



**Universidade do Minho**  
Escola de Engenharia

Rafaela Pereira Leite

**Influência da geometria dos parafusos da extrusora  
na dispersão de nanocompósitos**

Dissertação de Mestrado

Mestrado em Engenharia de Polímeros

Trabalho efetuado sob a orientação de:

Professor Doutor José António Colaço Gomes Covas

Doutor Paulo Francisco Teixeira

Janeiro de 2020

## DIREITOS DE AUTOR E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO DO TRABALHO POR TERCEIROS

Este é um trabalho académico que pode ser utilizado por terceiros desde que respeitadas as regras e boas práticas internacionalmente aceites, no que concerne aos direitos de autor e direitos conexos.

Assim, o presente trabalho pode ser utilizado nos termos previstos na licença abaixo indicada.

Caso o utilizador necessite de permissão para poder fazer um uso do trabalho em condições não previstas no licenciamento indicado, deverá contactar o autor, através do RepositóriUM da Universidade do Minho.



**Atribuição-NãoComercial-SemDerivações**

**CC BY-NC-ND**

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

## AGRADECIMENTOS

Na realização da presente dissertação, contei com o apoio, direto ou indireto, de pessoas às quais estou, profundamente, grata.

Assim, gostaria de começar por agradecer ao meu orientador, Professor Doutor José António Colaço Gomes Covas, pela oportunidade de realização desta dissertação, pela orientação e disponibilidade prestadas.

Ao meu co-orientador, Doutor Paulo Francisco Teixeira, pelo incentivo constante, acompanhamento incondicional, pelos conselhos deixados e por ter sido incansável, em todas as etapas.

Aos técnicos do Departamento de Engenharia de Polímeros, em especial ao Senhor João Paulo, pelo auxílio nas atividades realizadas, pela disponibilidade e, especialmente, pela boa disposição.

Aos meus amigos, que tornaram esta etapa inesquecível. Aqueles que riram comigo nos momentos bons e me aturaram nos menos positivos. Obrigada por estarem sempre presentes.

Por fim, queria agradecer à minha família, aos meus pais, ao meu irmão e aos meus tios, por serem os melhores do mundo. Obrigada por toda a paciência, pelo encorajamento, pelo suporte, pela palavra amiga e conselheira e, principalmente, pelo amor incondicional. Um agradecimento especial à minha mãe por ser o meu pilar, a melhor ouvinte e o melhor exemplo que eu poderia ter.

*A todos vocês, o meu sincero obrigado!*

## DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE

Declaro ter atuado com integridade na elaboração do presente trabalho acadêmico e confirmo que não recorri à prática de plágio nem a qualquer forma de utilização indevida ou falsificação de informações ou resultados em nenhuma das etapas conducente à sua elaboração.

Mais declaro que conheço e que respeitei o Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

## RESUMO

A preparação de sistemas poliméricos bem dispersos, especialmente a produção de nanocompósitos de polímero-argila, tornou-se um tópico de pesquisa intenso devido ao seu elevado potencial de aplicação. Atualmente, assume-se que um elevado grau de dispersão da argila, particularmente elevada esfoliação, aprimora o desempenho do nanocompósito. Apesar de se conhecerem os parâmetros que influenciam a dispersão da argila na matriz do polímero - adesão interfacial, coesão dos tactoides e condições operatórias - o efeito de cada um no início e na extensão da dispersão das argilas ainda é tópico de discussão. As extrusoras de duplo fuso são frequentemente utilizadas na preparação de nanocompósitos de matriz polimérica, dadas as suas excelentes capacidades de mistura, produção contínua e elevada e flexibilidade geométrica, uma vez que é possível adaptar a configuração dos parafusos aos requisitos do processo.

Assim, o presente estudo teve como foco principal a análise do efeito da geometria de diversos tipos de elementos de parafuso no grau de dispersão dos nanocompósitos processados. Para tal, foram avaliados diferentes parâmetros, nomeadamente o efeito da concentração da carga, a velocidade de rotação do fuso e a configuração do fuso através de caracterização reológica em linha, utilizando uma um novo reómetro em linha de fenda dupla, desenvolvido no IPC/UMinho, denominado feira reométrica.

