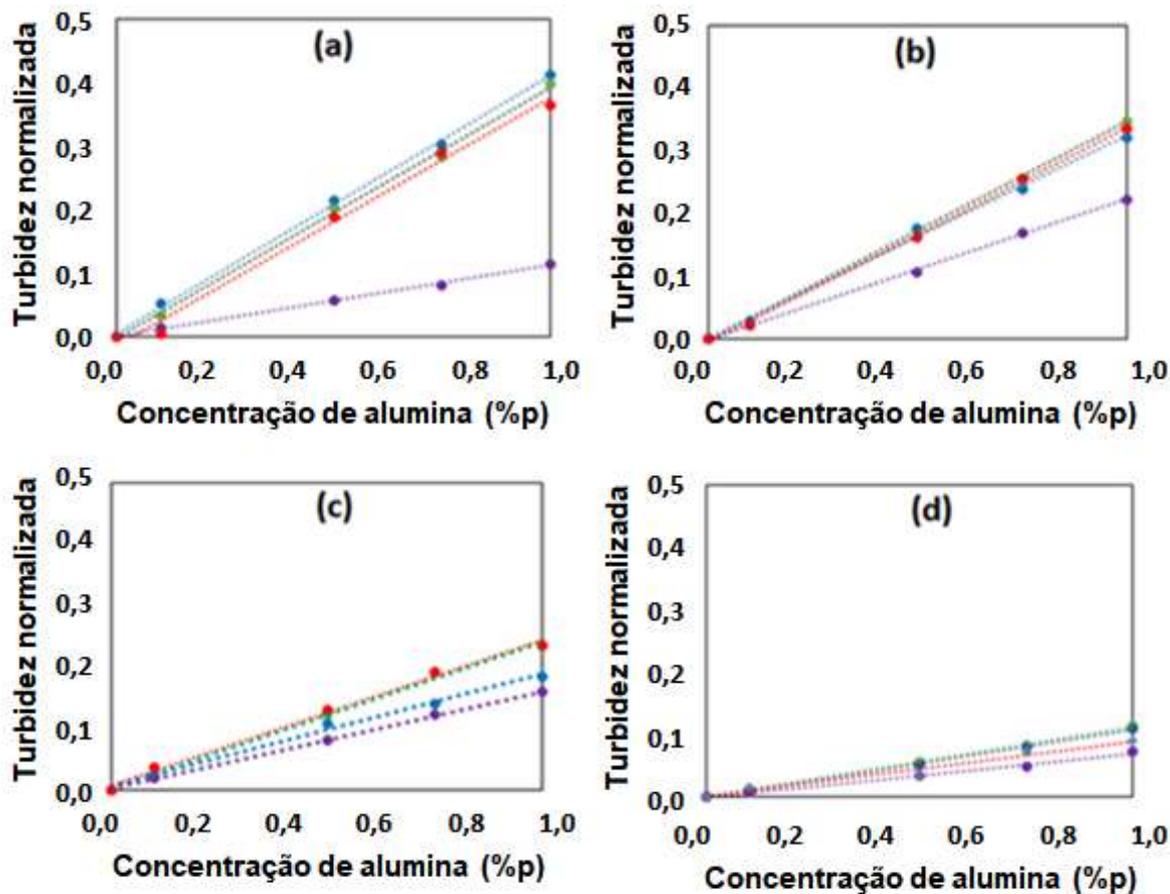


Figura 4.4 - Sinal normalizado de Turbidez em função da concentração e tamanho de partícula de Alumina, referente às iluminações azul, verde, vermelho e infravermelho (em roxo) para os filmes-padrão: a) 0,5 μm, b) 1 μm, c) 2 μm e d) 3 μm

Os resultados mostram a variação do sinal em função da concentração de alumina para cada um dos padrões de calibração. O aumento gradual na concentração de fase dispersa leva ao aumento da intensidade luminosa coletada pelo detector, uma vez que o número de partículas espalhadoras de luz no meio também aumenta. Para uma mesma concentração, a redução no tamanho de partícula também aumenta a intensidade do sinal, já que partículas menores possuem maior área superficial e, portanto, maior probabilidade de interagir com a luz. Conseqüentemente, temos os valores mais baixos de turbidez coletados para as

partículas de 3,0 μm e temos como os valores mais altos, para as partículas de 0,5 μm .

Para uma melhor análise de tal comportamento, foram plotadas curvas gaussianas da inclinação das curvas da Figura 4.4 em função do tamanho de partícula, como é mostrado na Figura 4.5. As curvas da Figura 4.4 são retas do tipo $ax + b$, sendo 'a' o parâmetro relativo à sua inclinação.

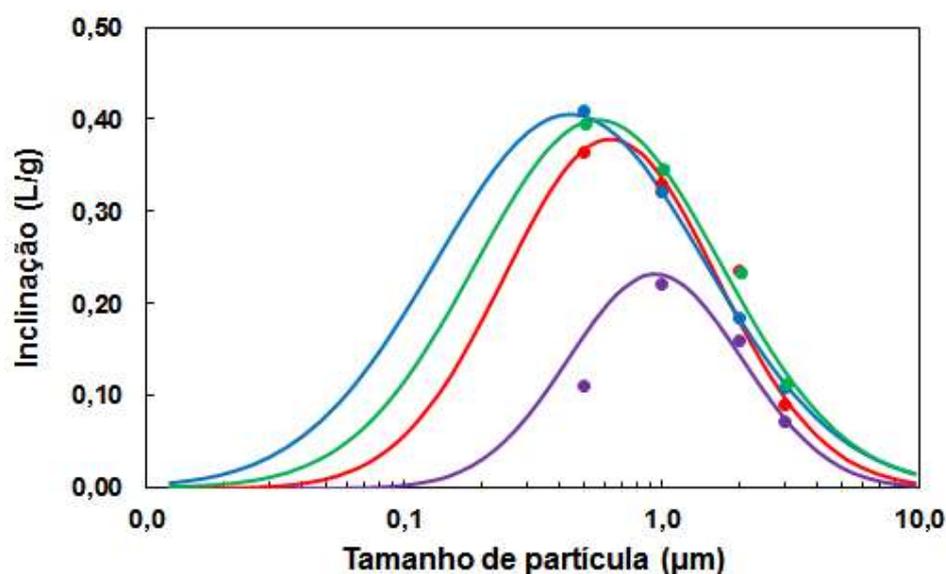


Figura 4.5 - Curvas Gaussianas da Inclinação em função do tamanho de partícula de Alumina, referente às iluminações azul, verde, vermelho e infravermelho (em roxo) para os filmes-padrão

Fazendo-se uma comparação dos resultados apresentados pela Figura 4.5 com a Teoria de Mie, foi observado uma correlação satisfatória com a Teoria, porém era esperado que o LED azul apresentasse maiores valores de Turbidez coletados em toda a faixa de tamanhos de partículas analisada, logo esta metodologia de análise apresenta certas limitações devido às aglomerações das partículas cerâmicas e problemas de dispersão da alumina ao longo da espessura do filme padrão.

Ainda com respeito à figura acima, foi observado o acréscimo dos valores de turbidez coletados com a redução do tamanho de partícula e, também, a existência

de um valor de tamanho de partícula para os quais a turbidez é máxima. Estes valores máximos se situam no valor característico de comprimento de onda de cada cor.

Para o LED infravermelho, a turbidez aumenta com a redução dos tamanhos de partícula até que tais partículas tenham tamanho próximo de 940 nm, a partir deste ponto os valores de turbidez passam a cair. O mesmo acontece com as cores verde e vermelho, sendo observado um valor máximo logo acima das partículas de 0,5 μm para ambos. Para o LED azul não é observado um valor máximo, até porque o menor tamanho de partícula utilizado na análise deste trabalho é ainda maior que o seu pico característico de comprimento de onda, 440 nm.

4.2.3 Influência das Partículas de Alumina nas Suspensões aquosas

A resposta em bancada do detector óptico foi avaliada, na sequência das análises, utilizando-se de suspensões aquosas de água filtrada com alumina, com concentração e tamanho de partículas conhecidos.

Foram determinados os valores de V_s e V_0 para cada uma das cores, estabelecendo os valores lidos de voltagem para a água filtrada como a linha de base. Ao volume de água, bombeado para circular de maneira contínua pela matriz de Teflon, foram adicionados volumes conhecidos das suspensões de água e alumina, de maneira a aumentar a concentração de alumina no meio progressivamente. Para facilitar a metodologia de adição, uma suspensão concentrada foi previamente feita. A cada adição de volume da suspensão concentrada foram coletadas informações relativas às variações de espalhamento e turbidez após a estabilização do sinal. A Tabela B.2 (Apêndice B) apresenta a sequência dos volumes adicionados ao sistema de bombeamento.

Na Figura 4.6 são mostrados os resultados obtidos para cada uma das suspensões aquosas utilizadas. Dados foram retirados para suspensões com tamanhos de partícula de alumina de 0,5 μm , 1 μm , 2 μm e 3 μm .

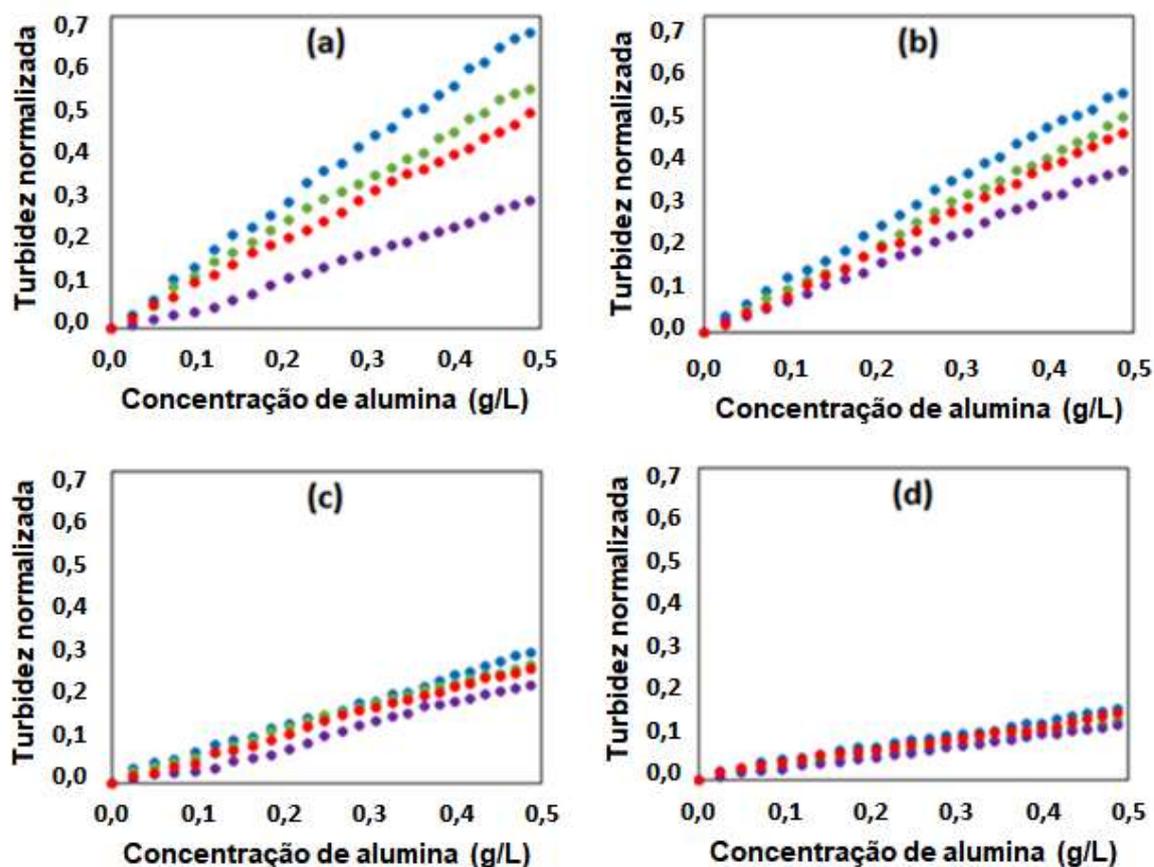


Figura 4.6 - Sinal normalizado de Turbidez em função da concentração e tamanho de partícula de Alumina, referente às iluminações azul, verde, vermelho e infravermelho (em roxo) para as suspensões aquosas: a) 0,5 μm , b) 1 μm , c) 2 μm e d) 3 μm

Assim como foi observado para os filmes-padrão, os resultados mostram a variação do sinal em função da concentração de alumina para cada suspensão aquosa. Com o aumento na concentração da fase dispersa, observou-se um aumento na intensidade do sinal do detector, uma vez que o número de partículas espalhadoras no meio também aumentava. Para a mesma concentração, a redução no tamanho de partícula também aumentou a intensidade do sinal. Comparando tais valores coletados com os coletados nos filmes-padrão, tem-se uma leve vantagem em valor absoluto para as suspensões aquosas, uma vez que, as partículas em água possuem uma melhor dispersão que nos filmes sólidos. Porém, devido a diferença de

concentração destas suspensões para os filmes, os valores coletados não foram tão distantes.

Fazendo-se uso da análise feita para os filmes-padrão, foram plotadas as curvas gaussianas da inclinação das curvas da Figura 4.6 em função do tamanho de partícula, como é mostrado na Figura 4.7.

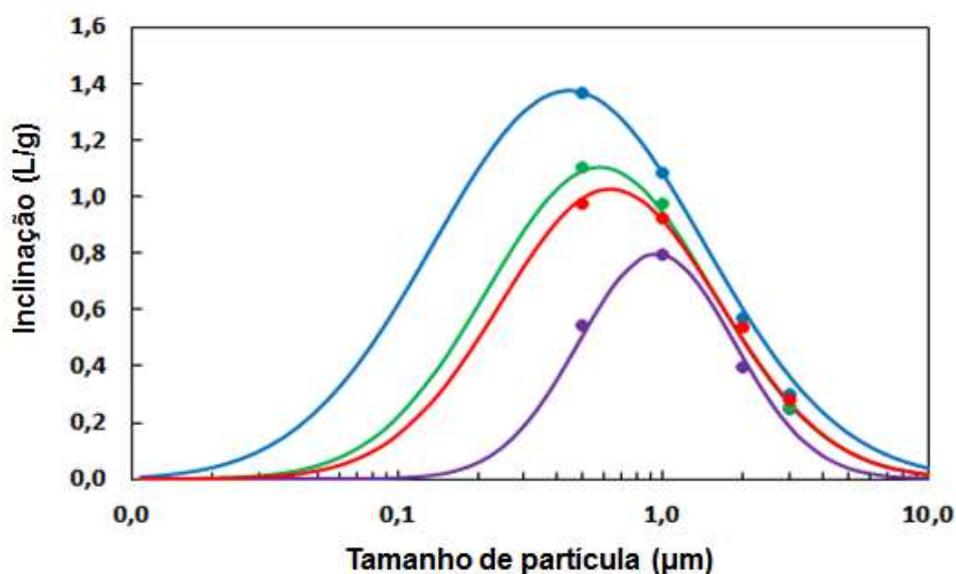


Figura 4.7 - Curvas Gaussianas da Inclinação em função do tamanho de partícula de Alumina, referente às iluminações azul, verde, vermelho e infravermelho (em roxo) para as suspensões aquosas

As curvas apresentadas na Figura 4.7 ratificam as curvas já apresentadas da Figura 4.5, uma vez que o comportamento da turbidez para os 4 LEDs utilizados é semelhante, alterando-se apenas a intensidade dos valores coletados. Um outro ponto a ser destacado é o comportamento da curva do LED azul em relação a curva do LED verde, pois para toda a faixa de tamanhos de partículas os valores coletados para o LED azul foram maiores, o que não aconteceu para os filmes-padrão.

De forma análoga à validação feita com os filmes, fez-se uma comparação dos resultados obtidos com a Teoria de Mie, estes resultados, assim como os dos filmes-

padrão, seguiram o comportamento previsto pela Teoria de Mie e, mais do que isso, mostraram boa repetitividade das análises invariavelmente do meio utilizado.

