

MÉTODO SIMPLES PARA DETERMINAR DISTRIBUIÇÃO DE TEMPO DE RESIDÊNCIA DE POLÍMEROS EM EXTRUSORA A PARTIR DE MEDIDAS DE LUMINÂNCIA

Daniel José da Silva ¹
Satoru Yoshida ¹
Herick Garcia Takimoto ¹
Maurizio André Bizzo ¹
Vanessa Tiemi Kimura ¹
Emerson Roberto dos Santos ¹
Shu Hui Wang ¹

Resumo

A distribuição de tempo de residência (RTD) é uma ferramenta poderosa que pode ser usada para a análise das condições do processo de extrusão. Quando se trata de polímeros, a qualidade do produto acabado é fortemente afetada pelos parâmetros de processamento a que estes materiais são submetidos. Desta forma, a RTD tem sido amplamente empregada para avaliar a extrusão destes materiais. Neste trabalho foi determinada a RTD do polipropileno processado em extrusora monorroscas e, além disso, foi avaliada a influência da velocidade de rotação da rosca sobre o tempo médio de residência e a capacidade de mistura da extrusora. Nas condições de processamento utilizadas, os resultados mostraram que o aumento da rotação reduz o tempo de residência e, ao mesmo tempo, favorece uma melhor homogeneização do fundido.

Palavras-chave: Extrusão; Distribuição de tempo de residência; Luminância; Polímeros.

SIMPLE METHOD FOR DETERMINATION OF THE RESIDENCE TIME DISTRIBUTION OF POLYMERS IN EXTRUDER FROM LUMINANCE MEASUREMENTS

Abstract

The residence time distribution (RTD) is a powerful tool and it can be used to analyze the conditions of the extrusion process. For polymers, the quality of the products is strongly affected by the processing parameters that are applied to such materials. Thus RTD has been widely used to evaluate their extrusion. In this work, RTD of polypropylene extrusion in a single screw extruder was determined and the influence of the rotation speed of the screw on the mean residence time and the mixing ability of the extruder were evaluated. Under the range of the extrusion conditions, the results have shown that the increment of the rotation speed reduces the residence time and, at the same time, enhances the homogeneity of the melt.

Keywords: Extrusion; Residence time distribution; Luminance; Polymers.

1 INTRODUÇÃO

O processo de extrusão possui elevada versatilidade, sendo amplamente empregado na produção de diferentes produtos e alimentos. As extrusoras são utilizadas para o aquecimento, mistura e conformação de produtos e, também, podem ser aplicadas como reatores contínuos. Tais equipamentos funcionam em processo contínuo, onde a(s)

matéria-prima(s) pode(m) ser submetida(s) a aquecimento, compactação, cisalhamento, mistura e reação durante a sua passagem no interior do barril da extrusora, conduzida(s) pela rotação da(s) rosca(s).

Ao longo do percurso no cilindro de aquecimento da extrusora, porções do extrusado experimentam variações

¹Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica – Poli-USP, Universidade de São Paulo – USP, São Paulo, SP, Brasil.
E-mail: wangshui@usp.br



no tempo de residência, ocasionadas pelo comportamento reológico do próprio fundido e, não menos importante, pela velocidade de rotação e geometria da rosca [1].

A distribuição do tempo de residência (em inglês residence time distribution, RTD) é, por definição, uma função de distribuição de probabilidade que descreve o tempo que uma dada fração da matéria-prima permanece no interior do reator químico, nas condições específicas utilizadas no processo [2,3].

A determinação da RTD foi proposta na década de 50 e se tornou uma ferramenta útil, sendo relativamente simples para avaliar o padrão de fluxo e desempenho de mistura numa extrusora. Além disso, a RTD possibilita determinar o tempo que o material permanece no interior do equipamento, sendo um parâmetro de grande relevância no processo de extrusão. Isto porque o tempo de residência influi na qualidade do produto, no grau de mistura e na extensão da reação química e/ou termodegradação do extrusado [4-6].

ARTD é usualmente obtida com a introdução pontual de um marcador e acompanhamento da sua concentração no material extrusado, que irá variar de acordo com a sua dispersão durante o processamento. Mais precisamente, um traçador é adicionado ao sistema no tempo zero e a detecção da concentração do marcador é medida em amostras coletadas, em intervalos de tempo predefinidos, na saída da extrusora [7].

