

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA
DE MATERIAIS**

**SIMULAÇÃO DA ETAPA DE RESFRIAMENTO DA POLIAMIDA NO
PROCESSO DE MOLDAGEM ROTACIONAL**

Viviane Aparecida Verona Galera

Ponta Grossa - Pr

2007

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA
DE MATERIAIS

SIMULAÇÃO DA ETAPA DE RESFRIAMENTO DA POLIAMIDA NO
PROCESSO DE MOLDAGEM ROTACIONAL

Viviane Aparecida Verona Galera

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

Orientador: Prof. Dr. Benjamim de Melo Carvalho

Co-orientador: Prof. Dr. Moisés M. Pariona

Ponta Grossa – Pr

2007

Ficha catalográfica elaborada pelo Setor de Processos Técnicos BICEN/UEPG

G154s Galera, Viviane Aparecida Verona
Simulação da etapa de resfriamento da poliamida no processo de moldagem rotacional./ Viviane Aparecida Verona Galera Ponta Grossa, 2007.
95f. il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais), Universidade Estadual de Ponta Grossa.
Orientador: Prof. Dr. Benjamim de Melo Carvalho
Co-orientador : Prof. Dr. Moisés M. Pariona.

1. Rotomoldagem. 2. Cristalização. 3. Simulação.
4. Elementos finitos. 5. Poliamida. I. Carvalho, Benjamim de Melo. II. Pariona, Moisés M. III. T

CDD : 677.473

DEDICATÓRIA

Dedico esta dissertação:

Aos meus pais Vitório e Ernestina,
As minhas irmãs Nalu e Silvana,
E principalmente aos meus filhos
José Eduardo e Valéria.

VITAE DA CANDIDATA

Formação acadêmica

- 1996 - 97 Especialização em Metodologia do Ensino da Matemática, Centro Pastoral, Educacional e Assistencial “Dom Carlos”, Palmas-Pr.
- 1988 - 91 Licenciatura em Ciências e Matemática, Faculdade de Ciências e Humanidades de Pato Branco, Pato Branco-Pr

Atividades profissionais

- 1988-07 Professora, disciplina de Matemática, Colégio Estadual de Pato Branco e Colégio Estadual Professor Agostinho Pereira. Secretaria do Estado de Educação, Pato Branco-Pr.

TERMO DE APROVAÇÃO

VIVIANE APARECIDA VERONA GALERA

SIMULAÇÃO DA ETAPA DE RESFRIAMENTO DA POLIAMIDA NO PROCESSO DE MOLDAGEM ROTACIONAL

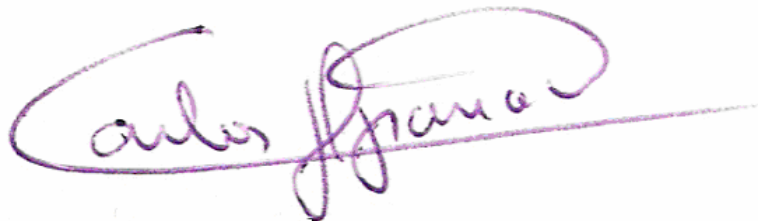
Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Setor de Ciências Agrárias e de Tecnologia da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora:



Orientador: Prof. Dr. Benjamim de Melo Carvalho
Departamento de Engenharia de Materiais, UEPG/PR



Profª Drª Márcia Silva de Araújo
Departamento Acadêmico de Mecânica, UTFPR/PR



Prof. Dr. Carlos Granado
Departamento de Engenharia de Materiais, UEPG/PR

Ponta Grossa, agosto de 2007

AGRADECIMENTOS

Ao professor Benjamim de Melo Carvalho, pela orientação, incentivo e amizade.

Ao professor Moisés Pariona, pelos conhecimentos repassados na parte de simulação.

Aos amigos e acadêmicos do curso de Engenharia de Materiais, Carlos e em especial a Conrado, pelo valioso apoio dado para o desenvolvimento deste trabalho.

A minha irmã Maria Nalu, por ter me motivado a crescer intelectualmente e pelas sugestões e contribuições dadas.

Aos meus pais, pelo incentivo e motivação.

Ao meu esposo e filhos, pela compreensão de minha ausência.

Ao casal Dalmarino e Luiza, pelo apoio e amizade.

Aos amigos e companheiro do mestrado Hervê, Pessa, Simone, Mario e Rodrigo, pela convivência nesse período.

A todos meus amigos e colegas profissionais que me apoiaram nessa caminhada.

Ao Valdei J. Sgarbosa, da empresa Usiplast – Pato Branco, pela sua colaboração e por ceder espaço na sua empresa para confecção dos corpos de prova.

Aos professores do CIPP, Celso, Sandra, Sidnei, Osvaldo, Cristiane, Caetano (in memoriam), Carlos e Zara, pelo conhecimento repassado.

A Universidade Estadual de Ponta Grossa – UEPG, pela oportunidade de cursar o mestrado nesse prestigiado e reconhecido centro acadêmico.

RESUMO

Na rotomoldagem a etapa de resfriamento é uma etapa crítica, sendo de fundamental importância para que se possa otimizar o processo em termos de produtividade e qualidade das peças rotomoldadas. Portanto, o presente trabalho se concentrou no estudo desta etapa do processo através de simulação computacional por meio do programa comercial ANSYSTM, que utiliza o método de elementos finitos e é amplamente utilizado em análise de problemas de engenharia envolvendo análises estruturais, transferência de calor entre outros. O estudo do resfriamento da rotomoldagem foi baseado na poliamida 66, tendo sido seu comportamento de cristalização determinado via calorimetria exploratória diferencial. Desse modo, o efeito da cristalização foi levado em conta na simulação do resfriamento através da incorporação do calor de cristalização na curva de entalpia do polímero. O principal aspecto do presente trabalho foi a incorporação na simulação da rotomoldagem do efeito da camada de ar que se forma entre molde metálico e polímero durante o resfriamento. As simulações foram realizadas para diferentes coeficientes de transferência de calor por convecção do ar de resfriamento, caracterizando convecção natural e convecção forçada. Os resultados obtidos no presente trabalho indicam que a camada de ar que se forma entre o polímero e molde no resfriamento tem profundo efeito na velocidade de resfriamento da peça polimérica. Este efeito se mostrou muito mais significativo que o calor de cristalização do polímero e mesmo que a variação do coeficiente de convecção do ar externo. Os resultados das simulações indicaram também que esta camada de ar pode trazer um grande equívoco no controle do processo quando se monitora a temperatura do molde via termômetro de infravermelho. Isto ocorre em função da temperatura do molde sofrer um aumento na taxa de resfriamento quando o polímero descola do mesmo, ocorrendo, no entanto, uma grande redução na velocidade de resfriamento da parte polimérica em função da formação da camada de ar isolante. As simulações indicaram que a espessura da camada de ar entre polímero e molde também influencia de forma significativa os perfis de resfriamento da poliamida e do molde. Quanto maior esta espessura, maior o gradiente entre a temperatura da poliamida e do molde. Tendo em vista que em trabalhos futuros do presente grupo de

pesquisa o efeito da cristalização na etapa de resfriamento da rotomoldagem será incluído na simulação via Ansys por meio de equação de cinética de cristalização, os dados de DSC foram utilizados para a determinação dos parâmetros cinéticos da equação de Nakamura. Para tanto, foi empregado o método da curva mestre, tendo sido obtidos bons resultados na descrição do processo de cristalização da poliamida com os parâmetros cinéticos assim determinados.

PALAVRAS-CHAVE: Rotomoldagem, cristalização, simulação, elementos finitos, poliamida.

COOLING STAGE SIMULATION OF POLYAMIDE IN ROTATIONAL MOLDING PROCESS

ABSTRACT

In rotomolding, cooling stage is of fundamental importance to optimize the process in terms of productivity and quality of rotomolded parts. Therefore, the present work has concentrated in the study of this process stage through computational simulation via the multi-purpose commercial software ANSYSTM. It uses finite element method being widely used in engineering problems involving structural and heat transfer analyses, among others. The rotomolding cooling simulation was based on polyamide 66, being its crystallization behavior determined by Differential Scanning Calorimeter (DSC). The effect of the crystallization was taken in account in cooling simulation by incorporation of heat of crystallization in enthalpy curve of the polyamide. The main aspect of present work was the incorporation in rotomolding simulation of the effect of air gap that forms between metallic mold and polymer during the cooling process. The simulations were carried out for different convection heat transfer coefficients of external cooling air, characterizing natural and forced convection. The results indicated that the air gap between polymer and mold has deep effect, decreasing cooling rate of polymeric part. This effect in the cooling rate was much more significant than the heat of crystallization of polymer. It was also more important than the variation of the convection heat transfer coefficient of external air. The simulations indicated also that this air gap can bring a great error if the mold temperature is used for monitoring the process by infrared thermometer. This occurs because the air gap presents an opposite effect in mold, increasing its cooling rate when formed. Simulations indicated the thickness of the air gap presents a significant effect on the temperature profiles of polymer and mold. The greater the thickness the greater the thermal gradient between mold and polyamide. In future works, the effect of crystallization in rotomolding cooling stage will be taken into account in simulation via Ansys by using the Nakamura equation. Thus, its kinetic parameters were calculated for the polyamide sample used in the present work. The Master Curve Approach

was applied, having been obtained good results in description of the crystallization process of PA with the calculated kinetic parameters.

PUBLICAÇÕES

GALERA, V.; CARVALHO, B.M.; MARINELLI, A. Determination of non-isothermal crystallization rate constant for pseudo-experimental calorimetric data (a ser submetido)

Trabalhos completos publicados em anais de congressos

GALERA, V.; CARVALHO, B.M. Determination of the non-isothermal crystallization rate constant of the Nakamura model by non-linear regression for using in polymer processing simulation. In: Regional Meeting Polymer Processing Society PPS-2004, Florianópolis, 2004.

GALERA, V.; CARVALHO, B.M.; KOPPEN, C, PARIONA, M. Influência da Camada de Ar entre Poliamida e Molde na Etapa de Resfriamento da Rotomoldagem. In: 9º Congresso Brasileiro de Polímeros, Campina Grande, outubro de 2007.

SUMÁRIO

TERMO DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	ii
RESUMO	iii
ABSTRACT	v
PUBLICAÇÕES	vii
SUMÁRIO	viii
ÍNDICE DE TABELAS	x
ÍNDICE DE FIGURAS	xi
ÍNDICE DE SÍMBOLOS	xvi
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Moldagem Rotacional	3
2.1.1 Descrição do Processo.....	4
2.1.2 Equipamentos para Rotomoldagem	6
2.1.3 Principais vantagens do processo da Rotomoldagem.....	7
2.1.4 Moldes para Rotomoldagem	8
2.1.5 Principais Características e Propriedades dos Polímeros para a Moldagem Rotacional	8
2.1.6 Poliamida.....	10
2.1.7 Relação entre Processamento e Propriedades em Moldagem Rotacional	11
2.2 Transferência de Calor	14
2.2.1 Equação da Condução do Calor	15
2.3 Cristalização e Cinética de Cristalização	18
2.3.1 Modelos de Cinéticas de Cristalização Quiescente Isotérmica	21
2.3.2 Modelos de Cinética de Cristalização Quiescente Não-Isotérmica	22
2.4 Simulação do Processo de Rotomoldagem	28
2.5 Métodos Numéricos.....	37
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	44
3.1 Materiais	44
3.2 Métodos	44

3.2.1	Experimento de Choque Térmico.....	44
3.2.2	Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC.....	48
3.2.3	Obtenção da Curva de Entalpia	49
3.2.4	Obtenção dos Parâmetros Cinéticos do Modelo de Nakamura.....	50
3.2.5	Taxa Crítica de Resfriamento.....	50
3.2.6	Procedimento Computacional	50
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	60
4.1	Cinética de Cristalização.....	60
4.2	Curva de Entalpia em Função da Temperatura	67
4.3	Taxa Crítica de Resfriamento.....	69
4.4	Simulação Computacional Via Software Ansys™.....	71
4.4.1	Simulação Computacional do Resfriamento do Disco.....	71
4.4.2	Simulação Computacional da Rotomoldagem	79
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	89
5.1	Conclusões.....	89
5.2	Sugestões para Trabalhos Futuros	90
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91
	ANEXO A.....	97

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 Temperatura de Fusão da Poliamida -----	11
Tabela 3.1 Propriedades da Poliamida 66 (nylon66), DuPont -----	44
Tabela 4.1 Valores obtidos da entalpia de cristalização para várias taxas de resfriamento da amostra de poliamida 66 -----	69
Tabela 4.2 Valores da temperatura de cristalização (T_c) em função das taxas de resfriamento para a poliamida 66-----	70
Tabela 4.3 Valores do intercepto de A e taxa crítica de resfriamento da amostra da poliamida 66, obtidos pelos métodos BC e MBC-----	71
Tabela 4.4 Dimensões dos discos e posição do microtermopar após experimento de choque térmico, em resfriamento ao ar livre (A e B)-----	72
Tabela 4.5 Taxas de cristalização experimental de DSC e tempo de início de cristalização (T_{ic}) para o modelo de tempo de indução pela equação de Godovsky-Slominski -----	76
Tabela 4.6 Tempo de indução e temperatura predita para início da cristalização para curva simulada via Ansys e curva experimental para resfriamento do disco no experimento (B)-----	78

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Diagrama esquemático do processo de moldagem rotacional (CRAWFORD et al, 1992).....	5
Figura 2.2 Ciclo de moldagem rotacional em máquina de três estações: (1) carga e descarga, (2) aquecimento e rotação do molde e (3) resfriamento do molde (PLASTUNIVERS-1997).	6
Figura 2.3 Perfil de temperatura mostrando a temperatura do forno, do molde e temperatura interna através do ciclo de rotomoldagem do molde. X, é o exterior, Y é o interior do molde e Z, ar interno do molde (CRAWFORD et al, 1992).	12
Figura 2.4 Efeito do tempo de forno na resistência ao impacto (CRAWFORD et al, 1992).	14
Figura 2.5 Volume de controle diferencial, dx . dy . dz para a análise da condução de calor em coordenadas cartesianas (INCROPERA-1998). ...	15
Figura 2.6 Condição de contorno para a equação da difusão de calor na superfície ($x=0$). Condição de convecção na superfície (INCROPERA-1998).....	17
Figura 2.7 Taxa de cristalização em função da temperatura (DI LOURENÇO et al-1999).....	18
Figura 2.8 Fração de cristalinidade em função do tempo em um experimento de cristalização não-isotérmica (DI LOURENÇO et al-1999).....	21
Figura 2.9 Molde, plástico sólido, plástico líquido, e transferência de calor do ar interno durante o processo de solidificação (GOGOS et al – 1999).	32
Figura 2.10 Molde, camada de ar, plástico sólido e transferência de calor durante a parte 3 da fase 3 (GOGOS et al – 1999).	33

Figura 2.11 Processo de Análise por Elementos Finitos (BATHE- 1996).	39
Figura 2.12 Modelo (contínuo) discretizado por elementos finitos.	40
Figura 3.1 Procedimentos para experimento de choque térmico.	45
Figura 3.2 Procedimentos para simulação computacional do resfriamento do disco de poliamida 66 via software Ansys TM	46
Figura 3.3 Corpos de prova para experimento de choque térmico.	47
Figura 3.4 Representação esquemática do arranjo utilizado nos experimentos de choque térmico (CARVALHO-1998).	48
Figura 3.5 Geometria planar e malha de uma amostra após o experimento do choque térmico, onde a altura representa a espessura da amostra e o comprimento o diâmetro do disco.	52
Figura 3.6 Procedimentos para simulação da rotomoldagem via Ansys TM	54
Figura 3.7 Variação artificial da condutividade térmica do ar confinado na camada entre polímero e molde para representar a temperatura de início da cristalização T_{ic} e final de cristalização T_{fc} (linhas verticais pontilhadas).	56
Figura 3.8 Geometria em 2D e correspondente malha para simulação da rotomoldagem sem o “gap” de ar.	57
Figura 3.9 Geometria em 2D e correspondente malha para a simulação da rotomoldagem com o “gap” de ar.	58
Figura 4.1 Fluxo de calor em função da temperatura para a amostra de poliamida 66.	60
Figura 4.2 Taxa de cristalização $d\theta/dt$ em função da temperatura em diferentes taxas de resfriamento da amostra de poliamida 66.	61
Figura 4.3 Fator de deslocamento em função da temperatura para diversos graus de cristalinidades (θ).	62

Figura 4.4 Log a_T em função da temperatura da amostra da poliamida 66 na temperatura de referência $T_r = 225,34^\circ\text{C}$.	62
Figura 4.5 Curva da cristalinidade relativa (θ) em função do tempo não reduzido para cristalização não-isotérmica nas diversas taxas de resfriamento, para amostra de poliamida 66.	63
Figura 4.6 Curva da cristalinidade relativa (θ) em função do tempo reduzido para cristalização isotérmica na temperatura de referência $T_r=225,34^\circ\text{C}$, para a amostra de poliamida 66.	64
Figura 4.7 Gráfico para determinação dos parâmetros da equação de Hoffman & Lauritzen.	65
Figura 4.8 Cristalinidade relativa experimental e simulada em função da temperatura em diferentes taxas de resfriamentos para a amostra de poliamida 66.	66
Figura 4.9 Fluxo de calor em função da temperatura para diversas taxas de resfriamento da amostra de poliamida 66, com indicação do início e final de cristalização e a linha base.	68
Figura 4.10 Curva de entalpia total em função da temperatura para diversas taxas de resfriamento obtida a partir da equação 3.1.	69
Figura 4.11 Ln R em função de $1/\Delta T^2$ obtidos pelo método BC com o respectivo ajuste e pelo método MBC (linha vertical pontilhada).	70
Figura 4.12 Perfil de temperatura simulado e experimental para resfriamento em ar livre (A).	73
Figura 4.13 Perfil de temperatura simulado e experimental para resfriamento em ar livre (B).	73
Figura 4.14 Perfil de resfriamento para a amostra (A) em tempo de 100 segundos.	74
Figura 4.15 Perfil de resfriamento para a amostra (B) em tempo de 100	74

Figura 4.16 Curvas experimentais da porção inicial para amostra (A) e (B), ajustadas por regressão linear.....	75
Figura 4.17 $\ln(t_i)$ em função de $\ln(\text{taxa})$ para o modelo de tempo de indução de cristalização usando a equação de Godovsky-Slominski [34].....	77
Figura 4.18 Determinação do tempo de indução para início da cristalização na curva experimental de resfriamento do disco utilizando os parâmetros do modelo de tempo de indução a e t_m da equação de Godovsky e Slonimsky calculados com base nos dados de cristalização em DSC.....	78
Figura 4.19 Gradiente térmico (K/m) no molde e no polímero na etapa de resfriamento da rotomoldagem para um tempo de 300 segundos.....	79
Figura 4.20 Perfil de resfriamento (K) do molde e do polímero na etapa de resfriamento da rotomoldagem para um tempo de 300 segundos.....	80
Figura 4.21 Perfis de temperatura em função do tempo para diferentes velocidades de resfriamento, sem considerar a camada de ar entre o molde e o polímero.	81
Figura 4.22 Perfis de temperatura para diferentes posições do sistema de rotomoldagem durante resfriamento em ar com $h = 23,7 \text{ W/m}^2\cdot\text{K}$ não levando em conta o efeito do “gap” de ar entre polímero e molde.....	82
Figura 4.23 Perfis de temperatura para diferentes posições do sistema de rotomoldagem durante o resfriamento em ar com $h = 50 \text{ W/m}^2\cdot\text{K}$ não levando em conta o efeito do “gap” de ar entre polímero e molde.....	82
Figura 4.24 Perfis de temperatura em função do tempo para diferentes posições do sistema de rotomoldagem quando se incorpora o efeito do gap de ar e o calor de cristalização do polímero, para um $h = 23,7 \text{ W/m}^2\cdot\text{K}$. ..	83
Figura 4.25 Perfil de temperatura para simulação em 2D do processo de rotomoldagem para a poliamida 66 com a formação do “gap” de ar na condição de resfriamento $h=23,7\text{W/m}^2\cdot\text{K}$	84

- Figura 4.26 Perfil de temperatura para o molde durante a etapa de resfriamento da rotomoldagem com e sem o efeito do “gap” de ar entre polímero e molde. 85
- Figura 4.27 Perfis de resfriamento para a superfície interna da poliamida 66 rotomoldada considerando diferentes coeficientes de convecção do ar externo de resfriamento e o efeito do gap de ar entre polímero e molde.. 86
- Figura 4.28 Perfis de temperatura em função do tempo para o molde e polímero com a formação de camada de ar em 100% de sua espessura (0,000428 m) e com 20% desta espessura para resfriamento em ar com $h=23,7 \text{ W/m}^2\cdot\text{K}$ 88

ÍNDICE DE SÍMBOLOS

a	– constante
A	– constante
A_s	– área da superfície
a_T	– fator de deslocamento
B	– constante
c	– calor específico
E_e	– energia que entra no volume de controle por condução
E_g	– energia gerada no volume de controle
E_s	– energia que sai do volume de controle por condução
E_{ac}	– energia acumulada no volume de controle
G	– calor gerado por unidade de volume devido ao processo de cristalização
h	– coeficiente de transferência de calor por convecção
H_c	– entalpia de cristalização
H_t	– entalpia total
k	– condutividade térmica
k'	– constante de cristalização isotérmica na equação de Avrami
$K(T)$	– constante de cristalização não-isotérmica
K_g	– expoente de nucleação
L	– calor latente de cristalização
m	– massa
n	– expoente de Avrami
q	– fluxo de calor por condução
r	– raio no sistema de coordenadas esféricas
R	– constante dos gases
R	– taxa de resfriamento na equação de Barandiarán e Colmenero
R_c	– taxa crítica de resfriamento
R_{max}	– resistência térmica máxima
T	– temperatura
t	– tempo
T_c	– temperatura do pico de cristalização
T_g	– temperatura de transição vítrea

t_i – tempo de indução isotérmico para início da cristalização

T_{ic} – temperatura de início de cristalização

t_{ind} – tempo de indução não isotérmico para início da cristalização

t_m – constante

T_m – temperatura de fusão

T_m^o - temperatura de fusão de equilíbrio

T_r – temperatura de referência

$t_{1/2}$ – tempo de meia cristalização

T_∞ - Temperatura onde cessam os movimentos de segmentos moleculares

U^* - energia de ativação para transporte de segmentos moleculares

θ - grau de cristalinidade relativa

ξ - tempo reduzido

δ - espessura da camada do material

ρ - densidade

$\left(\frac{1}{t_{1/2}} \right)_0$ - fator pré-exponencial que inclui os termos independentes da

temperatura

1 INTRODUÇÃO

A moldagem rotacional ou rotomoldagem é um processo de transformação de materiais poliméricos utilizados para a produção de peças ocas ou abertas, grandes ou pequenas, como por exemplo, tanques de combustíveis, caixas d'água, artigos para lazer, peças técnicas entre outras.

A indústria de rotomoldados teve início na década de 60 e tem crescido muito nos últimos anos. Dentre suas características destacam-se a produção em formatos variados, com rapidez no desenvolvimento, atendendo pequenas e médias quantidades, somadas ao benefício do baixo custo de produção, principalmente em função do baixo custo de moldes. O processo permite a obtenção de produtos sem emendas, livres de tensões residuais, que resulta em peças finais estáveis, flexíveis e resistentes ao impacto.

O ciclo de rotomoldagem é de grande influência no resultado final. Um ciclo lento melhora a uniformidade do produto, apresenta um melhor resultado como qualidade, mas tem custo produtivo mais elevado. O ponto crítico deste ciclo é a etapa de resfriamento, pois é uma etapa longa e influi bastante na produtividade, sendo, portanto, importante conhecer as variáveis que mais a afetam, para que se possa otimizar o processo.

A rotomoldagem ainda não tem o privilégio, como a moldagem por injeção de contar com softwares comerciais bem desenvolvidos que auxiliam grandemente no projeto de moldes e otimização do processo. A modelagem matemática do sistema de rotomoldagem é de grande importância, pois permite que variações em parâmetros possam ser avaliadas previamente com rapidez e redução dos custos de projetos. Com o crescimento desta indústria e com o surgimento de sistema comercial como o “Rotolog” para monitoramento do perfil térmico no ciclo, tem aumentado o interesse acadêmico pelo estudo do processo, através de simulação por meio de programação utilizando métodos numéricos como diferenças finitas.

No entanto, entre os diversos pacotes comerciais de simulação multi-propósito disponíveis no mercado para uso em engenharia, o software ANSYSTM, que emprega o método dos elementos finitos, é um programa capaz de tratar problemas de transferência de calor com flexibilidade de geometrias, fazendo

análises de modelos geométricos desde os mais simples aos mais complexos. Portanto, em trabalho anterior do mesmo grupo de pesquisa, a etapa de resfriamento da rotomoldagem do polietileno foi simulada por meio do Ansys, tendo sido obtidos resultados extremamente válidos.

A rotomoldagem ainda é extremamente dependente do polietileno. Entretanto, na busca de ganhar mercado de peças de engenharia, há um crescente interesse em materiais como a poliamida devido a propriedades como: resistência mecânica, impermeabilidade a gases, resistência química, e tolerância a altas temperaturas, podendo também combinar com outros materiais aderentes formando peças em multicamadas.

Desse modo, o objetivo geral do presente trabalho é dar seqüência ao estudo da rotomoldagem via software Ansys. Especificamente, um dos objetivos é desenvolver um estudo sobre a solidificação da poliamida 66 durante a etapa de resfriamento na moldagem rotacional. O outro objetivo principal, que é a grande contribuição do presente estudo, é incorporar na simulação a camada de ar que se forma entre polímero e molde durante o resfriamento, analisando seu efeito no prolongamento do ciclo de rotomoldagem e, portanto, na sua produtividade.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Moldagem Rotacional

A moldagem rotacional, ou rotomoldagem é um processo usado na fabricação de produtos plásticos ocios ou abertos. A indústria de rotomoldados teve início na década de 60 e tem crescido muito nos últimos anos, diversificando suas aplicações. Entre os produtos rotomoldados destacam-se os componentes para a indústria automotiva, peças técnicas, caixas d'água, canoas, caiaques, brinquedos além de muitos outros itens [1].

A tecnologia da moldagem rotacional é reconhecida como a mais apropriada para a produção de peças totalmente isentas de tensões residuais, e portanto, resistentes ao impacto [2].

Os custos reduzidos dos investimentos em máquinas, moldes e mão-de-obra, são pontos que têm favorecido a participação da rotomoldagem em setores, como por exemplo, em máquinas agrícolas, onde, boa parte dos componentes metálicos ou em fibras vem sendo substituídos por polietileno rotomoldado. A produção de tanques, filtros e contentores para transporte e armazenamento de produtos são setores que crescem a cada ano. Outra área promissora é a de tanques para contenção de vazamentos, a exemplo dos reservatórios encontrados nos postos de gasolina, com capacidade para 200 litros a 1.500 litros, e os tanques para fossas sépticas [2].

Existe uma tendência da rotomoldagem evoluir nos próximos anos, apresentando crescimento significativo em todos os ramos industriais, tendência esta que se aplica a todas as regiões do mundo. Os Estados Unidos e o Canadá, líderes em rotomoldagem, empregam 400 mil toneladas/ano de material nesse processo. Em volume, o mercado europeu emprega metade do que os americanos e canadenses utilizam, mas as maiores probabilidades de crescimento da rotomoldagem estão na Ásia e América Latina. Os produtos rotomoldados estão direcionados para os seguintes setores: alimentos/agrícola (26%), industrial (17%), automotivo (15%), casa/jardim (8%), trânsito(7%), transporte/IBC (8%), lazer (5%), brinquedos e playground (5%) e outros (9%) [2].

No Brasil, o mercado de rotomoldados também apresenta crescimento embora seja em proporção menor do que em outros países. No segmento da

construção, produtos rotomoldados com polietileno, como, por exemplo, caixas d'água, estão totalmente isentas de tensões residuais, e livres de linhas ou marcas de soldas, resultando em produtos finais estáveis, mais flexíveis e resistentes a impactos, sem riscos de deformação ou rachadura, aos quais estariam sujeitas se fabricadas em polietileno injetado. No setor de máquinas e implementos agrícolas o uso de polietileno também substitui o poliéster reforçado com fibra de vidro [3].

Além da grande aplicação do polietileno em processo de rotomoldagem outros polímeros vem sendo utilizados com sucesso. Materiais como polietileno metalocênico, propiciam maiores ganhos em propriedades. Poliamidas e Fluorpolímeros podem ser usados em camadas internas de peças técnicas rotomoldadas para atuar como barreira, visando ampliar mercado na produção de tanques de combustíveis, revestimentos internos de tubos, dutos e peças para aviões e automóveis. No setor automotivo, há uma tendência a utilizar tanques de combustíveis rotomoldados utilizando polímeros em substituição aos tanques de alumínio [4].

Os custos mais acessíveis dos moldes para a rotomoldagem dos materiais são de fundamental importância no sentido de ajustar a demanda dos produtos aos gastos feitos para a sua produção, como por exemplo, na fabricação de protótipos quando a escala de produção não é tão elevada. Assim, na maior parte dos casos, se dá à escolha da rotomoldagem, como o processo de produção destinado a fabricar linhas tradicionais de produtos ou dar início a novos projetos e desenvolvimentos [3].

2.1.1 Descrição do Processo

A moldagem rotacional é um processo relativamente simples que usa um molde metálico de paredes finas e requer boa transmissão de calor [5].

O princípio básico consiste em quatro etapas bem definidas, como mostra a figura 2.1.