Ainda observando as curvas gaussianas da Figura 4.7, cada curva gaussiana pode ser interpretada como um conjunto de pontos em que, no eixo x estão os valores de tamanho médio das partículas (\bar{D}_m) e no eixo y, uma distribuição normal da variável inclinação. Cada uma dessas curvas gaussianas acima é formada em função de seus quatro parâmetros: Área da curva (A), Largura da curva (w), o comprimento de onda utilizado (λ) e o diâmetro médio das partículas (\bar{D}_m), conforme mostrado na Equação 4.1.

$$I = \frac{A}{w \sqrt{\frac{\pi}{2}} \left(e^{2 \left(\frac{\ln \bar{D}_m - \ln \lambda}{w} \right)^2} \right)} \quad (4.1)$$

O fato de que a intensidade da dispersão da luz é máxima quando o diâmetro da partícula corresponde ao comprimento de onda da luz monocromática é claramente mostrado na Figura 4.7. Sabendo que o efeito simulado segue uma curva gaussiana, podemos calcular o parâmetro Z proposto, como a função inversa da Equação 4.1, obtendo-se a Equação 4.2, como a raiz quadrada do logaritmo natural da taxa de turvação medida sob um determinado comprimento de onda (cor).

$$Z = \sqrt{\ln \left(\frac{I_{\lambda_{cor}}}{I_{\lambda_{infraver.}}} \right)} \propto \ln \bar{D} \quad (4.2)$$

Sendo assim, esse parâmetro Z é diretamente proporcional ao logaritmo natural do diâmetro do tamanho da partícula (\bar{D}), em que, cada cor iluminante produz uma curva de linha reta com um valor Z mínimo comum a aproximadamente 2 μm , como visto na Figura 4.8.

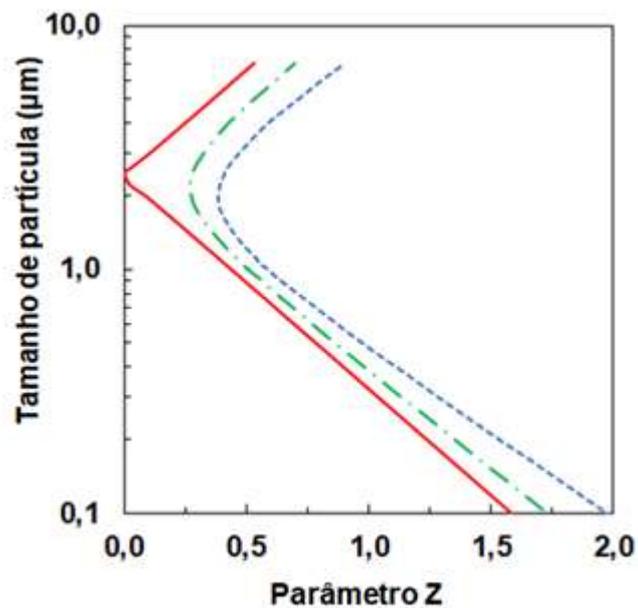


Figura 4.8 – Razão do tamanho médio de partícula de alumina de referência em suspensão aquosa em função do parâmetro Z com o sinal medido sob as iluminações azul, verde e vermelho com relação a iluminação infravermelha.

Ao ajustar uma linha linear exponencial a essas curvas, conforme apresentado na Equação 4.3, dois conjuntos de parâmetros (a, b), abaixo e acima do mínimo comum (2 μm) podem ser obtidos para cada cor.

$$D(\mu\text{m}) = a * e^{b*Z} \quad (4.3)$$

As curvas resultantes para as partículas de alumina de referência em suspensões aquosas foram utilizadas para as análises do tamanho de partícula do material dos pulsos adicionados à extrusora, tanto para as partículas de alumina como para a segunda fase polimérica. Tais curvas, bem como seus respectivos parâmetros, estão mostradas na Figura 4.9.

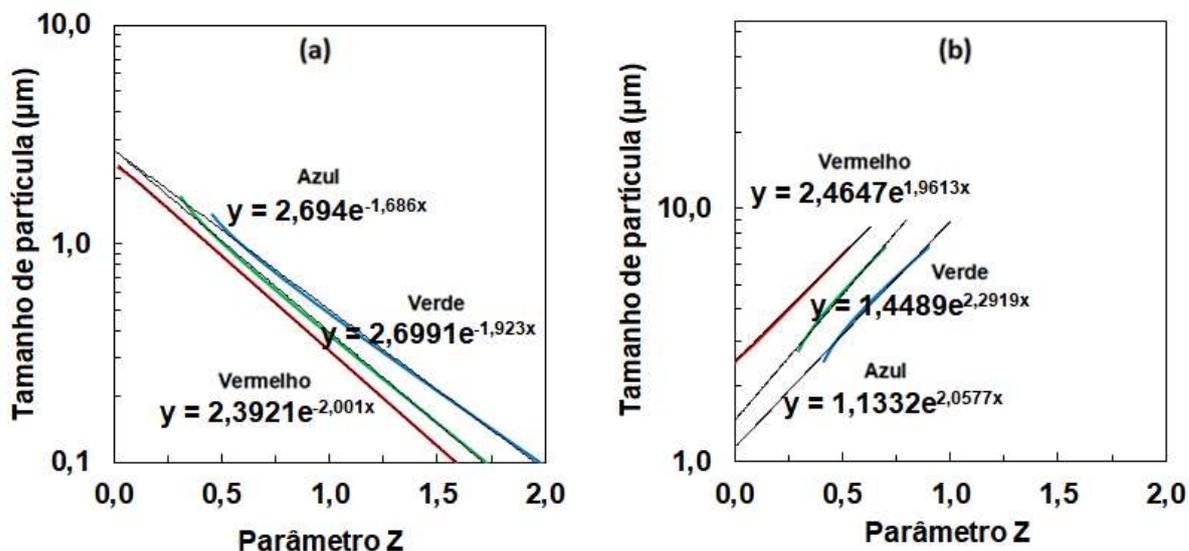


Figura 4.9 – Equações da inclinação das razões do tamanho médio de partícula de alumina em suspensão aquosa em função do parâmetro Z com o sinal medido sob as iluminações azul, verde e vermelho com relação a iluminação infravermelha. a) $D < 2 \mu\text{m}$ e b) $D > 2 \mu\text{m}$

Os valores destes parâmetros encontrados para as partículas de alumina referência em suspensões aquosas expostos na Figura 4.9 também estão mostrados na Tabela 4.1 para a melhor visualização.

Tabela 4-1 – Parâmetros a e b encontrados para as partículas de alumina de referência em suspensões aquosas para $D < 2 \mu\text{m}$ e $D > 2 \mu\text{m}$

D (µm)	AZUL	VERDE	VERMELHO	FAIXA DE USO
a	2,6940	2,6991	2,3921	D < 2 µm
b	-1,686	-1,923	-2,001	
a	1,1332	1,4489	2,4647	D > 2 µm
b	2,0577	2,2919	1,9613	

Como uma etapa complementar para as análises com suspensões aquosas, repetiu-se o procedimento para suspensões aquosas com nanopartículas de Sepiolita e de Sílica (item 3.1.2). A Figura 4.10 mostra os resultados obtidos para tais suspensões.

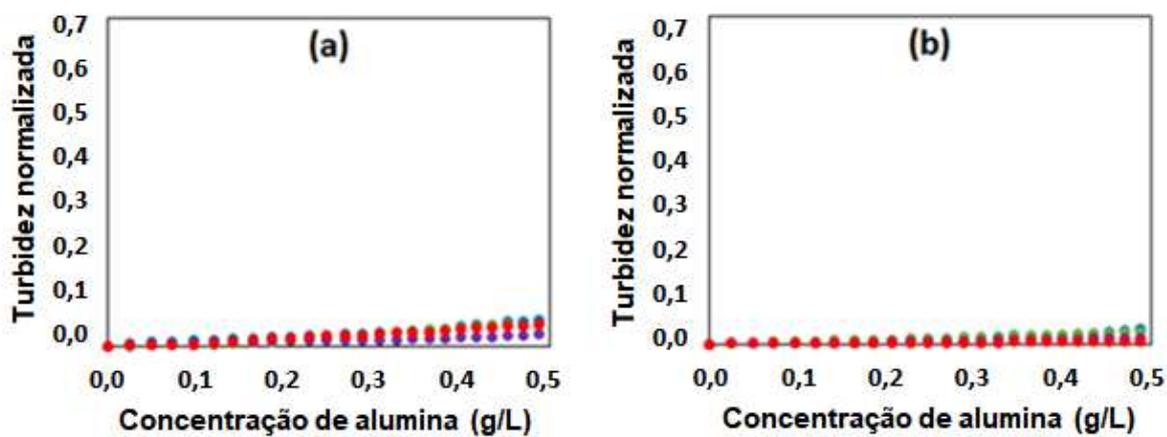


Figura 4.10 - Sinal normalizado de Turbidez em função da concentração das nanopartículas de Sepiolita (a) e Sílica (b), referente às iluminações azul, verde, vermelho e infravermelho (em roxo) em suspensão aquosa

Da Figura 4.10 foi constatado que, para partículas na escala nanométrica, a interferência no caminho óptico da luz incidente é mínima, resultando em valores medidos de turbidez muito baixos.

A motivação em realizar estas análises estava em observar o comportamento da leitura da turbidez pelo detector óptico para sistemas com tamanhos de partícula nanométricos, tanto que, outros materiais cerâmicos foram considerados não se preocupando em ser necessariamente alumina nas análises.

Com os dados obtidos na análise das suspensões aquosas com a Sepiolita e a Sílica, foi possível elucidar, de forma mais eficaz, o comportamento da turbidez em

função do tamanho de partícula, sendo observado uma queda intensa desta propriedade na escala nanométrica.

Assim sendo, com o Software de coleta de dados operando bem e um conhecimento desenvolvido da variação da turbidez dos materiais com o comprimento de onda, conhecer melhor reologicamente os polímeros selecionados e, ir para a extrusora era o próximo passo.

4.3 Reometria e Razão de Viscosidades

A caracterização reológica dos polímeros foi realizada por reometria capilar em um reômetro capilar da Instron modelo 4467 e por reometria de placas paralelas em um reômetro de placas paralelas da TA Instruments modelo ARES-G2, uma vez que as taxas de cisalhamento típicas desses ensaios se enquadram às encontradas no processamento por extrusão. Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para cada polímero foram levantadas. A faixa de taxa de cisalhamento utilizada foi de 0,01 a 10 s⁻¹ para o reômetro de placas paralelas e de 10 a 1000 s⁻¹ para o reômetro capilar na temperatura de 220 °C. Após a obtenção da curva completa de 0,01 a 1000 s⁻¹ de cada polímero, fez-se a junção de ambas as curvas para todos os materiais. Em ambos os processos, o material foi adicionado no barril e se esperou 5 minutos antes do início do experimento para assegurar sua total fusão.

Os dados originais providos pelos reômetros precisavam ser corrigidos. Assim, neste estudo fez-se a correção de arraste do barril, que desconsidera a força de atrito do pistão com a parede interna do barril, e a correção de Rabinowitsch, que corrige a taxa de cisalhamento através de um fator de compensação pelo desvio de comportamento não-Newtoniano por parte do fluido. Na Figura 4.11 estão apresentadas as análises obtidas via reometria para ambos os polímeros utilizados nesse trabalho, da viscosidade corrigida (η_{corr}) em função da taxa de cisalhamento corrigida ($\dot{\gamma}_{\text{corr}}$).

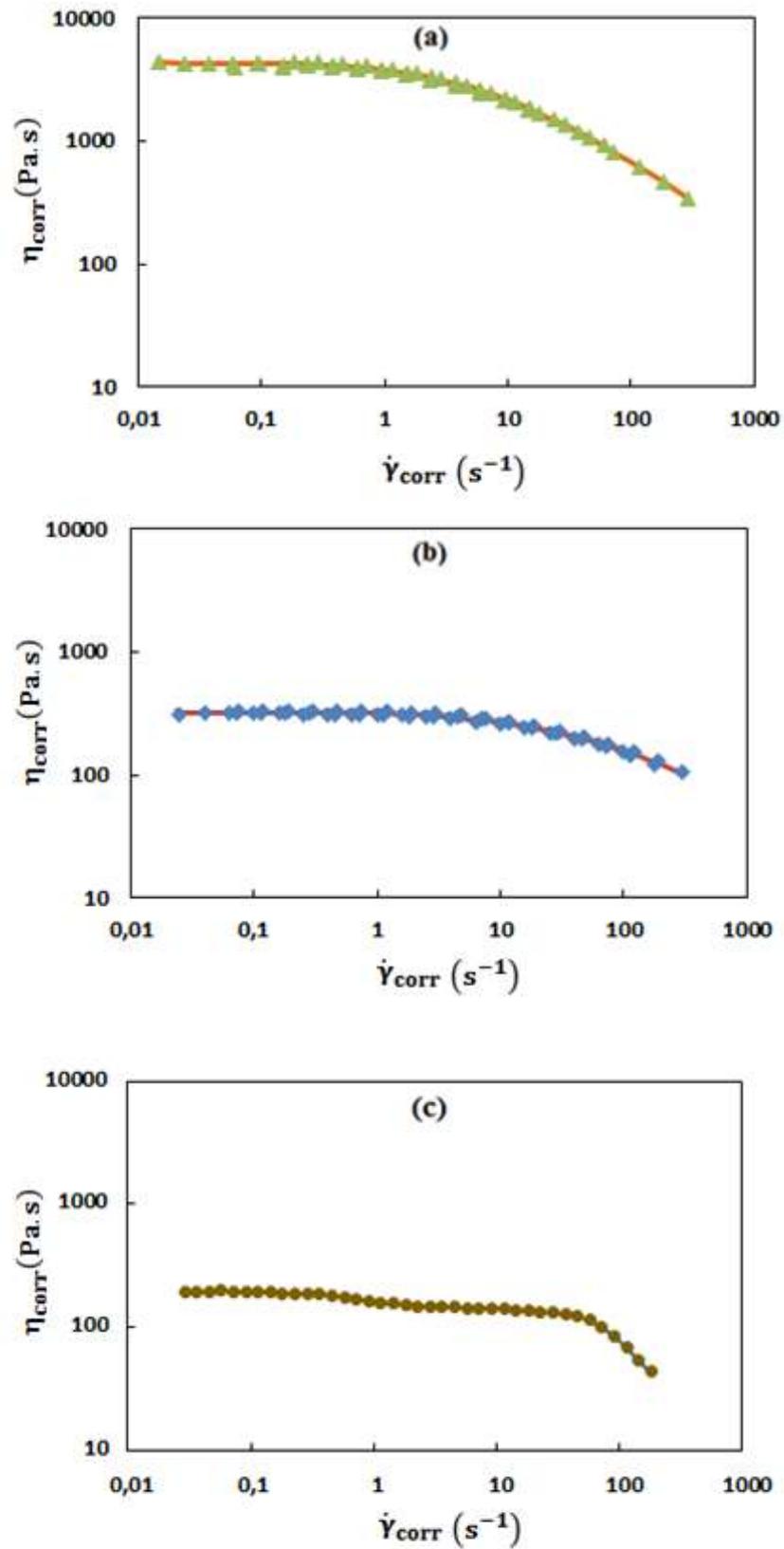


Figura 4.11 - Viscosidade corrigida em função da taxa de cisalhamento corrigida para: (a) Poliestireno, (b) Polipropileno e (c) Polietileno na temperatura de 220°C

Para todos os polímeros, o aumento da taxa de cisalhamento levou à diminuição da viscosidade dos polímeros. Isso ocorre, pois, com o aumento das taxas de cisalhamento as cadeias moleculares do polímero tendem a se alinharem na direção de fluxo diminuindo a resistência do mesmo, já que a quantidade de emaranhados é menor [36].