Diferentes artigos têm sido publicados, propondo métodos sofisticados para obter a RTD de processos de extrusão [8-11]. No entanto, estes procedimentos sugeridos requerem, em geral, equipamentos ou programas caros e, ainda, podem exigir sistemas de montagem complicados, tornando-os extremamente desvantajosos.

Neste trabalho descrevemos como obter as curvas da RTD para uma extrusora monorroscas, usando medidas simples de luminância de pequenas amostras de polímero extrusado. Além disso, mostramos como extrair informações importantes de diferentes funções da RTD, tais como: poder de mistura da extrusora; fração de polímero retido na extrusora ao longo do tempo de processamento e tempo médio de residência do material no interior da extrusora.

1.1 Modelo Teórico

ARTD é modelada por meio da função de distribuição de permanência, $E(t)$ (Equação 1), e a sua função cumulativa, $F(t)$ (Equação 2). O parâmetro $E(t)$ representa a variação da concentração de marcador na saída da extrusora e $F(t)$ representa a quantidade acumulada de traçador na saída após um dado intervalo de tempo [12-14]. Essas funções são definidas como:

$$E(t) = \frac{c}{\int_0^{\infty} c(t) dt} \approx \frac{c_i}{\sum_0^{\infty} c_i \Delta t} \quad (1)$$

$$F(t) = \int_0^t E(t) dt = \sum_0^t E(t) dt \approx \frac{\sum_0^t c_i \Delta t}{\sum_0^{\infty} c_i \Delta t} \quad (2)$$

Sendo que, c_i é a concentração do marcador no tempo t_i . O tempo de residência médio τ é definido como o tempo em que o volume extrusado equivale ao volume preenchido da extrusora (V), podendo ser obtido pela Equação 3:

$$\tau = \int_0^t t E(t) dt \approx \frac{\sum_0^t t_i c_i \Delta t}{\sum_0^{\infty} c_i \Delta t} \quad (3)$$

Para facilitar a comparação entre as funções da RTD, pode ser introduzido o tempo normalizado (θ) (Equação 4), um parâmetro adimensional, que é definido como:

$$\theta = \frac{t}{\tau} \quad (4)$$

Desta forma, as funções $E(t)$ e $F(t)$ podem ser normalizadas como funções de θ , $E(\theta)$ e $F(\theta)$. O tempo de residência médio (τ) pode ser determinado graficamente, assumindo a equação de $F(t)$ (Equação 5) para um reator tubular com mistura perfeita, que é dada por:

$$F(t) = 1 - e^{-\frac{vt}{V}} \quad (5)$$

onde V é o volume ocupado pelo polímero na extrusora e v é a vazão de saída de polímero na extrusora, que pode ser assumida como constante no regime permanente, e t é o tempo de extrusão.

Quando todo o volume de material que saiu (vt) corresponde ao volume V no interior da extrusora, (Equação 6) tem-se:

$$\frac{vt}{V} = 1 \quad (6)$$

Ou seja, quando o tempo de residência médio (τ) do polímero é alcançado, a Equação 5 pode ser reescrita como aparece na Equação 7 e é igual a 0,6337:

$$F(\tau) = 1 - e^{-1} = 1 - \frac{1}{e} = 0,6337 \quad (7)$$

A fração dentro da extrusora traz os tempos reais de permanência do material na extrusora. Sendo assim, a função de distribuição interna $I(t)$, fornece a curva real de distribuição do tempo de residência do material, que é definida pela Equação 8, uma vez que $E(t)$ é medida na saída do equipamento.

$$I(t) = \frac{v}{V} [1 - F(t)] \approx \frac{v}{V} \left[1 - \frac{\sum_0^t c_i \Delta t}{\sum_0^{\infty} c_i \Delta t} \right] \quad (8)$$

2 EXPERIMENTAL

2.1 Materiais

Polipropileno (PP) da Polibrasil (HP500N) foi utilizado como material em extrusão. Como traçador, foi utilizado o produto Masterbacht - 2% PP, fabricado pela Mueller Electric, de coloração vermelha e com formato de *pellet*.