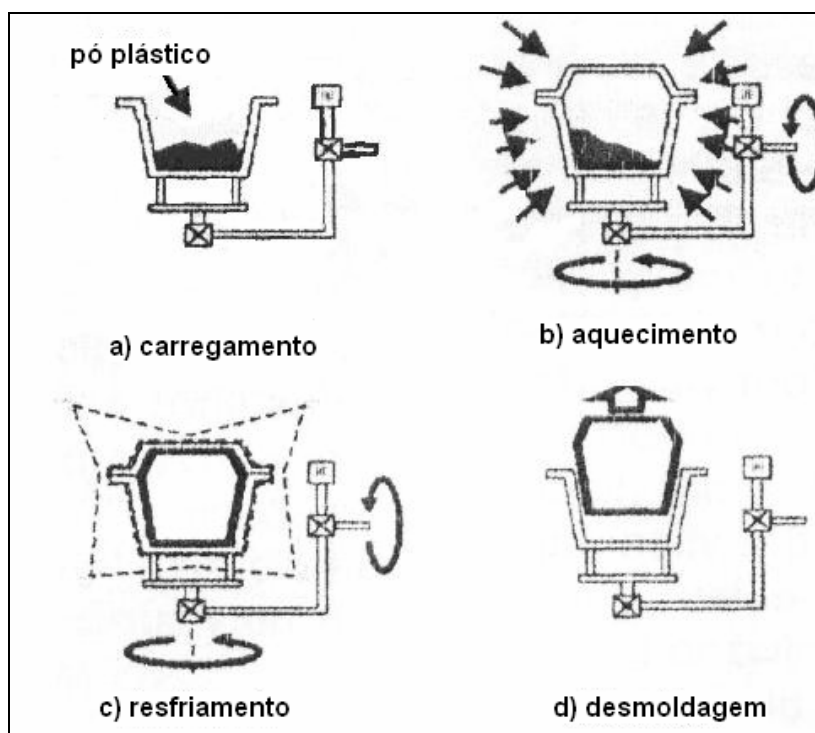


Figura 2.1 Diagrama esquemático do processo de moldagem rotacional (CRAWFORD et al, 1992).

a) Alimentação: consiste em colocar a quantidade exata de resina polimérica fria, em pó, granular ou na forma líquida no molde que é então fechado e fixado na máquina.

b) Aquecimento: o molde fechado e alimentado é então movido para uma câmara de aquecimento em temperatura controlada, enquanto gira simultaneamente sobre dois eixos perpendiculares. Durante esta fase, o calor das paredes do molde é conduzido para o interior fundindo a resina. O pó, gradualmente funde, aderindo as paredes do molde quente para formar uma camada homogênea de espessura uniforme sobre a superfície interna do molde. Um objeto na forma do molde é então formado dentro da cavidade do molde.

c) Resfriamento: finalizado o ciclo de aquecimento, com o material fundido e ainda em rotação, o molde é transferido para uma câmara de resfriamento, onde é resfriado por ventilação forçada ou combinada com aspersão de água, solidificando o material que por sua vez fica aderido à superfície interna do molde até atingir a temperatura para a desmoldagem.

d) Desmoldagem: quando o processo de resfriamento termina, é parada a rotação e o molde é transferido para a estação de desmoldagem onde é aberto e a peça é removida. Após a desmoldagem faz-se a limpeza e realimentação para o início do ciclo novamente [6].

Este processo é capaz de moldar elementos vazados, pequenos e grandes com paredes de espessura relativamente uniforme e detalhes complexos em uma única operação, com muitas vantagens em relação aos processos convencionais.

2.1.2 Equipamentos para Rotomoldagem

As máquinas para o sistema de moldagem rotacional são relativamente simples, já que habitualmente consta de dois eixos cruzados, de giros sincronizados mecanicamente nos quais vão montados os moldes.

As velocidades de rotação são baixas de modo a não gerar forças centrífugas que criariam paredes espessas e desiguais nas zonas de maior raio [7].

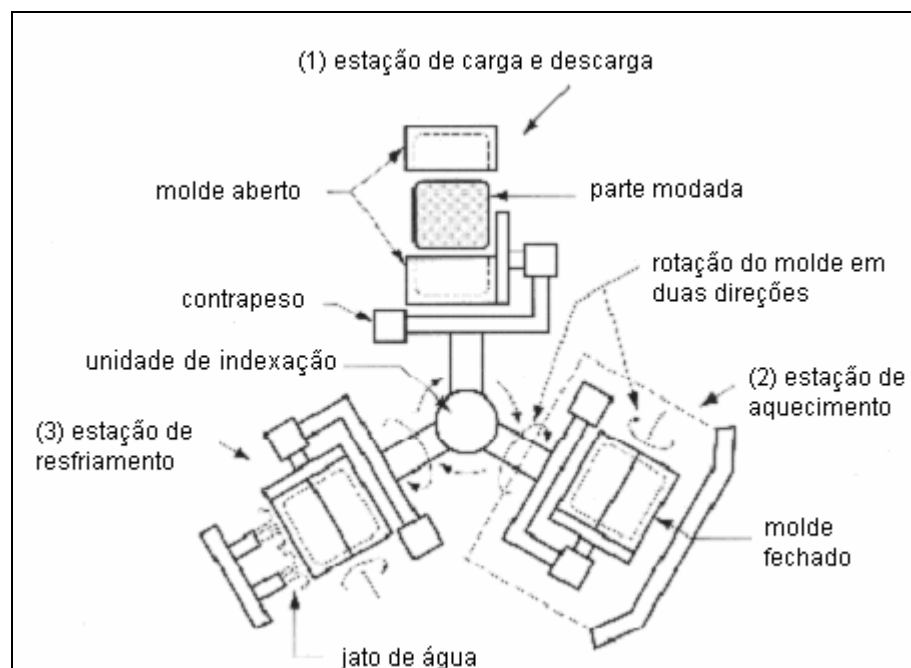


Figura 2.2 Ciclo de moldagem rotacional em máquina de três estações: (1) carga e descarga, (2) aquecimento e rotação do molde e (3) resfriamento do molde (PLASTUNIVERS-1997).

Entre os vários sistemas de produção em uso no Brasil [3], destacam-se: a máquina lançadeira, empregada na rotomoldagem de grandes peças e composta por dois carrinhos que se revezam no forno central; máquinas do tipo concha, reunindo todas as operações numa única estação; máquinas do tipo “rock and roll”, conhecida como chama aberta, empregada principalmente para fabricar peças de grandes dimensões; porém, o mais difundido é o equipamento do tipo carrossel, o qual é composto de três estações de trabalho (forno, carga e descarga e resfriamento), como mostra a figura 2.2, providos de braços fixos ou independentes.

As máquinas, com braços fixos são indicadas para a produção de peças seriadas, pois requer tempo de forno sem variações, porém, não são indicadas quando a peça a ser moldada tiver dupla ou mais camadas. Os equipamentos com braços independentes são indicados para a produção de peças não seriadas, podendo variar o tempo de fusão e resfriamento, bem como os ciclos de carga/descarga/resfriamento [3].

A rotomoldagem pode ser aplicada para moldar peças em tamanho e formato variados, com desenhos exclusivos, constituindo uma diferença das mais significativas, em comparação a outros processos [3].

2.1.3 Principais vantagens do processo da Rotomoldagem

A Rotomoldagem proporciona diversas vantagens comparativamente a outros processos. Com um projeto adequado, diversas partes que são normalmente montadas para formarem a peça final, poderão ser produzidas em uma única peça, eliminando custos excessivos de fabricação.

O processo possui também uma infinidade de particularidades importantes como, uma espessura consistentemente uniforme em toda a superfície ou a possibilidade de incrementos livres de tensão em determinadas regiões, assim como em seus cantos e arestas. Se resistência adicional é exigida, a geometria da peça poderá conter elementos estruturais para essa finalidade.

Quando custo é um fator importante, a rotomoldagem possui diversas vantagens sobre outros importantes processos. Em comparação a injeção e ao sopro, a rotomoldagem pode facilmente produzir peças pequenas ou de grande

geometria a um custo final menor, pois as ferramentas necessárias ao processo de rotomoldagem possuem um custo bastante inferior. Os moldes utilizados no processo não necessitam de alta resistência mecânica, pois, são construídos para trabalho à baixa pressão, reduzindo assim o tempo de preparo.

Alterações de projeto também podem ser incluídas com maior facilidade e a um custo igualmente inferior. Insertos, alças, cortes, superfícies planas ou complexas, detalhes de superfícies, tais como logomarca, também podem ser incorporadas. Os projetistas poderão contar ainda com a opção de paredes simples ou duplas, com seu interior oco ou preenchido como, por exemplo, espumas de isolamento térmico [8].

2.1.4 Moldes para Rotomoldagem

Os moldes em alumínio fundido são predominantemente usados na rotomoldagem. A confecção desses moldes exige rigoroso controle de qualidade, sendo necessárias várias etapas de trabalho. Inicialmente faz-se um projeto mecânico em 3D e na seqüência, confecciona-se um modelo padrão em materiais compostos que pode ser madeira, poliestireno (EPS), poliuretano (PU) ou resina, elaborando-se depois manualmente o modelo de fundição [3].

A etapa seguinte consiste em fundir o molde em alumínio com liga especial, sendo fundamental nesse ponto a ausência total de “porosidade” no alumínio para garantir a boa condutividade térmica, fidelidade nas formas e durabilidade. Depois do molde inspecionado, inicia-se o polimento das superfícies internas, a texturização e a usinagem das faces de fechamento. Finalmente, dá-se a confecção do porta-molde, ou seja, o molde receberá uma estrutura de tubos de aço carbono, soldados pelo processo MAG (Metal Ativo Gás), provida de molas e grampos para fechamento rápido. [3].

2.1.5 Principais Características e Propriedades dos Polímeros para a Moldagem Rotacional

Existem dois requisitos principais para materiais utilizados na moldagem rotacional. Primeiro, ele deve fluir adequadamente para cobrir igualmente toda a cavidade enquanto o molde é rotacionado. Segundo, ele deve ter estabilidade

térmica na temperatura do forno no qual ele é processado no período de tempo que é requerido, que normalmente é longo comparado a outros processos.

Vários materiais plásticos para rotomoldagem têm formulações especiais os quais são desenvolvidos para ter alta fluidez e boa estabilidade térmica. Essas resinas são produzidas em pó fino ou plastisóis, os quais fundem mais rapidamente e de maneira mais uniforme que “pellets”, contudo, para algumas resinas, “pellets” pequenos podem ser adequados apresentando custo menor devido à eliminação da etapa de micronização [9].

A qualidade dos produtos rotomoldados depende das características do pó utilizado tanto quanto das propriedades da resina. A distribuição do tamanho das partículas, densidade e forma das partículas, tipo de material, valor do índice de fluidez (IF), entre outros são fatores importantes [8].

Uma distribuição de tamanho de partículas adequada está numa faixa de 100 a 500 μ m, sendo que o melhor pó é aquele que a maior porcentagem das partículas ficam retidas nas peneiras de malha 60 e 40 e tem no máximo 5% de partículas acima de 500 μ m e 15% abaixo de 150 μ m. O excesso de partículas grossas aumenta o tempo de fusão do material gerando uma superfície irregular no interior da peça e aumenta a porosidade, e o excesso de partículas muitas finas causará perda de material por suspensão pelo ar e dificultará a fluidez do material.

A forma das partículas deve ser o mais regular possível, pois isso ajudará na fluidez do pó, assim como no seu melhor empacotamento durante o processamento. A densidade também é importante, pois, quanto mais compacto for o pó, menor será a incidência de bolhas e irregularidades na peça rotomoldada [8].

Se uma grande quantidade de detalhes complexos necessita ser reproduzida, um maior índice de fluidez é desejável. Entretanto, resistência ao impacto, resistência a produtos químicos diminui com o aumento do IF e o tempo de ciclo aumenta com a diminuição do IF.

O índice de fluidez dá uma indicação grosseira do peso molecular e da estrutura do polímero. Um material com um alto índice de fluidez tem cadeias mais curtas e baixo peso molecular, e, materiais com alto peso molecular não

podem ser rotomoldados porque suas características básicas de fusão são incompatíveis com o processo [8].

A família de materiais para rotomoldagem é ampla. Entre os materiais mais comumente utilizados destacam-se:

- PVC (poli(cloreto de vinila)): componentes de PVC pode ser moldados em forma de líquidos ou pós. Os plastisóis são suspensões fluídas de partículas finas em líquidos plastificantes. Podem ser facilmente processados e são formulados para produzir peças de flexíveis a semi-rígidas.

- PE (polietileno): os polietilenos são predominantes na indústria da rotomoldagem, pois apresentam boa estabilidade térmica e facilidade de micronização.

- EVA (copolímero de etileno – acetato de vinila): possui excelente flexibilidade a baixas temperaturas.

- Policarbonatos: têm excelentes propriedades mecânicas, incluindo dureza, resistência à tensão e resistência à quebra. Dentre os materiais rígidos é o que possui maior resistência ao impacto. Possui ainda alta resistência ao calor e pode ser facilmente moldado.

- PP (polipropileno): é mais rígido que o polietileno e possui excelente resistência quando submetido a meios químicos e expostos ao ambiente.

- PA (nylons): tipo 6 - excelente tenacidade, rigidez e resistência ao impacto. As suas propriedades são mantidas quando submetidas a elevadas temperaturas. Tipo 12 - absorção da umidade maior, ponto de fusão e propriedades mecânicas menores que o tipo 6, porém é de mais fácil processamento [9].

2.1.6 Poliamida

Poliamidas são semicristalinas, porém, possuem taxa de cristalização muito mais lenta quando comparadas com polietileno. Devido a isso filmes de poliamidas quase amorfos podem ser obtidos por resfriamento rápido. Poliamidas semicristalinas possuem temperaturas de fusão elevadas e excelente resistência química, principalmente, a hidrocarbonetos, incluindo óleos lubrificantes, fluidos de freio e transmissão, óleo diesel e gasolina. Estas características fazem delas utilizáveis em tanques de combustíveis e dutos de aquecimento para aeronaves e

veículos. Por economia, tanques de combustíveis são moldados com uma camada interna de poliamida e uma outra camada externa de polietileno [6]. As temperaturas de fusão das diferentes poliamidas estão mostradas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 Temperatura de Fusão da Poliamida

Poliamida	Temperatura de Fusão (°C)
66	255
6	215
610	215
612	210
11	185
12	175

As poliamidas utilizadas em rotomoldagens são a 6, 66, 11 e 12. Poliamidas estão propensas à degradação térmica. No entanto, a resina pode ser bem estabilizada para aplicações nas quais resistência a altas temperaturas é requerida. Devido a seu elevado custo esses polímeros somente são utilizados em aplicações a qual é requerida resistência química e tolerância a temperatura. A baixa viscosidade do fundido de muitas poliamidas permite que o polímero flua livremente por meio de forças gravitacionais podendo, devido a isso, ser processada por rotomoldagem [10].

2.1.7 Relação entre Processamento e Propriedades em Moldagem Rotacional

Durante o processamento por rotomoldagem, o plástico passa por uma série complexa de movimentos e mudanças de fases com a rotação do molde. Na moldagem por injeção ou extrusão é possível monitorar as condições do fundido através das condições de ciclo usando termopares e transdutores para medir temperatura e pressão. Na moldagem rotacional, a rotação biaxial do molde torna tais medidas extremamente difíceis. Até recentemente, não era possível identificar de uma maneira precisa quando o pó tinha fundido no interior do molde ou quando ele tinha alcançado um estado ótimo da curva da

temperatura. Atualmente é possível efetuar medições de temperatura dentro do molde por frequência de radio, através do sistema “Rotolog”, ajudando a abreviar o tempo de ciclo [4]. Pesquisa recente tem mostrado que se a temperatura do ar no interior do molde é monitorada durante o ciclo, todos os estágios chaves no processo são evidentes para o operador da máquina e a necessidade de ajuste do processo por tentativa e erro é removida completamente [11].

A figura 2.3 ilustra todas as informações importantes para um ciclo típico de moldagem rotacional. Neste exemplo, a temperatura estabelecida do forno é de 300°C. Normalmente este será o único controle do processo variável disponível para o operador da máquina. Pode ser visto que, na maioria dos casos, este é de pequeno valor, porque o forno, e certamente o molde, nunca atingem a temperatura estabelecida. As curvas X e Y ilustram a elevação da temperatura nas superfícies externas e internas do molde metálico, respectivamente. Segundo Crawford [12], isso era esperado, pois a superfície interna apresentou um atraso em relação à superfície externa durante as fases de aquecimento e resfriamento [12].

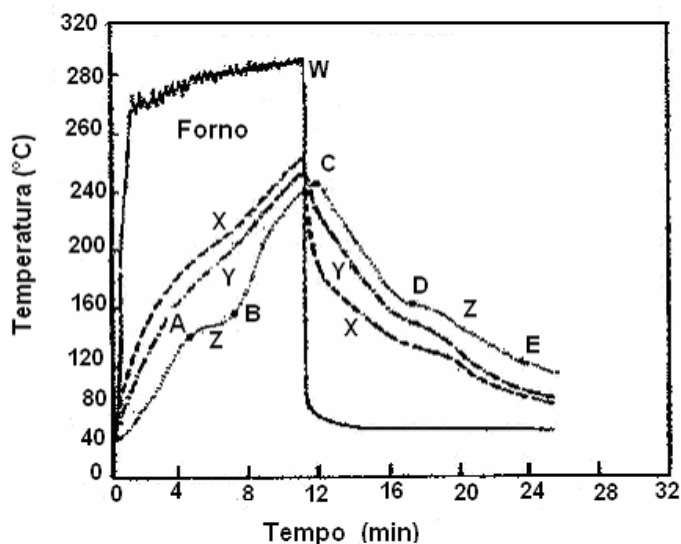


Figura 2.3 Perfil de temperatura mostrando a temperatura do forno, do molde e temperatura interna através do ciclo de rotomoldagem do molde. X, é o exterior, Y é o interior do molde e Z, ar interno do molde (CRAWFORD et al, 1992).

Entretanto, como indicado na figura 2.3 a informação crucial está contida na medida da temperatura do ar interior – curva Z. Inicialmente a temperatura do ar interno aumenta lentamente. Durante esta fase, o pó é rotacionado em volta do

interior do molde, mas a temperatura da superfície interna do molde é menor que a temperatura necessária para que as partículas comecem a aderir a ela. No ponto A, cerca de 4 1/2 minutos do ciclo, o pó começa a fundir e aderir ao molde. Como esta mudança de fase é endotérmica, absorve grande quantidade de energia térmica presente no sistema, o aumento da temperatura do ar interno ocorre menos rapidamente na região AB. No ponto B, entretanto, todo o pó desaparece e há uma camada de fundido na superfície do molde. A absorção de energia é então direcionada somente para o aquecimento e então esta temperatura pode ser percebida aumentar mais abruptamente novamente na seção BC da curva [12].

Quando o molde é removido do forno (em aproximadamente 11 minutos) as temperaturas do forno e do molde caem quase que instantaneamente, mas a temperatura do ar interior continua a subir por um curto período. Este sobreaquecimento pode ser importante em produtos de parede espessa para consolidação do produto. Este pode ser o maior efeito na qualidade do produto.

No estágio inicial de resfriamento (região CD) a taxa de resfriamento dependerá se é usado ar forçado ou jato de água. No ponto D a taxa de queda da temperatura do ar interior tornou-se menor, porque a solidificação do plástico ocorre e esta libera energia térmica. Uma vez solidificado o plástico, o ar interior resfria mais rapidamente novamente e certamente é então possível usar um resfriamento mais rápido, como “spray” de água. No ponto E (temperatura do ar interior 80°C) o molde se torna suficientemente frio, podendo ser manuseado e o produto retirado.

O perfil de temperatura do ar interior, portanto, fornece todas as informações chaves para controlar o ciclo e fazer produto com qualidade independente da eficiência do forno, condições ambiente, material do molde, colocação do forno, quantidade de material no molde, etc. Quanto às propriedades mecânicas do produto final, o pico da temperatura do ar interno (ponto C) tem um papel fundamental. Em circunstâncias normais, o ar está presente no interior do molde através do ciclo e embora a temperatura do plástico na superfície interior seja menor que a sua superfície externa (em contato com o molde), é a superfície interna que é provável sofrer degradação devido ao contato com o ar. Entretanto, todos os outros parâmetros sendo iguais, haverá uma

correlação entre o pico da temperatura de ar interno e as propriedades do produto final.

A figura 2.4 ilustra a relação entre o tempo de forno e a resistência ao impacto do polietileno rotomoldado. Neste caso a temperatura do forno foi o parâmetro controlado. Testes subsequentes e os resultados registrados mostraram que é possível correlacionar esses dados à temperatura de ar interno [12].

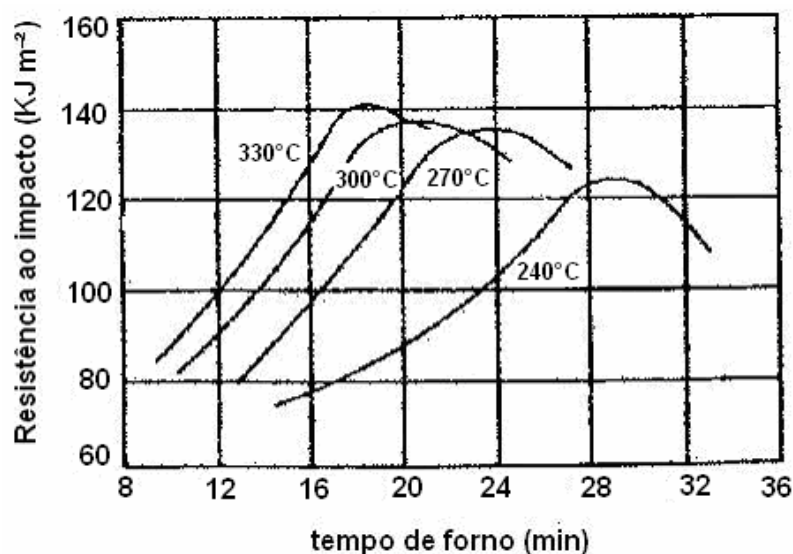


Figura 2.4 Efeito do tempo de forno na resistência ao impacto (CRAWFORD et al, 1992).

Segundo Crawford [12] existe uma relação entre a estrutura e as propriedades na rotomoldagem, ou seja, que as condições de resfriamento afetam a cinética e a morfologia do material e isto, afeta as suas propriedades.

Isto é mais um motivo para se prever o perfil de temperatura no ciclo, de forma a se tentar prever, também, a morfologia.

2.2 Transferência de Calor

Não se pode falar em análise do processo de rotomoldagem sem mencionar o fenômeno de transferência de calor tanto na etapa de aquecimento quanto no resfriamento. Para tanto se faz necessária uma análise detalhada com base nos fundamentos da transferência de calor [13].

A distribuição de temperatura em um meio pode ser determinada através da solução da equação do calor com as condições de contorno pertinentes. No

caso da rotomoldagem com moldes esféricos, a transferência de calor se dá de forma unidimensional ao longo do raio, portanto, neste trabalho será apresentada apenas esta forma de transferência de calor.

2.2.1 Equação da Condução do Calor

Para se determinar o perfil de temperatura em um meio sólido, é necessário aplicar o balanço de energia através de sua equação de conservação geral, simplificando-se de acordo com as especificidades do processo. A rotomoldagem é um processo transiente, com condução de calor unidimensional e com termo fonte devido à cristalização do polímero no resfriamento. Ao se aplicar a conservação de energia define-se um volume de controle diferencial infinitesimalmente pequeno $dx \cdot dy \cdot dz$, como mostra a figura 2.5. Neste meio não existe movimento e a distribuição da temperatura $T(x,y,z)$ está representada em coordenadas cartesianas. Se existirem gradientes de temperatura, a transferência de calor por condução irá ocorrer através de cada uma das superfícies de controle. As taxas de transferência de calor por condução perpendicular a cada uma das superfícies de controle nos pontos com coordenadas x , y , e z são indicadas pelos termos q_x , q_y e q_z , respectivamente [14].

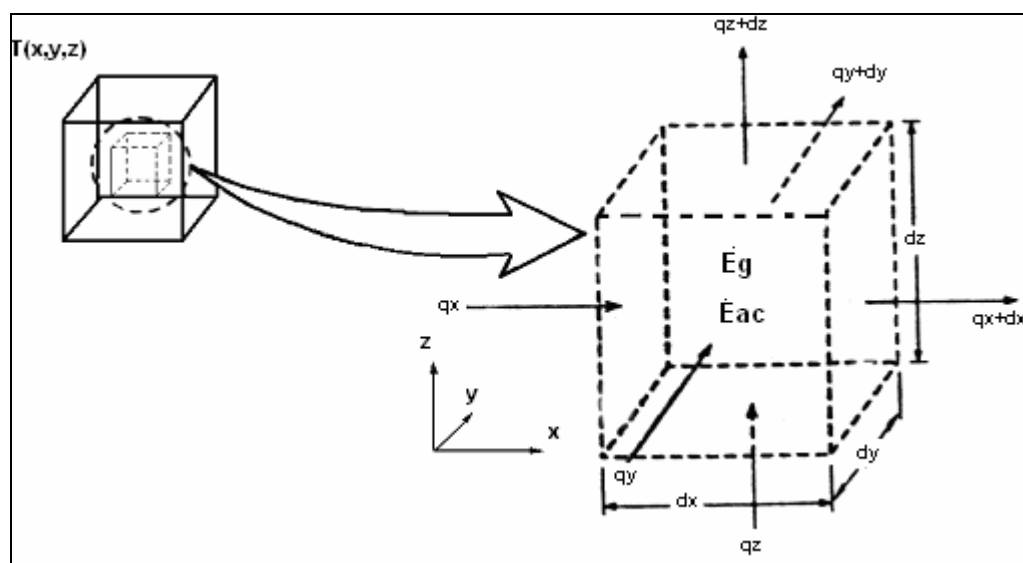


Figura 2.5 Volume de controle diferencial, $dx \cdot dy \cdot dz$ para a análise da condução de calor em coordenadas cartesianas (INCROPERA-1998).

O fluxo de calor por condução (q) num dado ponto é dado pela lei de Fourier:

$$q = -k \frac{\partial T(x,t)}{\partial x} \quad \text{W/m}^2 \quad (2.1)$$

Onde q é o fluxo de calor, k é a condutividade térmica, T é a temperatura e t é o tempo.

Com base nas taxas, a forma geral da exigência de conservação de energia no volume de controle é:

$$E_e + E_g - E_s = E_{ac} \quad (2.2)$$

Onde, E_e é a energia que entra no volume de controle por condução, E_g é a energia gerada, E_s é a energia que sai por condução e E_{ac} é a energia acumulada (energia para aumento da temperatura).

$$E_g = G \, dx \, dy \, dz \quad (2.3)$$

Para este estudo o termo geração de energia da equação (2.3), “ G ”, é a energia gerada por unidade de volume do meio (W/m^3) devido ao processo de fusão ou cristalização do polímero durante o processamento. Então, a distribuição da temperatura aplicada ao fluxo de calor unidimensional é representada pela equação:

$$k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + G = \rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2.4)$$

Onde k é a condutividade térmica, T é a temperatura, ρ é a densidade do material e c_p é o calor específico a pressão constante.

A solução da equação do calor para distribuição de temperatura em um meio depende das condições físicas existentes nas fronteiras do sistema, e, se a situação muda ao longo do tempo, a solução também depende das condições existentes no sistema em um dado instante inicial. Com relação às condições de

contorno, existem várias possibilidades usuais que são expressas de maneira simples em termos matemáticos [14].

No caso da rotomoldagem, devido ao aquecimento e resfriamento com fluidos, a condição de contorno considerada é a chamada condição de Robin, que descreve a existência na superfície de um aquecimento (ou resfriamento) por convecção, e a sua representação matemática é obtida através de um balanço de energia na superfície, como mostra a figura 2.6.

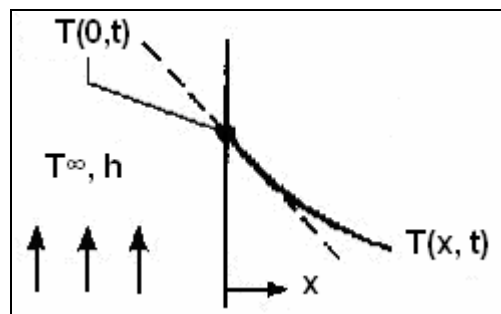


Figura 2.6 Condição de contorno para a equação da difusão de calor na superfície ($x=0$). Condição de convecção na superfície (INCROPERA-1998).

A eficiência da transferência de calor durante o resfriamento, como é o caso do presente trabalho, depende basicamente das propriedades térmicas do material, do molde e das características do meio que vai absorver o calor. Entre os vários parâmetros necessários para a implementação de um modelo para simulações computacionais, está a determinação dos valores dos coeficientes de transferência de calor (h), o qual tem papel determinante nos processos que envolvem convecção [15].

Uma forma indireta de determinação do h , consiste em mapear experimentalmente as temperaturas em determinados pontos, e em algumas faixas recomendadas, durante o resfriamento do material e confrontá-los com curvas teóricas simuladas através de um modelo confiável. Esse modelo nem sempre caracteriza, de forma adequada, o processo em particular, porém, por meio de tentativas e erros, pode-se chegar a um valor adequado para termos de simulação[15].

Na presente pesquisa, o resfriamento do material no processo de rotomoldagem é analisado em termos de transferência de calor por condução e

convecção nas interfaces do material. O termo G (calor gerado) citado anteriormente está associado ao processo de cristalização do polímero, o qual libera energia. Por este motivo, na simulação do processo faz-se necessário acrescentar à formulação matemática uma equação que descreva a cinética de cristalização.

2.3 Cristalização e Cinética de Cristalização

Grande parte dos polímeros, utilizados em aplicações industriais, cristalizam-se quando resfriados a partir do fundido ou a partir do aquecimento do polímero, quando este sofre algum tratamento térmico. O grau de cristalinidade desenvolvido determina propriedades importantes no produto final [16].

A cristalização é o processo de transformação de fase e ocorre numa faixa entre a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de fusão cristalina (T_m) [17]. Estudos mostram que a taxa de cristalização varia com a temperatura como mostra a figura 2.7 [18].