Segundo os estudos de Sundararaj [27], a quebra de partículas para valores de razão de viscosidades (η_d/η_m) próximos da unidade é favorecida. Em contrapartida, para valores muito baixos ou muito altos, a susceptibilidade de quebra da partícula é reduzida. Ele ainda afirmara que, com a razão de viscosidade pequena, a fase dispersa presente é alongada na direção da deformação o que dificulta sua quebra, fato visto com bons olhos para o estudo em questão, ao passo que para valores elevados de razão de viscosidade a fase matriz provoca um baixo nível de deformação na partícula de fase dispersa, o que também dificulta a quebra da mesma, porém dificulta a dispersão.

Logo, os valores médios obtidos de razão de viscosidade, mostrados na Figura 4.12, de 0,20 para a razão de η_{PP}/η_{PS} e 0,04 para a razão de η_{PE}/η_{PS} , para a taxa de cisalhamento de 100 s^{-1} (característica para matrizes do tipo fenda na extrusão), mostram que o processo de seleção destes polímeros levou à boas escolhas para o desenvolvimento do trabalho.

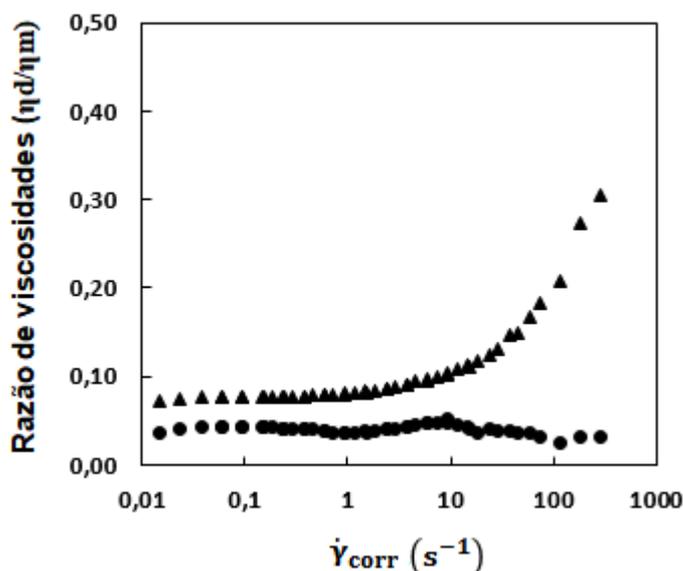


Figura 4.12 – Razão de viscosidade corrigida para: (\blacktriangle) PP/PS e (\bullet) PE/PS em função da taxa de cisalhamento corrigida

4.4 Monitoramento Óptico na Extrusão

Este estudo consistiu em medir a distribuição de tempos de residência (DTR) de pulsos com diferentes concentrações mássicas de segunda fase e, para os pulsos de alumina, também com diferentes tamanhos de partícula, enquanto se extrudava o polímero matriz.

O modo transiente de análise é caracterizado pela variação da concentração da segunda fase dispersa (pulso) com relação ao tempo. De tal modo que, tem-se uma distribuição de concentração do traçador, que, para a extrusora dupla rosca, segue uma curva de distribuição de tempos de residência [82,83].

Sendo assim, antes de se adicionar os pulsos de polipropileno e polietileno na matriz de poliestireno e, portanto, avaliar as propriedades propostas inicialmente no objetivo deste trabalho, fez-se um estudo prévio, na extrusora, com os corantes e as aluminas utilizadas na validação em bancada.

As medidas foram realizadas mantendo-se constantes: o perfil de rosca 2KB45 (Anexo A, Figura A.1), a taxa de alimentação de 2 kg/h, a rotação da rosca de 90 rpm e o perfil de temperatura, sendo 220 °C a partir da zona de alimentação (190 °C). As concentrações mássicas dos pulsos adicionados foram apresentadas previamente na Tabela 3.5.

A literatura relata que durante o processo de extrusão um aumento na taxa de alimentação desloca a curva de DTR para tempos menores e simultaneamente provoca seu estreitamento [8]. Como a taxa de alimentação foi mantida constante e em um valor relativamente baixo de 2 kg/h ao longo de todas as análises, esperava-se curvas um tanto largas.

4.4.1 Corantes ácidos dispersos em Poliestireno

Para os corantes ácidos, concentrações mássicas conhecidas, apresentadas na Tabela 3.5, foram adicionadas ao fluxo de polímero fundido na extrusora. Pulsos crescentes em peso foram adicionados, os resultados para os pulsos de 0,5 g de cada masterbatch estão apresentados na Figura 4.13.

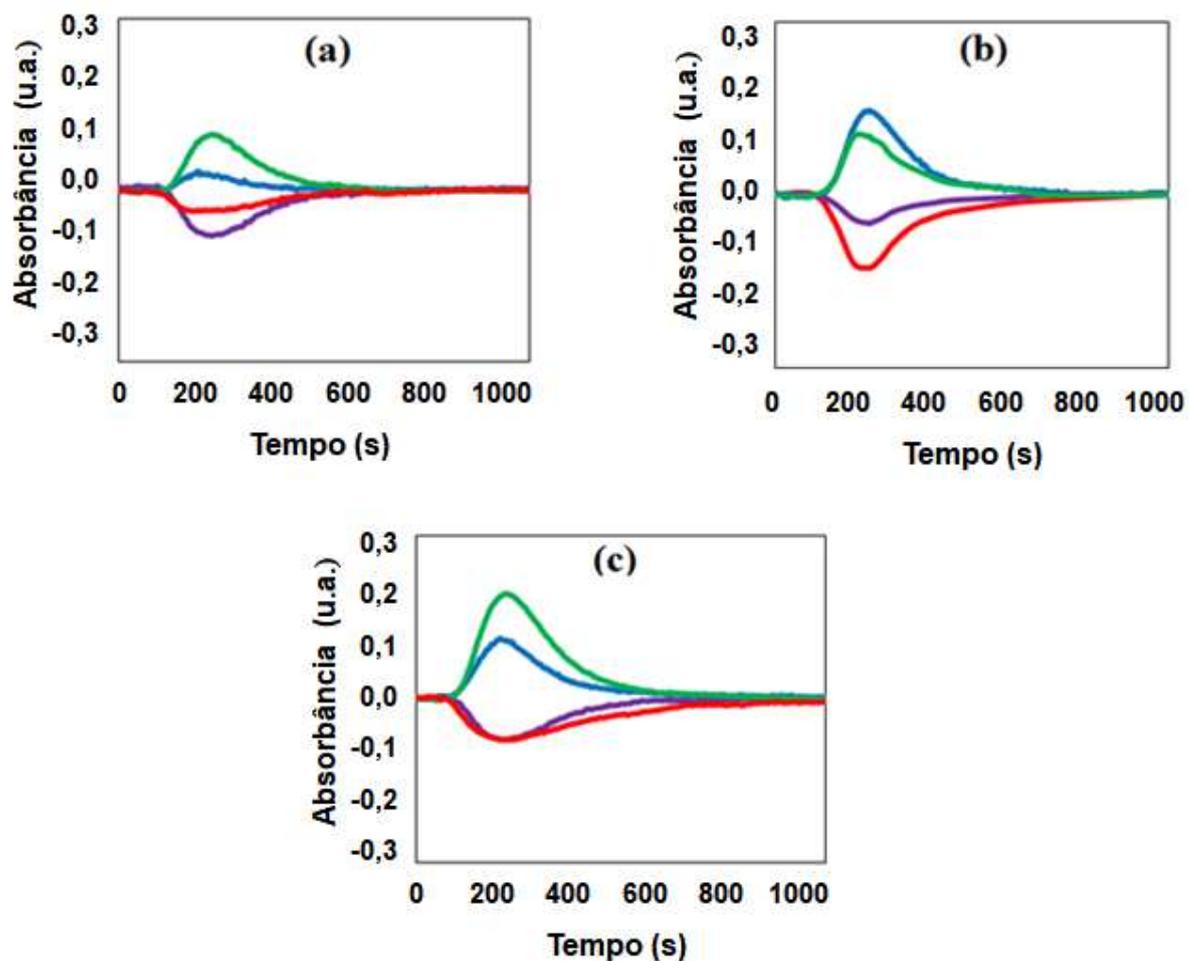


Figura 4.13 - Sinal normalizado de Absorção luminosa em função do tempo de extrusão referente às iluminações azul, verde, vermelho e infravermelho (em roxo) para os corantes: a) verde, b) amarelo e c) vermelho. Pulso de 0,5 g

Na sequência, seguindo a mesma metodologia, foram adicionados pulsos de 1,0 g de masterbatch para cada corante ao fluxo de polímero fundido. Os resultados destas adições estão expostos na Figura 4.14.

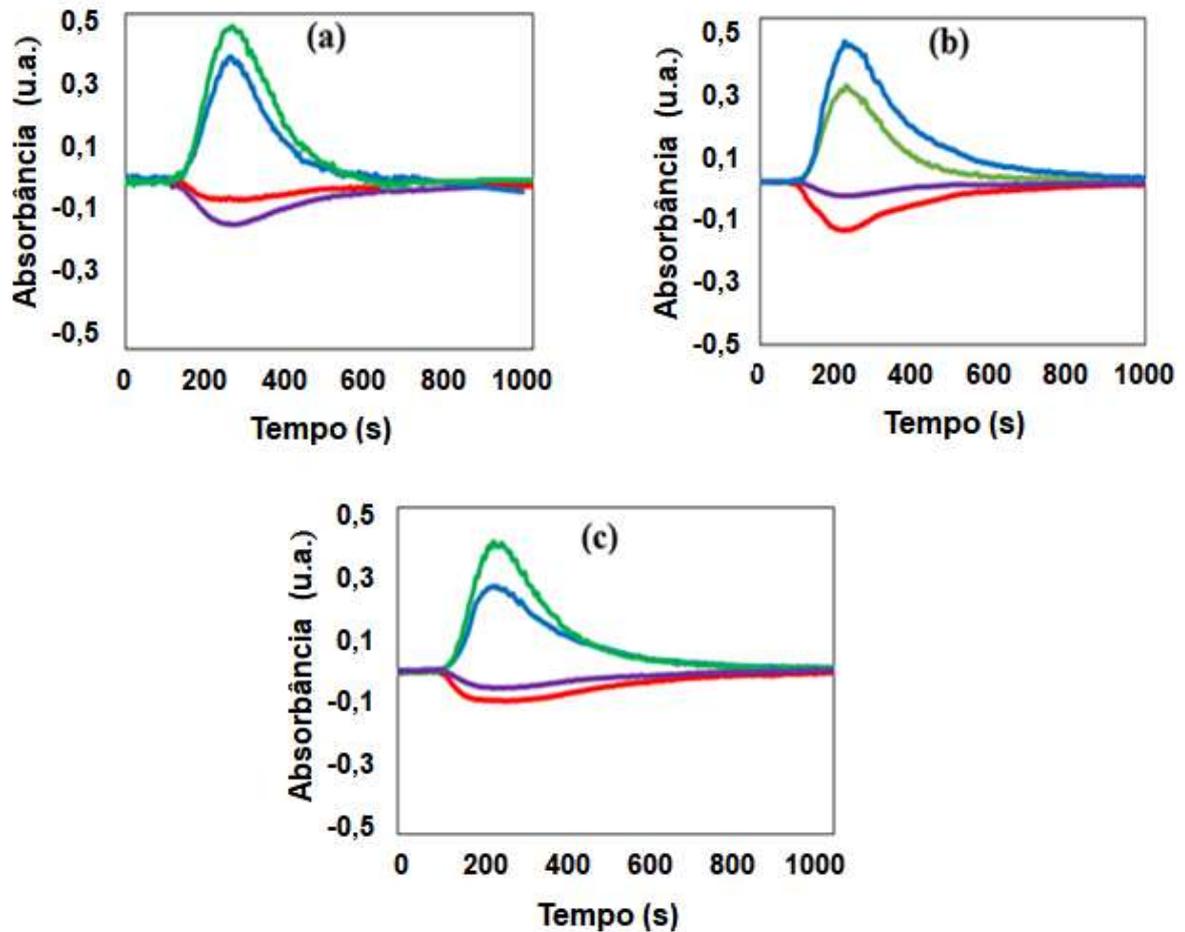


Figura 4.14 - Sinal normalizado de Absorção luminosa em função do tempo de extrusão referente às iluminações azul, verde, vermelho e infravermelho (em roxo) para os corantes: a) verde, b) amarelo e c) vermelho. Pulso de 1,0 g

A absorvidade molar é uma propriedade que varia de acordo com diversos fatores, tais como a substância em questão e o comprimento de onda utilizado, bem como a temperatura e o solvente nos quais a substância se encontra. Analisando os resultados apresentados nas figuras acima, podemos observar que: i) o aumento da massa de corante no pulso gera maiores valores de absorbância, fato que está de acordo com a Lei de Beer-Lambert, ii) para ambos os pulsos, tem-se uma redução da absorbância coletada em termos comparativos com os valores coletados em bancada, sendo que, em bancada, a quantidade mássica de corante utilizada fora menor e iii) com o aumento de concentração do corante, à medida que este passa pelo detector

óptico, foram coletados valores negativos de absorvância para os LEDs vermelho e infravermelho.

Com relação a i), tal comportamento já era esperado, pois a concentração de material absorvente foi aumentada e, pela Lei de Beer-Lambert, a absorvância total do sistema também aumenta. Com relação a ii), a explicação para tal fenômeno pode ser obtida analisando a Equação 2.21, mais especificamente o coeficiente de extinção molar. Um acréscimo tão significativo da temperatura de 25 °C (em bancada) para 220 °C (na extrusora) levou o coeficiente de extinção molar para valores muito pequenos de tal forma que a contribuição da parcela do corante na absorvância total tenha se tornado bem menor, ou seja, o corante está permitindo mais passagem de luz do que antes em temperatura ambiente. E, por fim, com relação a iii), a elevação dos valores de voltagem coletados pelo fototransistor, fato que se reflete na redução da absorvância para os LEDs vermelho e infravermelho, podem ser explicados pelo maior nível de excitação eletrônica dos elétrons presentes das moléculas orgânicas com o aumento de temperatura. Sendo assim, quando a luz vermelha, menos energética e de maiores níveis de absorção para sistemas com várias ligações duplas conjugadas do corante, interage com esses elétrons excitados que voltam aos seus estados de menor energia há liberação de energia na forma de luz, esta luz se soma à luz do LED ocasionando um aumento de intensidade detectada pelo fototransistor. Presume-se que tal efeito de liberação de luz ocorra também para as luzes azul e verde dos LEDs, porém, como apresentado anteriormente, o vermelho é a luz que mais interage com os elétrons excitados e que, portanto, terá este efeito mais acentuado.

Para uma confirmação de que a hipótese acima proposta não foi afetada por erros experimentais, amostras do material extrudado para o pulso de 1,0 g de cada corante foram coletadas durante a extrusão no máximo de intensidade de cor e suas respectivas respostas de turbidez com relação ao polímero matriz foram plotadas conforme observamos na Figura 4.15.