2.2 Procedimento

A extrusão do PP foi realizada em extrusora monorroscas da Gentil Ltda com diâmetro de rosca igual a 25,4 mm, L/D (razão entre o comprimento e diâmetro da rosca) correspondente a 20 e três zonas de aquecimento (170, 210 e 220 °C). Três velocidades de rotação da rosca foram utilizadas (30, 38 e 48 rpm) para processar o polímero. O experimento foi realizado em duas etapas:

1) Medida da vazão média de saída de PP na extrusora (v_m): após as zonas de aquecimento alcançarem as temperaturas programadas, a extrusão do PP foi iniciada e a alimentação mantida constante. Após a extrusora atingir o estado estacionário (regime onde o fluxo de extrusado na saída da extrusora é constante), foram coletadas porções de polímero extrusado em intervalos de 30 segundos (t_m). Este procedimento foi repetido cinco vezes, sendo que a massa média das porções (m) foi considerada para calcular v_m (em g/s) utilizando a Equação 9:

$$v_m = \frac{m}{t_m} \quad (9)$$

2) Medidas de luminância: ainda com a extrusora em regime estacionário, um *pellet* do corante vermelho ($\sim 17 \pm 2$ mg) foi introduzido na zona de alimentação ($t = 0$ s) e, quando este entrou no barril da extrusora, foi iniciada a cronometragem. O PP extrusado foi cortado manualmente na forma de pequenos *pellets*, que foram coletados na saída da matriz em intervalos regulares de 10 s. Todas as amostras foram analisadas apenas após resfriamento até a temperatura ambiente e os valores, reportados aqui, correspondem à média de cinco medidas de luminância. O procedimento adotado nesta etapa está esquematizado na Figura 1.

Foram realizadas as medidas de luminância (L em cd/m^2) *off-line* na superfície de cada amostra, sob iluminação de lâmpada fluorescente branca e utilizando um colorímetro

CS-200 da Konica Minolta (Figura 2). O volume preenchido da extrusora (V) foi estimado considerando a geometria da rosca e da extrusora.

A concentração do marcador (c_i) foi estimada a partir de dados de luminância do polímero isento de traçador (L_p) e de luminância do material coletado na saída da matriz no tempo t (L_t) por meio da Equação 10:

$$c_i = L_p - L_t \quad (10)$$

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras coletadas na saída da matriz, durante o início da cronometragem do processo, apresentaram-se incolores tornando-se brancas ao solidificar, indicando ausência de traçador que foi confirmada pelos valores superiores de luminância das medidas colorimétricas. Sem traçador, as amostras de PP apresentaram luminância na faixa de 90 a 110 cd/m^2 e, com a presença do corante vermelho, a



Figura 2. Colorímetro (CS-200 da Konica Minolta) utilizado para medir a luminância das amostras.

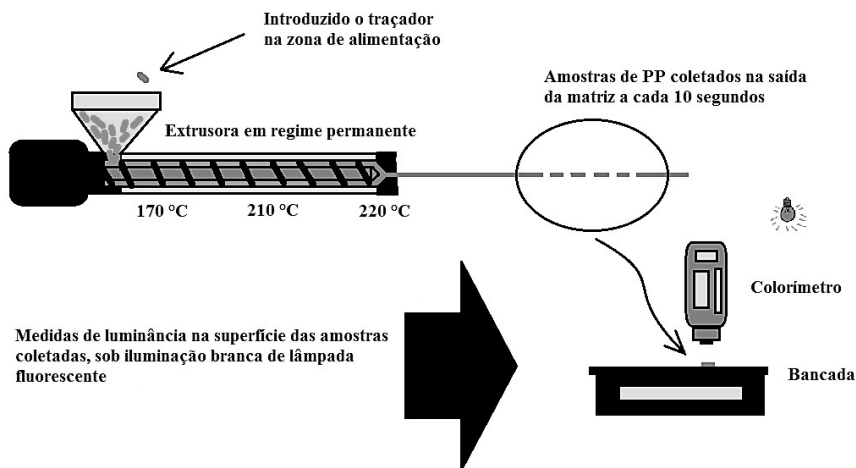


Figura 1. Esquema do método *off-line* para determinação da RTD.

luminância atingiu valores inferiores a esta faixa. O tempo para o aparecimento do traçador, bem como o intervalo de tempo, dependeu da velocidade de rotação utilizada no processamento do polímero.

As funções de distribuição de tempo de residência, $E(t)$, estão apresentadas na Figura 3. Todas as curvas apresentam valores muito baixos no início da extrusão e é observado um aumento marcante da intensidade de $E(t)$, correspondendo ao início da saída do marcador e é caracterizado pela queda acentuada nos valores da luminância do extrusado. As curvas ainda apresentaram oscilações de intensidade, principalmente na região que corresponde a amostras contendo marcador, o que pode ser justificado pela baixa concentração de marcador aliada à variação de luminância observada em função da qualidade da superfície da amostra em análise. Embora o colorímetro possua elevada sensibilidade estas variações são bastante significativas, uma vez que é medida a luz refletida pela superfície da amostra.