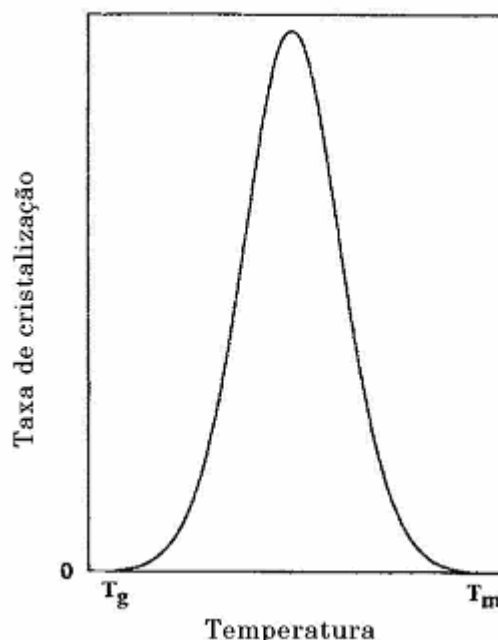


Figura 2.7 Taxa de cristalização em função da temperatura (DI LOURENÇO et al-1999).

Nessa faixa de temperatura a taxa de cristalização depende de dois fenômenos: nucleação e crescimento do cristal. É esperado que a taxa de

cristalização apresente um valor máximo para alguma temperatura de cristalização entre T_g e T_m , na qual, a combinação das taxas de nucleação e crescimento favoreça uma máxima eficiência na cristalização.

A solidificação de polímeros é extensivamente estudada pela sua importância, mas solidificação do material de forma controlada é de grande interesse na moderna tecnologia industrial, pois, durante o processamento, algumas propriedades específicas de materiais cristalinos, como por exemplo, transparência, podem ser controladas pelo processo de cristalização. Na moldagem por injeção, ou em outros processos dependendo da rapidez que alguns polímeros são resfriados, pode-se obter partes cristalinas ou amorfas [20]. Para ter controle sobre algumas propriedades, é importante conhecer a taxa crítica de resfriamento (R_c), que pode ser considerada como a taxa mínima necessária para que o polímero resfriado a partir do fundido até T_g não se cristalize. Devido a sua importância, Barandiarán e Colmenero [21] desenvolveram um método para obter a taxa crítica de resfriamento usando temperaturas de cristalização não-isotérmicas em função da taxa de resfriamento de análises térmicas. Nesse método, a temperatura de cristalização (T_c) no resfriamento é definida como a temperatura do pico exotérmico, medida diretamente da curva de DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial, quando a amostra é resfriada com diferentes taxas R . O ajuste das informações experimentais de DSC é obtido pela equação:

$$\ln(R) = A - (B / \Delta T^2) \quad (2.5)$$

Onde A e B são constantes determinadas a partir do intercepto e da inclinação da reta, respectivamente e $\Delta T = T_m^o - T_c$. Quando $B / \Delta T^2$ tende a zero, obtém-se $A = \ln R_c$, resultando num valor aproximado da taxa crítica de resfriamento, pela expressão:

$$R_c = \exp(A) \quad (2.6)$$

Uma modificação deste método foi proposto por Cabral Jr. et al [22], observando que a extrapolação para super-resfriamento infinito somente teria sentido do ponto de vista matemático, mas não físico, pois, seriam necessárias temperaturas de cristalização negativas, abaixo de zero Kelvin. Portanto, Cabral Jr. et al [22] aplicaram a extrapolação para um super-resfriamento máximo a zero Kelvin.

Outra modificação do método para obtenção de taxa crítica de resfriamento foi proposta por Carvalho e Canova [20], estendendo a extrapolação para o super-resfriamento correspondente à temperatura de transição vítrea (T_g), tendo em vista que não ocorre cristalização abaixo dessa temperatura, sendo esta proposta mais consistente com a teoria fundamental da cristalização de polímeros.

O processo de cristalização de um material polimérico envolve várias etapas complexas. Para tanto é necessário conhecimentos sobre a cinética de cristalização, para que se possa obter produtos com uma melhor qualidade.

Sob o ponto de vista científico a cristalização isotérmica é vista restrita a estreitas faixas de variações de temperaturas, porém a cristalização sob condições não-isotérmicas é que ocorre normalmente no processo industrial, sendo, portanto a de maior interesse [18]. A cristalização não-isotérmica ocorre geralmente sob condições contínuas de resfriamento e a relação tempo-temperatura é expressa por:

$$T(t) = T_i - \Omega(t) \quad (2.7)$$

Onde T_i é a temperatura inicial e $\Omega(t)$ é uma função do tempo sendo, $\Omega(t) = \chi t$, onde $\chi = dT/dt$ é a taxa constante de resfriamento.

Resultados típicos de medidas experimentais para a cristalização de polímeros durante o resfriamento de fundido é mostrado na figura 2.8, e permite definir parâmetros como:

- O tempo de início da cristalização, t_b , medido pela interseção da curva com o eixo da temperatura;
- O tempo requerido para que a amostra se cristalice completamente, t_e ;

- O intervalo de tempo de transição, $\Delta t = t_e - t_b$;
- O tempo de meia cristalização, $\tau_{1/2}$.

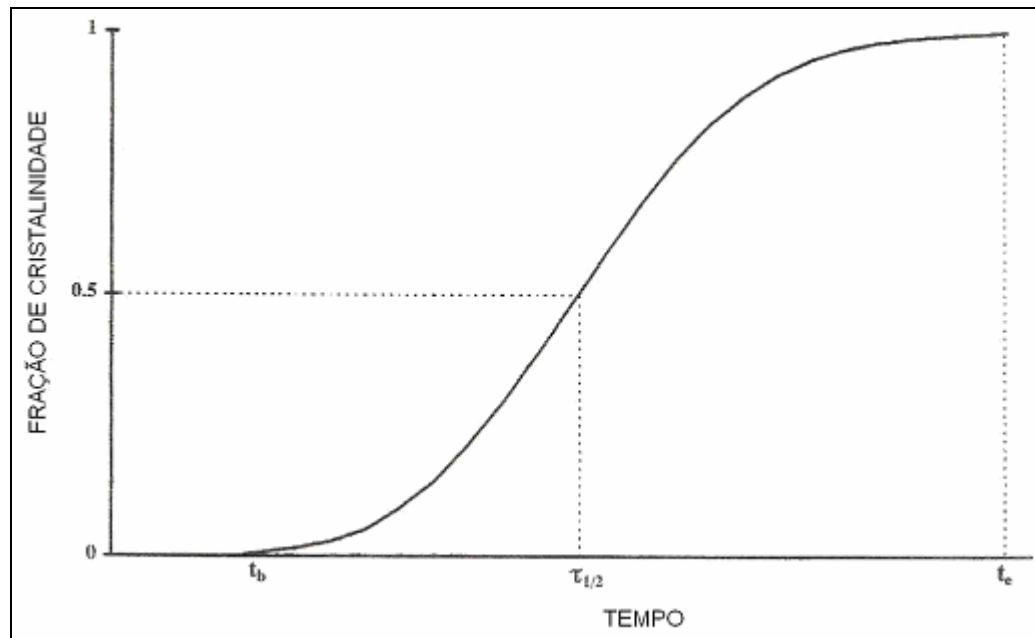


Figura 2.8 Fração de cristalinidade em função do tempo em um experimento de cristalização não-isotérmica (DI LOURENÇO et al-1999).

Assim, para descrever as taxas de cristalização que ocorrem durante o processo de transferência de calor no resfriamento do polímero são necessários modelos de cinética de cristalização.

2.3.1 Modelos de Cinéticas de Cristalização Quiescente Isotérmica

A cristalização isotérmica é realizada pelo resfriamento rápido de um material polimérico acima de sua temperatura de fusão para uma temperatura de cristalização, e mantendo-a até que a cristalização se complete.

Muitos modelos de cinética de cristalização isotérmico foram desenvolvidos até os anos 60. Cita-se Kolmogoroff [23], Johnson and Mehl [24], Avrami [25,26] and Evans [27] que são essencialmente semelhantes nos seus resultados finais, porém o modelo cinético de cristalização quiescente isotérmico proposto por Avrami é que recebeu maior atenção pelas suas contribuições.

Avrami [25,26] chegou a expressão que fornece o grau de cristalinidade relativo $\theta(t)$ em função do tempo durante experimentos isotérmicos:

$$\theta(t) = 1 - \exp[-k'(T)t^n] \quad (2.8)$$

Onde k' é a constante de cristalização isotérmica e está relacionada à velocidade e crescimento das estruturas então nucleadas e n é conhecido como índice de Avrami e expressa o tipo de nucleação e geometria das estruturas cristalinas responsáveis pelo processo de cristalização.

O tempo necessário para que 50% da cristalinidade relativa sejam atingidos ($\theta=0,5$), que é inversamente proporcional à taxa global de cristalização, pode ser derivado a partir da equação de Avrami e é dado por:

$$t_{1/2} = (\ln 2 / k')^{1/n} \quad (2.9)$$

Supaphol [28] avaliou a cinética de cristalização primária a partir do estado fundido do polipropileno sindiotático (PP-s) utilizando vários modelos de cinética de cristalização disponíveis. As análises foram feitas usando um procedimento de ajuste de dados, no qual, os dados experimentais foram ajustados diretamente em cada modelo, usando um programa de regressão não-linear de multi-variáveis. Dados experimentais foram obtidos pela análise por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC – Perkin-Elmer) e os resultados mostraram que todos os modelos utilizados descreveram com relativo sucesso os dados experimentais [28].

2.3.2 Modelos de Cinética de Cristalização Quiescente Não-Isotérmica

Apesar da teoria de cinética de cristalização isotérmica estar bem desenvolvida, os polímeros são submetidos durante o processamento, como, por exemplo, na moldagem por injeção ou rotomoldagem, a um resfriamento não isotérmico. Os estudos da cristalização não-isotérmica são geralmente direcionados para o desenvolvimento de um modelo para prever o tempo e a quantidade de polímero solidificado ou o grau de cristalização.

Patel e Spruiell [29] fizeram um estudo comparativo entre vários modelos de cinética de cristalização não-isotérmica e chegaram à conclusão que o modelo de cinética de cristalização não isotérmico proposto por Nakamura et al. [30,31] é o mais adequado para ser utilizado na simulação de processamento de polímeros, apesar de possuir algumas limitações.

Conhecido como equação de Nakamura, este modelo consiste numa generalização do modelo de cristalização isotérmica de Avrami [25,26], sendo expresso por:

$$\theta(t) = 1 - \exp \left\{ - \left[\int_0^t K(T) dt \right]^n \right\} \quad (2.10)$$

Onde $\theta(t)$ é o grau de cristalinidade relativa no tempo t , n é expoente de Avrami e $K(T)$ é a constante de cristalização não-isotérmica. A dependência de $K(T)$ com a temperatura pode ser obtida pela expressão:

$$K(T) = (\ln 2)^{1/n} \left(\frac{1}{t_{1/2}} \right) \quad (2.11)$$

Onde $\left(\frac{1}{t_{1/2}} \right)$ é o inverso do tempo de meia cristalização e pode ser obtido pela expressão de Hoffman-Lauritzen [32]:

$$\left(\frac{1}{t_{1/2}} \right) = \left(\frac{1}{t_{1/2}} \right)_0 \exp \left(- \frac{U^* / R}{T - T_\infty} \right) \exp \left(- \frac{K_g}{T \Delta T f} \right) \quad (2.12)$$

Onde $\Delta T = T_m^o - T$, $f = \frac{2T}{T + T_m^o}$, $\left(\frac{1}{t_{1/2}} \right)_0$ é o fator que inclui os termos independentes da temperatura, T_m^o é a temperatura de fusão de equilíbrio, U^* é a energia de ativação para o transporte de segmentos moleculares para a frente

de crescimento, sendo uma constante do material, R é a constante dos gases e K_g é o expoente de nucleação, e $T_\infty = T_g - 30K$.

O modelo de Nakamura não leva em conta o tempo de indução para a nucleação e para determinar esse dado, o método de Sifleet em Isayev et al [33] pode ser utilizado. Nesse método, o tempo de indução não isotérmico pode ser obtido pela soma de tempos de indução isotérmicos de acordo com:

$$\int_0^{t_I} \frac{dt}{t_i(T)} = 1 \quad (2.13)$$

Onde t_i é o tempo de indução isotérmico e t_I , o tempo de indução não isotérmico. Para cristalização a partir do fundido, o tempo de indução isotérmico pode ser obtido a partir da expressão de Godovsky e Slonimski [34]:

$$t_i = t_m (T_m^0 - T)^{-a} \quad (2.14)$$

Onde t_m e a são constantes independentes da temperatura.

Os parâmetros para se determinar os modelos que descrevem a cinética de cristalização não isotérmicos podem ser obtidos experimentalmente através de DSC. Isayev et al [33] propuseram o método da curva mestre (“Master Curve Approach”) para obter a constante cinética de cristalização não-isotérmica, utilizando experimentos de cristalização não-isotérmica obtidos por Calorimetria Exploratória Diferencial, DSC.

Carvalho e Bretas [35] aplicaram o método da Curva Mestre para determinar a constante de cristalização não-isotérmica $K(T)$ em função da temperatura através da equação de Nakamura para o polipropileno modificado com anidrido maleico e ácido acrílico sendo que para ambos os polímeros a concordância entre as curvas simuladas e as experimentais se mostrou boa, indicando a validade deste método. Este método baseia-se apenas em dados experimentais de cinética de cristalização não-isotérmica e na validade de uma

equação de forma geral do tipo da equação 2.15, para obtenção da taxa de cristalização $\frac{d\theta}{dt}$:

$$\frac{d\theta}{dt} = K(T)f(\theta) \quad (2.15)$$

Se a equação (2.15) é válida, para um grau de cristalinidade θ_j constante obtém-se a equação 2.16:

$$\frac{\left(\frac{d\theta}{dt}\right)_{ij}}{\left(\frac{d\theta}{dt}\right)_{rj}} = \frac{K(T_{ij})f(\theta_j)}{K(T_{rj})f(\theta_j)} = \frac{K(T_{ij})}{K(T_{rj})} = a_T(T_{ij}) \quad (2.16)$$

Onde $a_T(T_{ij})$ é o fator de deslocamento à temperatura T_{ij} com relação à temperatura de referência T_{rj} , sendo $i=1,2,3, \dots, r$ se refere a i -ésima taxa de resfriamento e $j=1,2,3, \dots$ representa o j -ésimo grau de cristalinidade. Na equação 2.16, ao se fixar um determinado grau de cristalinidade (θ_j), o correspondente $f(\theta_j)$ no numerador e denominador se cancelam. Assim, determina-se para cada taxa de resfriamento as temperaturas que correspondem a esse θ registrando-se também os correspondentes valores de $d\theta/dt$ nestas temperaturas. Através da equação 2.16 calcula-se então os respectivos valores de $a_T(T_{ij})$, após escolher uma das taxas de resfriamento como referência.

A partir da representação gráfica de $a_T(T_{ij})$ em função de T_{ij} para dados graus de cristalinidades, escolhe-se então uma temperatura de referência geral arbitrária T_r entre as temperaturas de referência T_{rj} utilizadas para cada grau de cristalinidade (θ), e desloca-se as curvas de $a_T(T_{ij})$ em função T_{ij} de modo a se obter uma curva “única” do fator de deslocamento em função da temperatura, que representa a curva mestre dos dados cinéticos. A partir desta curva “única” do fator de deslocamento pode-se determinar para cada taxa de resfriamento o correspondente tempo reduzido ξ através da equação 2.17:

$$\xi = \int_0^t a_T(T(t')) dt \quad (2.17)$$

As curvas de θ em função do tempo reduzido ξ para as diversas taxas de resfriamento se superpõem, formando uma curva “única”, que representa a cristalização à temperatura de referência geral T_r . Assim, pode-se determinar nesta temperatura o tempo necessário para que 50% de cristalinidade relativa sejam alcançados, $(t_{1/2})_R$. Obtido $(t_{1/2})_R$, calcula-se a constante de cristalização $K(T_r)$ à temperatura de referência, através da equação 2.18, assumindo um expoente de Avrami n igual a 3, quando o resfriamento é feito a partir do fundido formando uma morfologia esferulítica:

$$K(T_r) = \frac{(\ln 2)^{1/n}}{(t_{1/2})_R} \quad (2.18)$$

A constante de cristalização não-isotérmica a qualquer outra temperatura, $K(T)$, é determinada então, usando o $K(T_r)$ e o fator de deslocamento a_T , conforme a equação 2.19:

$$a_T(T) = \frac{K(T)}{K(T_r)} \quad (2.19)$$

Os dados de $K(T)$ em função de T podem então ser ajustados a uma equação do tipo Hoffman & Lauritzen (2.12) para obtenção dos parâmetros $(1/t_{1/2})_0$ e K_g , dados esses, utilizados na aplicação da equação de Nakamura, equação 2.10.

Os parâmetros cinéticos da equação de Nakamura $K(T)$, também podem ser obtidos pelo método da regressão não linear. Carvalho e Galera [36] utilizaram dados obtidos por DSC e aplicaram o método da regressão não linear o qual se mostrou válido comparado a “pseudo-experimentais” simulados pelo modelo de Nakamura usando parâmetros típicos encontrados na literatura.

Para simplificar os modelos cinéticos que descrevem o processo de fusão ou cristalização, Vlachopoulos et al [37] utilizaram o método de inserir nas curvas

de entalpia em função da temperatura, o calor gerado pela cristalização empregando-se o modelo cinético de cristalização representado pela seguinte expressão [37]:

$$\frac{d\theta}{dt} = n \left(K + t \frac{dK}{dT} \frac{dT}{dt} \right) \left(K(t - t_{ind})^{n-1} \right) \exp(-K(t - t_{ind}))^n \quad (2.20)$$

Onde, t_{ind} é o tempo de indução, K é o parâmetro cinético dependente da temperatura, n é o índice de Avrami. Os parâmetros utilizados na equação foram determinados por regressão não linear de curvas experimentais de DSC em condições isotérmicas.

Outra alternativa para incorporar a energia gerada durante o processo de cristalização no resfriamento de polímeros é encontrada no trabalho de Gogos et al [38] que utilizaram valores de calor latente de fusão e cristalização e o movimento da interface sólido-líquido para simular o processo de rotomoldagem. Assim, de acordo com este método não é necessária uma equação de cinética de cristalização, considerando-se apenas que numa determinada temperatura, definida como temperatura de cristalização, se libera o calor associado ao processo de mudança de fase. A desvantagem do método é que não reproduz o que realmente acontece com o polímero durante a cristalização, pois esta não se dá numa temperatura única, mas numa faixa de temperaturas, como pode ser comprovado por experimentos de DSC.

Quando se objetiva a simulação do processo de forma mais apropriada a situações práticas, a busca da simplicidade é um fator importante. Canova [39] adotou um procedimento simples, mas mais adequado que o de Gogos et. Al [38]. Neste caso, não foi utilizado um modelo de cinética de cristalização, mas o calor latente de cristalização, obtido via DSC, foi incorporado à curva de entalpia respeitando-se a faixa de temperatura na qual ocorreu a cristalização. Assim, não foi considerada uma temperatura única de transformação de fase. Este procedimento também será adotado no presente estudo.

2.4 Simulação do Processo de Rotomoldagem

A simulação computacional vem se mostrando uma ferramenta tecnológica extremamente poderosa proporcionando uma melhor compreensão do processo, através da visualização de resultados, reduzindo e direcionando os experimentos, além de fornecer detalhes que dificilmente se obtém por outros meios.

Um programa de simulação da rotomoldagem que descreve o comportamento de moldes com formato reais foi desenvolvido [40]. Este estudo leva em conta dois importantes aspectos:

- Características cinemáticas da rotação do molde: o molde sofre rotação biaxial para que a massa de resina plástica em pó entre em contato com todas as diferentes regiões da superfície interna do molde. Para se obter uma espessura maior em regiões determinadas, as velocidades de rotação devem ser ajustadas para que esta área entre em contato mais freqüentemente com a massa de resina em pó.

- Transferência de calor para a resina em pó: a temperatura do molde e a maneira como o calor é transferido através da massa de resina em pó fundida, depositada sobre a superfície do molde, possuem influência preponderante sobre a distribuição final de espessura da peça.

Em um trabalho desenvolvido por Gogos et al [38] foi proposto um modelo teórico baseado na suposição que o pó é bem misturado. Os grupos chave adimensionais que afetam o tempo no qual desaparece o pó foram identificados e o efeito das variações, nesses grupos, no tempo final de presença do pó foram avaliados. Também foi analisado o estágio inicial do processo de moldagem rotacional até o final da deposição do pó e os estágios finais com estudo dos efeitos de encolhimento das peças devido à variação no tempo de ciclo do processo. Quando o plástico dentro do molde resfria do estado fundido ao estado sólido, o volume da peça plástica diminui. Este encolhimento causa separação da peça do molde e é uma característica inerente de todos os plásticos. Gogos et al [38] simplificam o problema de encolhimento considerando uma camada de ar com uma espessura fixada entre o molde e a peça plástica. Desse modo, os efeitos do encolhimento do polímero na transferência de calor e,

conseqüentemente, no tempo de ciclo para o processo de moldagem rotacional puderam então ser preditos [38].

Para prever os efeitos da transferência de calor no processo de rotomoldagem Gogos et al [38] propuseram um modelo em que a moldagem rotacional para peças em qualquer geometria pode ser dividida em três fases distintas. Durante a fase 1 o molde é biaxialmente aquecido por um determinado período, até a temperatura interna do molde alcançar a temperatura de fusão do plástico. Na fase 2, o pó é depositado por todo o molde, e termina quando todo o pó tiver sido depositado. A fase 3 começa logo depois que todo o pó tiver sido depositado e termina quando a peça plástica tiver sido resfriada até a temperatura de desmoldagem. Por ser a fase 3 (do resfriamento) a mais importante do processo, serão apresentadas somente as equações que governam esta fase.

A fase final, fase 3, foi dividida em três partes. Durante a primeira parte, o plástico fundido sofre um aquecimento adicional que consolida o plástico pela remoção de bolhas. Após atingir uma temperatura máxima, o plástico fundido é resfriado até a sua temperatura de cristalização (T_c). Na segunda parte, o plástico fundido se solidifica. E a última parte começa imediatamente depois do plástico fundido ter sido completamente solidificado e termina quando a peça plástica tiver sido resfriada até a temperatura de desmoldagem.

Este modelo trabalha com equações gerais válidas para geometria planar, cilíndrica ou esférica, assumindo-se também que as propriedades do material e outros parâmetros são constantes, e a temperatura é uma função somente da coordenada radial e do tempo.

O domínio computacional para a primeira parte da fase final inclui o molde e a camada plástica fundida. A transferência de calor no molde é governada por:

$$\text{Para } r_i < r < r_0 \quad k_m \frac{1}{r^g} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^g \frac{\partial T}{\partial r} \right) = \rho_m c_m \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2.21)$$

Onde g é igual a 0 se a geometria for planar, igual a 1 se for cilíndrica e 2 se for esférico. T é a temperatura, r é a coordenada radial, k_m é a

condutividade térmica do metal, ρ_m é a densidade do metal e c_m é o calor específico do metal. A equação de condução em regime transiente para o plástico fundido é descrita por:

$$\text{Para } r_s < r < r_i \quad k_p \frac{1}{r^s} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^s \frac{\partial T}{\partial r} \right) = \rho_p c_p \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2.22)$$

Onde r_s indica a localização da superfície interior da camada de plástico fundido. E k_p , ρ_p e c_p são a condutividade térmica do plástico, densidade e calor específico, respectivamente. Durante o aquecimento, o calor é transferido ao molde por convecção pelo ar do forno como descrito por:

$$\text{Em } r=r_o \quad -k_m \frac{\partial T}{\partial r} = h_o [T(t, r_o) - T_o] \quad (2.23)$$

Onde h_o é o coeficiente de transferência de calor por aquecimento externo, e T_o é a temperatura do forno. Durante o resfriamento, a superfície externa do molde é resfriada por convecção descrito por:

$$\text{Em } r=r_o \quad -k_m \frac{\partial T}{\partial r} = h_{oc} [T(t, r_o) - T_a] \quad (2.24)$$

Onde h_{oc} é o coeficiente de transferência de calor de resfriamento externo, e T_a é a temperatura ambiente (o fluido de resfriamento é assumido ser o ar ambiente).

A continuidade do fluxo de calor na interface plástico-molde será imposta e dada por:

Em $r=r_i$

$$-k_m \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_m = -k_p \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_p \quad (2.25)$$

Onde m e p referem-se ao lado do molde e do plástico, respectivamente. A condição de contorno na superfície interior do plástico fundido é descrita como segue:

Em $r=r_s$

$$-k_p \frac{\partial T}{\partial r} = h_{ia} [T_i - T(t, r_s)] \quad (2.26)$$

Onde h_{ia} e T_i são, respectivamente, o coeficiente de transferência de calor e a temperatura de ar interno.

A equação de balanço de energia para o ar interno é dada por:

$$m_a c_a \frac{\partial T}{\partial t} = h_{ia} A_s [T(t, r_s) - T_i] \quad (2.27)$$

Onde m_a é a massa de ar interna à camada de polímero, c_a é o calor específico do ar, e A_s é a área da superfície interna da camada plástica.

A segunda parte envolve um problema de condução de calor transiente com mudança de fase em que todo o plástico fundido solidifica. É assumido a propósito do modelo, que a solidificação ocorre a uma temperatura definida (o ponto de cristalização). O processo de cristalização começa quando a temperatura da interface molde-plástico atinge o ponto de cristalização do plástico. Todo o domínio computacional consiste de três diferentes regiões como mostra a figura 2.9. A interface móvel entre o sólido-fundido onde a temperatura fica constante é o ponto de cristalização do polímero. A outra superfície do molde é resfriada por convecção do ar externo e o ar quente interno perde calor para o polímero fundido, tendo diminuído sua temperatura.

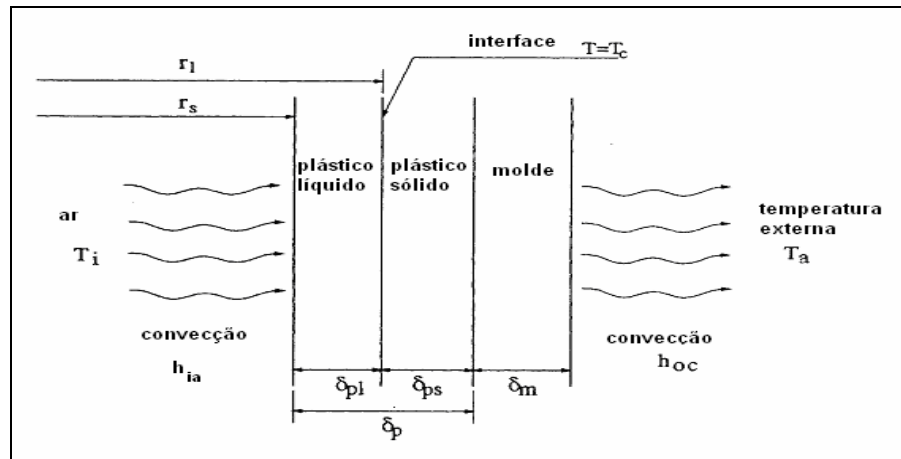


Figura 2.9 Molde, plástico sólido, plástico líquido, e transferência de calor do ar interno durante o processo de solidificação (GOGOS et al – 1999).

A transferência de calor no molde é dada pela equação 2.21. No plástico sólido é descrito pela equação 2.22. A camada de plástico sólido é $r_l < r < r_i$, onde r_l é a localização da interface sólido-líquido do plástico.

A temperatura na interface é, em $r = r_l$,

$$T(t, r_l) = T_c \quad (2.28)$$

Adicionando a conservação de energia na interface sólido-líquido a fórmula é expressa por:

$$\text{Em } r=r_i \quad -\rho_p \frac{dr_l}{dt} L_c = \left(-k_p \frac{\partial T}{\partial r} \right)_s - \left(-k_p \frac{\partial T}{\partial r} \right)_l \quad (2.29)$$

Onde L_c é o calor latente liberado pela cristalização do plástico, e os subscritos s e l indicam a parte sólida e fundida, respectivamente.

A terceira parte começa no momento em que todo o plástico fundido tiver sido solidificado. Consideraram-se dois casos para esta etapa. No primeiro caso não ocorre encolhimento (não existe separação entre o molde e o plástico) e no segundo caso ocorre encolhimento, formando uma camada de ar com uma espessura fixada como mostra a figura 2.10.

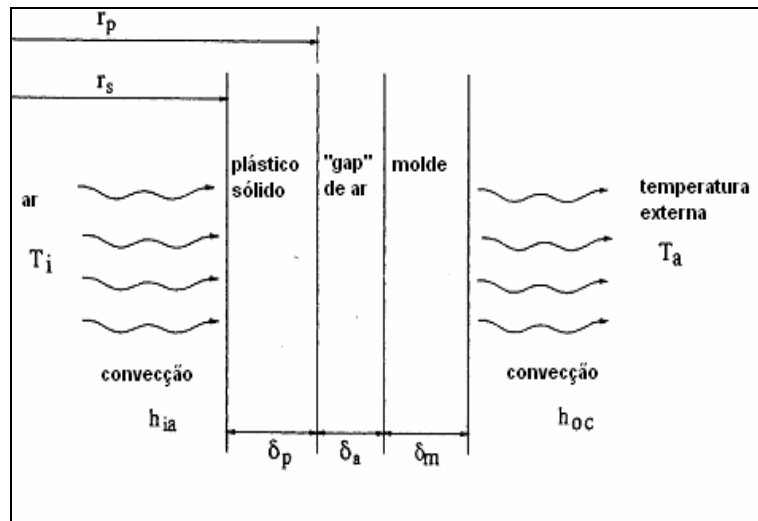


Figura 2.10 Molde, camada de ar, plástico sólido e transferência de calor durante a parte 3 da fase 3 (GOGOS et al – 1999).