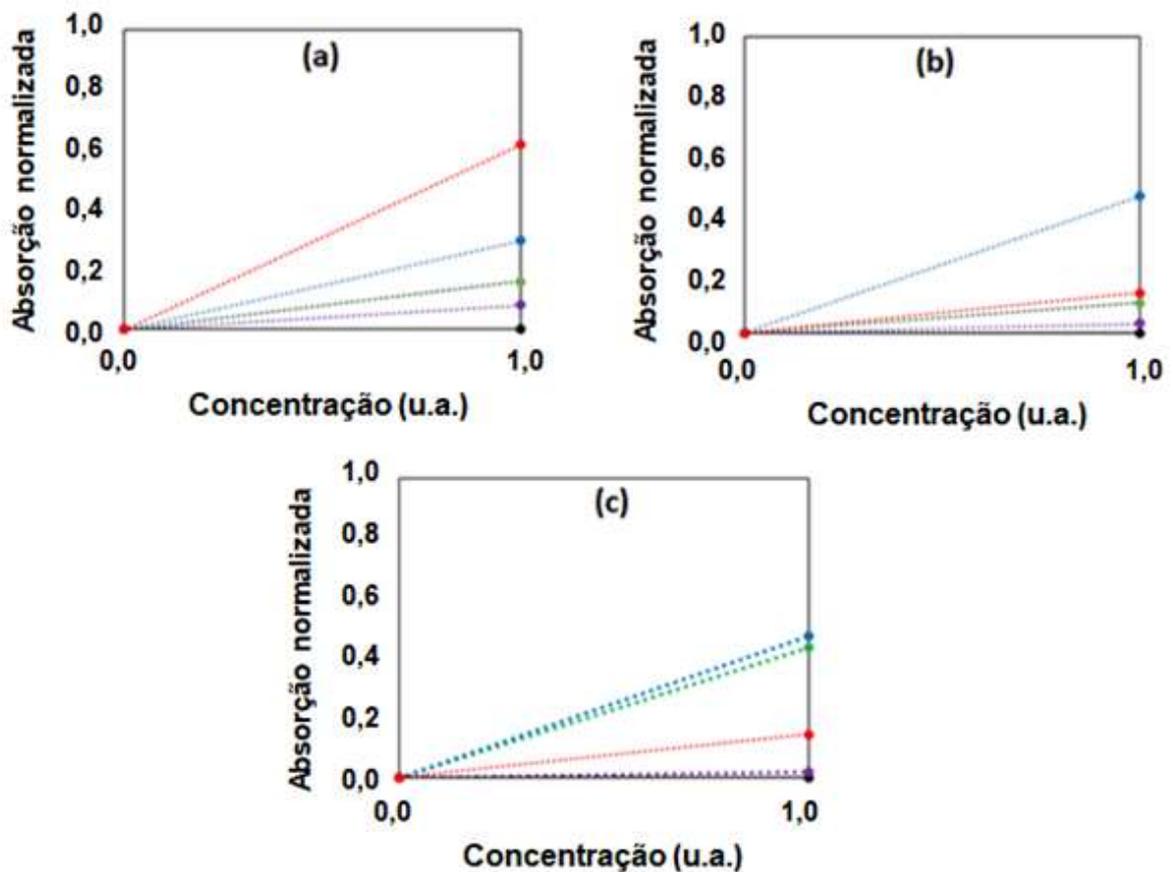


Figura 4.15 - Sinal normalizado de Absorção luminosa para as amostras coletadas ao término da extrusão nas iluminações azul, verde, vermelho e infravermelho (em roxo): a) corante verde, b) corante amarelo e c) corante vermelho

Mediu-se a absorção destas amostras com procedimento análogo ao feito em bancada para os filmes-padrão de poliestireno e alumina, ou seja, essas amostras foram depositadas no interior da matriz de Teflon e, dispondo o sistema detector na matriz, foram coletados os valores de absorbância. Uma amostra de poliestireno extrudado sem a adição de pulso foi utilizada como material de linha de base.

Percebe-se uma boa congruência destes gráficos com os já previamente coletados para a análise colorimétrica dos corantes em solução aquosa apresentados na Figura 4.3. De modo geral, o comportamento das curvas para cada LED e para cada corante são respeitados, o que nos dá credibilidade quanto aos resultados apresentados nas Figuras 4.13 e 4.14, excluindo, portanto, a possibilidade de tais

resultados serem consequência de alguma desordem no sistema de coleta de dados seja no hardware ou no software.

4.4.2 Partículas de Alumina dispersas em Poliestireno

Inicialmente, buscou-se verificar a influência da massa de pulso adicionado para a alumina sedimentada de menor tamanho de partícula, sendo assim, pulsos de pesos de 0,5 g, 1,0 g e 1,5 g do masterbatch da alumina com 0,5 μm foram adicionados e os resultados podem ser observados na Figura 4.16.

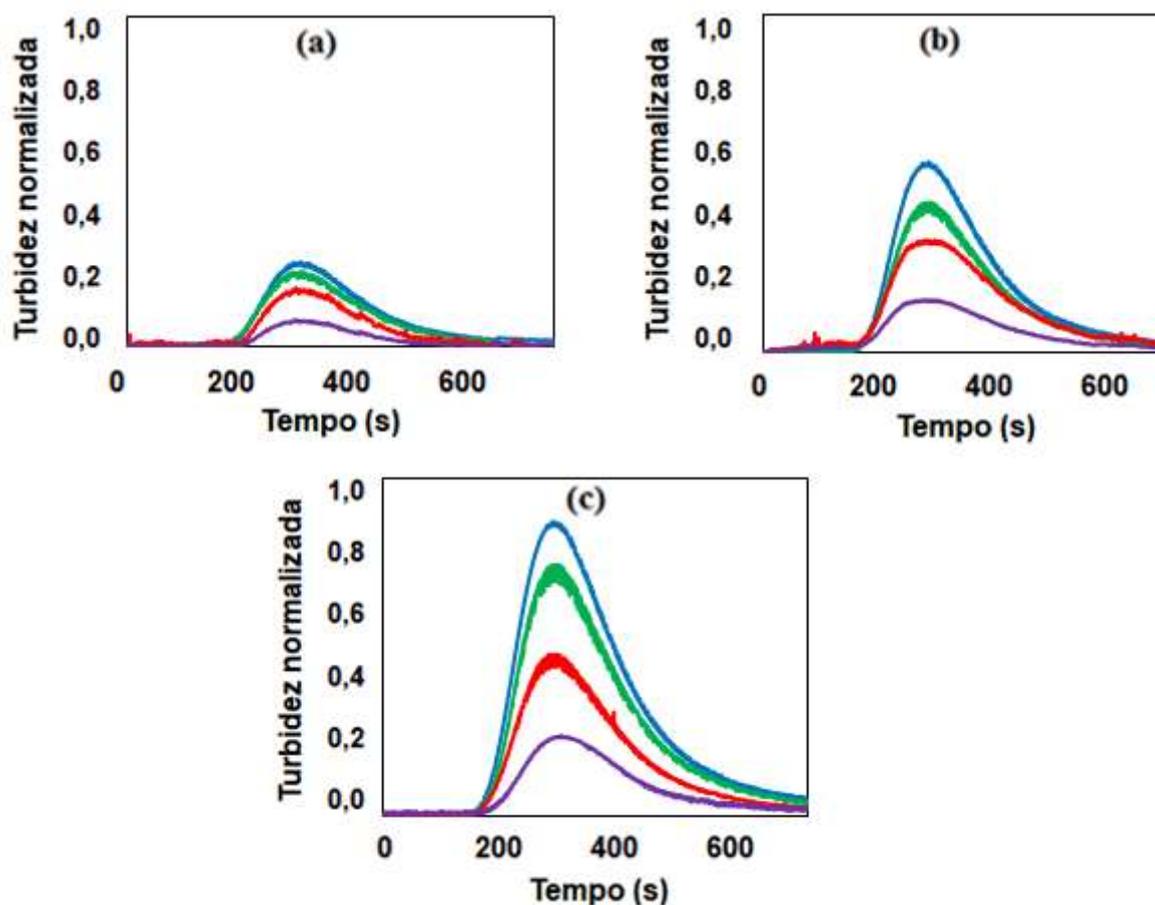


Figura 4.16 - Sinal normalizado de Turbidez em função do tempo de extrusão referente às iluminações azul, verde, vermelho e infravermelho (em roxo) para os pulsos de Alumina com 0,5 μm : a) 0,5 g, b) 1,0 g, c) 1,5 g

Observando os resultados obtidos, podemos constatar o aumento da turbidez coletada com o aumento da massa de pulso adicionada ao fluxo polimérico para cada um dos LEDs utilizados tanto na faixa do visível como para o infravermelho. Isto é válido desde que essas concentrações sejam baixas. Segundo o modelo de espalhamento de Mie, em sistemas diluídos, a intensidade da luz espalhada é diretamente proporcional à concentração volumétrica de partículas.

Sendo assim, correlacionando os valores de turbidez coletados pelos LEDs azul, verde e vermelho com os valores de turbidez coletados pelo LED infravermelho para assim obter-se a razão de intensidades e, conseqüentemente o parâmetro Z, mas, desta vez, avaliado apenas para os pontos de máximo de cada curva e, fazendo-se uso da Equação 4.3 e do primeiro conjunto dos coeficientes a e b da Tabela 4.1 (para $D < 2 \mu\text{m}$) obtidos previamente para as suspensões aquosas, foram obtidos tamanhos de partícula para cada um dos LEDs em questão.

Fez-se a média destes valores sendo obtido um valor único de tamanho de partícula para cada pulso, expostos na Figura 4.17. Para a alumina de $0,5 \mu\text{m}$, os tamanhos de partícula médio encontrados foram de: $0,77 \mu\text{m}$ para o pulso de $0,5 \text{ g}$, $0,76 \mu\text{m}$ para o pulso de $1,0 \text{ g}$ e $0,75 \mu\text{m}$ para o pulso de $1,5 \text{ g}$. Esses valores obtidos começam a nos mostrar a eficácia da metodologia desenvolvida para o primeiro conjunto de coeficientes na faixa de menores tamanhos de partícula (Tabela 4.1).

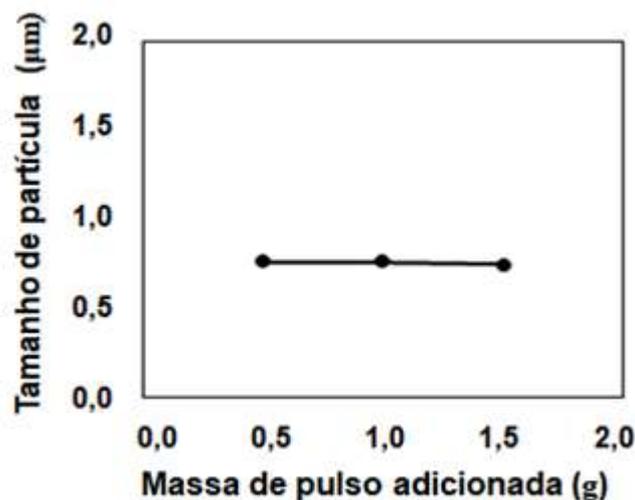


Figura 4.17 – Tamanhos de partícula obtidos para a alumina de $0,5 \mu\text{m}$ em função da massa de pulso adicionada

Com a alumina de menor tamanho de partícula avaliada, buscou-se verificar, na seqüência das análises, a influência da massa de pulso adicionado para a alumina sedimentada com $1,0\ \mu\text{m}$ de tamanho médio, sendo assim, pulsos de pesos de 0,5 g, 1,0 g e 1,5 g foram adicionados e os resultados podem ser observados na Figura 4.18.

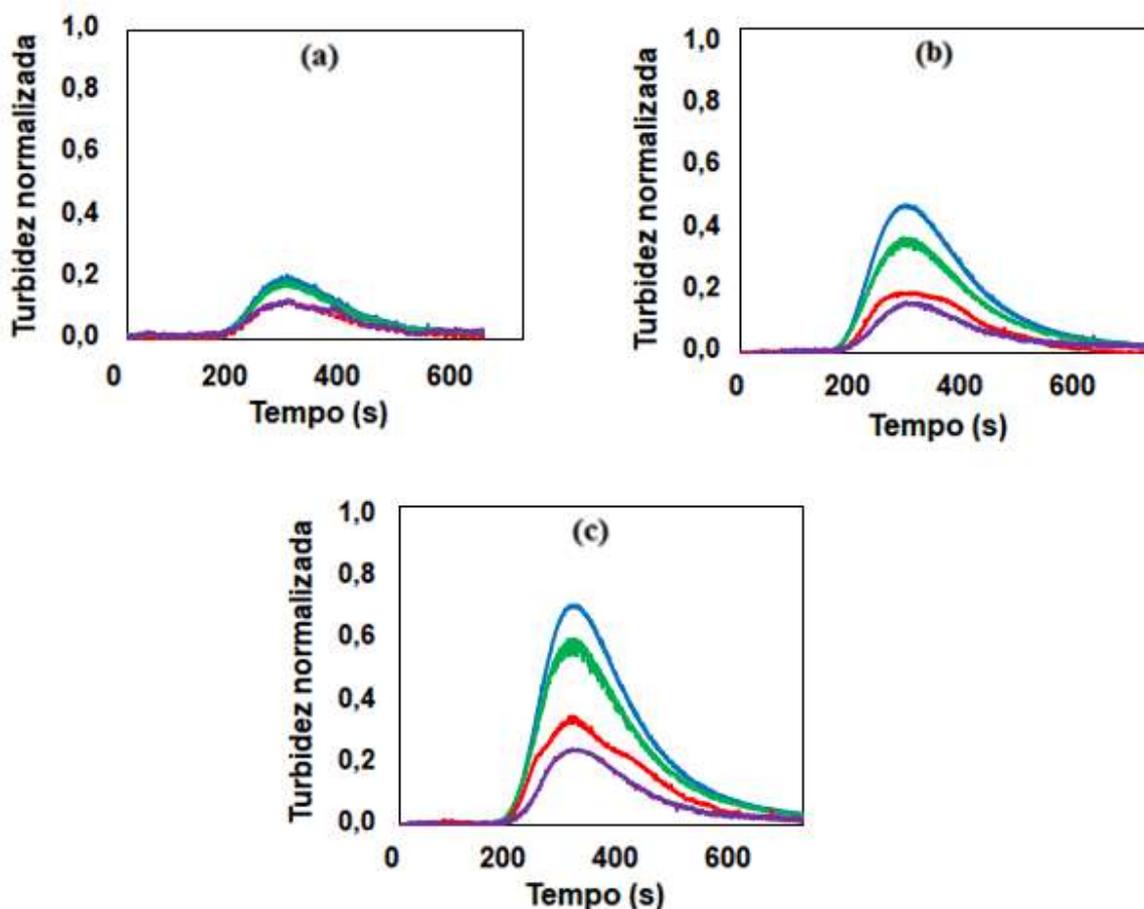


Figura 4.18 - Sinal normalizado de Turbidez em função do tempo de extrusão referente às iluminações azul, verde, vermelho e infravermelho (em roxo) para os pulsos de Alumina com $1,0\ \mu\text{m}$: a) 0,5 g, b) 1,0 g, c) 1,5 g

Observando os resultados obtidos, também podemos constatar o aumento da turbidez coletada com o aumento da massa de pulso adicionada ao fluxo polimérico

para cada um dos LEDs utilizados e, comparando estes valores obtidos com os valores de turbidez obtidos para a alumina com $0,5 \mu\text{m}$ temos uma queda de valores esperado uma vez que, pela teoria de Mie, o espalhamento de luz por partículas esféricas indica que a turbidez é diretamente proporcional ao diâmetro de partícula até que o tamanho da partícula comece a ficar maior que a magnitude do comprimento de onda utilizado, logo, aumentando este tamanho de partícula de $0,5 \mu\text{m}$ para $1,0 \mu\text{m}$, a turbidez coletada seria menor.

De modo análogo ao realizado com a alumina de $0,5 \mu\text{m}$, analisando-se o tamanho médio de partículas para este pulso, fazendo-se uso da Equação 4.3 e, também, do primeiro conjunto dos coeficientes a e b da Tabela 4.1 (para $D < 2 \mu\text{m}$) obtidos previamente para as suspensões aquosas, foram obtidos tamanhos de partícula para cada um dos LEDs em questão.

Foram encontrados os tamanhos de partícula de: $1,5 \mu\text{m}$ para o pulso de $0,5 \text{ g}$, $1,0 \mu\text{m}$ para o pulso de $1,0 \text{ g}$ e $0,9 \mu\text{m}$ para o pulso de $1,5 \text{ g}$. Os tamanhos de partícula obtidos estão expostos na Figura 4.19.