Na Figura 4, encontram-se os resultados da função cumulativa $F(t)$. Os mesmos apresentam um perfil que indica a retenção de uma fração considerável de material no interior da extrusora por um tempo anormalmente longo. Fazendo uso destas curvas, Equação 7 e Figura 4, foram determinados graficamente os tempos médios de residência (τ) do PP na extrusora: $\hat{\tau}_{30rpm} = 283$ s; $\hat{\tau}_{38rpm} = 258$ s; e $\hat{\tau}_{48rpm} = 205$ s. Como era esperado, o aumento da velocidade de rotação da rosca ocasiona a redução de τ , conforme já verificado anteriormente por Nikitine et al. [15]. O aumento da velocidade de rotação da rosca leva a um aumento da vazão e da taxa de cisalhamento, o que contribui para a redução de τ e incremento da mistura do fundido. Adicionalmente, os gráficos de $F(t)$ sugerem que 2% do polipropileno apresenta um tempo de residência superior a 430 s, 510 s e 540 s, para as velocidades de 48, 38 e 30 rpm, respectivamente.

A Figura 5 mostra os valores de $F(t)$ em função do tempo normalizado (θ). Este tipo de curva é de muita utilidade para verificar se o fluxo do material extrusado tende a um fluxo de mistura perfeita ou de pistão, sem qualquer mistura. Os resultados obtidos mostram que a extrusora apresenta “zonas mortas” com alguma retenção de fundido, entretanto também apresenta bom desempenho de mistura do fundido nas condições aqui utilizadas, com indicativo de resultados ainda melhores em velocidades mais elevadas de rotação, aproximando-se ainda mais do comportamento de mistura perfeita.

As “zonas mortas” são regiões no interior da extrusora nas quais o polímero fundido fica estagnado devido à ausência de deformação plástica do extrusado [16], ocorrendo principalmente em canais da extrusora que possuem curvas com ângulo agudo. A presença destas zonas causa o aparecimento de longas caudas nas curvas $E(t)$ e $F(t)$, i.e., uma pequena fração do marcador sai da extrusora somente depois de decorrido um longo período de tempo [2,15]. Embora a RTD tenha sido determinada com a extrusora em regime permanente, existem modelos matemáticos para obter a RTD durante o fluxo em regime transiente

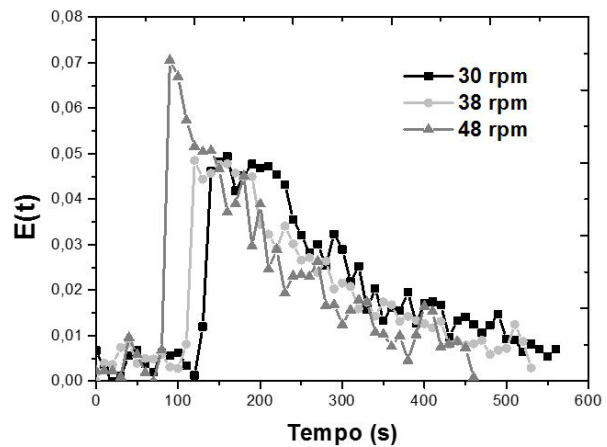


Figura 3. Função $E(t)$ para diferentes velocidades de rotação da rosca.

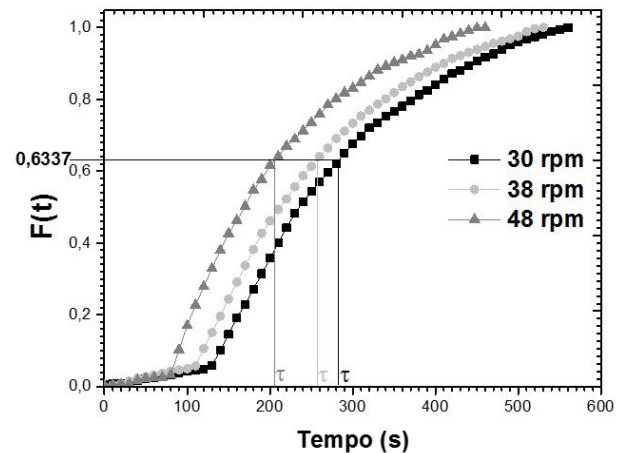


Figura 4. Função cumulativa $F(t)$, fração total extrusada até o instante t , para diferentes velocidades de rotação da rosca.