A transferência de calor no molde é determinada pela equação 2.21. A condução de calor através da abertura de ar é descrita pela seguinte equação:

$$\text{Para } r_p < r < r_l \quad k_a \frac{1}{r^g} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^g \frac{\partial T}{\partial r} \right) = \rho_a c_a \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2.30)$$

Onde r_p é o raio correspondente à interface entre o plástico sólido e a camada de ar. Aqui k_a e ρ_a são a condutividade térmica e a densidade do ar, respectivamente. A transferência de calor na camada de plástico sólido ($r_s < r < r_p$) é governada pela equação 2.22. A equação de balanço de energia para o ar sem a camada plástica é a mesma da equação 2.27. As condições de contorno da outra superfície ($r=r_0$) do molde e superfície interior ($r=r_s$) do plástico sólido são descritas pelas equações 2.24 e 2.26, respectivamente. O fluxo de calor contínuo na interface entre o molde e a abertura de ar é dado por:

$$\text{Em } r=r_i \quad -k_a \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{a+} = -k_m \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_m \quad (2.31)$$

O fluxo de calor na interface entre a abertura de ar e a camada plástica é dada por:

Em $r=r_p$

$$-k_p \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_p = -k_a \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_a \quad (2.32)$$

Onde os subscritos a+ e a- referem-se ao limite esquerdo e direito da abertura de ar, respectivamente.

Para solucionar as equações que governam o processo, foi aplicado o método de diferenças finitas e foi obtido resultados numéricos com boa concordância com os dados experimentais avaliados na literatura durante as fases de aquecimento e resfriamento [38].

Outro modelo para simulação da transferência de calor na rotomoldagem foi desenvolvido por Vlachopoulos et al [37]. Este modelo representa melhor a natureza das transições em polímeros, pois, considera o calor latente (tanto de fusão quanto de cristalização) que é resultado da dependência do calor específico com a temperatura no intervalo da transição. Esta aproximação representa fusão e cristalização como um processo contínuo, não especificando uma temperatura única de fusão ou cristalização como foi utilizado por Gogos et al [38]. No seu trabalho o principal objetivo foi a investigação de mecanismos de transferência de calor, envolvidos na moldagem rotacional de polímeros semicristalinos, introduzindo modelos apropriados de fusão e cristalização.

As equações da condução de calor transiente unidimensional durante a moldagem rotacional leva em consideração a transição de fase (fusão e cristalização) do material polimérico. Então, foi incorporada a entalpia total, a qual é representada pela equação [37]:

$$H_t(t) = c_p T + \frac{q}{\rho} \quad (2.33)$$

Onde H_t é a entalpia total em função do tempo e é dividida em dois termos: o primeiro leva em conta a variação da temperatura e o segundo a entalpia de transição no qual o fluxo de calor (q) assume valores positivos na fusão e negativos na cristalização e é representada por,

$$q(t,T) = \rho(H_m \theta_m(t,T) - H_c \theta_c(t,T)) \quad (2.34)$$

Onde, H_m é o calor de fusão, θ_m é o grau de fusão, H_c é o calor de cristalização e θ_c é o grau de cristalização.

Então, para a modelagem da transferência de calor na rotomoldagem com a adição da entalpia total, a equação unidimensional da condução do calor (2.4) descrita no ítem 2.2 foi reescrita na forma,

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial T}{\partial x} \right) = \rho \frac{d(c_p T)}{dt} + \rho H_m \frac{d\theta_m}{dt} - \rho H_c \frac{d\theta_c}{dt} \quad (2.35)$$

Para o molde metálico H_m e H_c são iguais a zero pois, obviamente, não apresenta transição de fase na faixa de temperatura do processo de rotomoldagem.

Como condições de contorno na superfície externa do molde, tem-se a igualdade de transferência de calor por convecção e condução:

$$-k_s \frac{\partial T_s}{\partial x} \Big|_{os} = h_o (T_o - T \Big|_{os}) \quad (2.36)$$

Onde, o subscrito os é a interface molde-forno.

Então para a interface polímero-molde(sp), quando não ocorre o encolhimento do polímero:

$$\begin{aligned} -k_s \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{sp} &= -k_p \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{ps} \\ T \Big|_{sp} &= T \Big|_{ps} \end{aligned} \quad (2.37)$$

E para a interface polímero-ar interno (pa), novamente adotou-se a igualdade de transferência de calor por condução e convecção:

$$h_a(T_p \mid_{pa} - T_a) = -k_p \frac{\partial T}{\partial x} \mid_{pa} \quad (2.38)$$

O balanço global de energia do ar interno é:

$$h_a(T_p \mid_{pa} - T_a) A_{pa} dt = m_a c_{pa} dT_a \quad (2.39)$$

Essas equações, da condução de calor transiente unidimensional, descritas acima foram resolvidas utilizando o método das diferenças finitas [37]. Desta forma o modelo desenvolvido mostrou bons resultados comparados com informações experimentais, mesmo nas regiões de fusão e cristalização. Segundo Vlachopoulos et al [37], este procedimento apresentou uma grande vantagem por simplificar o modelo computacional devido a incorporação da entalpia que é facilmente obtida através de ensaios experimentais via DSC.

OLIVEIRA et al [41] desenvolveram um programa computacional baseado no método dos elementos finitos para análise não linear do problema da condução de calor o qual permite simular a liberação de calor latente que acompanha a mudança de fase. Entre os métodos mais utilizados para tratar a mudança de fase implementou-se o método da entalpia em que não é necessário considerar separadamente as regiões sólida e líquida, podendo a frente de solidificação ser obtida à “posteriori” com base nas temperaturas calculadas. Neste trabalho [41] é feito um estudo comparativo das soluções obtidas com base em vários métodos de cálculo do calor específico do material em função da entalpia.

Além do modelo de Gogos [38] e de Vlachopoulos [37] o software comercial AnsysTM, que utiliza o método de elementos finitos foi utilizado para simular a rotomoldagem de polímeros em um trabalho desenvolvido por Canova [39] que verificou o efeito do processo de cristalização no perfil de temperatura do polietileno na fase de resfriamento. A curva de entalpia foi utilizada para incorporar o calor de cristalização a partir de dados obtidos diretamente de DSC, sem a necessidade de equação de cinética de cristalização. Foi avaliado também, o efeito de diferentes valores de coeficientes de transferência de calor por convecção do ar externo, sendo esse o fator que mais afeta o perfil de

resfriamento de polímeros, porém não foi considerada no estudo a camada de ar formada entre o polímero e o molde metálico.

São poucos os trabalhos de simulação da rotomoldagem de polímeros semicristalinos, mas é importante salientar que quando se deseja simular os fenômenos que ocorrem durante o processo é necessário solucionar as equações que governam a transferência de calor, bem como a cinética de cristalização. Durante o resfriamento, o polímero passa pelo processo de cristalização e isso determina a formação de gradientes de cristalinidade que são responsáveis pelo encolhimento diferencial e empenamento da peça. Existem vários estudos referentes à cinética de cristalização de polímeros, porém poucos direcionados ao comportamento do polímero na rotomoldagem.

2.5 Métodos Numéricos

Para o presente trabalho, o problema estudado é a etapa de resfriamento do polímero durante o processamento em rotomoldagem, e o aspecto envolvido para sua simulação é a transferência de calor incluindo a solidificação (cristalização) do polímero. Para representar este problema é necessário um modelo físico/matemático, o mais simples possível que apresente a precisão desejável.

Muitos problemas práticos que envolvem geometria e condições de contorno ou propriedades de variáveis complexas não podem ser resolvidos analiticamente, pois, as soluções analíticas normalmente só são possíveis para problemas relativamente simples. Nestes casos mais complexos, a análise numérica é com frequência a mais eficiente em termos do tempo total requerido para encontrar a solução. Além disto, ela facilita que se faça mudanças nos parâmetros do problema, permitindo que se determine o comportamento ou otimize mais facilmente esse tipo de sistema.

Os métodos numéricos fornecem as soluções somente em pontos discretos dentro dos limites de contorno do problema e oferecem apenas uma aproximação para a solução exata, o que pode introduzir erros na solução. É necessário saber como estimar ou minimizar esses erros e também evitar problemas de estabilidade quando a solução oscila entre o tempo e o espaço. Entretanto, ao tratar a solução em somente um número finito de pontos discretos,

simplifica-se o método para resolução de um sistema de equações algébricas simultâneas, em oposição a resolução da equação diferencial. A solução de um sistema de equações simultâneas é tarefa relativamente simples para os computadores.

Métodos numéricos são amplamente utilizados para determinar a distribuição de temperatura e o fluxo de calor em meios que tem geometrias complexas ou em condições de contorno e propriedades térmicas dependente do tempo como é o caso de simulações de processamento de polímeros. Vários métodos estão disponíveis para a discretização da equação de condução do calor. Entre eles se encontram as abordagens das diferenças finitas, dos elementos finitos e do volume de controle[13].

No método das diferenças finitas, a equação diferencial parcial da condução de calor é aproximada para um conjunto de equações algébricas em um certo número de pontos nodais distribuídos na região. Este método é utilizado para condições de regime estacionário, mas é facilmente estendido para problemas transientes [14]. Por isso, o ponto de início neste tipo de análise é a representação, em diferenças finitas da equação da condução de calor e de suas condições de contorno e esta equação pode ser desenvolvida pela substituição das derivadas parciais da temperatura na equação da condução de calor por suas formas equivalentes em diferenças finitas, ou escrevendo-se um balanço de energia num elemento diferencial de volume [42].

O Método de Elementos Finitos (MEF) é atualmente um dos mais importantes métodos numéricos utilizados para se obter a solução aproximada de problemas físicos modelados através de Equações Diferenciais Parciais (EDP), principalmente em geometrias complexas.

O método de elementos finitos é uma técnica que obtém soluções aproximadas de uma grande variedade de problemas físicos (reais) em análises e projetos de engenharia [43]. Este método consiste em dividir um domínio (contínuo) em subdomínios, chamados elementos finitos, os quais são interligados entre si através de nós, formando uma malha, a qual pode ser colocada em um número incontável de diferentes configurações, podendo modelar formas bastante complexas, possibilitando que o projetista tenha flexibilidade na aplicação de cargas e condições de contorno.

Segundo Góes [44], duas características devem ser realçadas no MEF, decorrente do fato de utilizar uma abordagem numérica. A primeira é a necessidade de uma quantidade significativa de dados de entrada e de saída e a segunda característica está relacionada ao fato de que numa malha de elementos finitos a regularidade dos elementos influencia decisivamente o resultado final da solução obtida.

O processo de Análise por elementos finitos é esquematizado na figura 2.11.

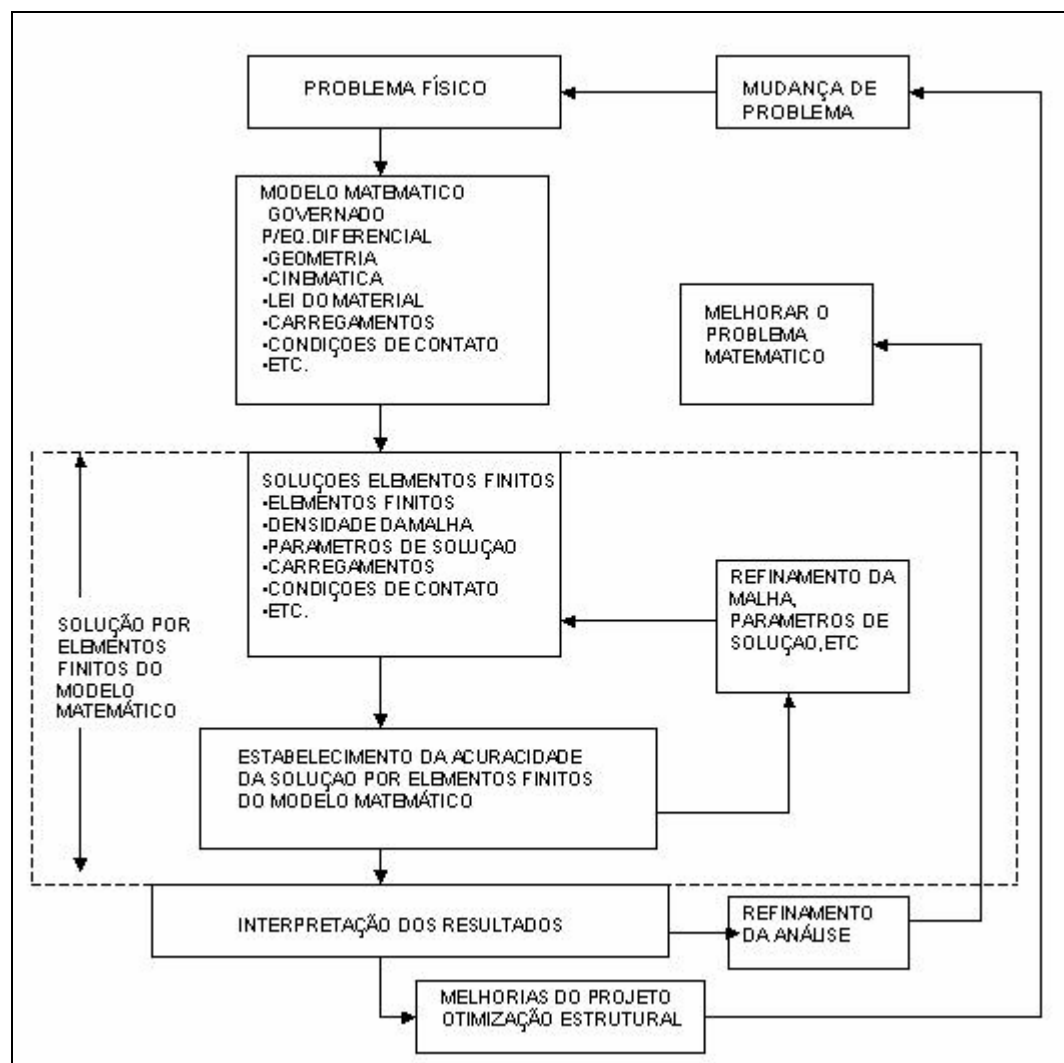


Figura 2.11 Processo de Análise por Elementos Finitos (BATHE-1996)[45].

De acordo com Huebner [46] o método de elementos finitos pode ser resumido em três etapas: Pré-processamento, solução e pós-processamento.

a) Pré-Processamento: É a etapa onde se prepara o problema que será solucionado. Modela seu fenômeno, introduzem-se condições iniciais e de contorno, carregamentos, escolhe-se os elementos, propriedade dos materiais e são feitas simplificações que venham a facilitar a análise sem influir negativamente nos resultados. As sub-divisões do pré-processamento são: discretização do contínuo como mostra a figura 2.12 e a seleção das funções de interpolação, ou seja, a distribuição dos deslocamentos.

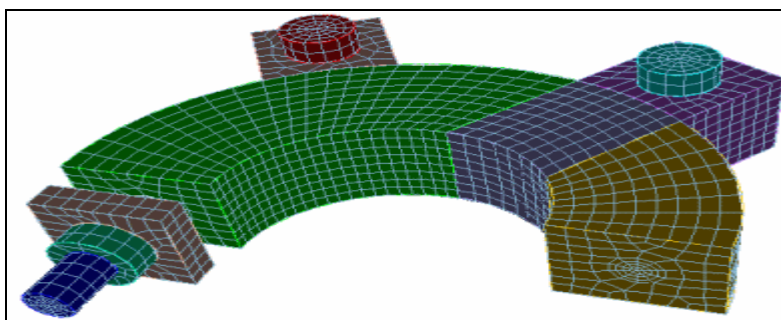


Figura 2.12 Modelo (contínuo) discretizado por elementos finitos.

b) Solução (Solver): Esta etapa depende da configuração do modelo na etapa anterior. A solução baseia-se num algoritmo numérico que procura solucionar eficientemente uma equação diferencial com todas as restrições (condições) impostas ao modelo na primeira etapa. Esta etapa subdivide-se em:

- Obtenção da matriz de rigidez elementar: A terminologia empregada no método de elementos finitos é extremamente baseada nas análises estruturais, tendo em vista que este método foi desenvolvido inicialmente e continua sendo muito aplicado para tais análises. O software AnsysTM tem a análise estrutural como uma das principais aplicações comerciais. Portanto, em elementos finitos se fala em vetor força, vetor deslocamento e matriz de rigidez, mesmo em outras análises que não a estrutural. Fazendo uma analogia com propriedades mecânicas de materiais, ao se aplicar uma força, dependendo da rigidez, haverá um certo deslocamento (ou deformação).

No caso dos elementos finitos, em qualquer tipo de análise trabalha-se então sempre com a relação $\{F\} = \{K\}\{u\}$, onde $\{F\}$ é o vetor força nodal ou carregamento, $\{K\}$ é matriz de rigidez e $\{u\}$ o vetor deslocamento nodal. A matriz

de rigidez é constituída pelos coeficientes das equações de equilíbrio derivadas das propriedades geométricas e do material de um elemento. A rigidez relaciona os deslocamentos nodais às forças aplicadas nos nós. A relação de equilíbrio entre a matriz de rigidez $\{k\}$, o vetor força nodal $\{F\}$ e o vetor deslocamento nodal $\{u\}$ é expressa como um conjunto de equações algébricas lineares simultâneas, $\{F\} = \{K\}\{u\}$. A matriz de rigidez para um elemento depende da função de interpolação, da geometria do elemento e das propriedades locais do material selecionadas na etapa anterior.

- Montagem das equações algébricas para todo o domínio: inclui a montagem da matriz de rigidez global para todo o modelo a partir das matrizes de rigidez dos elementos, e do vetor força global a partir dos vetores força elementares. A base para um método de montagem é a exigência das interconexões nodais.

c) Pós-Processamento: É a última etapa do método e depende somente das necessidades do analista que está modelando o problema. Obtém-se nesta etapa, o conjunto solução da equação diferencial que descreve o fenômeno em questão, podendo ser representado por: deslocamentos nodais, deformações da geometria, gradientes de temperatura, deslocamentos nodais ao longo do tempo, etc.[46].

Estes recursos implementados em um computador, segundo TITA [47], permitem estimar a solução de um problema complexo, otimizando o tempo de desenvolvimento de projetos de componentes ou estruturas de materiais isotrópicos ou anisotrópicos sujeitos a carregamentos estáticos, térmicos, dinâmicos e outros.

O método de elementos finitos pode ser aplicado a fenômenos regidos pela transferência de calor, que é o caso da presente pesquisa. Em processamento de polímeros, a condução de calor transiente apresenta interesse particular, quando aplicado na fase de resfriamento de operações de moldagem. As análises térmicas podem indicar o momento mais exato que um produto pode ser ejetado com segurança, e também mostrar histórias térmicas que podem estar correlacionadas com micro-estrututra, tensões congeladas e a suscetibilidade de empenar e encolher.

Os polímeros apresentam baixa condutividade térmica, sendo esta a principal resistência à transferência de calor no resfriamento. Para polímeros semi-cristalinos, as propriedades variáveis das equações de condução em termos da temperatura, são escritas com um termo fonte, representando calor liberado na solidificação, e vinculado à cinética de cristalização não-isotérmica. Há em muitos casos dificuldades experimentais na obtenção dos parâmetros de cristalização apropriados. As análises de solidificação de polímeros têm sido baseadas em dados obtidos por calorimetria exploratória diferencial (DSC). Em um problema real, um perfil de temperatura mais complicado geralmente ocorrerá, mas o uso de dados calorimétricos produz uma aproximação possível para um problema complexo [48].

Dificuldades nas simulações computacionais aparecem quando a entalpia ou calor específico aparente são interpolados dentro dos limites dos elementos. A não ser que a subdivisão da malha seja fina e com pequenos passos de tempo, é difícil representar esta mudança pontualmente. Pode-se usar o método dos elementos finitos, onde se trabalha fazendo uso de calores específicos efetivos [48].

VERDI et al [49] introduziu e discutiu um meio simples e fácil para implementar métodos de elementos finitos para cristalização de polímero. A análise levou em conta a falta de regularidade associada as equações cinéticas. As simulações numéricas concordaram qualitativamente com resultados experimentais e o modelo, relativamente simples, captura a essência do processo de cristalização. VERDI et. al argumentam corretamente sobre o fato da simulação complementar informações experimentais, que seriam impossíveis ou muito mais caras se fossem desenvolvidas em laboratório [49].

Existem diversos programas comerciais de elementos finitos disponíveis no mercado. Pariona et al [50] verificaram a validação do uso do software comercial AnsysTM na simulação do processo de solidificação de polímeros semi-cristalinos. Esta validação se deu através da comparação dos resultados simulados no AnsysTM com os perfis de temperatura obtidos experimentalmente no caso de resfriamento de amostras na forma de discos e também na comparação com dados de literatura no caso da simulação da rotomoldagem do

polietileno. A simulação via AnsysTM permitiu uma boa concordância entre os perfis de temperatura simulados e experimentais.

O software AnsysTM, encontra-se sabidamente entre os programas comerciais de ampla faixa de aplicabilidade, grande versatilidade de modelagem e grande confiabilidade das rotinas implementadas sendo, portanto, uma boa escolha no que diz respeito ao escopo da presente pesquisa.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

O material utilizado no presente estudo foi uma poliamida da DuPont - Nylon 66 LNC 010, que segundo o fabricante possui as propriedades mostradas na tabela 3.1.

Tabela 3.1 Propriedades da Poliamida 66 (nylon66), DuPont [51].

PROPRIEDADES	UNIDADE	A SECO	ENSAIO
Densidade	g/cm ³	1,14	ISO 1183
Calor específico	J/mol*K	1,67	
Condutividade Térmica	W/(m*K)	0,23	
Ponto de Fusão	°C	255	ISO 3146-C

3.2 Métodos

3.2.1 Experimento de Choque Térmico

Tendo em vista a inexistência até o momento nos laboratórios da universidade do equipamento de rotomoldagem e do sistema de monitoramento de temperatura rotologTM, experimentos de choque térmico foram utilizados com o intuito de validar indiretamente a simulação da solidificação da poliamida na rotomoldagem via AnsysTM. A razão deste procedimento é devido ao fato de ser

uma técnica parecida em vários aspectos com as condições reais de processamento na rotomoldagem, como condições quiescentes (sem cisalhamento), taxas de resfriamento similares e resfriamento por convecção através de ar externo. O perfil experimental de resfriamento do polímero neste tipo de experimento foi comparado com o perfil de resfriamento dos discos simulado via AnsysTM. A semelhança entre estes dados permitiu maior confiança nas simulações também via AnsysTM da etapa de resfriamento da poliamida 66 no processo de rotomoldagem.

O procedimento metodológico para obtenção dos dados do experimento de resfriamento dos discos, denominado “choque térmico”, é apresentado na figura 3.1.



Figura 3.1 Procedimentos para experimento de choque térmico.

A figura 3.2 apresenta um resumo do procedimento utilizado na simulação do resfriamento dos discos para serem comparados com os dados experimentais obtidos conforme esquema da figura 3.1.

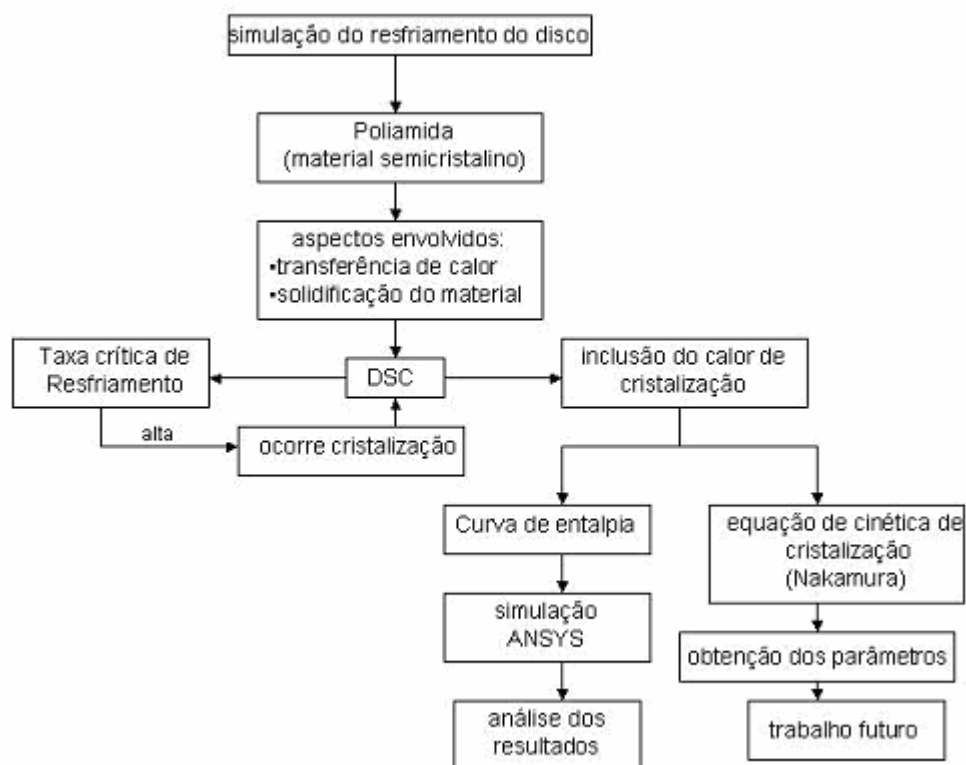


Figura 3.2 Procedimentos para simulação computacional do resfriamento do disco de poliamida 66 via software AnsysTM.

Na figura 3.2, observa-se à necessidade dos experimentos de DSC para levantamento do processo de cristalização da poliamida no resfriamento, principalmente pelo fato da rotomoldagem envolver taxas de resfriamento lentas onde a poliamida certamente irá se cristalizar. A figura 3.2 mostra duas alternativas para se incluir o efeito do calor de cristalização do polímero na simulação via AnsysTM do resfriamento dos discos (e também da rotomoldagem). No presente trabalho foi utilizada a alternativa de incluir o calor de cristalização na curva de entalpia. No entanto conforme item 3.2.4 que será apresentado posteriormente, os dados de cristalização obtidos no DSC para a poliamida também foram analisados para a obtenção dos parâmetros cinéticos da equação de Nakamura, conforme a outra alternativa apresentada na figura 3.2. Esta segunda alternativa deverá ser adotada em trabalho futuro de simulação da rotomoldagem via AnsysTM para esta mesma poliamida de modo a ser comparada com os resultados obtidos no presente estudo.

A figura 3.3 apresenta a geometria e dimensões dos discos de poliamida 66 utilizados nos experimentos de choque térmico. Para obtenção destes discos a poliamida foi seca por 4 horas a 80°C e moldada por injeção à temperatura de 275°C com molde a 80°C. A injeção destes corpos de prova foi gentilmente realizada na empresa Usiplast – Pato Branco, em uma injetora INMACO de 1200 toneladas.

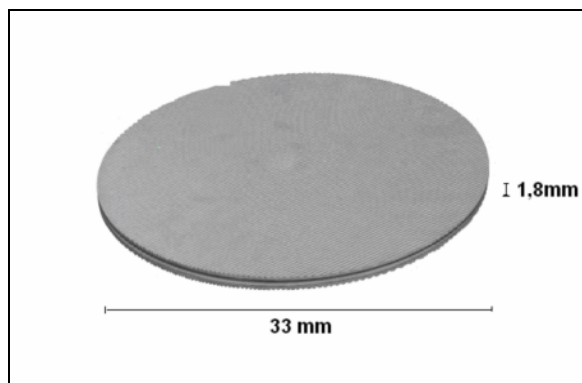


Figura 3.3 Corpos de prova para experimento de choque térmico.

A figura 3.4 apresenta um esquema do arranjo experimental utilizado nos experimentos de choque térmico. Para cada experimento foram utilizados dois discos, entre os quais foi inserido um microtermopar (cromel-alumel com fio de 75 μm de diâmetro) fazendo-se um “sanduíche”. As amostras unidas e com o microtermopar inserido foram envoltas em papel alumínio para que durante a fusão do material não perdesse a forma original e também para que não houvesse deslocamento do microtermopar. Este microtermopar foi então conectado a um dattaloger, modelo Omegaette, que registra o perfil de temperatura durante o processo de aquecimento e resfriamento no decorrer do experimento. A amostra foi então introduzido num forno a 300°C e posicionado entre dois blocos metálicos especialmente confeccionados para pressionar os “sanduíches” eliminando bolhas de ar e selando perfeitamente a amostra.

As amostras foram mantidas no forno por aproximadamente 10 minutos com temperaturas entre 285°C e 295°C, medidas diretamente pelo microtermopar inserido no seu interior. Posteriormente, as amostras foram rapidamente retiradas do forno e resfriadas ao ar livre. Todos os dados fornecidos pelo dattaloger foram transferidos para um computador para posterior análise.

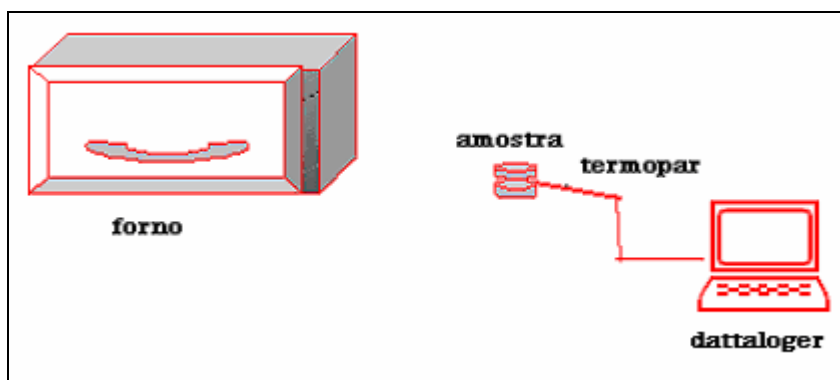


Figura 3.4 Representação esquemática do arranjo utilizado nos experimentos de choque térmico (CARVALHO-1998).

Para comparar este perfil de resfriamento experimental com o simulado via AnsysTM, é necessário saber a exata localização do termopar no interior da amostra. As amostras fundidas e resfriadas foram cortadas próximas à ponta do termopar. Foram então medidas as dimensões e determinada a posição do termopar ao longo da espessura e do diâmetro. Esse procedimento é importante para que se possa simular o resfriamento do disco na exata posição do microtermopar no interior da amostra.

3.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC

Os experimentos de DSC foram realizados para se obter o calor de cristalização da poliamida necessário para a determinação da curva de entalpia utilizada pelo AnsysTM na simulação do resfriamento tanto dos discos quanto da rotomoldagem. Os dados de DSC foram utilizados também na determinação dos parâmetros cinéticos do modelo de Nakamura. Com os ensaios de DSC, também foi possível determinar a taxa crítica para o resfriamento do material.