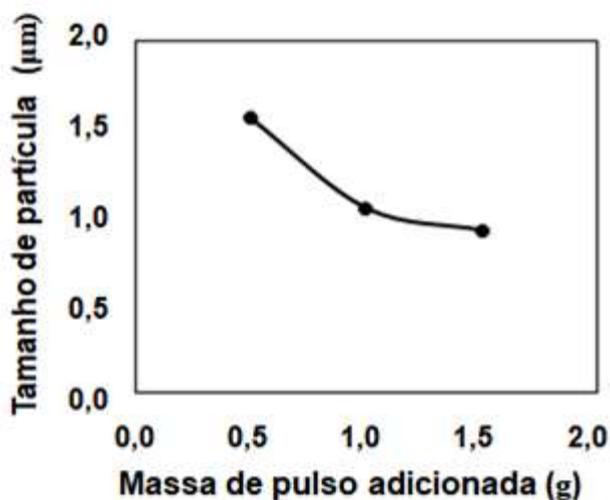


Figura 4.19 - Tamanhos de partícula obtidos para a alumina de $1,0 \mu\text{m}$ em função da massa de pulso adicionada

Estes valores obtidos para a alumina de 1,0 μm encontram-se bem próximos do valor esperado e ratificam, portanto, a eficácia da metodologia desenvolvida para o primeiro conjunto de coeficientes na faixa de menores tamanhos de partícula (Tabela 4.1), ou seja, para os tamanhos de partícula menores que 2,0 μm .

Assim, com as aluminas de menor tamanho de partícula avaliadas, buscou-se verificar a influência da massa de pulso adicionado para as aluminas com tamanhos de partícula um tanto maiores que os comprimentos de onda dos LEDs. Começou-se com a alumina de 2,0 μm , em que, pulsos de pesos de 0,5 g, 1,0 g e 1,5 g foram adicionados e os resultados podem ser observados na Figura 4.20.

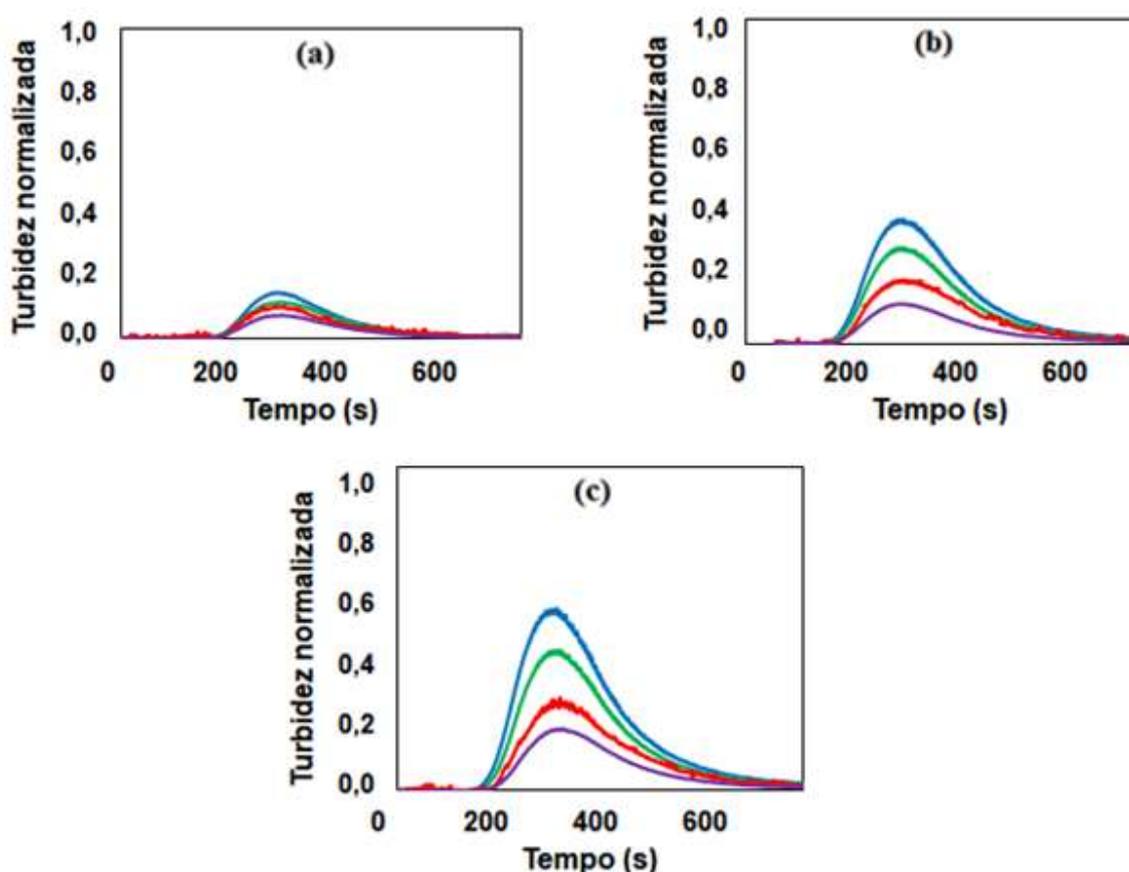


Figura 4.20 - Sinal normalizado de Turbidez em função do tempo de extrusão referente às iluminações azul, verde, vermelho e infravermelho (em roxo) para os pulsos de Alumina com 2,0 μm : a) 0,5 g, b) 1,0 g, c) 1,5 g

Assim como para os tamanhos de partícula anteriores, também podemos constatar o aumento da turbidez coletada com o aumento da massa de pulso adicionada ao fluxo polimérico para cada um dos LEDs utilizados e, comparando estes valores obtidos com os valores de turbidez obtidos para as aluminas com 0,5 e 1,0 μm temos uma queda de valores esperado.

De modo análogo ao realizado com as aluminas anteriores, fazendo-se uso da Equação 4.3 e, neste ponto, do segundo conjunto dos coeficientes a e b da Tabela 4.1 (para $D > 2 \mu\text{m}$) obtidos previamente para as suspensões aquosas, temos como tamanhos de partícula médio encontrados de 4,1 μm para o pulso de 0,5 g, 5,5 μm para o pulso de 1,0 g e 5,3 μm para o pulso de 1,5 g. Os tamanhos de partícula obtidos estão expostos na Figura 4.21.

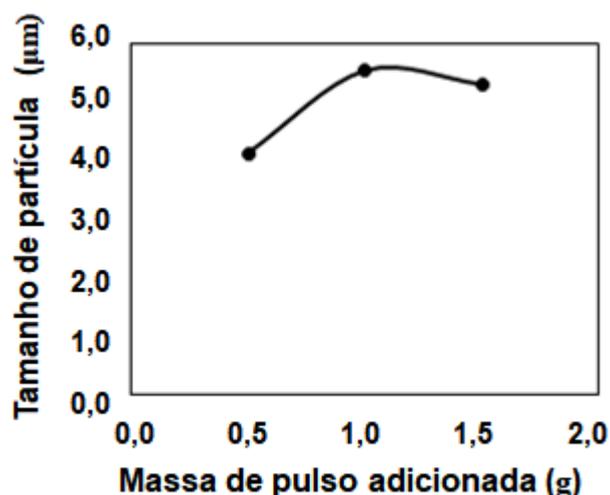


Figura 4.21 - Tamanhos de partícula obtidos para a alumina de 2,0 μm em função da massa de pulso adicionada

Estes tamanhos de partícula encontram-se um tanto distantes do tamanho real adicionado ao fluxo. Estes valores são reflexo da dificuldade em se calcular os tamanhos de partícula para tamanhos próximos a 2,0 μm de acordo com a

metodologia empregada, uma vez que, pela Figura 4.8, nesta faixa de valores, tem-se uma região de convergência das equações a serem utilizadas e um valor mínimo do parâmetro Z com conseqüente mudança de comportamento das curvas, região na qual há uma imprecisão da análise.

Por fim, foi analisada a alumina sedimentada de maior tamanho de partícula, sendo assim, pulsos de pesos de 0,5 g, 1,0 g e 1,5 g da alumina 3,0 μm foram adicionados e os resultados podem ser observados na Figura 4.22.

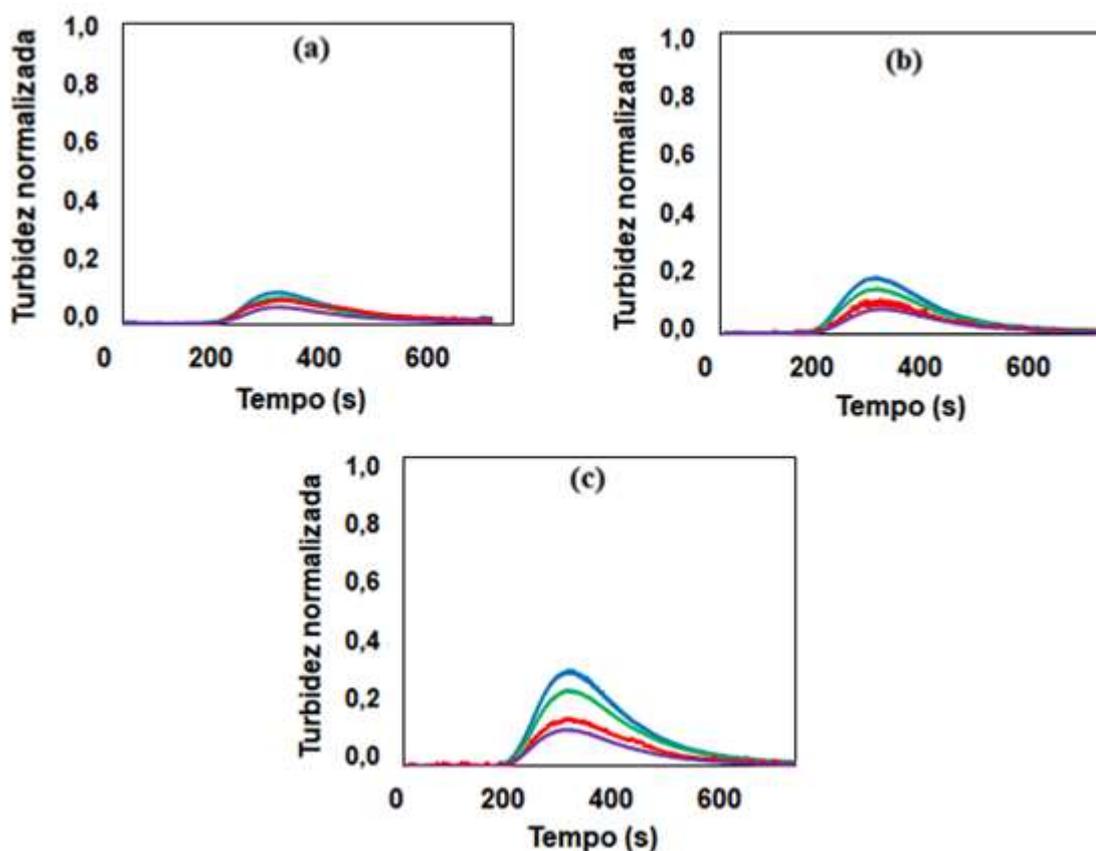


Figura 4.22 - Sinal normalizado de Turbidez em função do tempo de extrusão referente às iluminações azul, verde, vermelho e infravermelho (em roxo) para os pulsos de Alumina com 3,0 μm : a) 0,5 g, b) 1,0 g, c) 1,5 g

Nessa sequência de imagens, repete-se o aumento da turbidez coletada com o aumento da massa de pulso adicionada ao fluxo polimérico para cada um dos LEDs utilizados. Comparando estes valores obtidos com os valores de turbidez obtidos com as alumina anteriores, temos um acréscimo de valores esperado com a exceção do LED infravermelho que apresentou uma queda de intensidade coletada, fato já percebido na validação em bancada tanto para os filmes-padrão como para as suspensões aquosas.

Para a alumina de 3,0 μm , fazendo-se uso da Equação 4.3 e, também do segundo conjunto dos coeficientes a e b da Tabela 4.1 (para $D > 2 \mu\text{m}$) obtidos previamente para as suspensões aquosas, os tamanhos de partícula médio encontrados foram de: 4,2 μm para o pulso de 0,5 g, 4,5 μm para o pulso de 1,0 g e 4,8 μm para o pulso de 1,5 g. Essa estimativa, mesmo que grosseira, condiz com a caracterização realizada através do equipamento comercial (Figura 4.2). Tais tamanhos de partícula mostram que a metodologia de análise desenvolvida precisa ainda de um melhor refinamento para a análise de maiores tamanhos de partícula, na faixa acima de 2 μm . Os tamanhos de partícula obtidos estão expostos na Figura 4.23.

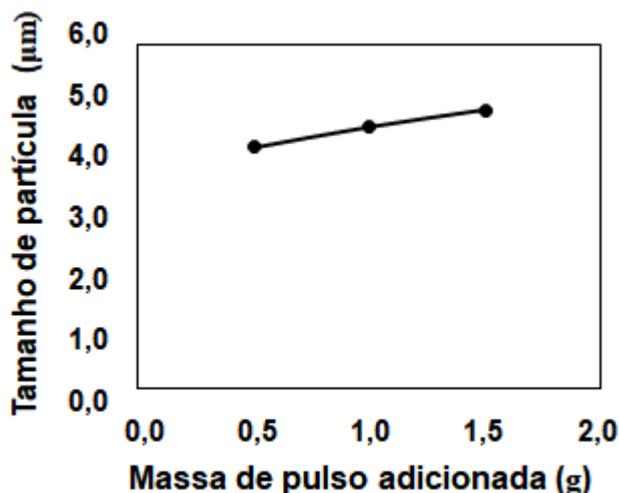


Figura 4.23 - Tamanhos de partícula obtidos para a alumina de 3,0 μm em função da massa de pulso adicionada

De modo geral, estes tamanhos de partícula obtidos mostram que as partículas de alumina utilizadas nas amostras devem ter, realmente, diâmetros medianos nas faixas de 3,0 μm , 2,0 μm , 1,0 μm e 0,5 μm (Figura 4.24). Um outro ponto a ser destacado da Figura 4.24 são os valores relativamente altos de R^2 , com valores de 0,88 para os pulsos de 0,5 g, 0,72 para os pulsos de 1,0 g e 0,78 para os pulsos de 1,5 g, mostrando uma boa precisão nas análises. Sendo assim, o equipamento em conjunto com o método de análise mostrou-se uma escolha interessante para a análise de tamanhos de partícula.

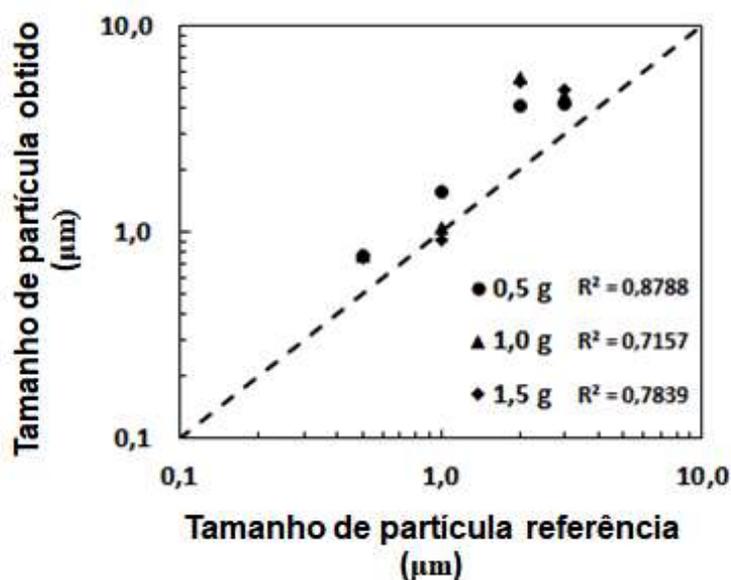


Figura 4.24 - Tamanhos de partícula (μm) obtidos via análise em função do tamanho de partícula (μm) após sedimentação fracionada para os pulsos de alumina

Da Figura 4.24 fica mais evidente a boa eficácia da metodologia desenvolvida para os menores tamanhos de partícula, $D < 2 \mu\text{m}$ e, também, a necessidade de um melhor refinamento para os maiores tamanhos de partícula, $D > 2 \mu\text{m}$. Além disso, também fica clara a ineficácia da metodologia desenvolvida para $D = 2 \mu\text{m}$, região de convergência das equações e, portanto, de difícil análise.