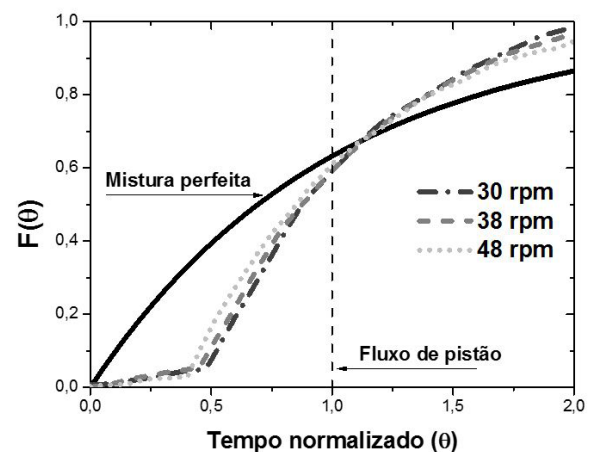


Figura 5. Função cumulativa, $F(\theta)$, em função do tempo normalizado para diferentes velocidades de rotação da rosca.

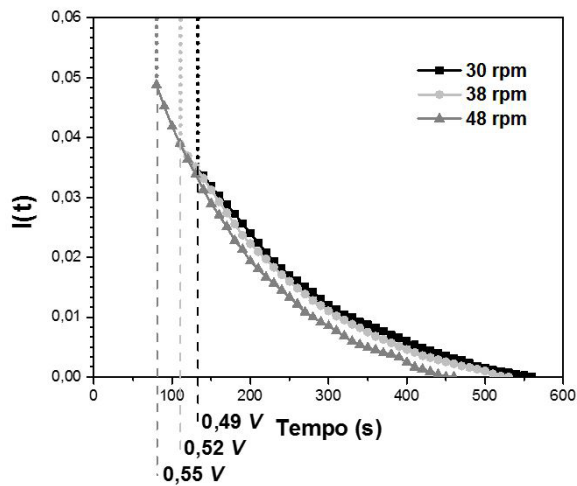


Figura 6. Distribuição interna, $I(t)$, em função do tempo para diferentes velocidades de rotação da rosca.

que podem ser úteis para avaliar a formação das “zonas mortas” no interior do equipamento [17, 18]. Este tipo de análise também se baseia em um monitoramento constante de um traçador e, desta forma, o método proposto neste trabalho, o de medidas *off-line* de luminância, também pode ser aplicado para este tipo de investigação.

Analisando a função $I(t)$ na Figura 6, pode ser observado que praticamente todo o traçador permanece no interior da extrusora durante os primeiros 81 s, 112 s e 128 s de processo para as rotações de 48, 38 e 30 rpm, respectivamente. Decorrido este intervalo de tempo inicia-se a saída do marcador, ou seja, este é o tempo mínimo de residência do material na extrusora. A concentração dentro da extrusora decai exponencialmente, sendo que a taxa de decaimento cresce com o aumento da velocidade da rosca.

Destaca-se aqui que a extrusora, diferente do que ocorre num reator tubular contínuo, apresenta diferentes

zonas nas quais o polímero apresenta-se inicialmente sólido (zona de alimentação), ocorrendo a mistura apenas após a fusão. Diante desta observação, as curvas da função $I(t)$ mostram que o início da mistura do fundido, nas condições testadas, ocorre a partir de um volume equivalente a 0,5 l de V, decrescendo com o aumento da velocidade de rotação.

4 CONCLUSÕES

Propõe-se no presente estudo um método relativamente simples e prático para obter a distribuição do tempo de residência (RTD) em uma extrusora monorrosca por meio de medidas *off-line* de luminância.

As diferentes funções da RTD forneceram informações relevantes sobre a capacidade de mistura da extrusora e, também, possibilitaram estimar graficamente o tempo de residência médio do polímero extrusado. Conclui-se que o aumento da velocidade de rotação da rosca, de 30 rpm para 45 rpm, provoca diminuição do tempo médio de residência em 78 s e, em segundo lugar, aproxima a função cumulativa de um comportamento de mistura perfeita, sugerindo um maior grau de mistura do polipropileno durante o processo de extrusão. Além disso, quando a rotação da rosca é igual a 45 rpm, a mistura do fundido inicia-se num volume equivalente a 45% do volume ocupado pelo PP na extrusora. Este volume aumenta para 48% e 51%, quando se reduz a rotação para 38 e 30 rpm, respectivamente.