Para a obtenção das informações necessárias foi utilizado um calorímetro diferencial de varredura DSC-7 da Perkin Elmer do Laboratório de Polímeros do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos.

O calorímetro foi calibrado previamente utilizando padrões de Índio. De uma amostra na forma de disco mostrada na figura 3.3 foi retirada uma massa de

aproximadamente 5,7 mg que foi selada em uma panela de alumínio e a corrida foi realizada em atmosfera de nitrogênio.

Durante a corrida, uma mesma amostra foi submetida a vários ciclos de aquecimento e resfriamento, conforme procedimento sugerido por Isayev et al [52] para se aumentar a reprodutibilidade das condições de transferência de calor. Em todos os aquecimentos foi utilizada a taxa de 20°C por minuto até a temperatura de 285°C, que foi mantida por 5 minutos para eliminar a história térmica do material antes do próximo resfriamento. Em seguida, após cada aquecimento, a amostra foi resfriada em diferentes taxas, respectivamente, de 40°C/min, 30°C/min, 20°C/min, 10°C/min, 5°C/min até a temperatura de 80°C .

3.2.3 Obtenção da Curva de Entalpia

Para simular a etapa de resfriamento da rotomoldagem da poliamida 66 utilizando o software AnsysTM foi necessário obter a curva de entalpia em função da temperatura, incluindo o calor liberado no processo de cristalização. Portanto, a curva de entalpia no resfriamento inclui mudança de fase (cristalização), que provoca um certo atraso no processo de resfriamento.

A partir dos dados fornecidos pelo DSC, foi possível obter a curva de entalpia de cristalização. Através dos valores do fluxo de calor, transformados em (W/g) em função da temperatura (°C) e do tempo (s), determinou-se o calor de cristalização em função da temperatura (obtido pelas áreas parciais do pico de cristalização). Esses dados foram então utilizados para calcular a curva de entalpia, conforme equação 3.1.

$$H_t = \int_{T_0}^T c_p dT + \Delta H_c \quad (3.1)$$

Onde c_p é o calor específico, T a temperatura e ΔH_c é o calor de cristalização.

3.2.4 Obtenção dos Parâmetros Cinéticos do Modelo de Nakamura

Para a obtenção do parâmetro $K(T)$ do modelo de cinética de cristalização de Nakamura utilizou-se então o método da curva mestre, com aplicações das equações pertinentes ao método como descrito no item 3 do capítulo 2.

3.2.5 Taxa Crítica de Resfriamento

A partir das informações fornecidas pelo termograma do DSC foi possível estimar a taxa crítica de resfriamento da poliamida 66 que evitaria a sua cristalização. Se esta taxa estiver próxima da taxa de resfriamento do processo de rotomoldagem, pode-se ter situações onde não seja necessário ou mesmo recomendável a inclusão do calor de cristalização na curva de entalpia que é utilizada na simulação do resfriamento via software AnsysTM.

Para estimar esta taxa crítica, foi aplicado o método de Colmenero e Barandiarán [21] e as modificações propostas por Cabral Jr. [22]. Através da temperatura do pico de cristalização (T_c) obtida por DSC, foi aplicada a equação 2.5 e 2.6 e posteriormente comparada com o método modificado por Carvalho e Canova [20], onde a extrapolação é estendida somente até a temperatura de transição vítrea (T_g). As equações utilizadas por [20] são representadas por:

$$\ln(R_c) = A - (B / (T_m^o - T_g))^2 \quad (3.2)$$

e

$$R_c = \exp(A - (B / (T_m^o - T_g))^2) \quad (3.3)$$

3.2.6 Procedimento Computacional

O software AnsysTM foi utilizado para simular o resfriamento do disco de poliamida 66. A simulação do resfriamento do disco foi então comparada com o experimento do choque térmico, para validação do programa computacional.

Com a validação do software AnsysTM, foram então realizadas as simulações do processo de rotomoldagem.

De acordo com a proposta de Huebner [46], citada no capítulo 2 nesta dissertação, o problema foi modelado e solucionado seguindo as três etapas essenciais na utilização do método de elementos finitos: pré-processamento, solução (solver) e pós-processamento.

Todas as simulações foram realizadas em computador PC AMD Sempron 2.01 GHz; RAM de 512 MB, utilizando-se o Software AnsysTM versão 10.0, que se baseia no método de elementos finitos.

a) Simulação Computacional do Resfriamento do Disco

Na etapa de pré-processamento desta simulação, foi construída a geometria da peça a ser simulada, definiu-se os materiais envolvidos e suas propriedades, selecionou-se o melhor modelo de elementos finitos a ser aplicado e gerou-se a malha de elementos finitos para essa geometria.

Geometria: Para a simplificação do modelo, considerando que a transferência de calor durante o resfriamento do material é bidimensional (apenas ao longo da espessura e do raio), optou-se por construir modelos bidimensionais. Esse tipo de geometria favorece a simulação pela economia de memória e tempo de resolução. Então, para representar o modelo do experimento de choque térmico, a geometria escolhida foi planar em forma de retângulo, sendo o comprimento representado pelo diâmetro do disco e a altura representada pela espessura da amostra após fundida e resfriada. As dimensões (diâmetro e espessura) utilizadas nas simulações foram diferentes para cada experimento, pois durante a fusão do material, os corpos de prova sofreram alterações dimensionais devido a baixa viscosidade da poliamida.

Materiais e Propriedades: O elemento aplicado na simulação foi o PLANE55 com o carregamento das propriedades da poliamida. Nesta análise o material é considerado isotrópico e são necessárias algumas de suas características principais: densidade (ρ), calor específico (c_p), condutividade térmica (k), valores estes que estão descritos na tabela 3.1, e a entalpia, que representa a

mudança de fase (cristalização) do material, a qual foi obtida dos experimentos de DSC.

Geração da Malha: para discretizar os modelos descritos acima, foi gerada uma malha de elementos térmico sólido com 4 nós quadrangular. Como comentado anteriormente, cada modelo foi construído com as dimensões da amostra após fundida e resfriada, mas procurou-se aplicar uma proporção do número de elementos ao longo da espessura e do diâmetro. Esta proporção foi de 1 elemento para cada 0,1mm na espessura e 1 mm no diâmetro. Um refinamento maior foi feito na espessura devido ao maior gradiente térmico. Essa proporção facilita a localização da posição do nó que mais se aproxima da posição do termopar no correspondente experimento de choque térmico. A figura 3.5 mostra a geometria e a malha de uma das amostras simuladas.

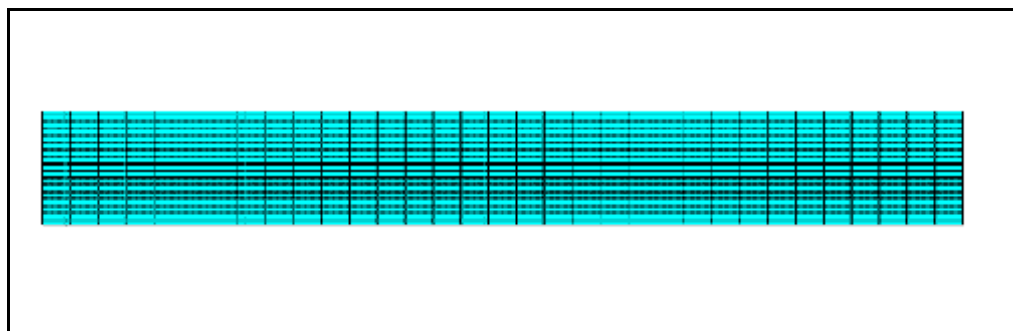


Figura 3.5 Geometria planar e malha de uma amostra após o experimento do choque térmico, onde a altura representa a espessura da amostra e o comprimento o diâmetro do disco.

Na segunda etapa da simulação (solução), levando em consideração a formulação matemática do problema, foi feito o carregamento das informações e selecionado o tipo de análise usada nas simulações.

Formulação Matemática do Processo e Carregamento: Para a simulação do resfriamento do disco, o software AnsysTM aplica a equação 3.4 para resolver o problema da transferência de calor. Essa equação é expressa em função da entalpia, que inclui o calor de cristalização, representada pela equação 3.1. A equação 3.4 é expressa em coordenadas cartesianas e é definida por:

$$k \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) = \frac{dH_t}{dt} \quad (3.4)$$

Onde k é a condutividade térmica do material, T é a temperatura, H_t é a entalpia total e t é o tempo.

Como condição de contorno foi considerada a condição convectiva, isto é, o calor que chega por condução é retirado pelo ar por convecção. Como descrito na geometria do resfriamento do disco, o contato do polímero com o ar externo se dá ao longo de toda a espessura e ao longo da borda do disco. Para representar a transferência de calor por convecção, a equação utilizada pelo software foi:

$$q = k \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=0} = k \frac{\partial T}{\partial y} \Big|_{y=0} = h(T - T_{amb.}) \quad (3.5)$$

Onde q é o fluxo de calor, h é o coeficiente de transferência de calor por convecção e T_{amb} é a temperatura ambiente do ar de resfriamento. Para esta simulação foram utilizados os coeficientes de transferência de calor obtidos experimentalmente ajustando-se as curvas simuladas às curvas experimentais. Para tanto, tomou-se como referência a porção inicial da curva no resfriamento anterior à cristalização, onde o resfriamento é puramente um fenômeno de transferência de calor por condução no interior da amostra e convecção na superfície da mesma, sem envolver liberação de energia devido à cristalização. O método aplicado para a obtenção dos coeficientes de transferência de calor (h) foi da tentativa e erro até se obter o melhor ajuste.

As condições iniciais de resfriamento aplicadas nessas simulações foram as mesmas verificadas no início do resfriamento do experimento de choque térmico.

Tipo de Análise: para todas as simulações foi aplicada a análise transiente, pois durante o resfriamento do polímero, a temperatura obviamente varia em função do tempo. O sistema de equações lineares simultâneas geradas pelo procedimento de elementos finitos do software AnsysTM é solucionado em cada elemento da malha e foi selecionado pelo próprio software, o qual seria interrompido caso não houvesse convergência.

Nesta etapa final da simulação (pós-processamento) as informações numéricas de tempo e temperatura, fornecidos pelo software, foram selecionadas em pontos nodais ao longo do domínio computacional. Os pontos nodais selecionados foram coincidentes com a posição do microtermopar no interior da amostra no experimento de choque térmico, para que se pudesse então comparar os resultados obtidos. Todos os dados foram transferidos para o programa gráfico Excel, sendo então analisados e discutidos. As informações gráficas geradas pelo software, como por exemplo, gradientes de temperatura na forma de código de cores, também foram captadas e analisadas.

b) Simulação Computacional da Rotomoldagem

Após a validação dos dados simulados do resfriamento da poliamida por meio dos dados experimentais de resfriamento (choque térmico) foi feita a simulação computacional da etapa de resfriamento da poliamida 66 no processo de moldagem rotacional. A figura 3.6 mostra resumidamente as etapas envolvidas.

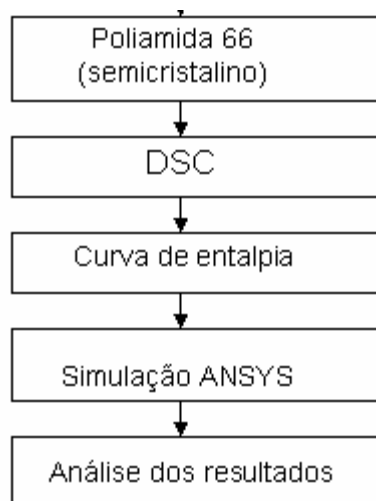


Figura 3.6 Procedimentos para simulação da rotomoldagem via Ansys™.

Para modelar e solucionar o problema nessa situação, também foram seguidas as três etapas propostas por Huebner [46]: pré-processamento, solução (solver) e pós-processamento.

Geometria: Na simulação da rotomoldagem o modelo escolhido foi o mesmo utilizado por Gogos et al [38], onde foi utilizado molde metálico esférico. No entanto, como a transferência de calor é basicamente unidimensional na direção do raio, não é necessária a análise tridimensional. Portanto, o modelo planar é justificado na análise do problema via AnsysTM. Este modelo é representado pela figura 3.8 e consiste em uma camada de material polimérico (chamado aqui de material 1), com 3,5 mm de comprimento (no sentido do raio, representando a espessura do polímero), por 5 mm de altura e a outra camada que representa o molde metálico (material 2) com dimensões de 2,1 mm de comprimento (representa a espessura do molde) por 5 mm de altura. Este modelo tem como base o adotado por Gogos et al [38], conforme figuras 2.9 (pág. 31) e 2.10 (pág. 32) no item simulação computacional. Para representar o modelo da figura 2.10, considerou-se a formação de uma camada de ar entre o polímero e o molde, após a solidificação do material, devido a contração sofrida por polímeros semicristalinos, como é o caso da poliamida 66. Então para representar esse modelo foi aplicado mais um material (material 3), entre o polímero e o molde metálico, que representa a camada de ar, conforme mostra a figura 3.9.

Para se evitar a complexidade envolvida numa análise onde a geometria é variável em virtude da formação da camada de ar durante o processo de resfriamento, foi adotado o procedimento de se trabalhar com uma resistência térmica equivalente, assumindo-se que a camada de ar tinha uma espessura pré-fixada de 4,28 mm desde o início da etapa de resfriamento. Para tanto, foi necessário utilizar uma camada de ar com condutividade térmica artificialmente modificada em função da temperatura para que a resistência térmica no processo fosse a correta.

Antes da formação da camada de ar, obviamente esta resistência térmica é mínima, sendo apenas uma resistência de contato entre polímero e molde. Após a total separação entre polímero e molde, esta resistência atinge seu valor máximo, conforme equação 3.6.

$$R_{\max} = \frac{\delta_a}{k_a} \quad (3.6)$$

Onde $R_{\max}$ é a resistência térmica máxima da camada de ar, δ_a é a espessura fixa do “gap” de ar e k_a é a condutividade real do ar.

Baseado nesta equação, para que a espessura da camada pudesse ser considerada constante no seu valor máximo ao longo de todo o resfriamento, o k do ar nesta camada teve que ter seu valor compensado. A figura 3.7 mostra a curva de k do ar utilizada nas simulações via AnsysT^M.

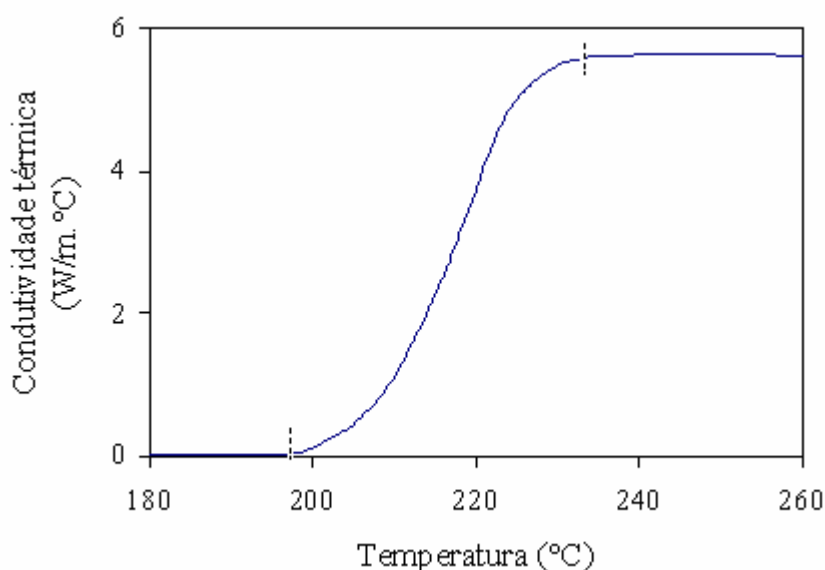


Figura 3.7 Variação artificial da condutividade térmica do ar confinado na camada entre polímero e molde para representar a temperatura de início da cristalização T_{ic} e final de cristalização T_{fc} (linhas verticais pontilhadas).

Esta curva foi determinada considerando que a camada de ar começa a se formar na temperatura de início da cristalização, T_{ic} . Considerou-se também que o valor máximo desta camada ocorre no término do processo de cristalização, conforme faixas de temperaturas determinadas nos ensaios de DSC. Portanto, em temperaturas nas quais ainda não havia sido formada a camada de ar entre polímero e molde, teve-se que adotar um valor de k do ar alto para que a resistência térmica fosse mínima, correspondendo apenas à resistência de contato. Assim, adotou-se um valor de k igual a 5,6 W/mK, que corresponde a 10% do k do molde metálico. Nas regiões abaixo da temperatura de término da cristalização onde a camada de ar foi considerada ter sua espessura máxima, foi utilizado o k igual a 0,031 W/mK, que corresponde ao valor real da condutividade térmica do ar. Este valor é tão baixo que na figura 3.7

aparenta ser igual a zero, sendo aproximadamente 180 vezes menor que a condutividade máxima 5,6 W/mK adotada para o ar na região acima de Tic.

Materiais e Propriedades: o elemento utilizado nessas simulações foi o PLANE55, sendo que para o material 1 (polímero), foram usadas as propriedades da poliamida descritas na Tabela 3.1 e para o material 2 (molde metálico) foram aplicadas as propriedades do aço obtidas na literatura [38]: calor específico $c_p = 490 J / Kg.K$, condutividade térmica $k = 56,3 W / m.K$ e densidade $\rho = 7830 Kg / m^3$. Para o material 3, as propriedades aplicadas foram: densidade $\rho = 0,947 kg / m^3$, calor específico $cp = 1010 J / Kg.K$, dados estes obtidos na literatura e para a condutividade térmica adotou-se a curva da figura 3.7, conforme já mencionado. Detalhes sobre o elemento PLANE55 são mostrados no anexo A desta dissertação.

Geração da Malha: para discretizar os modelos das figuras 2.9 e 2.10, foi gerada uma malha de elementos térmico sólido quadrangular com quatro nós. No comprimento do retângulo, (representado pela direção do raio), no sentido da transferência de calor, a malha foi mais refinada, como mostra as figura 3.8 e 3.9.

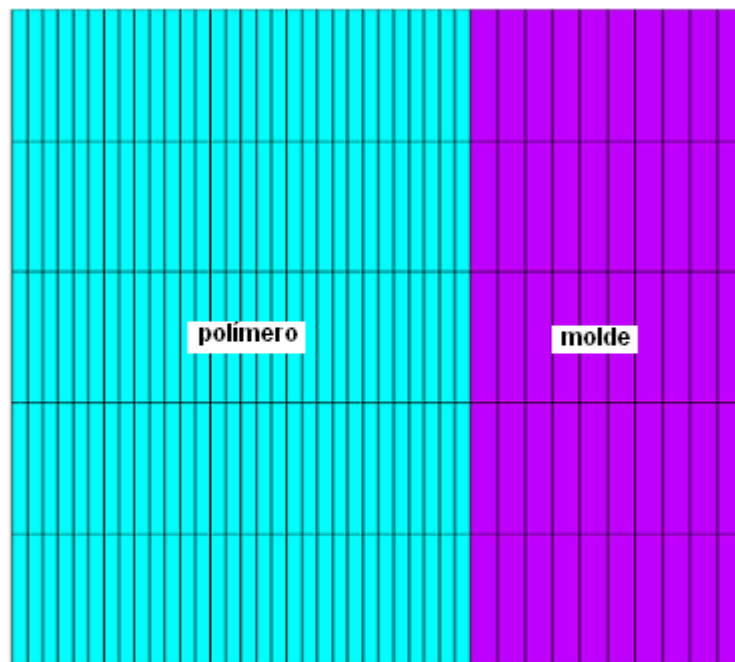


Figura 3.8 Geometria em 2D e correspondente malha para simulação da rotomoldagem sem o “gap” de ar.

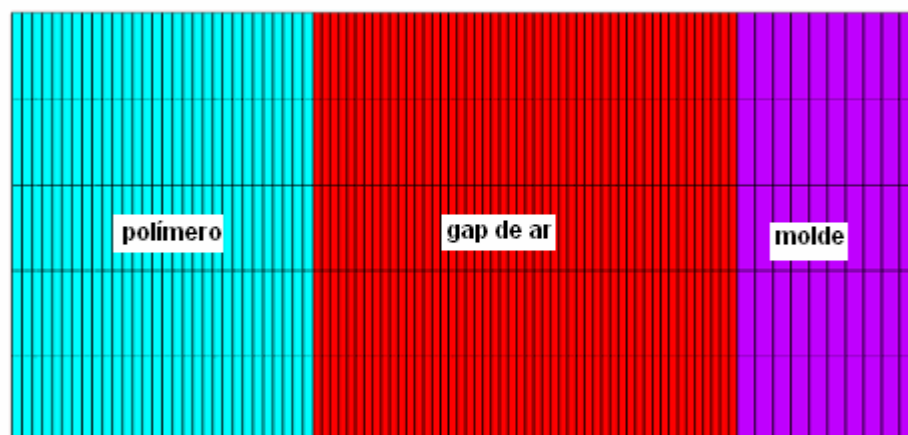


Figura 3.9 Geometria em 2D e correspondente malha para a simulação da rotomoldagem com o “gap” de ar.

A segunda etapa (solução) consiste em carregar as informações do problema e escolher o tipo de análise.

Formulação Matemática do Processo e Carregamento: Para a simulação da rotomoldagem, devido à geometria esférica do molde, a transferência de calor é unidimensional por condução no polímero e no metal, ocorrendo ao longo da direção radial. No caso do molde, também o software aplica a equação da condução do calor em função da entalpia (equação 3.4), porém, nesse caso não se considera o termo fonte, pois não ocorre mudança de fase do metal.

Para o polímero, foram consideradas as mesmas condições da simulação do resfriamento do disco, no que se refere à transferência de calor por condução. Para as condições de contorno na interface molde–ar externo, assume-se que o calor que chega por condução sai por convecção, então o processo é governado pela equação 2.27, no qual foi aplicado o coeficiente de transferência de calor com valor $h = 23,7 \text{ W}/(\text{m}^2.\text{K})$, como proposto por Gogos et al [38] e também $h=50\text{W}/(\text{m}^2.\text{K})$ que representa uma convecção forçada (ventilador), mas perfeitamente aplicável ao processo de rotomoldagem, como verificado por Canova [39].

Nas simulações da rotomoldagem não foi considerado o ar interno ao molde, pois, segundo Gogos et al [38], ele é desprezível. Canova [39] verificou que o ar interno representa apenas 0,4% do calor total a ser transferido no processo de resfriamento.

A condição inicial para o resfriamento aplicada na simulação da rotomoldagem da poliamida foi 275°C.

Tipo de Análise: Em todas as simulações foi aplicada a análise transiente, pois como comentado anteriormente, durante o processamento de polímeros na rotomoldagem, a temperatura varia de acordo com o tempo. Nesse caso, a solução dos sistemas de equações geradas também seria interrompida caso não houvesse convergência.

Nesta etapa final da simulação (pós-processamento), foram analisadas as informações numéricas de tempo e temperatura, bem como as animações, fornecidos pelo software AnsysTM. Essas informações foram transportadas para o programa gráfico Excel sendo então analisadas e discutidas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Cinética de Cristalização

Como a poliamida é um polímero semicristalino, é necessário incluir o efeito do calor de cristalização na simulação do resfriamento da amostra. A figura 4.1 mostra o fluxo de calor em função da temperatura para a amostra de poliamida 66 obtida em ensaios de DSC em diferentes taxas de resfriamento.

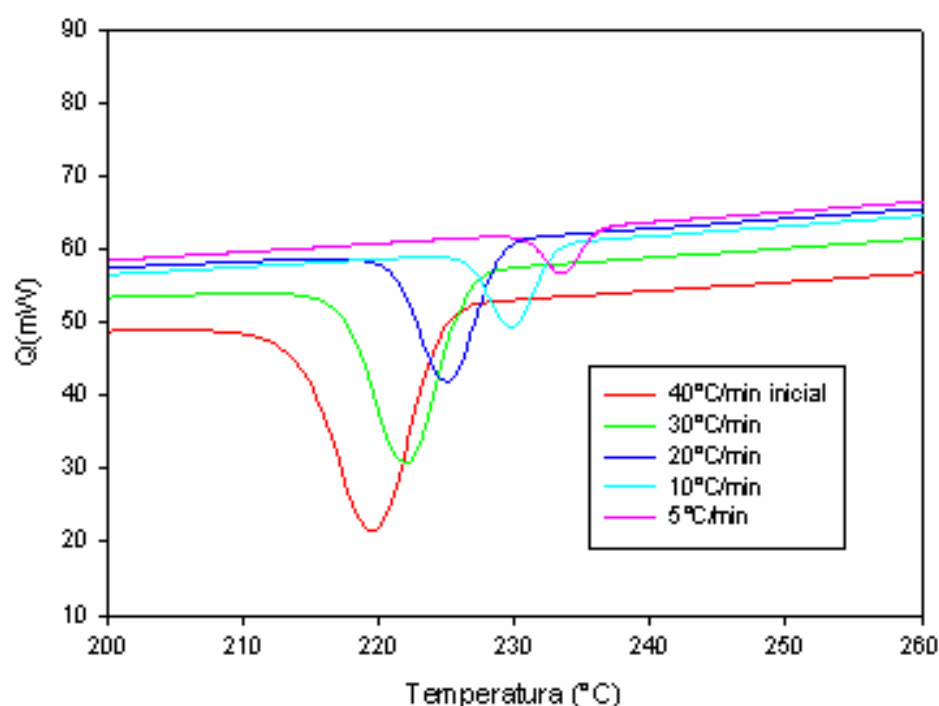


Figura 4.1 Fluxo de calor em função da temperatura para a amostra de poliamida 66.

A partir desses dados foi possível incluir o efeito do calor de cristalização nas curvas de entalpia que foram utilizadas na simulação da rotomoldagem da poliamida via software AnsysTM, como será mostrado no item 4.2. Os dados da figura 4.1 permitiram também a determinação da taxa de cristalização em função da temperatura para que se pudesse então aplicar o método da curva mestre, utilizado para obter os parâmetros da equação de cinética de cristalização de Nakamura. Apesar de não ter sido esta a opção escolhida no presente trabalho para se incluir o efeito do calor de cristalização nas simulações via software

AnsysTM, estes parâmetros da equação de Nakamura foram calculados, conforme mostrado a seguir, visando seu uso em trabalhos futuros.

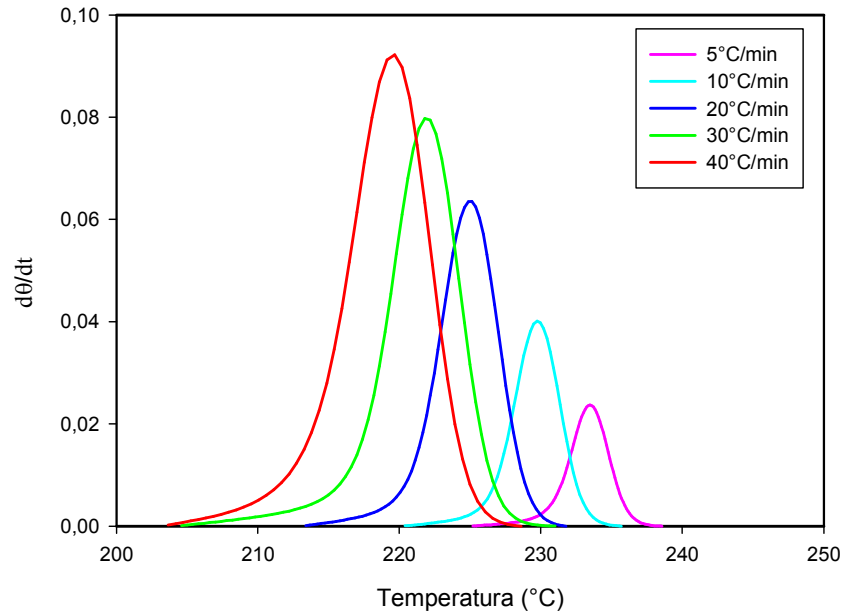


Figura 4.2 Taxa de cristalização $d\theta/dt$ em função da temperatura em diferentes taxas de resfriamento da amostra de poliamida 66.

Os dados da taxa de cristalização em função da temperatura da figura 4.2, foram aplicados na equação 2.16:

$$\frac{\left(\frac{d\theta}{dt}\right)_{ij}}{\left(\frac{d\theta}{dt}\right)_{rj}} = \frac{K(T_{ij})f(\theta_j)}{K(T_{rj})f(\theta_j)} = \frac{K(T_{ij})}{K(T_{rj})} = a_T(T_{ij})$$

Para esta equação, foi escolhida a taxa de resfriamento de 20°C/min e o grau de cristalinidade (θ) igual a 0,4 como referências para obter o fator de deslocamento $a_T(T_{ij})$ em função da temperatura para diversos graus constantes de cristalinidades j , sendo então representados graficamente como mostra a figura 4.3. Pode-se observar que para esta taxa de resfriamento, o fator de deslocamento $a_T(T_{ij})$ é igual a 1 obtendo o valor 0 no $\log a_T(T_{ij})$ para os diversos graus de cristalinidades. Desses dados foi então escolhido para esta taxa de 20°C/min, uma temperatura de referência arbitrária, $T_r = 225,34^\circ\text{C}$ e as curvas da

figura 4.3 foram deslocadas para obter a curva mestre do fator de deslocamento à temperatura de referência. Obteve-se uma boa superposição dos dados de cinética, como pode ser visto na figura 4.4.