*Palavras-Chave: extrusão, geometria parafuso, dispersão, nanocompósitos, argila.*

## ABSTRACT

The preparation of well dispersed polymer systems, especially the production of polymer clay nanocomposites has become a widely recognized research topic due to their high potential. It is now assumed that a high degree of dispersion, particularly high exfoliation, improves the nanocomposite performance. And although we know the parameters that influence the dispersion of clay in the polymer matrix, such as interfacial adhesion, chemical affinity and operative conditions, the effect of each one on the beginning and extent of clay dispersion is still a topic of discussion.

Twin-screw extruders are often used in the preparation of polymer matrix nanocomposites, given their excellent blending capabilities, continuous and high throughput, and geometric flexibility.

Thus, the present study focused on the analysis of the effect of geometry of various types of screw elements on the degree of dispersion of the processed nanocomposites. For this, different parameters were evaluated, namely the load effect, the screw speed and the screw configuration through in-line characterization using a new double slit in-line rheometer, developed at IPC/UMinho, called rheometric slit die.

*Keywords: extrusion, screw configuration, dispersion, nanocomposites, clay.*

# ÍNDICE

Agradecimentos.....	iii
Resumo.....	v
Abstract.....	vi
Índice.....	vii
Lista de Figuras.....	ix
Lista de Tabelas.....	xii
Lista de Abreviaturas, Siglas e Acrónimos.....	xiii
1. Introdução.....	1
1.1. Enquadramento e Motivação.....	1
1.2. Objetivos.....	2
1.3. Organização da Dissertação.....	2
2. Nanocompósitos Poliméricos.....	4
2.1. Argilas Organofílicas.....	6
2.2. Morfologia dos Nanocompósitos com Argilas.....	8
3. Métodos de Produção de Nanocompósitos.....	11
3.1. Intercalação de Polímero ou Pré-polímero a partir da Solução.....	11
3.2. Método de Polimerização <i>in situ</i> .....	11
3.3. Método de Intercalação por Fusão.....	12
3.3.1. Extrusora Duplo-fuso Co-rotativa.....	13
3.3.2. Configuração do Fuso e seu Efeito no Processamento.....	15
3.4. Métodos de Caracterização do Estado de Dispersão.....	20
3.4.1. Caracterização <i>Off-line</i> .....	20
3.4.2. Reometria em Linha.....	24
4. Experimental.....	29
4.1. Materiais.....	29
4.2. Equipamento.....	31
4.2.1. Extrusora.....	31
4.2.2. Alimentador da Argila.....	34

4.2.3.	Fieira Reométrica de Dupla Fenda.....	36
4.2.4.	Módulo de Recolha Axial de Amostras .....	40
4.3.	Procedimento Experimental e Planeamento das Experiências .....	42
4.4.	Caracterização <i>Off-line</i> .....	46
4.4.1.	Reómetro Rotacional.....	46
4.4.2.	Difração Raio X.....	46
4.4.3.	SEM .....	47
5.	Apresentação e Discussão dos Resultados.....	48
5.1.	Validação .....	48
5.2.	Efeito da Incorporação da Argila .....	49
5.3.	Influência da Velocidade de Rotação do Fuso.....	53
5.4.	Influência da Geometria.....	59
6.	Conclusões.....	76
7.	Sugestões para Trabalhos Futuros.....	78
8.	Referências Bibliográficas.....	79
Anexos	.....	85
Anexo I	-ISPLEN PP 040 C1E.....	85
Anexo II	- Dellite 72T.....	86