No meio industrial, mais especificamente, na fabricação de blendas poliméricas, é visto com bons olhos a presença de menores tamanhos de partícula da segunda fase polimérica, fato que, geralmente, atua em prol das propriedades da blenda (principalmente das propriedades mecânicas), sendo assim, a metodologia desenvolvida está com alto nível de eficiência na região dos tamanhos de partícula onde se situam os tamanhos de segunda fase polimérica das blendas de alto desempenho.

Como uma análise final das medidas obtidas para os pulsos dos particulados cerâmicos, foi avaliado o comportamento da turbidez com a mudança do tamanho de partícula utilizado, para cada comprimento de onda e para cada massa de pulso adicionado. Sendo assim, na Figura 4.25 foram plotados os valores máximos de cada curva de DTR para cada tamanho de partícula.

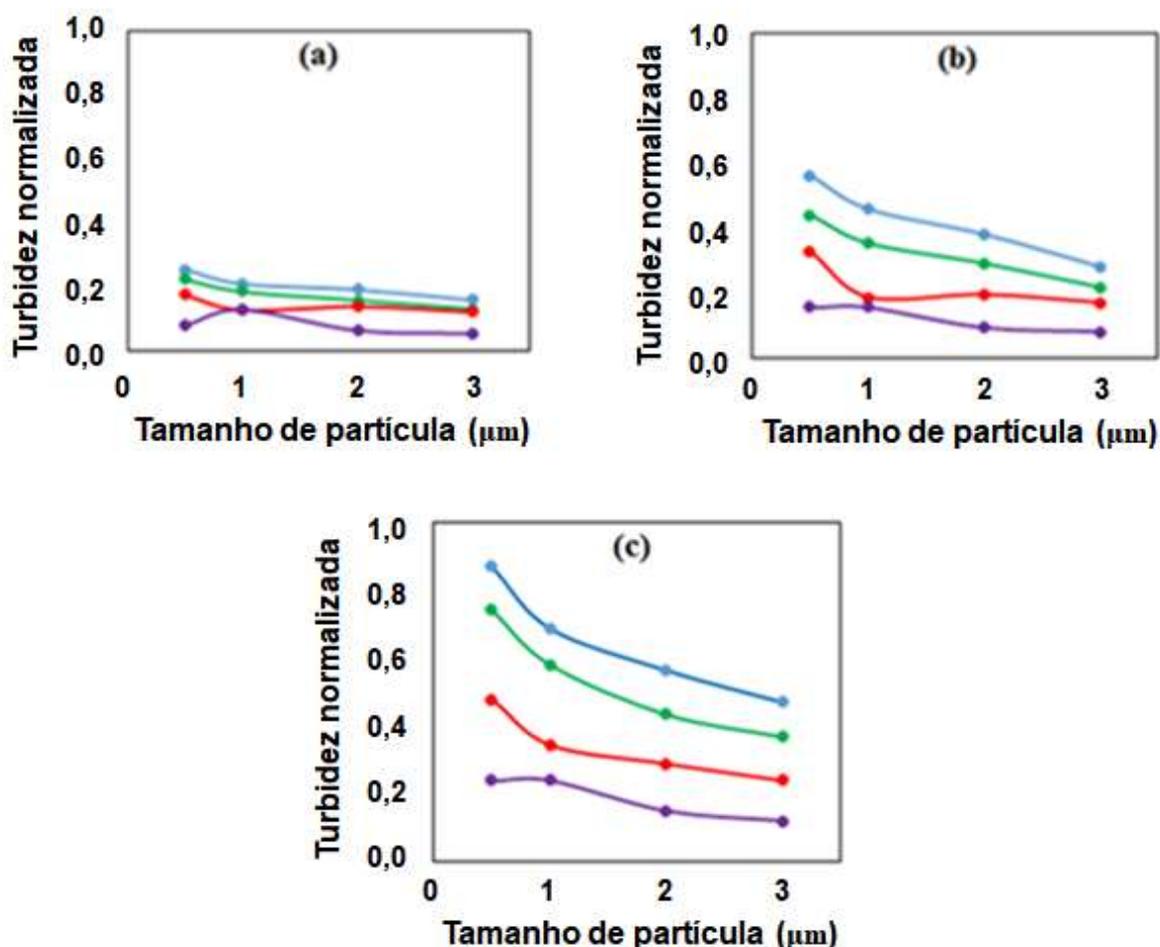


Figura 4.25 – Curvas de Turbidez máxima normalizada em função do tamanho de partícula de Alumina, referente às iluminações azul, verde, vermelho e infravermelho (em roxo) para as massas de pulso: a) 0,5 g, b) 1,0 g, c) 1,5 g

Comparando as curvas da Figura 4.25 com as curvas previamente obtidas para as suspensões aquosas (Figura 4.7), vemos que, de modo geral, o comportamento característico de cada LED foi semelhante, isto é, há o aumento de turbidez coletada à medida que o tamanho de partícula reduz com a exceção do LED infravermelho cujos valores caem do tamanho de partícula 1,0 μm para 0,5 μm. Porém, para o LED vermelho temos uma queda de intensidade não esperada nos pulsos com massa de 0,5 g e 1,0 g do tamanho de partícula de 2,0 μm para 1,0 μm, fato que não condiz com a Teoria de Mie.

4.4.3 Segunda fase polimérica

Nesta etapa do estudo na extrusora, a distribuição de tempo de residência (DTR) de uma segunda fase polimérica, concentrações mássicas de polipropileno e polietileno, adicionadas como pulso foram medidas enquanto se extrudava o polímero matriz. Os parâmetros de extrusão para a execução destas medidas permaneceram os mesmos da etapa anterior com a temperatura da maioria das zonas da extrusora em 220 °C.

Buscando-se verificar a influência da massa polimérica adicionada, pulsos de 2, 4, 6 e 8 pellets com concentrações mássicas bem definidas foram adicionados durante a extrusão. Os pesos dos pulsos adicionados foram apresentados previamente na Tabela 3.5.

Na Figura 4.26 é mostrado as curvas de DTR para todos os pulsos de polipropileno adicionados.

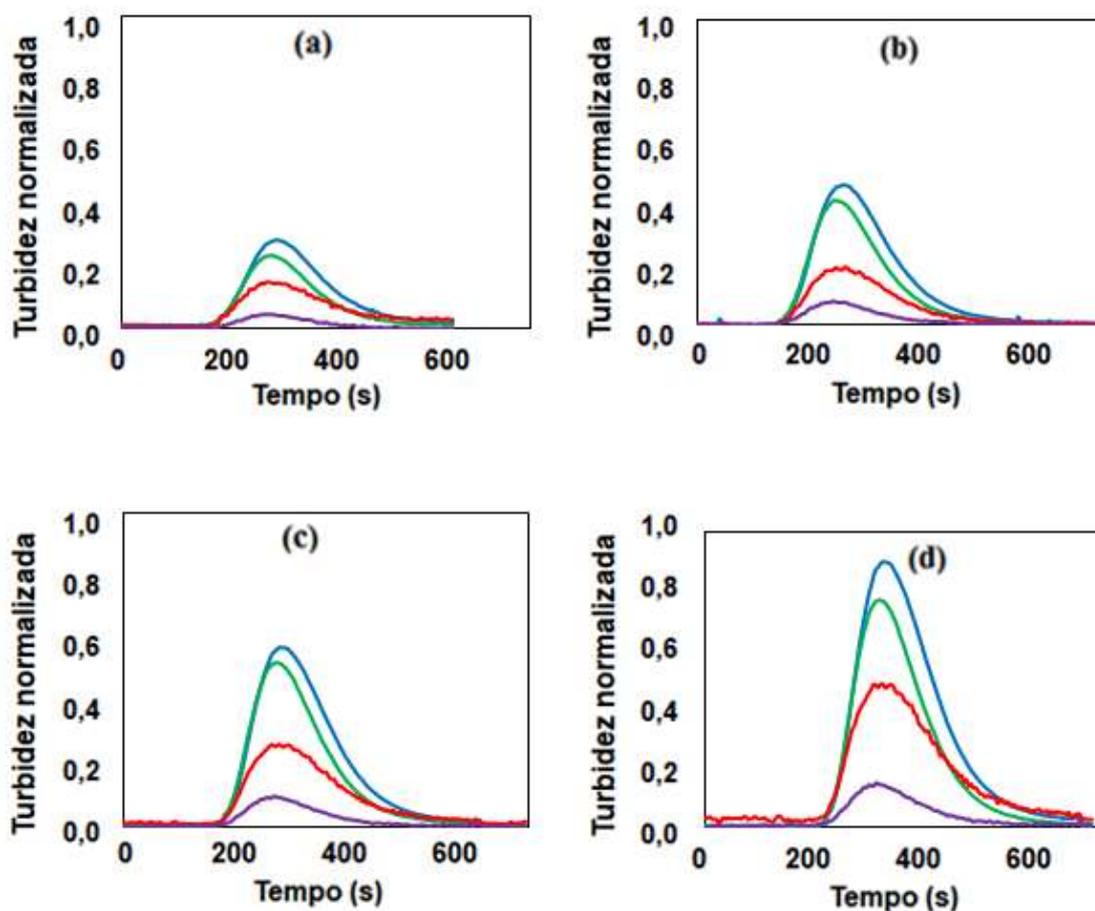


Figura 4.26 - Sinal normalizado de Turbidez em função do tempo de extrusão referente às iluminações azul, verde, vermelho e infravermelho (em roxo) para os pulsos de Polipropileno de: a) 0,05 g, b) 0,10 g, c) 0,15 g e d) 0,20 g

Nesta sequência de imagens é mostrada uma tendência crescente dos valores de turbidez medidos com o acréscimo da massa dos pulsos para todos os LEDs utilizados. Percebe-se que, para o LED azul, de menor comprimento de onda, temos a maior resposta em termos de turbidez coletada e, à medida que os comprimentos de onda da luz dos LEDs vai diminuindo, a sua respectiva resposta de queda de voltagem também diminui. Este fato está de acordo com a Teoria de Mie, uma vez que a turbidez é função do inverso do comprimento de onda.

Para o polietileno, a metodologia foi repetida com o acréscimo crescente de massa dos pulsos adicionados durante a extrusão com o intuito de se verificar a

influência da massa de pulso adicionado. Os pesos dos pulsos adicionados foram apresentados previamente na Tabela 3.5 e os resultados são mostrados na Figura 4.27.

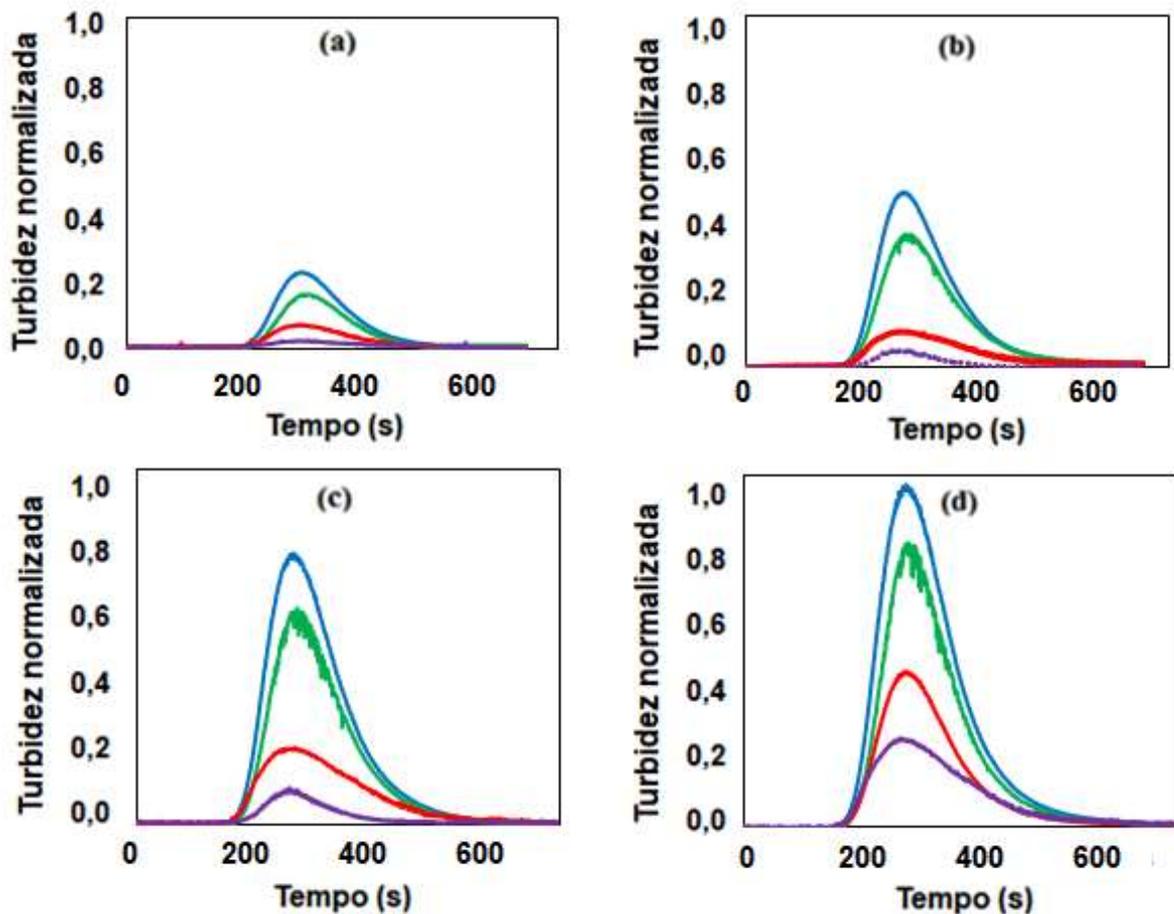


Figura 4.27 - Sinal normalizado de Turbidez em função do tempo de extrusão referente às iluminações azul, verde, vermelho e infravermelho (em roxo) para os pulsos de Polietileno de: a) 0,055 g, b) 0,110 g, c) 0,165 g e d) 0,220 g

Assim como mostrado para os pulsos de polipropileno, observamos na Figura 4.27 uma tendência crescente dos valores de turbidez medidos com o acréscimo da massa dos pulsos para todos os LEDs utilizados. Comparando as respostas obtidas para ambos polímeros, temos maiores valores para o polietileno. Esse comportamento

era esperado, uma vez que, pela teoria, o polímero de menor viscosidade sofre maior alongamento na direção da deformação, o que promove uma maior área de espalhamento. Sendo assim, quanto menor a viscosidade da fase dispersa, maior a resposta de queda de voltagem.

Assim, como foi feito para a avaliação do tamanho das partículas de alumina adicionadas como pulso ao fluxo polimérico, ou seja, dividir os valores dos pontos de máximo de cada curva de turbidez coletados pelos LEDs azul, verde e vermelho pelos máximos valores de turbidez coletados pelo LED infravermelho e, fazendo-se uso da Equação 4.3 e do primeiro conjunto dos coeficientes a e b da Tabela 4.1 (para $D < 2 \mu\text{m}$) obtidos previamente para as suspensões aquosas, foram obtidos tamanhos de partícula para cada pulso polimérico adicionado. O uso do primeiro conjunto de coeficientes e não do segundo conjunto foi motivado pela literatura disponível [84-86], onde tamanhos de partícula de uma segunda fase polimérica se encontram abaixo da escala micrométrica ($D < 1 \mu\text{m}$).

O tamanho médio de partícula obtido para o Polipropileno foi de $0,58 \mu\text{m}$, já para o Polietileno, temos como tamanho médio de partícula o valor de $0,62 \mu\text{m}$, como mostrado na Figura 4.28.