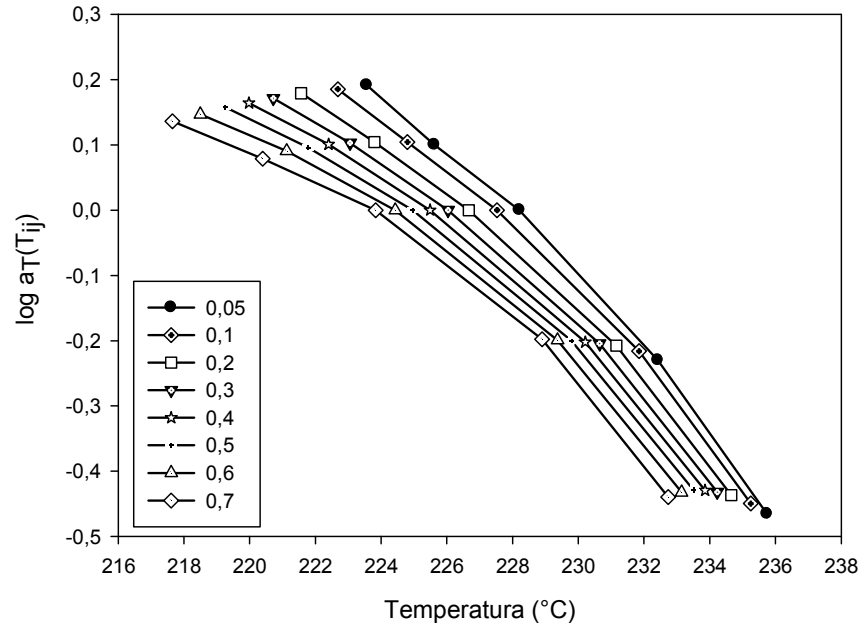


Figura 4.3 Fator de deslocamento em função da temperatura para diversos graus de cristalinidades (θ).

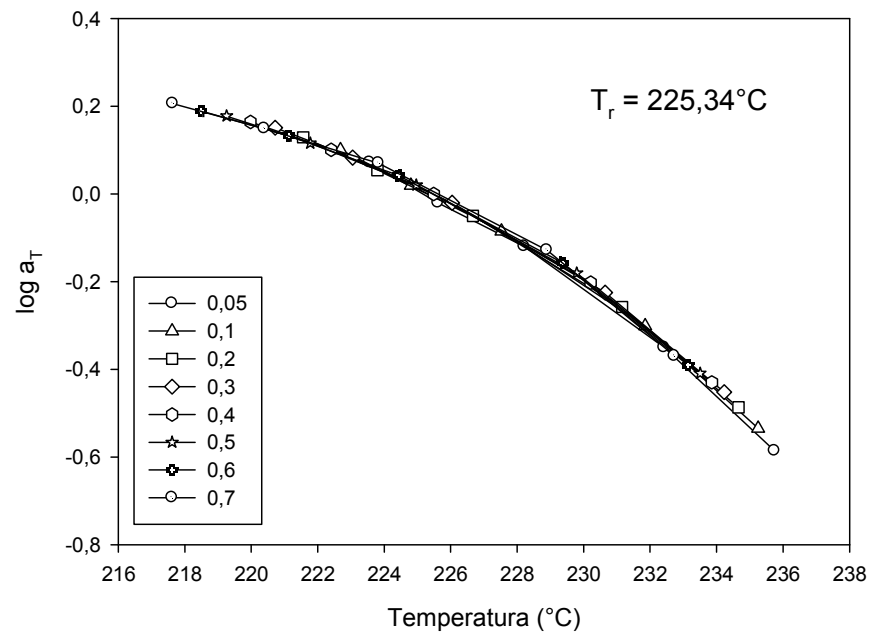


Figura 4.4 Log a_T em função da temperatura da amostra da poliamida 66 na temperatura de referência $T_r = 225,34^{\circ}\text{C}$.

O fator de deslocamento a_T foi ajustado por uma equação polinomial do terceiro grau e então foi aplicado na equação 2.17,

$$\xi = \int_0^t a_T(T(t')) dt$$

para obter o tempo reduzido (ξ) para cada taxa de resfriamento. A figura 4.5 apresenta os dados de cristalinidade relativa em função do tempo para as diversas taxas de resfriamento. A figura 4.6 mostra estes mesmos dados quando transformados em cristalinidade relativa em função do tempo reduzido. Observa-se a boa superposição das curvas, indicando que a curva mestre se mostra válida para obter os parâmetros cinéticos da cristalização não isotérmica para a amostra de poliamida 66.

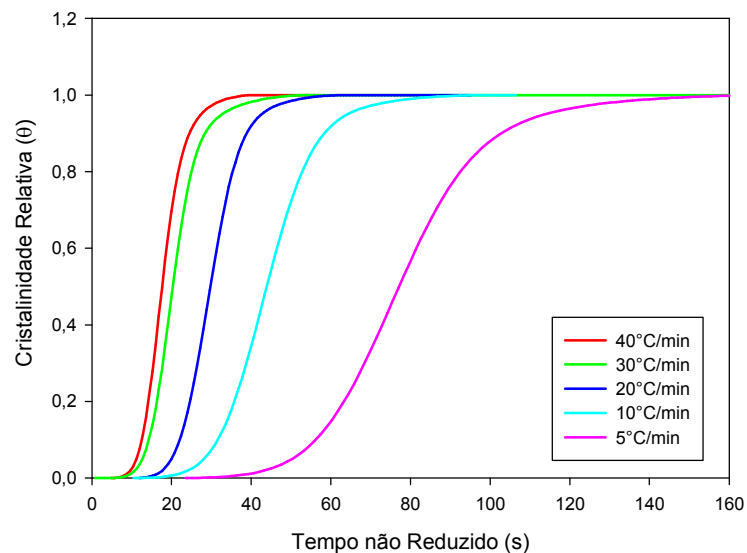


Figura 4.5 Curva da cristalinidade relativa (θ) em função do tempo não reduzido para cristalização não-isotérmica nas diversas taxas de resfriamento, para amostra de poliamida 66.

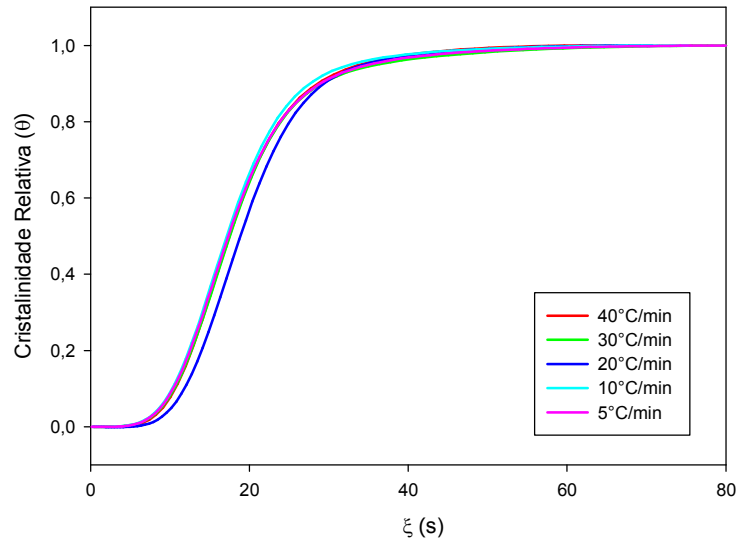


Figura 4.6 Curva da cristalinidade relativa (θ) em função do tempo reduzido para cristalização isotérmica na temperatura de referência $T_r=225,34^\circ\text{C}$, para a amostra de poliamida 66.

Com os dados da cristalinidade (θ) em função do tempo reduzido (ξ) para as diversas taxas de resfriamento, o tempo de meia cristalização na temperatura de referência $(t_{1/2})_r$ foi obtido. Então foi possível determinar a constante de cristalização isotérmica, $K(T_r)$, na temperatura de referência pela equação 2.18:

$$K(T_r) = \frac{(\ln 2)^{1/n}}{(t_{1/2})_R}$$

Para esse cálculo foi assumido que o n é igual a 3, pois o resfriamento é feito a partir do fundido, gerando morfologia esferulítica. A partir de $K(T_r)$ a constante de cristalização não isotérmica a qualquer outra temperatura $K(T)$ foi determinada, pela equação 2.19,

$$a_T(T) = \frac{K(T)}{K(T_r)}$$

usando o fator de deslocamento a_T encontrado anteriormente. Esses dados experimentais de $K(T)$ foram ajustados pela equação de Hoffman & Lauritzen, equação 2.12,

$$\left(\frac{1}{t_{1/2}} \right) = \left(\frac{1}{t_{1/2}} \right)_0 \exp \left(- \frac{U^* / R}{T - T_\infty} \right) \exp \left(- \frac{K_g}{T \Delta T f} \right)$$

e então determinados os parâmetros $(1/t_{1/2})_0$ e K_g para o modelo de Nakamura. Os valores obtidos desses parâmetros de cinética foram ajustados por regressão linear e os resultados foram, respectivamente $3,7116 \times 10^{25} \text{ s}^{-1}$ e $5,62389 \times 10^5 \text{ K}^2$. O coeficiente de correlação da reta foi 0,9987, mostrando um bom ajuste da reta com os valores experimentais, como pode ser observado na figura 4.7. Os valores fundamentais para a poliamida 66, utilizados na equação 2.12 foram: $U^* = 17,4 \text{ Kcal/mol}$, $T_m^o = 285^\circ\text{C}$, $T_\infty = 15^\circ\text{C}$, $T_g = 45^\circ\text{C}$ [53].

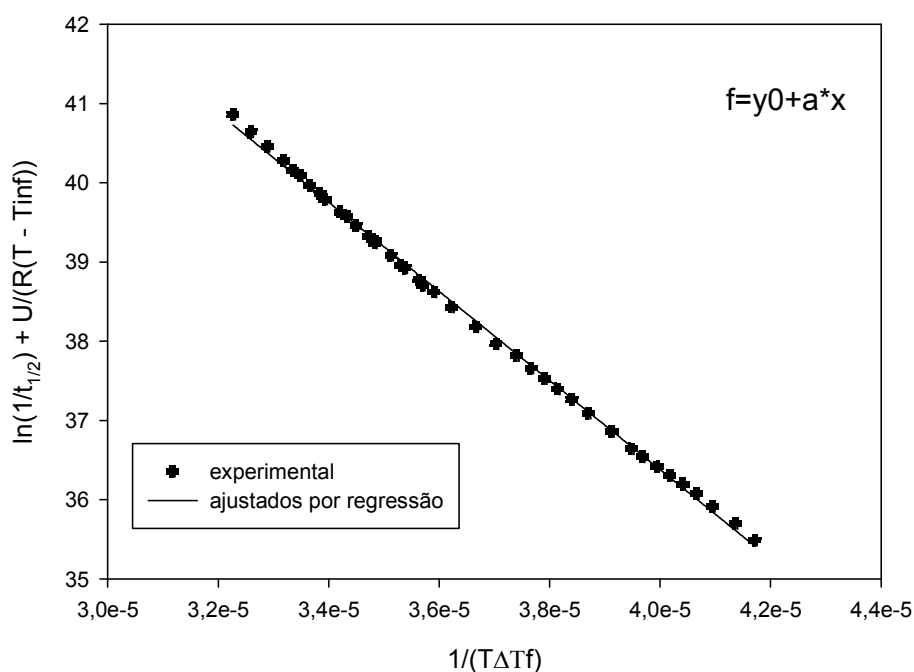


Figura 4.7 Gráfico para determinação dos parâmetros da equação de Hoffman & Lauritzen.

Para utilizar os parâmetros cinéticos obtidos via método da curva mestre no modelo de Nakamura é necessário conhecer o tempo de início do processo de cristalização (tempo de indução), pois o modelo de Nakamura não leva em conta essa informação. Os valores experimentais dos tempos de indução foram estimados pelo início do processo de cristalização do termograma do DSC e aplicados na equação de Sifleet (2.13),

$$\int_0^{t_i} \frac{dt}{t_i(T)} = 1$$

que relaciona o tempo de indução não-isotérmico com o tempo de indução isotérmico, que pode ser descrito pela equação de Godovsky-Slominski (2.14).

$$t_i = t_m (T_m^0 - T)^{-a}$$

Obtidos esses parâmetros, o modelo de Nakamura pôde ser aplicado para gerar os dados de cinética de cristalização não-isotérmica do material, permitindo a comparação com os dados experimentais do material obtidos via DSC. Esta comparação é mostrada na figura 4.8.

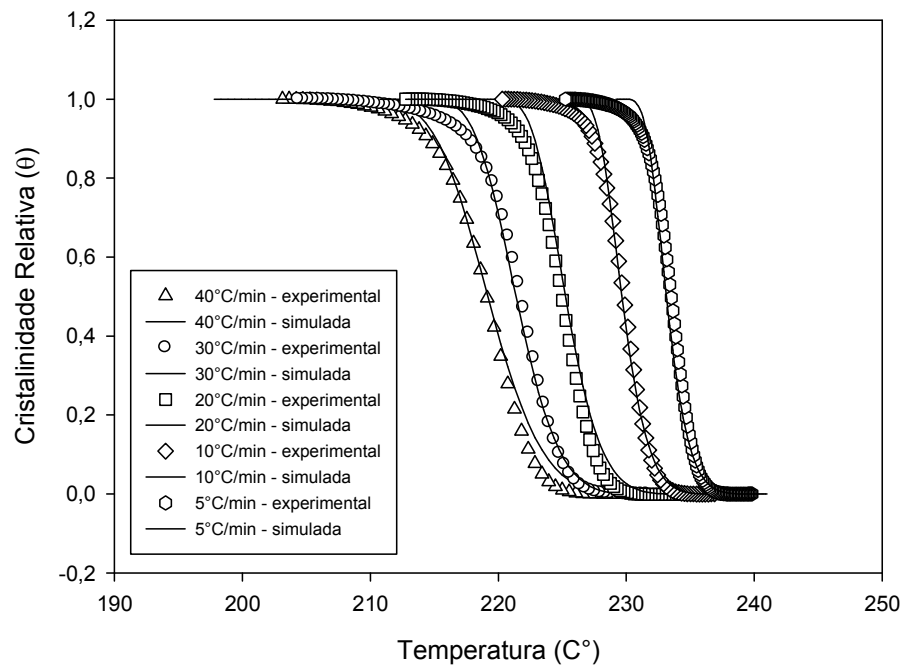


Figura 4.8 Cristalinidade relativa experimental e simulada em função da temperatura em diferentes taxas de resfriamentos para a amostra de poliamida 66.

Pode-se observar uma boa concordância entre os dados simulados e os experimentais, observando-se pequenas diferenças apenas nos estágios finais do processo de cristalização. No entanto, como mencionado por [35] estas discrepâncias são comuns em função da conhecida limitação da equação de

Nakamura, ou mesmo da equação isotérmica de Avrami, em descrever todo o processo de cristalização. Entretanto, o método da curva mestre se mostra válido para determinar a constante não-isotérmica $K(T)$ em função da temperatura para a poliamida 66.

Para simulação do processamento de polímeros, no caso de moldagem por injeção, por exemplo, é necessário fazer extrapolações, pois as taxas de resfriamento nesse tipo de processo industrial, são bem maiores do que as taxas utilizadas para determinar os parâmetros do modelo, devido às limitações do resfriamento de DSC. Porém, o modelo poderia ser perfeitamente aplicado à simulação da rotomoldagem, onde o resfriamento é bem mais lento que a moldagem por injeção. No entanto, em virtude do nível de complexidade envolvido, isto deverá ser objeto de estudo em trabalho futuro com objetivo específico de desenvolver tal rotina no software AnsysTM.

4.2 Curva de Entalpia em Função da Temperatura

A curva de entalpia com o calor de cristalização incluído foi a opção escolhida para ser empregada na simulação do resfriamento dos discos da poliamida 66 e também na simulação da rotomoldagem.

A entalpia total que representa o resfriamento é representada pela equação 3.1.

$$H_t = \int_{T_0}^T c_p dT + \Delta H_c$$

A entalpia de cristalização (ΔH_c) foi obtida por meio de informações de DSC, onde a figura 4.1 mostra o fluxo de calor em função da temperatura para as diversas taxas de resfriamento. A partir desses dados foi localizada no termograma do DSC, a temperatura de início da cristalização (T_{ic}) e a temperatura final de cristalização (T_f) com os seus correspondentes fluxos de calor como mostra a figura 4.9, para algumas taxas de resfriamento.

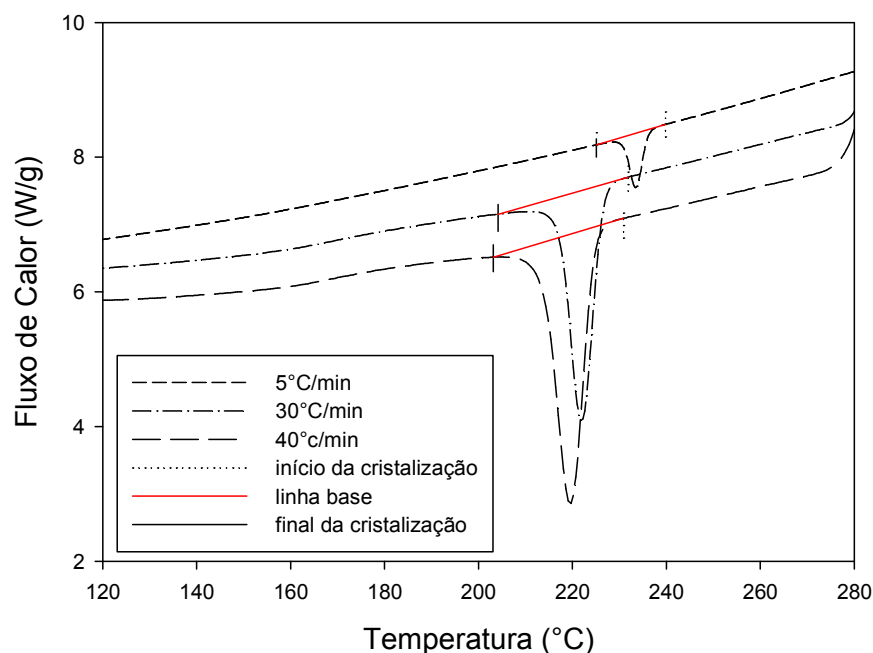


Figura 4.9 Fluxo de calor em função da temperatura para diversas taxas de resfriamento da amostra de poliamida 66, com indicação do início e final de cristalização e a linha base.

Foi então traçada uma linha base e a região do pico que representa a entalpia de cristalização (ΔH_c) foi obtida a partir do processo de integração das áreas parciais e posteriormente acrescida na expressão 3.1. As curvas de entalpia total estão representadas na figura 4.10 e os resultados obtidos da entalpia de cristalização para as diversas taxas de resfriamento são mostrados na tabela 4.1. Observa-se na figura 4.10 que a entalpia de cristalização varia na região de cristalização em relação as taxas de resfriamento e isso pode ser significativo no processo de resfriamento. Então para este trabalho foi utilizada a taxa de 40°C/min para simular o resfriamento do disco e o processo de rotomoldagem, por ser aquela que mais se aproxima das condições reais de processamento na moldagem rotacional.

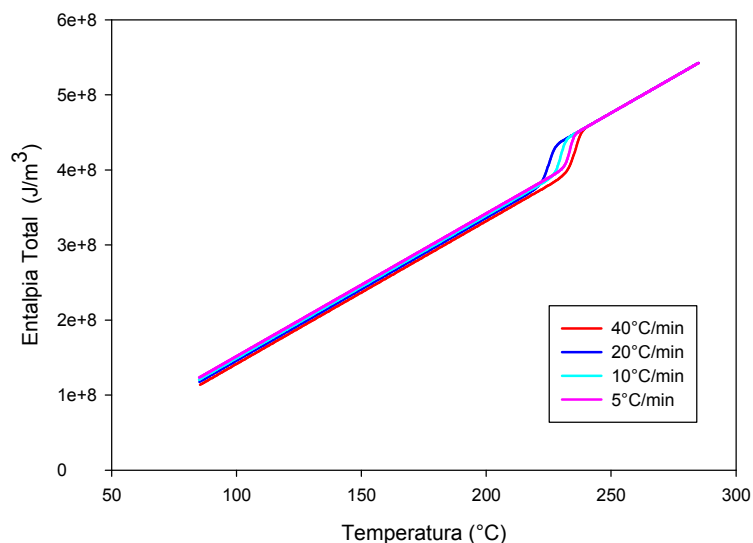


Figura 4.10 Curva de entalpia total em função da temperatura para diversas taxas de resfriamento obtida a partir da equação 3.1.

Tabela 4.1 Valores obtidos da entalpia de cristalização para várias taxas de resfriamento da amostra de poliamida 66.

Taxa de Resfriamento	ΔH_c (J/m ³)
5°C/min	-38694701
10°C/min	-41335759
20°C/min	-44514851
40°C/min	-48961425

4.3 Taxa Crítica de Resfriamento

Os termogramas fornecidos pelo DSC, representados na figura 4.1 foram utilizados para obter as temperaturas de cristalização em várias taxas de resfriamento, com o objetivo de serem aplicadas para se estimar a taxa crítica de resfriamento (R_c), condição de resfriamento na qual a poliamida 66 não mais sofreria a cristalização. Foi então, aplicado o método de Barandiarán e Colmenero [21] – método (BC), com as modificações feita por Carvalho e Canova [20], denominado método (MBC). Os resultados de T_c em função da taxa de resfriamento são mostrados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 Valores da temperatura de cristalização (T_c) em função das taxas de resfriamento para a poliamida 66.

$R(^{\circ}\text{C}/\text{min})$	$T_c (^{\circ}\text{C})$
5	233,29
10	229,85
20	224,91
30	221,84
40	219,61

A temperatura de fusão de equilíbrio (T_m^o) e a temperatura de transição vítrea T_g da poliamida 66 utilizada nesse trabalho foram, respectivamente, 285°C e 45°C , dados esses obtidos na literatura [53].

A figura 4.11 mostra o ajuste dos dados de T_c , descritos acima, aplicados nas equações 2.5 e 2.6 – método (BC) e os dados de T_g aplicados na equação 3.2 e 3.3 – método (MBC). O intercepto da reta de regressão corresponde ao $\ln R_c$ para o método BC e a intersecção da reta de regressão com a linha pontilhada corresponde ao $\ln R_c$ para o método MBC. Os interceptos e os respectivos valores de R_c são apresentados na Tabela 4.3.

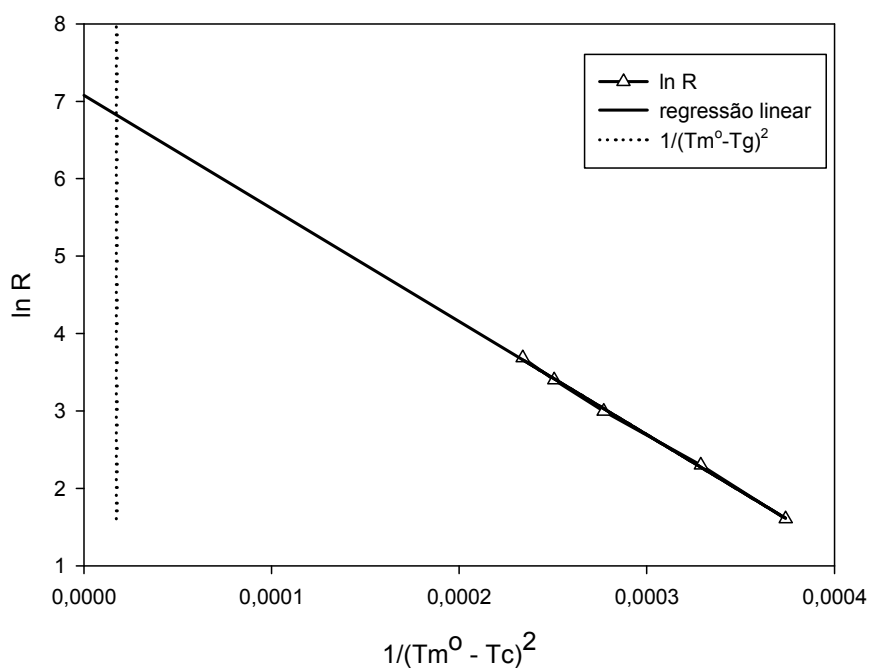


Figura 4.11 $\ln R$ em função de $1/\Delta T^2$ obtidos pelo método BC com o respectivo ajuste e pelo método MBC (linha vertical pontilhada).

Tabela 4.3 Valores do intercepto de A e taxa crítica de resfriamento da amostra da poliamida 66, obtidos pelos métodos BC e MBC.

Método	A(°C/min)	Rc (°C/min)
BC	7,0	1176
MBC	6,8	906

Pode-se observar que o valor de $\ln R$ para o método MBC é menor, em relação ao valor de $\ln R$ para o método BC. Isto corresponde a uma redução de 23% para a amostra estudada. Guimarães e Zanotto [54] verificaram que o R_c obtido pelo método BC para o P10MS é superestimado e concluíram que a determinação da T_m^0 é um fator muito importante na obtenção de R_c . Carvalho e Canova [20] estudaram o R_c para vários polímeros pelo método BC e o compararam com o método MBC, proposto por eles. Todos os resultados indicaram valores de R_c menores que o método original BC, mas concluíram que o efeito da imprecisão no valor de T_m^0 pode superar a influência da redução da taxa crítica predito pelo método modificado por eles.

Para este trabalho foi utilizada a T_m^0 de literatura, pois não era o objetivo central do trabalho determinar o R_c , mas, apesar da imprecisão dos resultados, a taxa crítica obtida para a poliamida 66 é bem mais alta que a taxa de resfriamento na rotomoldagem. Devido a isso, mostra-se que necessariamente neste processo a poliamida cristalizará durante o resfriamento, tanto da rotomoldagem quanto dos discos nos experimentos de choque térmico. Portanto, é fundamental a incorporação do calor de cristalização na entalpia da poliamida 66 para a simulação do resfriamento.

4.4 Simulação Computacional Via Software Ansys™

4.4.1 Simulação Computacional do Resfriamento do Disco

A simulação do resfriamento do disco foi realizada em virtude de ser uma forma de validar indiretamente a simulação do resfriamento via software Ansys™ com o calor de cristalização incluído na curva de entalpia. Isto em função de ser possível a determinação experimental do perfil de temperatura durante o

resfriamento dos discos, conforme descrito no item 3.1.1. Esta é uma forma de ganhar confiança nas simulações da rotomoldagem através do AnsysT^M, tendo em vista a impossibilidade de levantamento em nossos laboratórios de dados experimentais de perfil de resfriamento neste processo. Para esta simulação do resfriamento dos discos em ar foram utilizadas as propriedades da poliamida, conforme mostrado no item 3.2.6. Para a determinação do coeficiente de transferência de calor por convecção (h) do ar, utilizou-se o método da tentativa e erro. Para tanto, foram testados vários valores de h, sendo o melhor valor aquele que permitiu o melhor ajuste às curvas experimentais principalmente na região anterior à cristalização. Foram feitos experimentos ao ar livre, tendo em vista que o resfriamento no processo de rotomoldagem é lento. O valor do coeficiente de transferência de calor obtido pelo método da tentativa e erro foi $h = 10 \text{ W/m}^2\cdot\text{K}$, coerente com valores indicados em literatura para ar com convecção natural [14].

Nas figuras 4.12 e 4.13, estão apresentados os resultados do experimento do choque térmico comparado com os resultados simulados via software AnsysTM, para resfriamento em ar livre (experimentos A e B), com o ajuste do coeficiente de transferência de calor (h). Como mencionado no capítulo materiais e métodos, houve certa alteração de geometria dos corpos de prova durante o experimento devido a baixa viscosidade da poliamida 66. A Tabela 4.4 mostra as dimensões dos discos após fusão e solidificação por meio do experimento de choque térmico e também a posição, após o fim dos experimentos, do microtermopar inserido nas amostras.

Tabela 4.4 Dimensões dos discos e posição do microtermopar após experimento de choque térmico, em resfriamento ao ar livre (A e B).

		Dimensões do disco (mm)	Posição do microtermopar (mm)
Amostra(A)	Largura (diâmetro)	33	15
	Espessura	4	1,8
Amostra(B)	Largura (diâmetro)	33	11
	Espessura	3,1	1,3

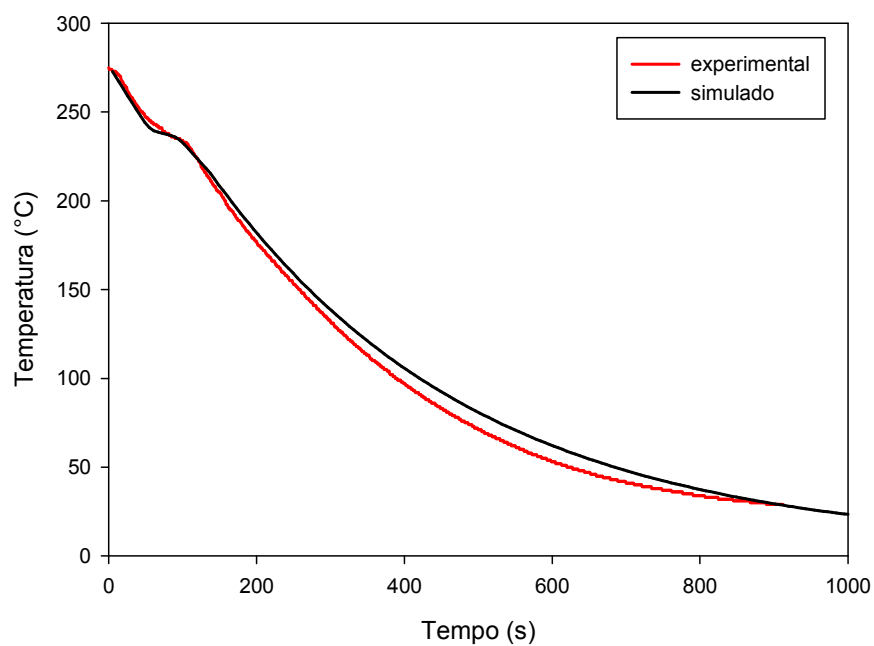


Figura 4.12 Perfil de temperatura simulado e experimental para resfriamento em ar livre (A).