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação da estrutura cristalina da MMT (Adaptado de [6]).	6
Figura 2. Diferentes estruturas dos nanocompósitos polímero-argila (Adaptado de Dubois et al. [1]).	8
Figura 3. Efeito da velocidade do fuso e débito nos níveis de dispersão obtidos para o nanocompósito PP/argila [52].	14
Figura 4. Elementos do fuso [55].	15
Figura 5. Configuração do fuso utilizado por Dennis et al. [45] numa extrusora duplo-fuso co-rotativa (adaptado).	17
Figura 6. Configuração do fuso analisadas por Delva et al. [57] (Adaptado).	18
Figura 7. Configurações do fuso utilizadas por Santos et al. [58] (Adaptado).	19
Figura 8. (a) módulo de armazenamento e (b) viscosidade complexa para nanocompósitos PP-argila, variando a velocidades do fuso (Adaptado de Domenech et al. [78]).	23
Figura 9. Alteração da tensão de cedência com a razão Q/N para diferentes condições de processamento, e as respetivas imagens TEM (Adaptado a Lertwimolnun et. al [47]).	24
Figura 10. Fieira de fenda utilizada por Rauwendaal et al. [77].	25
Figura 11. Vista geral do Reómetro Rotacional <i>on-line</i> , desenvolvido por Covas et al. [78] (Adaptado).	26
Figura 12. Configuração e dimensão do canal de escoamento da nova fieira reométrica de dupla-fenda; as setas, $\updownarrow$ , indicam a abertura vertical das válvulas; a seta, $\rightarrow$ , indica a direção do escoamento (da extrusora até à fieira) [87].	28
Figura 13. Constituintes da fieira reométrica: A - corpo principal; B- módulo reo-ótico; C - módulo de extrusão. P1, P2, P3 e Pe são transdutores de pressão; V1 e V2 são fusos que controlam a posição vertical das válvulas [87].	28
Figura 14. Extrusora de duplo-fuso co-rotativa, Collin ZK 25.	31
Figura 15. (a) esquematização da denominação do elemento do fuso; (b) elemento do fuso.	32
Figura 16. (a) esquematização da denominação de <i>Kneading Blocks</i> ; (b) elemento do fuso.	32
Figura 17. Configuração da zona de fusão utilizada nas experiências, apresentados na direção da tremonha até à fieira.	34
Figura 18. Configurações utilizadas na secção de mistura: (a) geometria A; (b) geometria B; a seta indica a direção do processo de extrusão, da tremonha até à fieira.	34
Figura 19. Argila estagnada no alimentador.	35
Figura 20. Adição de recipiente para depositar a argila.	35

Figura 21. Alimentador de argila utilizado no processo. ....	36
Figura 22. Esquematização da fieira reométrica de dupla fenda. ....	37
Figura 23. Fieira reométrica de dupla fenda incorporada na extrusora. ....	37
Figura 24. Canais de saída de material da fieira reométrica. ....	39
Figura 25. Módulo do cilindro de recolha de amostras. ....	40
Figura 26. Cilindro de recolha de amostras na linha de extrusão, vista frontal. ....	41
Figura 27. Esquematização do capítulo 4, secção 4.3. Procedimento Experimental e Planeamento de Experiências. ....	42
Figura 28. Localização da zona de mistura do fuso, ao longo do módulo do cilindro de recolha de amostras. ....	44
Figura 29. Amostras retiradas do módulo do cilindro de recolha de amostras e da fieira reométrica. ...	45
Figura 30. Esquematização dos pratos paralelos com a amostra entre eles, representativos dos utilizados no reómetro rotacional. ....	46
Figura 31. Reprodutibilidade das curvas de fluxo obtidas em linha pela fieira reométrica para uma velocidade rotação constante de 250 rpm, medições em linha. ....	48
Figura 32. Comparação de medições de viscosidade <i>off-line</i> (RR) e em linha (FR), em função da velocidade de rotação do fuso (a) 250rpm e (b) 400rpm. ....	49
Figura 33. Efeito da incorporação da carga para geometria A, na medição em linha: (a) a 250rpm; (b) a 400rpm. ....	50
Figura 34. Evolução da temperatura e do débito das válvulas, ao longo da extrusora. (a) para 250rpm; (b) para 400rpm. ....	52
Figura 35. Influência da Velocidade de rotação do fuso, para medição em linha. (a) Geometria A; (b) Geometria B. ....	53
Figura 36. Resultados obtidos pelo RR e FR, medições <i>off-line</i> e em linha: (a) para geometria A; (b) para geometria B. ....	55
Figura 37. Evolução da temperatura e débito das válvulas ao longo da extrusora, (a) geometria A; (b) geometria B. ....	57
Figura 38. Influência da geometria para 250rpm, medição em linha. ....	59
Figura 39. Influência da geometria, em RR e FR, medições <i>off-line</i> e em linha, para 250rpm. ....	60
Figura 40. Evolução da temperatura e do débito das válvulas para 250rpm. ....	61
Figura 41. Evolução da viscosidade complexa, $\eta^*$ , ao longo das válvulas do módulo de cilindro a 250 rpm (a) geometria A; (b) geometria B. ....	62