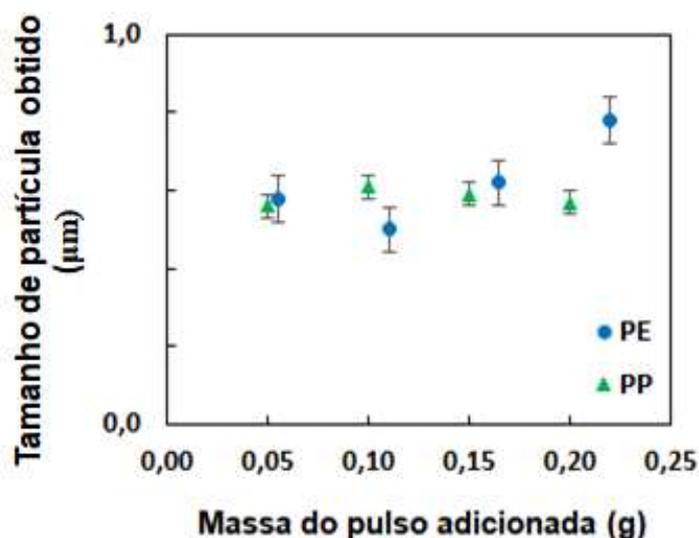


Figura 4.28 - Tamanhos de partícula de PP e PE calculados (μm) em função da massa de pulso adicionada

Tais valores encontrados de tamanho de partícula dos polímeros adicionados como segunda fase polimérica na extrusora estão na faixa esperada de acordo com a literatura, isto é, tamanhos de partícula abaixo da escala micrométrica ($D < 1 \mu\text{m}$).

E, mais interessante do que este fato, os tamanhos de partícula obtidos estão na faixa de maior confiança do bom funcionamento da metodologia de análise desenvolvida, ou seja, estão na faixa de tamanhos de partícula abaixo de $2,0 \mu\text{m}$. A análise destes tamanhos de partícula para o polipropileno e o polietileno só reforçaram a percepção de uma faixa de melhor funcionamento da metodologia.

Sendo assim, com o término da adição dos pulsos de segunda fase polimérica, foram finalizadas as análises na extrusora e, após uma boa discussão de tais resultados, as conclusões do trabalho foram levantadas.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi analisada a possibilidade de se quantificar em tempo real o tamanho de partícula tanto de partículas cerâmicas como de uma segunda fase polimérica pela quantificação da atenuação da luz incidente via técnicas de caracterização reo-ópticas. O acompanhamento foi feito por um detector óptico instalado *in-line* na saída da extrusora, quantificando a eficiência do processo através de medidas de turbidez. As principais conclusões são:

O detector óptico, medindo tanto espalhamento como absorção, mostrou-se ter a sensibilidade necessária para uma boa coleta de dados às variações de concentração e tamanhos de partícula da fase dispersa, tanto para partículas cerâmicas como para moléculas orgânicas e segunda fase polimérica.

Para a validação em bancada, o detector foi validado em situações de estado estacionário com o uso de amostras sólidas e em situações de estado transiente. O uso dos filmes sólidos de poliestireno com alumina mostrou-se não ser um método de validação tão confiável, devido à baixa dispersão das partículas ao longo da espessura do filme. Em contrapartida, o uso das suspensões aquosas mostrou-se ter uma melhor dispersão e um maior grau de estabilidade na coleta dos dados, sendo, portanto, um bom método de validação do sistema óptico, apesar de existirem, naturalmente, diferenças entre os pontos medidos e a forma das curvas calculadas, pois as partículas reais são polidispersas e o modelo teórico considerou um sistema monodisperso, ou seja, todas as partículas com o mesmo diâmetro.

Os resultados de tamanho de partícula obtidos na extrusora mostraram a validade do sistema de análise de tamanho de partícula desenvolvido neste trabalho, uma vez que, para todos os tamanhos de partícula de alumina sedimentada adicionadas como pulso, o valor de tamanho de partícula médio obtido via análise posterior foi muito próximo, destacando os valores obtidos para as aluminas com tamanhos de partícula menor que 2,0 μm e, colocando um ponto de atenção para o uso da metodologia para as aluminas com tamanho de partícula maiores que 2,0 μm , em que, a metodologia ainda necessita de um leve refinamento. E, para as partículas poliméricas adicionadas ao fluxo, os valores obtidos de tamanho de partícula médio se mostraram satisfatórios, com valores bem coerentes de acordo com a literatura disponível e na faixa de maior confiança da metodologia.

Dessa forma, o detector óptico desenvolvido demonstrou ser robusto e capaz de suportar condições adversas de funcionamento, tais como altas pressões, temperaturas e taxas de cisalhamento, típicos do processamento por extrusão. Assim, este detector pode vir a ser usado industrialmente no controle em tempo real do processamento por extrusão para acompanhar a estabilidade do processo e a qualidade do produto, por exemplo, monitorando o tamanho de partícula de uma eventual segunda fase dispersa no polímero matriz.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Empregar a metodologia desenvolvida para outras misturas, blendas e compósitos poliméricos.
- Elevar o número de LEDs no sistema óptico para obter uma maior varredura de comprimentos de onda. O problema de restrição do espaço disponível para encaixe da fonte pode ser solucionado substituindo os LEDs atuais por micro LEDs ou através da utilização de fibras ópticas.
- Encapsular os fototransistores de forma que somente a parte frontal de sua lente fique susceptível à incidência de luz, reduzindo-se, portanto, o ruído dos sinais.
- Aumentar a precisão da técnica de análise de tamanho de partícula aumentando-se o número de partículas padrões com tamanhos entre 0,1 e 1,0 μm .
- Utilizar outras partículas cerâmicas além da Alumina para a validação do sistema, como por exemplo o Óxido de Titânio.
- Desenvolver um protótipo de matriz do tipo fenda que possa ser adaptada na saída da injetora para estudar o fluxo do polímero em altas taxas de cisalhamento, típicas deste processo.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CALLISTER JR., W.D.; RETHWISCH, D.G. **Materials science and engineering: an introduction**. 8^a ed. New York: John Wiley & Sons, 2011.
- [2] LI, S.; MIGLER, K.B.; HOBBIE, E.K.; KRAMER, H.; HAN, C.C.; AMIS, E.J.; **Light-scattering photometer with optical microscope for in-line study of polymer extrusion**. *Polymer Physics*, v.35, p. 2935-2943, 1997.
- [3] WIETZKE, S.; JANSEN, C.; KOCH, M.; **Determination of additive content in polymeric compounds with terahertz time-domain spectroscopy**. *Polymer Testing*, v.26, p. 614-618, 2007.
- [4] FISCHER, D.; SAHRE, K.; ABDELRHIM, M.; VOIT, B.; **Process monitoring of polymers by in-line ATR-IR, NIR and Raman spectroscopy and ultrasonic measurements**. *Comptes Rendus Chimie*, v.9, p.1419, 2006.
- [5] WANG, Y.; STEINHOFF, C.; BRINKMANN, C.; ALIG, I.; **In-line monitoring of the thermal degradation of poly (l-lactic acid) during melt extrusion by UV-vis spectroscopy**. *Polymer*, v.49, p.1257, 2008.
- [6] STEPHAN, M.; GROBE, S.; STINTZ, M.; BLANKSCHEIN, U.; **Real time detection of particulate heterogeneities in polymer extrusion processes using microphotometric measuring method**. *Plastics, Rubber and Composites*, v.35, p.432, 2006.
- [7] MAZZANTI, V.; MOLLICA, F.; **In-line rheometry of polypropylene based wood polymer composites**. *Polymer Testing*, v.47, p. 30-35, 2015.
- [8] MELO, T.J.A.; CANEVAROLO, S.V.; **An optical device to measure in-line residence time distribution curves during extrusion**. *Polymer Engineering and Science*, v.42, p. 170-181, 2002.
- [9] MELO, T.J.A.; CANEVAROLO, S.V.; **In-line optical detection in the transient state of extrusion polymer blending and reactive processing**. *Polymer Engineering and Science*, v.45, p. 11-19, 2005.

[10] PINHEIRO, L. A.; **Monitoramento em tempo real da morfologia na extrusão da blenda polimérica polipropileno/nylon 6**. São Carlos: Tese de doutorado do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM), UFSCar, 2006.

[11] ZBOROWSKI, L.; **Deformação da fase dispersa e degradação de blendas poliméricas em extrusora dupla-rosca aberta e fechada**. São Carlos: Tese de doutorado do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM), UFSCar, 2011.

[12] BERTOLINO, M.K.; **Monitoramento in-line da formação de nanocompósitos PP/MMT via intercalação no estado fundido**. São Carlos: Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM), UFSCar, 2008.

[13] JOHANSEN, L.H.B.; **Previsão do posicionamento de partículas de nanosílica numa blenda polimérica imiscível e comprovação via turbidimetria**. São Carlos: Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM), UFSCar, 2016.

[14] SOARES, K.; **Dispositivo óptico para medida em tempo real da birrefringência de polímeros durante a extrusão**. São Carlos: Tese de doutorado do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM), UFSCar, 2010.

[15] SANTOS, A.M.C.; **Desenvolvimento de uma matriz de fenda instrumentada para o monitoramento reo-óptico do processo de extrusão**. São Carlos: Tese de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM), UFSCar, 2015.

[16] SILVA, J.; CANEVAROLO, S.V.; **Form birefringence and turbidity of PS/PMMA blends in slit dies and planar contractions**. Journal of Applied Polymer Science, v.41, p.1-30, 2016.

[17] REIS, K.C.; CANEVAROLO, S.V.; **Evaluation of the Structure of polypropylene/montmorillonite nanocomposite by in-line light extinction and**

color measurements during multiple extrusions. Polymer Engineering and Science, v.52, p. 1784-1794, 2012.

[18] HAMESTER, L.S.; **Desenvolvimento de um colorímetro in-line para o monitoramento da extrusão de polímeros.** São Carlos: Dissertação de mestrado do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM), UFSCar, 2014.

[19] DAMIANI, J.C.; **Desenvolvimento de um detector de Espalhamento de Luz Laser de Baixo Ângulo – LALLS operando em tempo real na extrusão.** São Carlos: Dissertação de mestrado do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM), UFSCar, 2006.

[20] COSTA, L.C.; **Uso de LALLs in-line na extrusão de sistemas poliméricos bifásicos.** São Carlos: Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM), UFSCar, 2007.

[21] CACERES, C.A.C.; **Nível de degradação termomecânica e coleta de compostos orgânicos voláteis durante a extrusão de polímeros.** São Carlos: Tese de doutorado do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM), UFSCar, 2008.

[22] GASPARINI, T.M.; **Desenvolvimento de um detector de Espalhamento de Luz Laser em Baixo Angulo - LALLS para acompanhamento in-line do processo de extrusão.** São Carlos: Dissertação de mestrado do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM), UFSCar, 2015.

[23] MANSON, J.A.; SPERLING, L.H.; **Polymer blends and composites.** Plenum Press, v.1, p. 51-72, 1976.

[24] LEE, J.K.; HAN, C.D.; **Evolution of polymer blend morphology during compounding in an internal mixer.** Polymer, v.40, p. 6277-6296, 1999.

[25] TAYLOR, G.I.; **The formation of emulsions in definable fields of flow.** Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, p. 501-523, 1934.

- [26] WU, S.; **Calculation of interfacial tension in polymer systems**. Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia. v.47, p. 19-30, 1971.
- [27] SUNDARARAJ, U.; MACOSKO, C.W.; **Drop breakup and coalescence in polymer blends: the effects of concentration and compatibilization**. Macromolecules, v.28, p. 2647-2657, 1995.
- [28] GRACE, H.P.; **Dispersion phenomena in high viscosity immiscible fluid systems and applications of static mixers as dispersion devices in such systems**. Chemical Engineering Communications, v.17, p. 225-277, 1982.
- [29] TOMOTIKA, S.; **Breaking up of a drop of viscous liquid immersed in another viscous fluid which is extending at a uniform rate**. Mathematical and Physical Sciences, v.153, p. 302-318, 1936.
- [30] WHITE, J.L.; **Twin screw extrusion: Technology and Principles**. New York: Hanser, 1990.
- [31] BILLMEYER, F.W.; **Textbook of polymer science**. 3^a ed. New York: John Wiley & Sons, p. 461-462, 1984.
- [32] RAUWENDAAL, C.; **Polymer extrusion**. 4^a ed. Munich: Hanser Gardner, 2001.
- [33] TADMOR, Z.; KLEIN, I.; **Engineering principles of plasticating extrusion**. London: Van Nostrand Reinhold Company, 1970.
- [34] DREIBLATT, A.; EISE, K.; **Intermeshing corotating twin-screw extruders**. 1^a ed. New York: Marcel Dekker Inc., p. 461-462, 1991.
- [35] LEE, J.K.; HAN, C.D.; **Evolution of polymer blend morphology during compounding in a twin-screw extruder**. Polymer, v.41, p. 1799-1815, 2000.
- [36] BRETAS, R.E.S.; D'ÁVILA, M.A.; **Reologia de polímeros fundidos**. 2^aed. São Carlos: Edufscar, 2005.
- [37] ALIG, I.; STEINHOFF, B.; LELLINGER, D.; **Monitoring of polymer melt processing**. Measurement Science and Technology, v.21, p. 1644-1653, 2010.

- [38] SILVA, J.; SANTOS, A.C.; CANEVAROLO, S.V.; **In-line monitoring flow in an extruder die by rheo-optics**. *Polymer Testing*, v.41, p. 63-72, 2015.
- [39] LAUN, H.M.; **Polymer melt rheology with a slit die**. *Rheologica Acta*, v.22, p. 171-185, 1983.
- [40] COATES, P.; **In-process vibrational spectroscopy and ultrasound measurements in polymer melt extrusion**. *Polymer*, v.44, p. 5937-5949, 2003.
- [41] BECKER, W.; GUSCHIN, V.; MIKONSAARI, I.; TEIPEL, U.; KOLLE, S.; WEISS, P.; **Turbidimetric method for the determination of particle size in polypropylene/clay-composites during extrusion**. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v.409, p. 741-751, 2017.
- [42] NAGATA, T.; OHSHIMA, M.; TANIGAKI, T.; **In-line monitoring of polyethylene density using near infrared (NIR) spectroscopy**. *Polymer Engineering & science*, v.40, p. 1107-1113, 2000.
- [43] BARBAS, J.M.; MACHADO, A.V.; COVAS, J.A.; **In-line near-infrared spectroscopy: A tool to monitor the preparation of polymer-clay nanocomposites in extruders**. *Journal of Applied Polymer science*, v.127, p. 4899-4909, 2013.
- [44] TEIXEIRA, P.F.; **In-line rheo-optical microstructural characterization of complex polymer systems**. Braga: Tese de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Polímeros (PPG-DEP), EEUM, 2016.
- [45] SCHÄRTL, W.; **Light Scattering from polymer solutions and nanoparticle dispersions**, Heidelberg, Springer Laboratory, 2007.
- [46] SONDERGAARD, K.; LYNGBAE-JORGENSEN, J.; **Rheo-Physics of multiphase polymer systems**. Florida: CRC Press, 1995.
- [47] MEETEN, G.H.; **Optical properties of polymers**. New York: Elsevier Science Publishing, 1986.