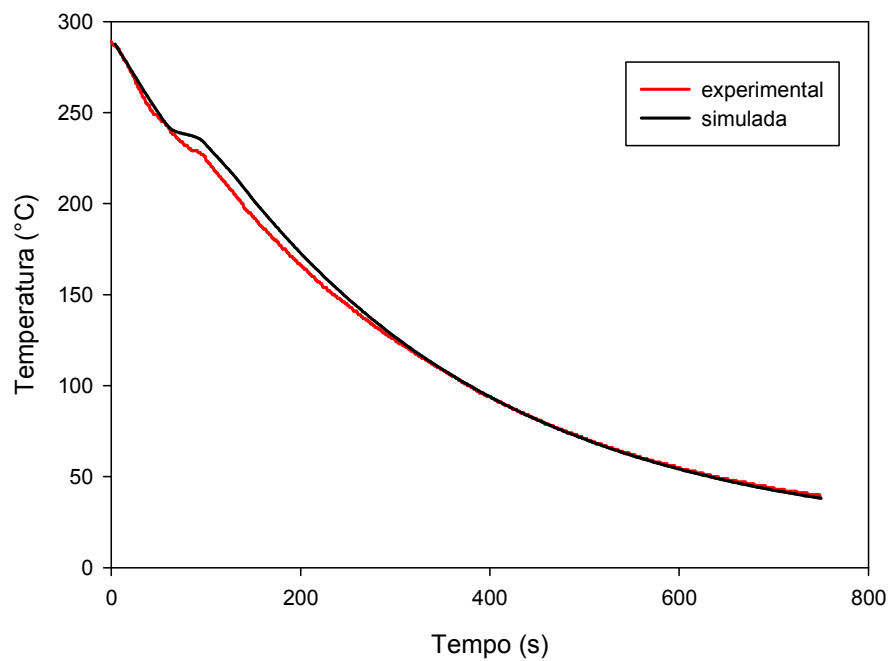


Figura 4.13 Perfil de temperatura simulado e experimental para resfriamento em ar livre (B).

Para o resfriamento em ar livre (A) da figura 4.12, observa-se um bom ajuste entre a curva simulada e a experimental, principalmente na região de cristalização, onde o calor liberado atrasa o processo e a curva exibe um patamar praticamente horizontal. Para o resfriamento em ar livre (B), representado na figura 4.13, percebe-se um atraso no início da cristalização da curva experimental em relação à curva simulada. A explicação para esta discrepância está relacionada com a variação da espessura da amostra, como pode ser visto na tabela 4.4. A amostra (B) apresentou espessura menor após o choque térmico e isso fez com que ocorresse um resfriamento mais rápido na porção inicial da curva em relação à amostra (A). Mostrando em gráficos de cores, as figura 4.14 e 4.15 confirmam essa tendência de resfriamento mais rápido da amostra (B) em relação a amostra (A).

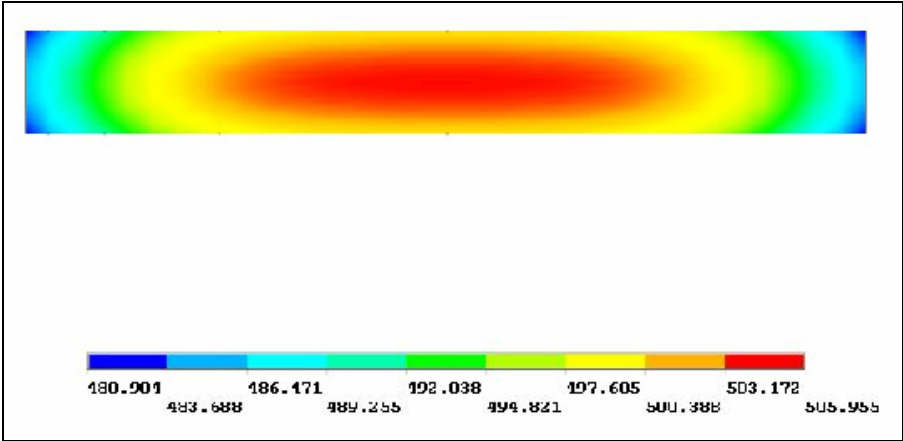


Figura 4.14 Perfil de resfriamento para a amostra (A) em tempo de 100 segundos.

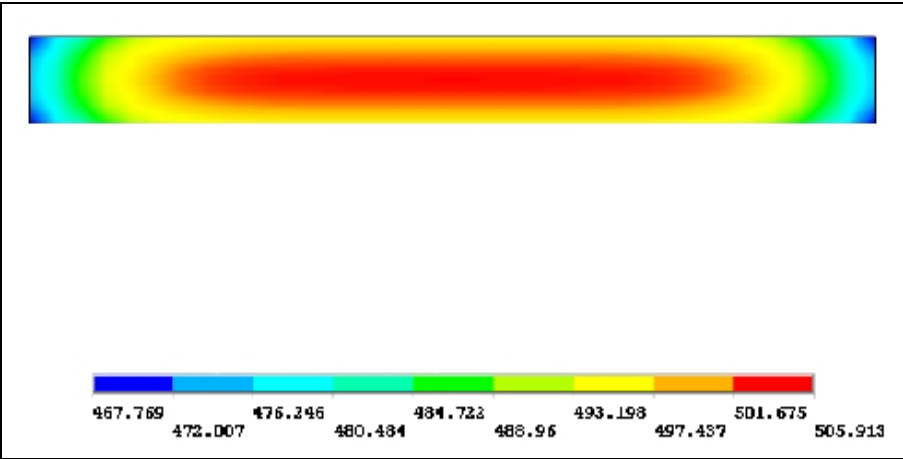


Figura 4.15 Perfil de resfriamento para a amostra (B) em tempo de 100 segundos.

Então, a partir da porção inicial das curvas experimentais da amostra (A) e (B), foi feito um ajuste por regressão linear e obteve-se os respectivos coeficientes angulares, os quais são mostrados na figura 4.16, correspondendo a taxas médias de resfriamento de 36 °C/min e 54 °C/min, respectivamente.

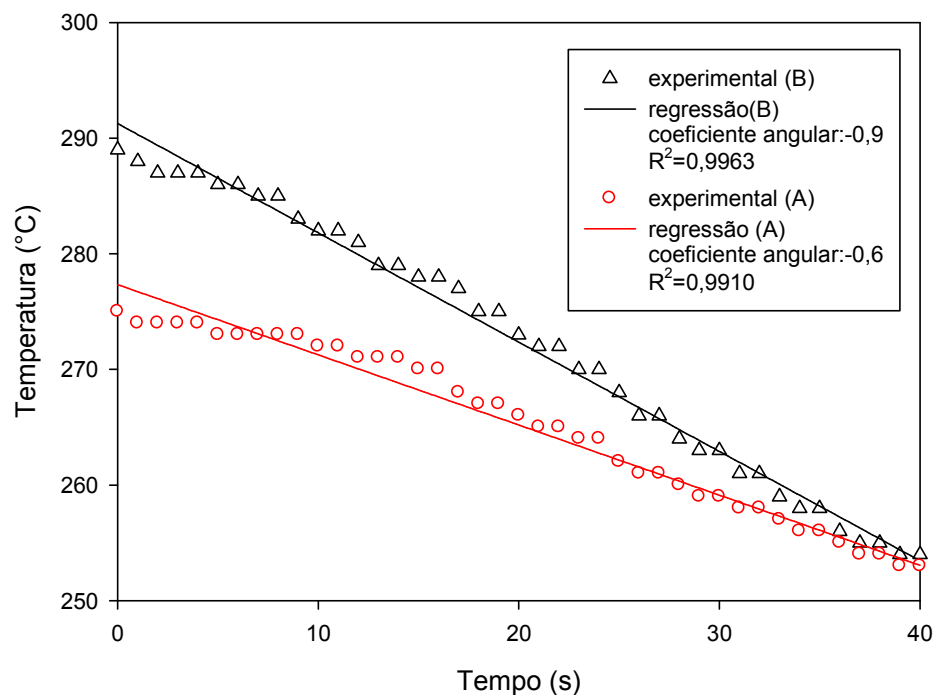


Figura 4.16 Curvas experimentais da porção inicial para amostra (A) e (B), ajustadas por regressão linear.

Como pode ser visto na figura 4.16, realmente ocorreu um resfriamento mais rápido na etapa anterior à cristalização no experimento B (em torno de 54 °C/min), fazendo com que a cristalização ocorra em temperaturas mais baixas. Então, seria necessário acrescentar na simulação a curva de entalpia para uma taxa superior a 40 °C/min. No entanto, esta é a maior taxa que o DSC da Perkin Elmer empregado permite para o levantamento de dados em condições de resfriamento controladas. Já no experimento A, a taxa média de resfriamento é de 36 °C/min, estando muito próxima da empregada no DSC para obtenção da curva de entalpia com o calor de cristalização embutido. Isto justifica o ajuste muito bom obtido na região de cristalização para o experimento A.

Para confirmar se a discrepância entre a curva simulada pelo AnsysTM e a curva experimental do experimento (B) era devido ao problema da taxa de resfriamento neste experimento ser maior que a máxima taxa utilizada no DSC para se determinar o comportamento de cristalização, 40 °C/min, foi utilizado o modelo de tempo de indução de cristalização (t_i) descrito pela equação de Godovsky-Slominski [34], equação 2.14, como será mostrado a seguir.

Os parâmetros a e t_m foram obtidos a partir dos dados de Tic em função das taxas de resfriamento do DSC, conforme tabela 4.5. A figura 4.17 mostra a regressão dos dados de $\ln t_{in}$ em função de $\ln$ taxa, a partir da qual foram obtidos os valores $a=10,48$ e $t_m= 1,03e19sK^6$. Estes parâmetros foram utilizados então para prever onde seria o início do processo de cristalização nas curvas experimentais e simuladas via Ansys de resfriamento dos discos. Os resultados obtidos para o tempo de indução e correspondente temperatura predita para a curva simulada via Ansys e a experimental são mostrados na tabela 4.6 e a figura 4.18 mostra esses mesmos resultados de forma gráfica.

Tabela 4.5 Taxas de cristalização experimental de DSC e tempo de início de cristalização (Tic) para o modelo de tempo de indução pela equação de Godovsky-Slominski [34].

Taxa (°C/min)	Taxa (°C/s)	Tic	$t_i(s)$	$\ln(t_i)$	$\ln(taxa)$
5	0,08	239,78	542,64	6,30	-2,48
10	0,17	236,96	288,24	5,66	-1,79
20	0,33	234,73	150,81	5,02	-1,10
30	0,50	231,80	106,40	4,67	-0,69
40	0,67	230,86	81,21	4,40	-0,41

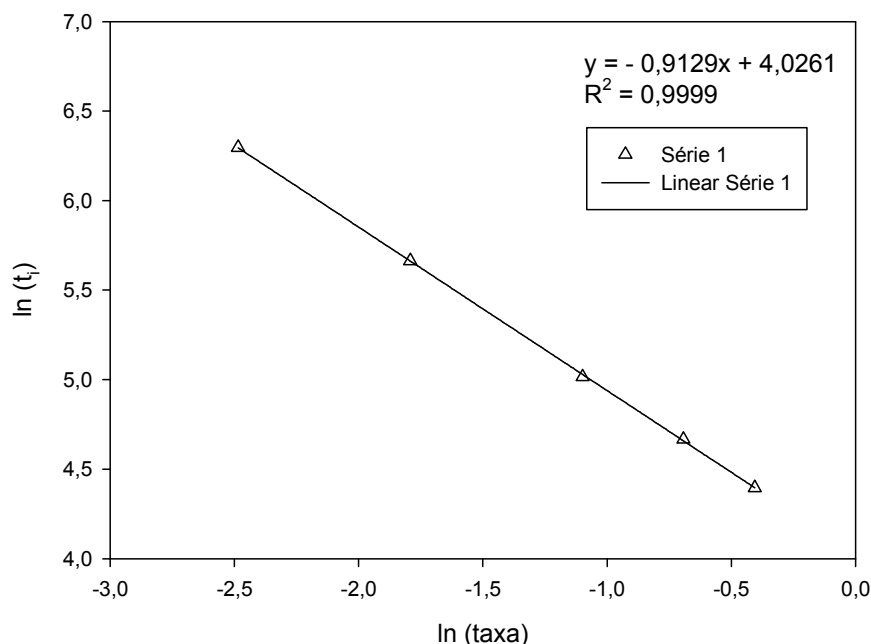


Figura 4.17 $\ln(t_i)$ em função de $\ln(\text{taxa})$ para o modelo de tempo de indução de cristalização usando a equação de Godovsky-Slominski [34].

Como pode ser visto na figura 4.18, o tempo de indução predito na curva experimental (77 s) indica que o início do processo de cristalização começa mais tarde do que o predito pelo Ansys usando a curva de entalpia baseada na taxa de resfriamento de 40 °C/min. Portanto, a curva de entalpia baseada na taxa de 40 °C/min do DSC está induzindo a cristalização iniciar antes do que deveria para este experimento B. Como já mencionado anteriormente, isto se deve à taxa média de resfriamento neste experimento B ser em torno de 56 °C/min. Neste caso, se fosse usada a equação de Nakamura associada ao modelo de tempo de indução, seria possível prever melhor a temperatura de início da cristalização, mesmo com uma taxa maior do que a máxima utilizada nos experimentos de DSC. Porém, a curva de entalpia não permite esta flexibilidade. Esta é uma desvantagem deste método da curva de entalpia em relação a um modelo de cinética de cristalização. No entanto, a curva de entalpia é mais simples, não exigindo muitos cálculos para determinação do parâmetro do modelo de Nakamura e também não exige programação do Ansys, como será o caso da inserção da equação de cinética em trabalhos futuros.

Tabela 4.6 Tempo de indução e temperatura predita para início da cristalização para curva simulada via Ansys e curva experimental para resfriamento do disco no experimento (B).

Perfil de temperatura	Tempo de Indução (s)	Temperatura Predita para início da cristalização (°C)
Simulado Ansys	90	236
Experimental	77	232

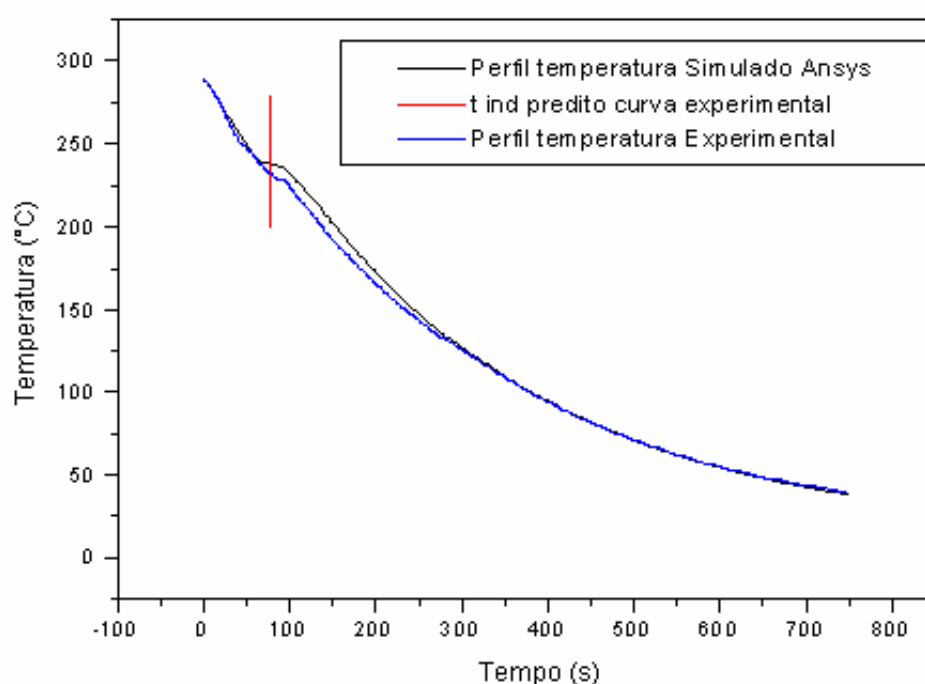


Figura 4.18 Determinação do tempo de indução para início da cristalização na curva experimental de resfriamento do disco utilizando os parâmetros do modelo de tempo de indução a e t_m da equação de Godovsky e Slonimsky calculados com base nos dados de cristalização em DSC.

Portanto, pela simplicidade, e levando-se em conta principalmente o experimento A, pode-se considerar que o software ANSYSTM se mostrou válido para simular a etapa de resfriamento em ar de discos de poliamida 66, incorporando-se o calor de cristalização na curva de entalpia. Ressalta-se também a grande vantagem de se utilizar geometria 2D, que permitiu grande economia de tempo e memória nas simulações. Em um trabalho similar utilizando o ANSYSTM, Canova [39] chegou a resultados bastante satisfatórios para a

simulação do resfriamento de discos de polietileno. No entanto, foi utilizada geometria 3D, ocasionando tempos de processamento e necessidade de memória para armazenamento dos dados muito superiores aos observados no presente estudo.

4.4.2 Simulação Computacional da Rotomoldagem

A simulação do resfriamento da poliamida na rotomoldagem via modelo de elementos finitos em 2D do software AnsysTM não pôde ser comparada diretamente com dados experimentais próprios ou mesmo de literatura. No entanto, baseado nos resultados da simulação dos discos para a poliamida mostrados no item 4.3.1 e nos resultados da simulação da rotomoldagem para o polietileno obtidos por Canova [39] utilizando-se o AnsysTM, validados pela comparação com dados experimentais de literatura, tem-se uma boa confiança na validade dos dados simulados para a rotomoldagem da poliamida que serão mostrados a seguir.

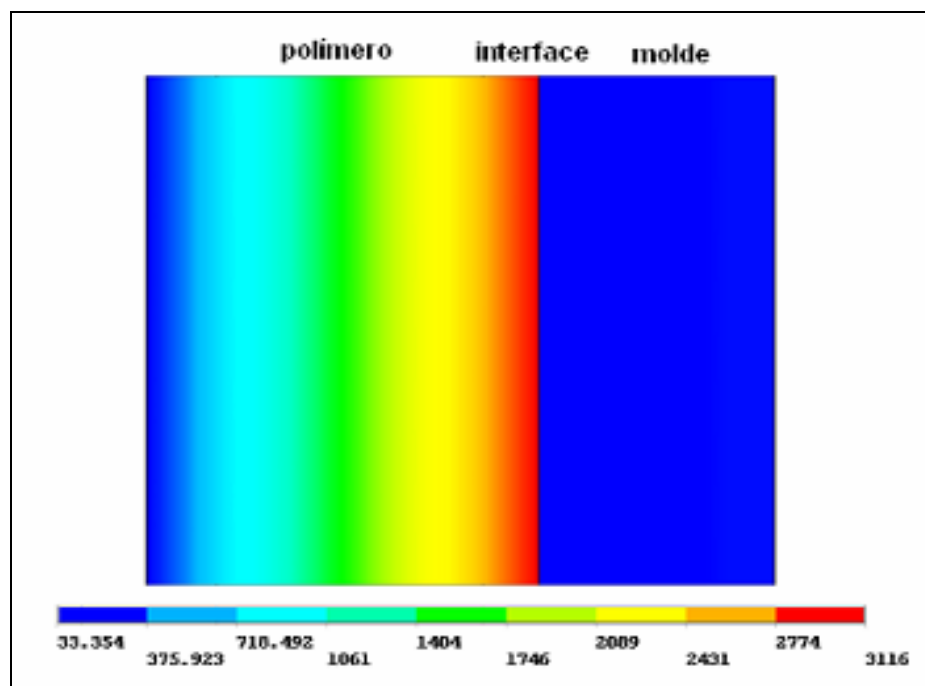


Figura 4.19 Gradiente térmico (K/m) no molde e no polímero na etapa de resfriamento da rotomoldagem para um tempo de 300 segundos.

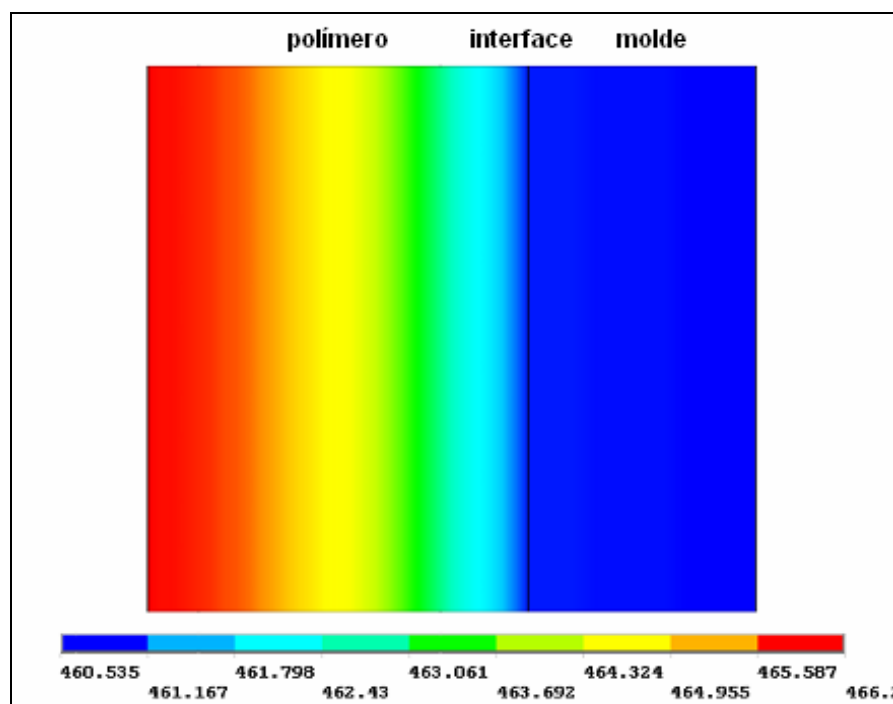


Figura 4.20 Perfil de resfriamento (K) do molde e do polímero na etapa de resfriamento da rotomoldagem para um tempo de 300 segundos.

Todas as simulações apresentadas foram realizadas com tempo total de 5400 segundos, o que determina tempo suficiente para resfriamento e desmoldagem do material.

Para simular a etapa de resfriamento da poliamida 66 no processo de rotomoldagem, foram estudados casos sem considerar a formação da camada de ar e com a formação da camada de ar entre polímero e molde.

Um fator importante a ser considerado no processo de rotomoldagem é o gradiente térmico desenvolvido durante a etapa de resfriamento. A figura 4.19 mostra o gradiente térmico no polímero e no molde para um tempo de 300 segundos sem considerar a camada de ar entre o molde e o polímero. Pode-se observar que no molde não existe gradiente térmico, enquanto no polímero é nítida a formação do gradiente. Esse comportamento é esperado, pois a condutividade térmica do molde metálico é em torno de 200 vezes superior a condutividade da poliamida 66. Na interface, como foi considerada a igualdade de temperatura, o polímero assume a temperatura do molde para aquele instante, como pode ser visto na figura 4.20, para as mesmas condições. Esse resfriamento assimétrico do polímero, ou seja, quando a parte em contato com o

molde se resfria mais rapidamente que a parte em contato com o ar interno, pode levar a um empenamento da peça, comprometendo a qualidade final do produto. Para se evitar o agravamento deste problema, normalmente se restringe a velocidade de resfriamento no processo de rotomoldagem.

Para verificar a influência da velocidade de resfriamento, foi simulado o perfil de resfriamento utilizando dois valores diferentes de coeficientes de transferência de calor (h), sem considerar a camada de ar. A figura 4.21 mostra que o coeficiente de transferência de calor tem um forte efeito na velocidade de resfriamento no processo de rotomoldagem, resultado este, também concluído por Canova [39] para o polietileno.

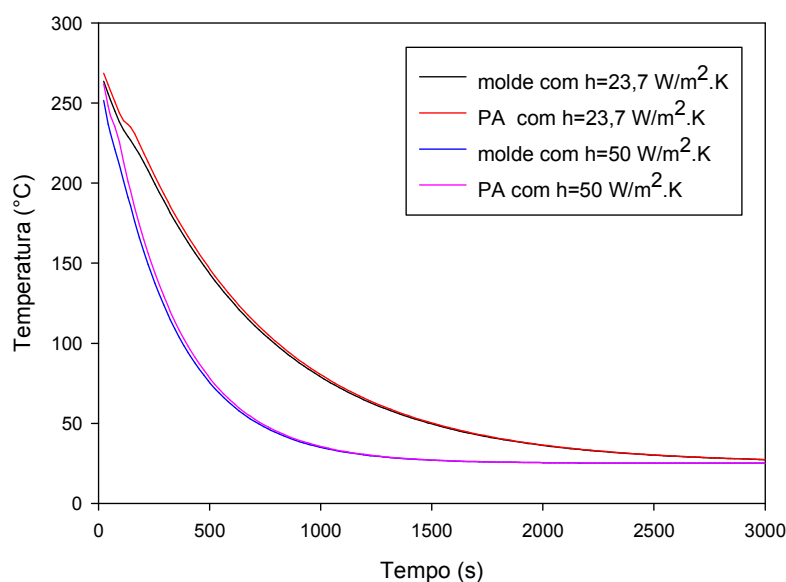


Figura 4.21 Perfis de temperatura em função do tempo para diferentes velocidades de resfriamento, sem considerar a camada de ar entre o molde e o polímero.

No entanto, quando se pretende reproduzir através de simulações o processamento real de polímeros na rotomoldagem, é importante levar em conta a formação da camada de ar entre o molde e o polímero, pois, quando o polímero solidifica, seu volume diminui provocando uma separação entre a peça moldada e o molde. As figuras 4.22 e 4.23 apresentam as simulações para o resfriamento das posições-chave do sistema durante a rotomoldagem, considerando-se a camada de ar, mas sem levar em conta o efeito da formação do “gap” de ar em diferentes velocidades de resfriamento. As curvas referentes à interface e ao molde se sobrepõem neste caso quando não há “gap” de ar, pois a condição de

contorno foi a igualdade de temperatura como mencionado anteriormente. Então fica muito nítida a influência do calor de cristalização no perfil de temperatura das curvas referentes à região interna da poliamida e a superfície interna da poliamida. Apesar do efeito da cristalização embutido na entalpia ser o único parâmetro que está influenciando o resfriamento nesses casos, ele não é tão pronunciado quanto se esperava.

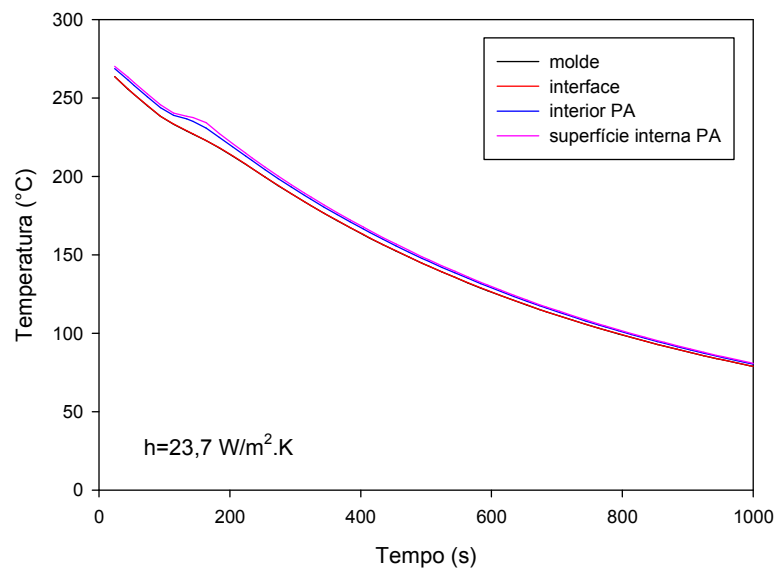


Figura 4.22 Perfis de temperatura para diferentes posições do sistema de rotomoldagem durante resfriamento em ar com $h = 23,7 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$ não levando em conta o efeito do “gap” de ar entre polímero e molde.

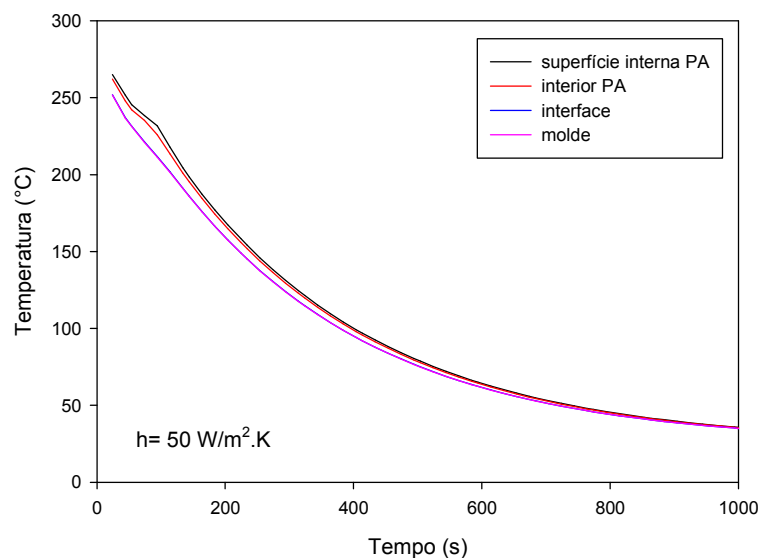


Figura 4.23 Perfis de temperatura para diferentes posições do sistema de rotomoldagem durante o resfriamento em ar com $h = 50 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$ não levando em conta o efeito do “gap” de ar entre polímero e molde.

A figura 4.24 mostra o efeito da formação do “gap” de ar no perfil de resfriamento. O efeito do “gap” de ar foi obtido gerando-se uma curva artificial de condutividade térmica em função da temperatura como descrito no item 3.2.6 do capítulo materiais e métodos. Observa-se nessa figura que a temperatura do polímero se torna bem distinta da temperatura do molde, a partir do momento que ocorre a formação do “gap” de ar. Também se pode observar o efeito da cristalização na superfície interna e no interior do polímero, atrasando o resfriamento em relação ao molde. O efeito da cristalização no atraso do processo de resfriamento nesse caso é superado largamente pelo efeito da formação do “gap” de ar. Essa tendência é confirmada visualmente pela figura 4.25, que mostra o perfil de temperatura no instante 300 segundos.