Figura 42. Evolução da tensão de cedência ao longo da extrusora, para as duas configurações estudadas, a 250rpm.....	63
Figura 43. Evolução do módulo elástico, $G'$ , ao longo das válvulas do módulo de cilindro, para uma velocidade do fuso de 250 rpm (a) geometria A; (b) geometria B.....	64
Figura 44. Valores de $G'$ medido pelo reômetro rotacional, ao longo da extrusora. ....	64
Figura 45. Evolução do perfil de Difração de Raio X, para a geometria B a 250rpm. ....	65
Figura 46. Evolução da distância interlamelar, das duas geometrias ao longo do fuso, a 250rpm.....	66
Figura 47. Morfologias geradas pela geometria B, a 250rpm, na localização L1/D. ....	67
Figura 48. Morfologia gerada pela geometria B, a 250rpm, na fieira reométrica.....	67
Figura 49. Influência da geometria para 400rpm, medição em linha. ....	68
Figura 50. Comparação da influência da geometria, em RR e FR, medições <i>off-line</i> e em linha, para 400rpm.....	69
Figura 51. Evolução da temperatura e do débito das válvulas para 400rpm.....	71
Figura 52. Evolução da Viscosidade complexa, $\eta^*$ , ao longo das válvulas do módulo de cilindro a 400 rpm (a) geometria A; (b) geometria B.....	71
Figura 53. Evolução da tensão de cedência ao longo da extrusora, para as duas configurações estudadas, a 400rpm.....	72
Figura 54. Evolução do módulo elástico, $G'$ , ao longo das válvulas do módulo de cilindro a 400 rpm (a) geometria A; (b) geometria B. ....	73
Figura 55. Valores de $G'$ ao longo da extrusora, medidos através do reômetro rotacional. ....	74
Figura 56. Evolução da distância interlamelar das geometrias, ao longo do fuso, a 400rpm. ....	74

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Elementos do fuso.....	16
Tabela 2. Características do PP [90]. .....	29
Tabela 3. Propriedades físicas e químicas da organoargila, Dellite® 72T [94]......	30
Tabela 4. Geometrias do parafuso utilizadas neste projeto, da tremonha até à feira. ....	33
Tabela 5. L/D de diferentes locais da extrusora.....	40
Tabela 6. Experiências a realizar. ....	43
Tabela 7. Viscosidade obtida para PP puro e PP+4% de argila a 250rpm. ....	50
Tabela 8. Viscosidade obtida para PP puro e PP+4% de argila a 400rpm. ....	51
Tabela 9. Variação da viscosidade da geometria A, para as duas velocidades estudadas (250 e 400 rpm), para as mesmas taxas de corte. ....	54
Tabela 10. Variação da viscosidade da geometria B, para as duas velocidades estudadas (250 e 400 rpm), para as mesmas taxas de corte. ....	54
Tabela 11. Variação da viscosidade, entre 250 e 400 rpm para as mesmas taxas de corte, obtidos na feira reométrica e reómetro rotacional, geometria A.....	56
Tabela 12. Variação da viscosidade, entre 250 e 400 rpm para as mesmas taxas de corte, obtidos na feira reométrica e reómetro rotacional, geometria B. ....	56
Tabela 13. Valores da viscosidade obtidos pela feira reométrica, para 250rpm. ....	59
Tabela 14. Valores obtidos para as duas geometrias a 250rpm. ....	61
Tabela 15. Valores obtidos da viscosidade, a 400rpm. ....	68
Tabela 16. Valores obtidos para as duas geometrias a 400rpm .....	70