Agradecimentos

Os autores agradecem aos alunos da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (Poli-USP) do curso PMT2418 (turmas 2013 e 2014), pelas contribuições para a realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1 Seker M. Distribution of the residence time in a single-screw extruder with differing numbers of mixing elements. *International Journal of Food Science & Technology*. 2004;39(10):1053-1060. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2621.2004.00888.x>.
- 2 Fogler HS. *Elements of chemical reaction engineering*. 4. ed. Upper Saddle River: Prentice Hall PTR; 2006. Distributions of residence times for chemical reactors; p. 867-944.
- 3 Kumar A, Ganjyal GM, Jones DD, Hanna MA. Digital image processing for measurement of residence time distribution in a laboratory extruder. *Journal of Food Engineering*. 2006;75(2):237-244. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.04.025>.
- 4 Danckwerts PV. Continuous flow systems: distribution of residence times. *Chemical Engineering Science*. 1995;50(24):3857-3866. [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509\(96\)81811-2](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509(96)81811-2).
- 5 Bi C, Jiang B. Study of residence time distribution in a reciprocating single-screw pin-barrel extruder. *Journal of Materials Processing Technology*. 2009;209(8):4147-4153. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2008.10.006>.
- 6 Santos DM, Canevarolo SV Jr. Sistema portátil para medida on-line da distribuição de tempo de residência na extrusão. *Polímeros*. 1999;9(2):60-69. <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14281999000200014>.

- 7 Gendron R, Daigneault LE, Tatibouët J, Dumoulin MM. Residence time distribution in extruders determined by in-line ultrasonic measurements. *Advances in Polymer Technology*. 1996;15(2):111-125. <http://dx.doi.org/10.1002/adv.1996.060150201>.
- 8 Lee SY, Hanna MA, Jones DD. Residence time distribution determination using on-line digital image processing. *Stärke*. 2009;61(3-4):146-153. <http://dx.doi.org/10.1002/star.200800044>.
- 9 Zhang C, Feng L, Hoppe S, Hu G. Residence time distribution: an old concept in chemical engineering and a new application in polymer processing. *AIChE Journal*. 2009;55(1):279-283. <http://dx.doi.org/10.1002/aic.11647>.
- 10 Mélo TJA, Canevarolo SV Jr. An optical device to measure in-line residence time distribution curves during extrusion. *Polymer Engineering and Science*. 2002;42(1):170-181. <http://dx.doi.org/10.1002/pen.10938>.
- 11 Unlu E, Faller JF. RTD in twin-screw food extrusion. *Journal of Food Engineering*. 2002;53(2):115-131. [http://dx.doi.org/10.1016/S0260-8774\(01\)00148-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0260-8774(01)00148-0).
- 12 Yeh A, Hwang S, Guo J. Effects of screw speed and feed rate on residence time distribution and axial mixing of wheat flour in a twin-screw extruder. *Journal of Food Engineering*. 1992;17(1):1-13. [http://dx.doi.org/10.1016/0260-8774\(92\)90061-A](http://dx.doi.org/10.1016/0260-8774(92)90061-A).
- 13 Carneiro OS, Covas JA, Ferreira JA, Cerqueira MF. On-line monitoring of the residence time distribution along a kneading block of a twin-screw extruder. *Polymer Testing*. 2004;23(8):925-937. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2004.05.001>.
- 14 Levenspiel O. *Chemical reaction engineering*. New York: John Wiley & Sons; 1972.
- 15 Nikitine C, Rodier E, Sauceau M, Fages J. Residence time distribution of a pharmaceutical grade polymer/supercritical CO₂ melt in a single screw extrusion process. *Chemical Engineering Research & Design*. 2009;87(6):809-816. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2008.10.008>.
- 16 Eivani AR, Taheri AK. The effect of dead metal zone formation on strain and extrusion force during equal channel angular extrusion. *Computational Materials Science*. 2008;42(1):14-20. <http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2007.06.001>.
- 17 Gooseff MN, LaNier J, Haggerty R, Kokkeler K. Determining in-channel (dead zone) transient storage by comparing solute transport in a bedrock channel-alluvial channel sequence, Oregon. *Water Resources Research*. 2005;W06014. <http://dx.doi.org/10.1029/2004WR003513>.
- 18 Claudel S, Leclerc JP, Tétar L, Lintz HG, Bernard A. Recent extensions of the residence time distribution concept: unsteady state conditions and hydrodynamic model developments. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 2000;17(4-7):947-954. <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-66322000000400059>.

Recebido em: 17 Abr. 2016

Aceito em: 13 Jan. 2017