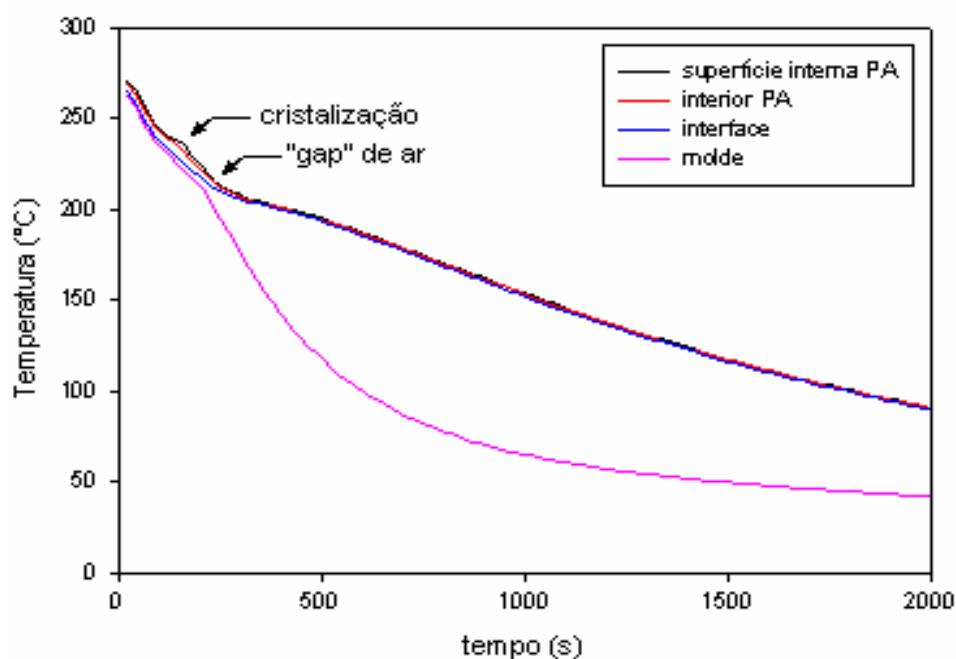


Figura 4.24 Perfis de temperatura em função do tempo para diferentes posições do sistema de rotomoldagem quando se incorpora o efeito do gap de ar e o calor de cristalização do polímero, para um $h = 23,7 \text{ W/m}^2\cdot\text{K}$.

É interessante observar que quando ocorre o descolamento, a temperatura do polímero passa a cair bem mais lentamente, como esperado. No entanto, observa-se que a taxa de resfriamento do molde aumenta. Isto também pode ser explicado, pois neste caso o molde passa a receber menor quantidade

de calor oriunda do polímero, sendo resfriado de forma mais eficiente pelo ar externo. Este efeito indica um grande perigo quando se controla o processo apenas pela medida da temperatura do molde através de termômetros por infravermelho. O que interessa realmente é a temperatura da peça rotomoldada e a figura 4.24 e 4.25 mostram que haverá um grande equívoco se a temperatura do molde for utilizada no controle do processo. Para vencer este problema, sistemas como o Rotolog podem ser usados para o monitoramento da temperatura do ar interno no sistema da rotomoldagem. No entanto, seu custo é elevadíssimo.

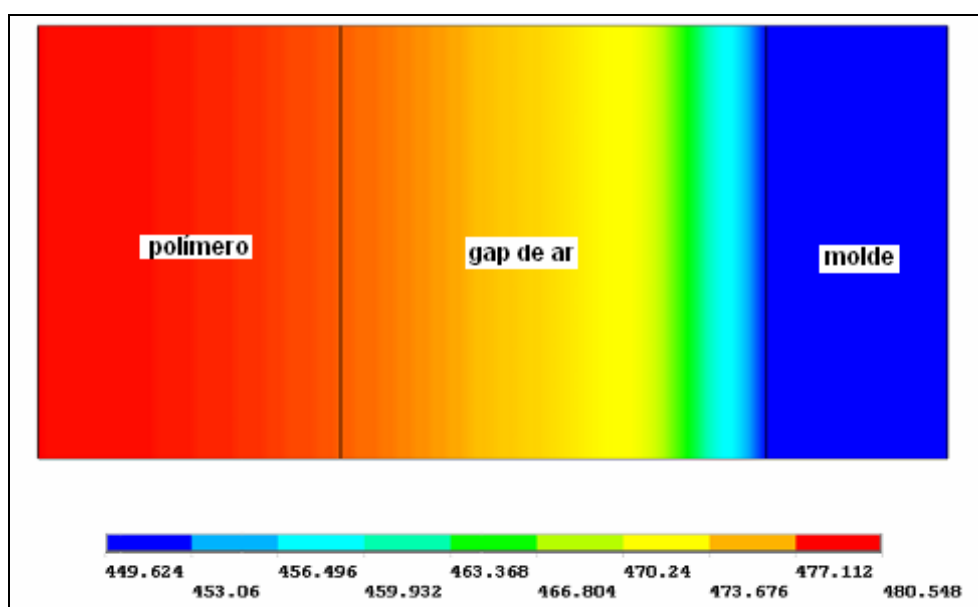


Figura 4.25 Perfil de temperatura para simulação em 2D do processo de rotomoldagem para a poliamida 66 com a formação do “gap” de ar na condição de resfriamento $h=23,7\text{W/m}^2\cdot\text{K}$.

A figura 4.26 mostra o perfil de resfriamento apenas para o molde para simulações com e sem a presença do “gap” de ar, empregando-se um coeficiente de transferência por convecção $h=23,7\text{W/m}^2\cdot\text{K}$. Com base nessa figura pode-se afirmar que o parâmetro “gap” de ar afeta o perfil de resfriamento do molde metálico, acelerando o resfriamento, como já comentado anteriormente. No entanto, este efeito não é tão intenso e é contrário ao do observado como o perfil de temperatura da peça polimérica, onde a taxa de resfriamento é drasticamente reduzida pelo gap de ar. Portanto, o monitoramento apenas do perfil de

temperatura do molde no ciclo não é um bom indicativo da real condição de resfriamento da peça polimérica.

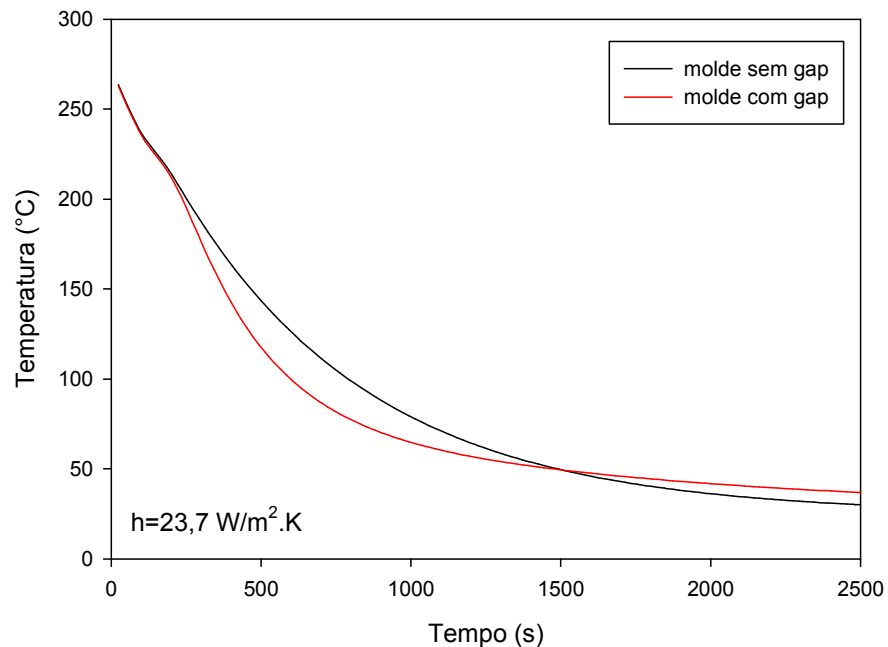


Figura 4.26 Perfil de temperatura para o molde durante a etapa de resfriamento da rotomoldagem com e sem o efeito do “gap” de ar entre polímero e molde.

A figura 4.27 mostra as simulações do perfil de resfriamento na região interna do polímero, levando-se em consideração os parâmetros que mais afetam o tempo de ciclo da rotomoldagem que são: a velocidade de resfriamento e a formação do “gap” de ar entre o polímero e o molde. Em todas essas simulações foi considerada a entalpia de cristalização, que, apesar de não ter um efeito significativo comparado com o coeficiente de convecção h e o gap de ar, não deve ser desprezada quando se trata de solidificação de polímeros semicristalinos.

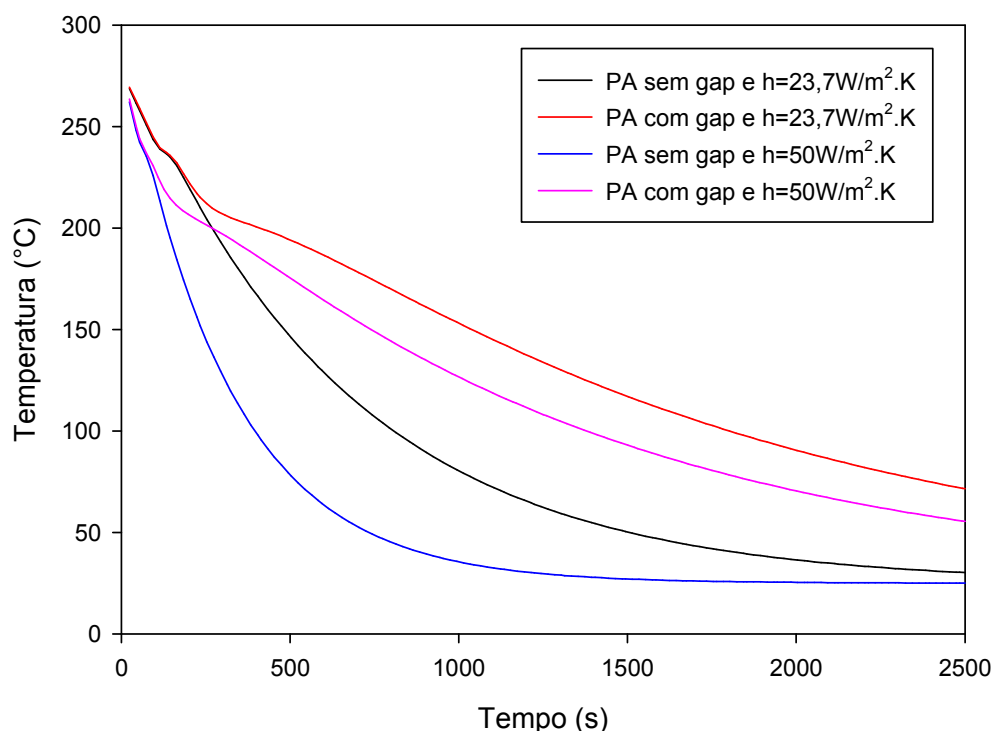


Figura 4.27 Perfis de resfriamento para a superfície interna da poliamida 66 rotomoldada considerando diferentes coeficientes de convecção do ar externo de resfriamento e o efeito do gap de ar entre polímero e molde.

Como pode ser visto na figura 4.27, a combinação desses dois parâmetros afeta de forma significativa a etapa de resfriamento da rotomoldagem. Gogos et al [38] concluíram que a presença do “gap” de ar aumenta em 31% o tempo de ciclo da rotomoldagem para as simulações de resfriamento da rotomoldagem para o polietileno. Gogos não utilizou o software AnsysTM, tendo realizado a simulação via diferenças finitas através de programação. No caso da poliamida do presente trabalho, efetuou-se este cálculo para uma condição de resfriamento $h=23,77 \text{ W/m}^2\cdot\text{K}$. Para uma região no centro da peça polimérica, chegou-se à conclusão que o tempo de ciclo da rotomoldagem é 44% menor se não for considerado o “gap” de ar, quando se desmolda a peça a uma temperatura de 60°C. Este valor foi obtido levando em conta o efeito da cristalização, combinado com a presença do “gap” de ar. Esta semelhança entre os resultados obtidos por Gogos é mais um forte indicativo da validade das simulações da rotomoldagem realizadas no presente trabalho.

Gogos et al [38] mencionaram ainda em seu trabalho a dificuldade de introduzir o efeito da retração do polímero em modelos numéricos porque não se sabe exatamente o volume de retração da peça polimérica quando ocorre a formação da camada de ar. Então, no presente trabalho, para verificar a influência da espessura da camada de ar no tempo de resfriamento, foi simulada também uma situação em que sua espessura correspondia a 20%, isto é, um quinto do valor anteriormente empregado.

A figura 4.28 apresenta uma comparação entre os perfis de temperatura da poliamida e molde para estas duas condições. Observa-se que, como esperado, a poliamida resfria mais rapidamente se a camada de ar for menos espessa. No entanto, para o molde o efeito é inverso, sendo a velocidade de resfriamento menor quando se reduz a espessura da camada. Isto se explica pelo fato do calor oriundo da poliamida chegar mais facilmente ao molde quando a camada é menos espessa, não deixando que este se resfrie tão rapidamente. No entanto, em longos tempos (em torno de 1700 s) e em temperaturas bem baixas (em torno de 50 °C) ocorre a inversão nas curvas de temperatura do molde para as diferentes espessuras. Isto se explica pelo calor que demorou a ser retirado da poliamida no caso da camada mais espessa estar chegando ao molde com um certo atraso. Portanto, agora, este calor faz com que o molde fique ligeiramente mais quente que no caso da camada de pequena espessura.

Tendo em vista este comportamento inverso da espessura da camada de ar para o molde e poliamida, a figura 4.28 mostra que o gradiente de temperatura entre polímero e molde num dado tempo aumenta consideravelmente com o aumento da espessura da camada isolante de ar. Sendo assim, observa-se que é de grande importância o levantamento da espessura mais próxima possível da real para que se faça uma boa previsão através de simulação do comportamento do ciclo térmico durante a rotomoldagem.

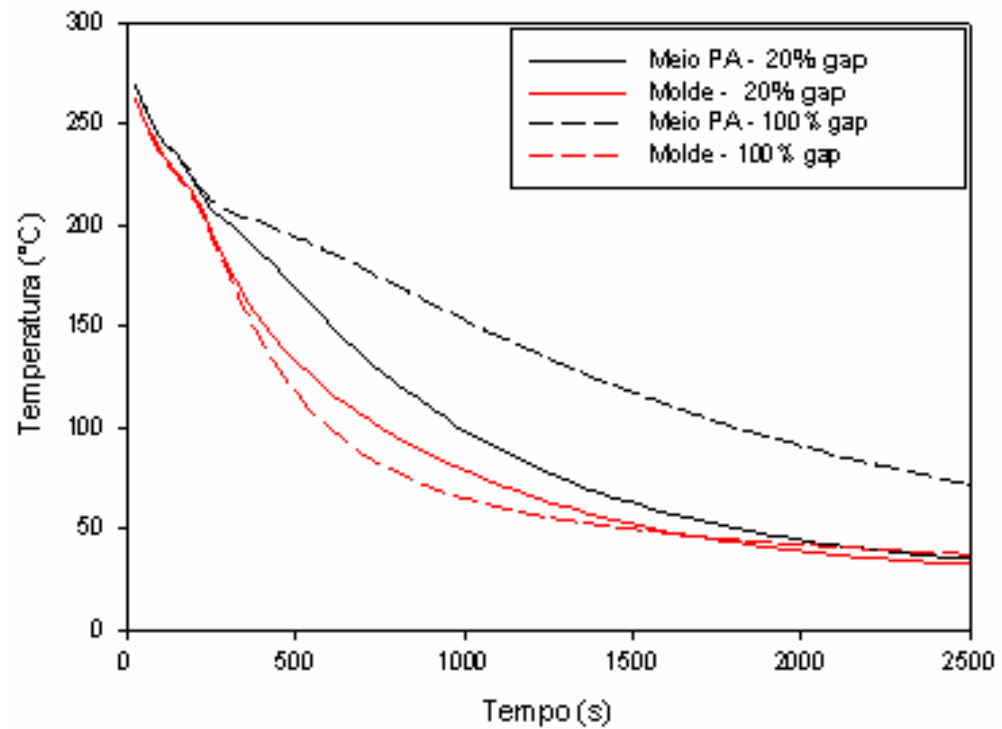


Figura 4.28 Perfis de temperatura em função do tempo para o molde e polímero com a formação de camada de ar em 100% de sua espessura (0,000428 m) e com 20% desta espessura para resfriamento em ar com $h=23,7 \text{ W/m}^2\cdot\text{K}$.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1 Conclusões

- O software AnsysTM de elementos finitos mostrou-se extremamente interessante para as simulações computacionais em geometria 2D, uma vez que exigem tempo relativamente curto para a resolução de problemas de engenharia que envolve fenômenos de transferência de calor.
- O experimento de choque térmico permitiu validar indiretamente a simulação via AnsysTM, incluindo efeito da cristalização por meio curva de entalpia.
- O efeito do “gap” de ar que se forma entre polímero e molde durante o resfriamento da rotomoldagem pôde ser analisado através do artifício de se considerar camada de ar de espessura fixa durante todo processo, mas com condutividade térmica artificialmente variável.
- Os resultados das simulações da rotomoldagem mostraram que o parâmetro determinante na etapa de resfriamento foi a formação do “gap” de ar entre o polímero e o molde, o qual atrasou drasticamente o processo, superando o efeito de diferentes coeficientes de transferência de calor na velocidade de resfriamento.
- A taxa de resfriamento do molde na rotomoldagem aumenta quando ocorre a formação da camada de ar. Esse efeito, associado ao atraso no resfriamento do polímero, pode levar a um grande equívoco se o processo for monitorado por termômetros de infravermelho que medem a temperatura do molde.
- O calor de cristalização não influencia fortemente a velocidade de resfriamento da poliamida na rotomoldagem, sendo um efeito menos importante que a formação da camada de ar entre polímero e molde.

- A redução na camada de ar que se forma quando o polímero solidifica provoca uma taxa de resfriamento mais rápida na poliamida e tem efeito inverso no molde.
- A taxa crítica de resfriamento para obtenção de poliamida amorfa é muito superior à taxa de resfriamento aplicado na rotomoldagem, mostrando que o material conseqüentemente cristalizará nesse processo.
- O método da curva mestre se mostrou bastante válido para a obtenção dos parâmetros cinéticos do modelo de Nakamura para a poliamida 66.

5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

Para a continuidade do trabalho, pode-se propor:

- ✓ Fazer a verificação experimental em um equipamento de moldagem rotacional para contribuir com os resultados simulados.
- ✓ Estudar a possibilidade de incorporar a equação de cinética de cristalização de Nakamura no software AnsysTM, tendo em vista que já foi feito um estudo sobre os parâmetros cinéticos desse modelo.
- ✓ Simular todo o processo de rotomoldagem incluindo a fase de aquecimento.
- ✓ Simular a rotomoldagem de poliamida com diferentes espessuras para que se possa verificar sua influência na formação do “gap” de ar entre o molde e o polímero.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CRAWFORD, R .J. Rotational moulding of plastics. 2.ed. [S.I.] John Willey, 1996.
2. POLIETILENO avança com reservatórios rotomoldados. Plástico Moderno on line, n. 320, 2002. Disponível em <http://www.plastico.com.br> Acesso em: 19 de março de 2002.
3. A PEQUENA notável tem fôlego para crescer. Plástico Moderno on line, n. 315, 2000. Disponível em <http://www.plastico.com.br> Acesso em: 26 de junho de 2000.
4. ROTOMOLDAGEM: projetos novos ancoram crescimento do processo. Plástico Moderno on line,n. 382, 2006. Disponível em <http://www.plastico.com.br> Acesso em: 10 de novembro de 2006.
5. NOVA Chemicals Corporation. Processing guide: rotational molding polyethylene. Canadá, 1999.
6. CRAWFORD, R .J.; THRONE, J. L. Rotational molding technology. [S.I.], Andrew Publishing, 2002.
7. EL MOLDEO rotacional, simple y eficiente. Plastunivers on line. n 43. 1997.
8. ROTATION. Magazine of International Rotational Moulding Industry. Spring, p.10-20, 1996.
9. ROTATIONAL molding resins: poly processing Company. [S.I., s.n.] 1999. (Technical Bulletin)

10. AMSC N/A Polyamide (nylon) plastics: properties, processing, performance, and military applications.military.(HANDBOOK) MIL-HDBK 797(AR). 1994.
11. CRAWFORD, R.J.; NUGENT, P.J. Plast. Rubb. Compos. Appl. 17. 992.
12. OLIVEIRA, M. J.; CRAMEZ, M. C.; CRAWFORD R. J. Struture-properties relationships in rotationally: moulded polyetilene. Journal of Materials Science, v.31, p.2227-40, 1996.
13. KREITH, F.; BOHN, S. Princípios de transferência de calor. São Paulo, [s.n.], 2003.
14. INCROPERA, P. I.; DEWITT, D. P. Fundamentos de transferência de calor e de massa. 4.ed. Rio de Janeiro, LTC, 1998.
15. MELO, M. L. N. M.; SANTOS, C. A.; PENHALBER, C. A. L. Determinação numérico/experimental do coeficiente de transferência de calor na interface metal-molde durante a solidificação do aço inoxidável AISI 304. Disponível em <http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo10634> Acesso em: maio de 2007.
16. BROWN, M. E. Introduction to thermal analysis techniques and application. New York, London Chapman and Hall, 1988.
17. BILIMEYER, F. Textbook of polymer science. New York, John Willey, 1984.
18. DI LORENZO, M. L.; SILVESTRE, C. Non-isothermal crystallization of polymers. Prog. Polym. Sci., Arco Felice-Itália, n.24, 1999.
19. CARVALHO, B. M. Estudo de cinética de cristalização aplicados à modelagem Simulação do processo de solidificação de PP. Tese (Doutorado) Universidade de São Carlos, 1998.

20. CARVALHO, B. M.; CANOVA, C. Modified method for obtaining the critical cooling rate of vitrification of polymers. *Materials Research*, v.10, n.4, p.449-52, 2007.
21. BARANDIÁRAN, I. M.; COLMENERO, J. J. *Non-crystal. solids*, v. 46, n. 277, 1981.
22. CABRAL, A. A.; CARDOSO, A. A. D.; ZANOTTO, E. D. *J. Non-crystal. solids*, v. , n. 320, p.1 2003.
23. KOLLMOGOROFF, N. A. *Izvestiya akad nauk. Ser Math., USSR*, n. 1 p. 355, 1937.
24. JOHNSON, W. A.; MEHL, K. F. *Trans. AIME* 135:416, 1939.
25. AVRAMI, M. Kinetics of phase change I. *J. Chem. Phys.*, v. 7, p.1103-12, 1939.
26. AVRAMI, M. Kinetics of phase change II. *J.Chem. Phys.* v. 8, p. 212-24, 1940.
27. EVANS, U. R. *Trans Fadaday Soc.* n.41, 1945, p. 399.
28. SUPAPHOL, P.; SPRUIELL, J. E. P. Isothermal melt-and cold-crystallization kinetics and subsequent melting behavior in syndiotactic polypropylene: a differential scanning calorimetry study. *Elsevier Polymer*, Knoxville, n.42, p.699, 712, 2001. TN 37996.
29. PATEL, R. M.; SPRUIELL, J. E. Crystallization kinetics during polymer processing: analysis of available approaches for process modeling. *Polym. Eng. Sci.*, [S.I.] v.31, p. 730-38, 1991.

30. NAKAMURA, K.; KATAYAMA, K.; AMANTO, T. Some aspects of nonisothermal crystallisation of polymers I.: consideration of the isokinetic condition. J. Appl. Polym. Sci., v.17, p.1031-41, 1973.
31. NAKAMURA, K.; KATAYAMA, K.; AMANTO, T. Some aspects of nonisothermal crystallization of polymers II.: consideration of the isokinetic condition. J. Appl. Polym. Sci., v. 17, p. 1031-41, 1973.
32. HOFFMAN, J. D.; LAURITZEN, S.L. Treatise on solid state chemistry. New York, Hannay N. B., 1976. v.3, Chap. 7
33. ISAYEV, A. I.; CATIGNAN, I. B. F. J. Polym. Sci., v. 37, n. 1526, 1997.
34. GODOVSKY, Y. U. K.; SLONINSKY, G. L. J. Polym. Sci. v. 12, n.1053, 1974.
35. CARVALHO, B. M.; BRETAS, R. E. S. Determinação da constante de cristalização não-isotérmica de polipropilenos modificados com ácido acrílico e anidrido maleico. Revista Brasileira de Polímeros, 2006.
36. CARVALHO, B. M.; GALERA, V. Determination of the non isothermal crystallization rate Constant of the Nakamura model by non linear regression for using in polymer processing simulation em regional meeting da Polymer Processing Society PPS-2004. Florianópolis, [s.n.] 2004.
37. VLACHOPOULOS, J.; GRECO, A.; MAFEZZOLI, A. Simulation of heat transfer during rotational molding. Wiley Periodicals, Inc. Adv Polym. Techn n. 22 p. 1-10, 2004. (Published on line InterScience)
38. GOGOS, G.; LIU, X.; OLSON, L. G. Cycle time predictions for the rotational molding process with and without mold-part separation. Polym. Eng. Sci., v.39, p. 617-29, 1999.

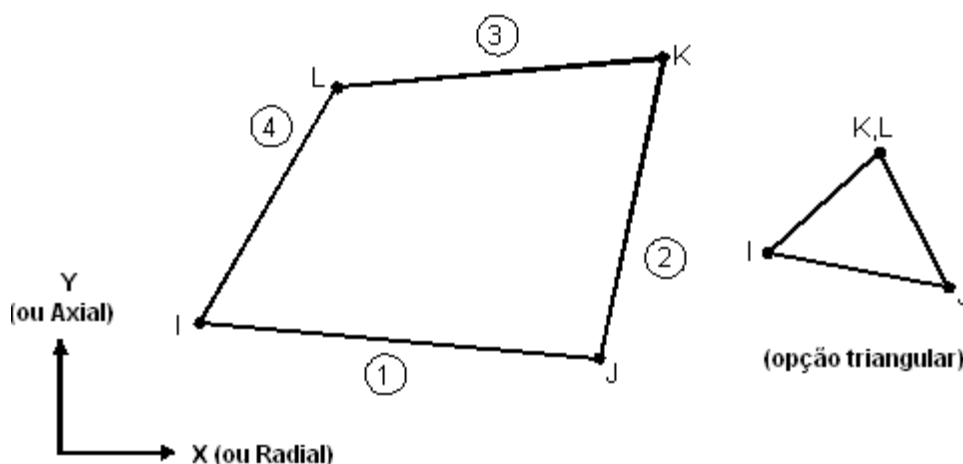
- 39.CANOVA, C. Simulação via elementos finitos da etapa de resfriamento da moldagem rotacional. Tese (Mestrado) Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2004.
- 40.CRAWFORD, R.J.; WRIGHT, E.J. Simulação por computador ajuda a aprimorar a moldagem rotacional de plásticos. Plástico Industrial [S.l.,s.n.] p.46-53, nov. 2000.
- 41.OLIVEIRA, C. M.; REAL, P. V. Modelação numérica de problemas térmicos envolvendo mudança de fase. Revista Internacional Métodos Numéricos para Cálculo y Deseño em ingeniería, [S.l.] v.19, n.2, 2003.
- 42.ÖZISIK, M. N. Transferência de calor: um texto básico. Rio de Janeiro: Guanabara Ed., 1990.
- 43.ASSAN, A. E. Método dos elementos finitos: primeiros passos. 2.ed. Campinas: Ed. Unicamp, 2003.
- 44.GOIS, J. P.; PITERI, M. A. Geração automática de malhas de elementos finitos e a estrutura de dados winged-edge modificada. Tendências em Matemática Aplicada e Computacional. São Paulo, v.3, n.1, p.121-30, 2002.
- 45.BATHE, K. J. Finite element procedure. New Jersey, Prentice Hall, 1996. 1037p.
- 46.HUEBNER, K.; THRNTON, E. The finite element method for engineers. 2.ed. New York, John Willey, 1982.
- 47.TITA, V. Análise dinâmica teórica e experimental de vigas fabricadas a partir de materiais compósitos poliméricos reforçados. Dissertação (Mestrado) Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 1999. 125p.

48. TUCKER, C. L. Fundamentals of computer modeling for polymer processing. Hanser Publishers, New York, 1989. p. 143.
49. VERDI, C.; NOCHETTO, R. H.; JIANGA, X. AP1-P2 Finite element method for a model of polymer crystallization. Elsevier Computer Methods in Applied Mechanics and engineering. [S.I.] n.125, p.303-17, 1995.
50. PARIONA, M. M. et al. Simulação da solidificação de polímeros a partir do fundido Quiescente através do método de elementos finitos. In: 8 Congresso Brasileiro de Polímeros, 2005, Aguas de Lindóia. 8 São Carlos-SP : Associação Brasileira de Polímeros, 2005. p. 855-856.
51. POLÍMEROS de ingeniería. Argentina, Du Pont, 2001. (Boletín Técnico).
52. CHAN, T. W.; SHYU, G. D.; ISAYEV, A. I. Polym. Eng. Sci., n. 35, p. 733, 1995.
53. JUNG, Dongwook. New methods for producing mechanicals properties. Dissertação (Doutorado) North Caroline State University, USA, 2004.
54. GUIMARÃES, L. M.; ZANOTTO, E. D. Química nova, n. 26, p. 2002-207, 2003.

ANEXO A

Descrição do tipo de elemento utilizado nas simulações:

Elemento PLANE55: 2-D Thermal Solid: Este tipo de elemento pode ser utilizado como elemento plano ou como um anel aximétrico com capacidade de condução térmica em duas dimensões. O elemento tem 4 nós com um simples grau de liberdade: a temperatura; e pode ser aplicado em análises em regime estacionário ou transiente.



Este tipo de elemento carrega informações como: convecção, fluxo de calor(não ambos) e radiação, que são carregadas na superfície dos elementos representado pelos círculos numerados.

Taxas de geração de calor podem ser incluídas como carregamentos no corpo do elemento.

Com a opção de transporte de massa, a velocidade pode entrar como constante (no sistema de coordenada do elemento). Também a temperatura pode ser especificada em toda a região de contorno para assegurar uma solução estável. Com o transporte de massa, podem-se usar propriedades do material como calor específico, densidade e entalpia.