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÓNIMOS

MMT Montmorilonite

PP - Polipropileno

AR – Razão de Aspecto

MA Anidrido Maleico

PP-g-Ma – Polipropileno graftizado com anidrido maleico

DRX – Difração Raio X

SEM – Microscopia Eletrónica de Varrimento

$G'$  – Módulo Elástico ou de Armazenamento

$G''$  – Módulo Viscoso ou de Perda

$\eta$  – Viscosidade

$\eta^*$  - Viscosidade Complexa

$\omega$  - Frequência Angular

$\dot{\gamma}$  – Taxa de Corte

GL – elemento de transporte do fuso

KB – Kneading Blocks do fuso

ZME – Elemento de Mistura Distributiva do fuso

A - Geometria A

B – Geometria B

RR – Reómetro Rotacional

FR – Feira Reométrica



# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. Enquadramento e Motivação

Os nanomateriais constituem um subconjunto importante [1,2] no campo da nanotecnologia. A criação de estruturas à nanoescala permite o controlo e a manipulação das características dos materiais, tais como temperatura de fusão, propriedades óticas e eletromagnéticas, sem interferir na sua composição química inerente [3].

Numa época de procura de sustentabilidade e eficiência energética, a criação de materiais leves de elevado desempenho, como materiais nanocompósitos poliméricos, representa uma escolha sábia para substituir os materiais tradicionais. Deste modo, o reforço de polímeros com cargas, orgânicas ou inorgânicas, tornou-se uma prática comum na indústria de plásticos. Os nanocompósitos de matriz polimérica apresentam várias vantagens comparativamente aos polímeros convencionais e aos microcompósitos, resultando em materiais de baixa densidade e elevado desempenho das propriedades mecânicas e físicas [2,4]. Para isso é fundamental a dispersão uniforme das nanocargas, normalmente fornecidas sob a forma de aglomerados, potenciando as interações polímero-carga e assim produzindo uma grande área interfacial.

Os nanocompósitos de polímero-argila consistem numa matriz polimérica na qual são dispersas partículas de argila [4]. Em comparação com a resina sem a adição de argila, estes materiais apresentam melhor desempenho mecânico, estabilidade térmica e dimensional, maior retardamento de chama e melhores propriedades barreira. Normalmente, alcançam-se estas propriedades utilizando uma quantidade de argila muito baixa (até 5% em peso), tornando-os opções interessantes na indústria polimérica, destacando-se sectores como o de embalagens, saúde, automóvel e aeroespacial [2,5].

A dificuldade de produção dos nanocompósitos polímero-argila reside na obtenção de materiais com níveis de dispersão adequados. Sabe-se que as propriedades finais são determinadas pela morfologia que, por sua vez depende da química da interface polímero-argila, da coesão da carga, do método de processamento adotado e das condições de operatórias [1,2,5,6].