- [48] PU, H.; YANHUI, C.; TANG, X.; XU, X.; **Studies on polycarbonate/ polystyrene/ polycarbonate-g-polystyrene blends. III. Optical properties of PC/PS/PC-g-PS blends.** Polymer International, v.44, p. 156-160, 1997.
- [49] INOUE, T.; RYU, D.; OSAKI, K.; **A Rheo-optical study on polystyrene under large tensile deformation around the glass transition temperature.** Macromolecules, v.31, p. 6977-6983, 1998.
- [50] INOUE, T.; OKAMOTO, H.; OSAKI, K.; **Birefringence of amorphous polymers. 1. Dynamic measurement on polystyrene.** Macromolecules, v.24, p. 5670-5675, 1991.
- [51] VAN HULST, H.C.; **Light scattering by small particles.** 2^aed. New York: John Wiley & Sons, 1983.
- [52] BOHREN, C.F.; HUFFMAN, D.R.; **Absorption and Scattering of Light by Small Particles,** 1^a ed. New York: John Wiley & Sons, 1983.
- [53] THOMAS, S.; THOMAS, R.; ZACHARIAH, A.; MISHRA, R.K.; **Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization,** 3^a ed. Amsterdam: Elsevier Inc., 2017.
- [54] BORN, N.; WOLF, E.; **Principles of optics: Eletromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light.** 7^a ed. London: Cambridge University Press, 1999.
- [55] CONAGHAN, B.F.; ROSEN, S.L.; **The optical properties of two-phase polymers systems:** Single scattering in monodisperse, non-absorbing systems, Polymer Engineering and Science, v.12, p. 134-139, 1972.
- [56] HAWKES, P.; **Advances in Imaging and Electron Physics.** 1^a ed. Amsterdam: Elsevier Inc., 2013.
- [57] OHTA, N.; ROBERTSON, A.R.; **Colorimetry fundamentals and applications.** Winchester: John Wiley & Sons, 2005.
- [58] <<http://learn.colorotate.org/>> Acesso em 05 de novembro de 2016.

- [59] <<http://94fordham.wikispaces.com/Electro+Magnetic+Spectrum+and+light>>
Acesso em 03 de dezembro 2016.
- [60] ALBUQUERQUE, M.; **Laboratório de cor: Paradigmas do estudo da cor na contemporaneidade**. Belo Horizonte: Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Artes, UFMG, 2013.
- [61] ANDERSON, R.J.; BENDELL, D.J.; GROUNDWATER, P.W.; **Organic spectroscopic analysis**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2004.
- [62] KALSI, P.S.; **Spectroscopy of organic compounds**. New Delhi: New Age International (P) Ltd., 2004.
- [63] SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A.; **Princípios de análise instrumental**. 5ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.
- [64] PAVIA, D.L.; LAMPMAN, G.M.; KRIZ, G.S.; **Introduction to spectroscopy**. 3ª ed. Boston: Thomson Learning, 2001.
- [65] MARTINS, G.B.C.; MONTENEGRO, M.A.; SUAREZ, P.A.Z.; **Kit colorimétrico para detecção de metanol em etanol combustível para o monitoramento da qualidade de combustíveis**. Química Nova, v.38, p. 280, 2015.
- [66] JENKINS, F.A.; WHITE, H. E.; **Fundamentals of optics**. 3ª ed. New York: McGraw-Hill, 1957.
- [67] POLANCE, R.; JAYARAMAN, K.; **Mixing in reactive extrusion of low density polyethylene melts: linear vs. branched**. Polymer Engineering and Science, v.35, p. 1535-1545, 1995.
- [68] FORNES, T.D.; YOON, P.J.; PAUL, D.R.; **Polymer matrix degradation and color formation in melt processed nylon 6/clay nanocomposites**. Polymer, v.44, p. 7545-7556, 2003.
- [69] FOSTER, R.; MATHESON, I.B.C.; **Temperature dependence of association constant, extinction coefficient and total absorption intensity of an organic charge-transfer complex**. Spectrochimics Acta, v.28, p. 2037-2042, 1967.

[70] EYER, P.; WOREK, F.; KIDERLEN, D.; SINKO, G.; STUGLIN, A.; RUDOLF, V.; REINER, E.; **Molar absorption coefficients for the reduced Ellman reagent: reassessment**. Analytical Biochemistry, v.312, p. 224-227, 2003.

[71] GHOSH, G.; **Handbook of thermo-optic coefficients of optical materials with applications**. 1^a ed. California: Academic Press, 1998.

[72] MARK, J.E.; **Physical properties of polymers Handbook**. 2^a ed. New York: American Institute of Physics, 1996.

[73] KREVELEN, D.W.V.; **Properties of polymers: Their correlation with chemical structure; Their numerical estimation and prediction from additive group contributions**. 3^a ed. Amsterdam: Elsevier, 1990.

[74] KATRITZKY, A.R.; SILD, S.; KARELSON, M.; **Correlation and prediction of the refractive indices of polymers by QSPR**. Journal of Chemical Information and Computer Sciences, v.38, p. 1171-1176, 1998.

[75] Datasheet, **Sepiolite Pangel AD**, Madrid: Tolsa S.A., 2017.

[76] <<http://www.quimanil.com.br/produtos/corantes.php/>> Acesso em 12 de março de 2017.

[77] FRADEN, J.; **Handbook of modern sensors: Physics, Designs, and Applications**, 2^a ed. New York: Springer-Verlag, 1996.

[78] Catálogo, **Phototransistor 3 mm PT204-6C**, New Taipei City: Everlight Eletronics Co., 2016.

[79] TROMBINI, V.; **Otimização dos processos de moagem e secagem do pó de alumina/TiC obtido por moagem reativa**. Cerâmica, v.57, p. 416-421, 2011.

[80] REED, J.S.; **Principles of ceramics processing**. 2^a ed. New York: John Wiley & Sons, 1995.

[81] MILNE, S.J.; MOSTAGHACI, H.; **The influence of different drying conditions on powder properties and processing characteristics**. Materials Science and Engineering, v.130, p. 263-271, 1990.

- [82] TODD, D.B.; **Residence time distribution in twin-screw extruders**. Polymer Engineering and Science, v.15, p. 437-443, 1975.
- [83] PUAUX, J.P.; BOZGA, G.; AINSER, A.; **Residence time distribution in a corotating twin-screw extruder**. Chemical Engineering Science, v.55, p. 1641-1651, 2000.
- [84] LOTTI, C.; CORREA, C.; S.V. CANEVAROLO; **Mechanical and morphological characterization of polypropylene toughened with olefinic elastomer**, Materials Research, v.3, p. 37-44, 2000.
- [85] ALLEN, T.; **Particle size measurement**, 4^a ed. London: Chapman and Hall, 1990.
- [86] BOURRY, D.; FAVIS, B.D.; **Morphology development in a polyethylene/polystyrene binary blend during twin-screw extrusion**, Polymer, v.39, p. 1851-1856, 1998.

APÊNDICE A

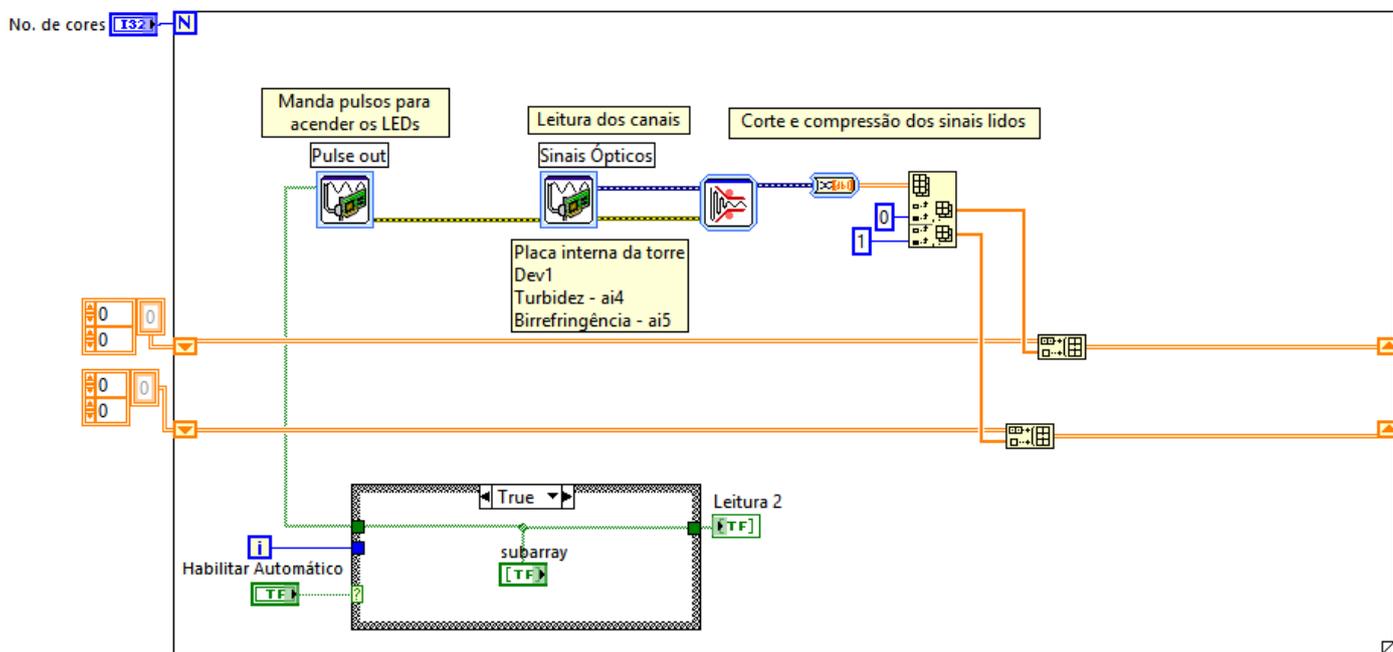


Figura A.1 - Detalhe do diagrama de blocos para a sincronização da alimentação de cada um dos LEDs.

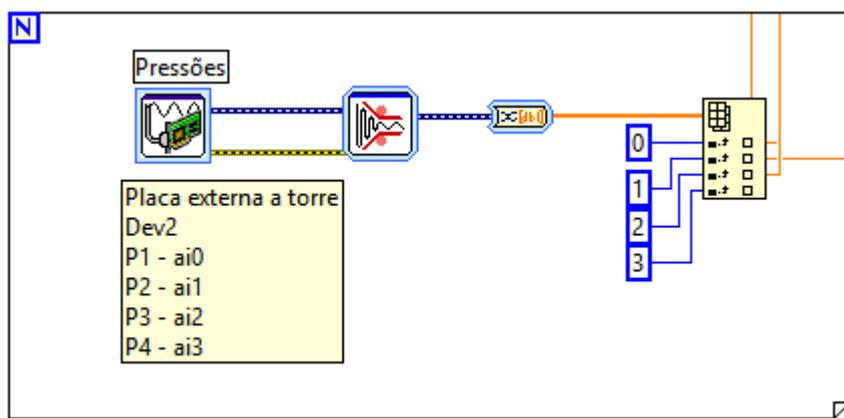


Figura A.2 - Detalhe do diagrama de blocos para o controle da Pressão no sistema.

```

Vs
VLBR // Polarimetria & Turbidimetria
VLEDRedi // Normalized Turbidity W2 - RED;
TNRed = (VLEDRedi - VLBR)/(Vs-VLBR);
VLBG
VLEDGreeni // Normalized Intensity of the Flow Birefringence W2 - RED ;
BNRed = (VLEDGreeni2 - VCRed)/(VPRed-VCRed) ;
//*(1-TNRed)
VLBB
VLEDBluei // Normalized Turbidity W2 - BLUE;
V0 TNBlue = (VLEDBluei - VLBB)/(Vs-VLBB);
VLEDWhitei // Normalized Intensity of the Flow Birefringence W2 - BLUE ;
BNBlue = (VLEDBluei2 - VCBlue)/(VPBlue-VCBlue) ;
//*(1-TNBlue)

// Normalized Turbidity W2 - GREEN;
TNGreen = (VLEDGreeni - VLBG)/(Vs-VLBG);

// Normalized Intensity of the Flow Birefringence W2 - GREEN ;
VLEDRedi2 BNGreen = (VLEDGreeni2 - VCGreen)/(VPGreen-VCGreen) ;
//*(1-TNGreen)
VLEDGreeni2
VLEDBluei2 // Normalized Turbidity W2 - WHITE;
TNWhite = (VLEDWhitei - V0)/(Vs-V0);
VLEDWhitei2 // Normalized Intensity of the Flow Birefringence W2 - WHITE ;
BNWhite = (VLEDWhitei2 - VCWhite)/(VPWhite-VCWhite) ;
//*(1-TNWhite)

VPRed
VCRed
VPBlue // Cálculos de Pressão
VCBlue
VPGreen //Conic Die Pressure (Psi) - red
VCGreen P1= 3595.1*Id - 691.1;
VPWhite //Entrance Die Pressure (Psi) - blue
VCWhite P2=3632.5*Ie - 697.78;

Id //Middle Die Pressure (Psi) - green
Ie P3 = 1822.9*Im - 352.77;
Im //Exit Die Pressure (Psi) - yellow
Ix P4 = 1862.2*Ix - 364.28;

PX=P3-P4;

```

Figura A.3 - Caixa de cálculos do programa mostrando a sintaxe das fórmulas utilizadas para cálculo da birrefringência e turbidez para cada LED e para as medidas de Pressão.

APÊNDICE B

Tabela B-1 - Faixas de volumes adicionados das soluções de água e corante para análise via colorimetria

Volume de solução concentrada adicionado (mL)	Concentração de Corante na solução (g/L)
0	0
10	0,004
20	0,008
30	0,012
40	0,016
50	0,020
60	0,023
70	0,027
80	0,031
90	0,035
100	0,038
110	0,042
120	0,046
130	0,049
140	0,053
150	0,057
160	0,060
170	0,064
180	0,067
190	0,071
200	0,074
210	0,077
220	0,081
230	0,084
240	0,088
250	0,091

Tabela B-2 - Faixas de volumes adicionados das suspensões de água e alumina para análise via turbidimetria

Volume de suspensão concentrada adicionado (mL)	Concentração de Alumina na suspensão (g/L)
0	0
10	0,025
20	0,049
30	0,073
40	0,096
50	0,119
60	0,142
70	0,164
80	0,185
90	0,206
100	0,227
110	0,248
120	0,268
130	0,288
140	0,307
150	0,326
160	0,345
170	0,363
180	0,381
190	0,399
200	0,417
210	0,434
220	0,452
230	0,470
240	0,487
250	0,505

ANEXO A

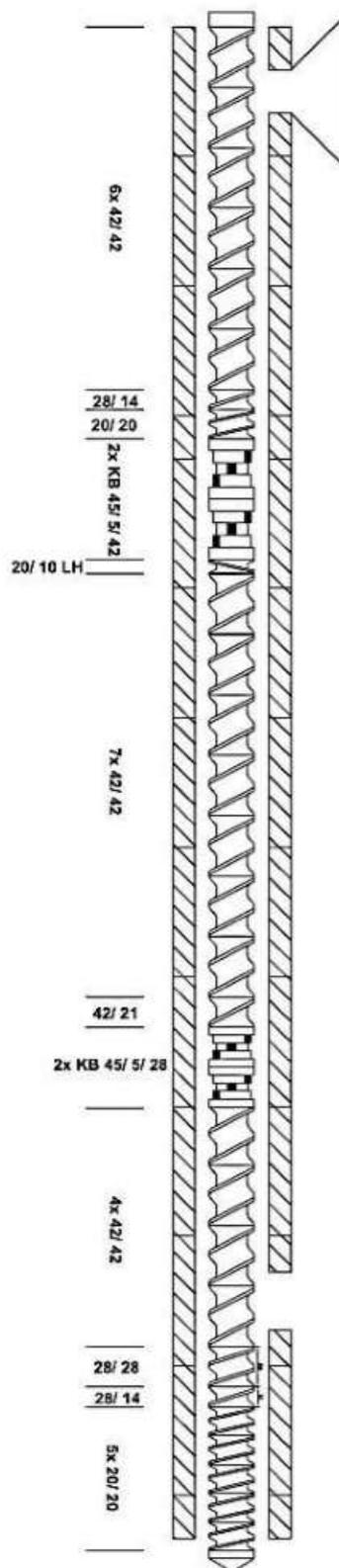


Figura A.1 - Perfil de rosca 2KB45 utilizado na extrusora dupla rosca durante as medidas in-line. KB: bloco de malaxagem (*Kneading Block*) e LH: elemento de passo reverso (*Left Hand*) [10]