A produção de nanocompósitos de matriz polimérica contendo argila geralmente acontece através do processo de intercalação por fusão, recorrendo a uma extrusora duplo-fuso co-rotativa, que fornece os *inputs* mecânicos necessários para a dispersão da argila na matriz polimérica [7]. No entanto prever se um polímero e uma argila orgânica (tipicamente um silicato funcionalizado) vão formar um verdadeiro nanocompósito não é fácil, uma vez que existem muitos fatores a influenciar o resultado final. Além das condições de processamento, o perfil do parafuso também pode ter um efeito importante no estado de dispersão da argila. A morfologia final do nanocompósito não é apenas uma questão de tensão de corte ou tempo de residência, mas um resultado complexo de todas as condições térmicas e mecânicas suportadas pelo material ao fluir por toda a extensão do perfil do parafuso. Em comparação com o efeito das condições de processamento, poucos trabalhos estudam a influência do perfil do parafuso. Além do mais, até ao momento, não foi reportado na literatura nenhum estudo sobre a influência do perfil do parafuso na dispersão de nanocompósitos com caracterização da reologia em linha.

## 1.2. Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo principal estudar o efeito da geometria de um elemento de mistura na dispersão de argila orgânica numa matriz polimérica. Elementos com diferentes geometrias vão ser testados de forma independente e o seu efeito vai ser avaliado, utilizando uma feira reométrica em linha (estudo em linha) e um cilindro com capacidade de recolha de amostras em vários pontos (axialmente) permitindo posteriormente estudar *off-line* a evolução da reologia/morfologia. O cilindro permite ainda monitorizar a evolução da pressão (medições do débito em cada canal) e da dissipação viscosa (medições da temperatura com um termopar portátil). Adicionalmente o efeito da velocidade de rotação do fuso e o débito do alimentador também serão estudados para cada geometria do elemento de mistura.

## 1.3. Organização da Dissertação

A presente dissertação encontra-se dividida em seis capítulos principais, que proporcionaram a concretização dos objetivos estabelecidos.

Primeiramente, neste Capítulo 1, contextualiza-se o tema demonstrando a sua relevância, identificando o principal objetivo da Dissertação.

No Capítulo 2 introduz-se o tema dos nanocompósitos com especial ênfase nos nanocompósitos poliméricos com argila.



O Capítulo 3, ilustra o processo de extrusão bem como as respectivas variáveis incluindo a geometria e as condições de processamento.

A parte experimental, no Capítulo 4, apresenta os equipamentos utilizados e as experiências realizadas de modo a alcançar os objetivos definidos.

No capítulo 5 apresenta-se e discute-se os resultados obtidos.

Por fim, no capítulo 6 reúnem-se as conclusões obtidas com a realização deste trabalho.

## 2. NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

O crescimento industrial e económico estimula uma procura contínua de novos materiais com propriedades inovadoras, capazes de se adaptarem a condições cada vez mais rigorosas, tornando a adição de cargas a materiais poliméricos uma prática comum. A incorporação e a dispersão de um ou mais constituintes (partículas, fibras) numa matriz (polímero, metal ou cerâmico), origina um material compósito.

Na década de 80, começou a ser estudada a incorporação de materiais com pelo menos uma dimensão na escala nanométrica, a que se deu o nome de nanocompósitos. Estes pertencem a uma classe de materiais formados por uma matriz orgânica (polímero) e uma fase inorgânica (carga) [8,9]. Existem três tipos diferentes de nanocompósitos, consoante a forma e as dimensões da carga nanométrica incorporada [9]:

1. Nanopartícula isodimensional, apresenta três dimensões nanométricas, como por exemplo nanoesferas de sílica e nanopartículas metálicas.
2. Nanopartícula fibrilar (ou tubular), exhibe duas dimensões nanométricas, como é o caso dos nanotubos de carbono e das nanofibras de carbono.
3. Nanopartícula lamelar, apresenta uma única dimensão nanométrica, como é o caso da grafite e das argilas em camadas.

Os nanocompósitos de argila surgiram numa pesquisa pioneira conduzida no laboratório de pesquisa da Toyota [10] com o desenvolvimento de nanocompósitos de poliamida contendo 5% de argila organofílica, onde se reportou um aumento de 40% na resistência à tração, 68% no módulo de elasticidade, 60% de resistência à flexão, 126% no módulo de flexão, enquanto a temperatura de distorção de calor aumentou de 65°C para 152 °C [10,11]. As excepcionais propriedades alcançadas pelos nanocompósitos obtidos a partir da adição de argilas organicamente modificadas em matrizes poliméricas atraíram, e continuam a atrair, a atenção da indústria e grupos de pesquisa.

A vantagem de recorrer a nanocompósitos, ao invés de compósitos convencionais é a baixa concentração de cargas utilizada para conseguir o mesmo efeito que se conseguiria com os compósitos tradicionais, uma vez que a área interfacial aumenta significativamente. Por exemplo, de modo a obter propriedades fornecidas por um nanocompósito com uma concentração de 10% de carga, seria necessário usar um compósito com aproximadamente 50% de carga [4,12]. Dependendo do tipo de

carga incorporada, nanocompósitos apresentam, em relação aos compósitos convencionais e aos polímeros puros [1,4,6]:

- ✓ Melhores propriedades mecânicas;
- ✓ Aumento da estabilidade térmica;
- ✓ Baixa permeabilidade a gases;
- ✓ Elevada resistência química;
- ✓ Retardamento de chama;
- ✓ Maior condutividade elétrica
- ✓ Reciclabilidade, quando aplicável.

O principal desafio da incorporação da nanocarga reside na dispersão homogênea da mesma na matriz polimérica. De facto, as elevadas forças de *Van der Waals* existentes em diversas cargas provocam a sua aglomeração, dificultando a obtenção de uma dispersão eficaz durante a composição e o processamento dos nanocompósitos [13]. Assim, existem fatores determinantes nas propriedades finais dos nanocompósitos, tais como o método e as condições de processamento [14].

## 2.1. Argilas Organofílicas

As argilas em camadas/lamelas representam a fase inorgânica mais utilizada e de maior interesse no desenvolvimento de materiais nanocompósitos. Estas pertencem ao grupo de aluminossilicatos de sódio, magnésio, cálcio, ferro, potássio e/ou lítio, possuindo como argilomineral principal a montmorilonite (MMT) [15].

A argila mineral é um termo, geralmente, aplicado a filossilicatos com camadas estruturais, com frações de silicato hidratado de magnésio ou alumínio. As estruturas cristalográficas dos silicatos em camadas incluem dois tipos de folhas: tetraédrica e octaédrica [16]. Dependendo da disposição das folhas, as argilas podem ser classificadas em 2 grupos: (i) filossilicatos 1:1, exibindo uma estrutura composta por uma folha tetraédrica para cada folha octaédrica; (ii) filossilicatos 2:1 apresentando uma estrutura do tipo “sandwich” com uma organização tetraédrica-octaédrica-tetraédrica [1,4]. A montmorilonite pertence ao grupo dos filossilicatos 2:1 (ver Figura 1), sendo que a utilização do silicato em camadas é o mais comum para o reforço de polímeros [6].

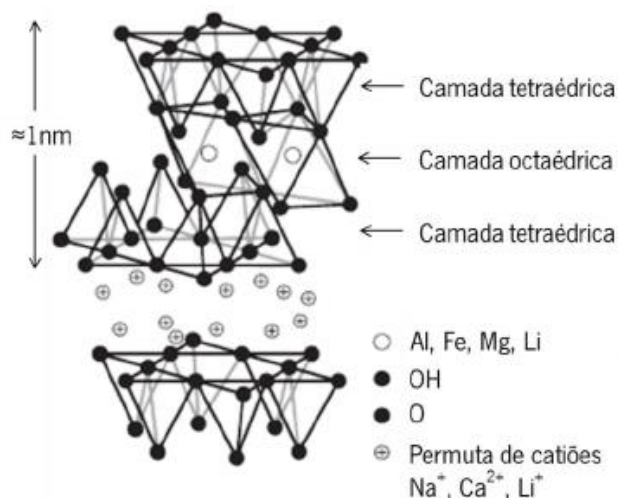


Figura 1. Representação da estrutura cristalina da MMT (Adaptado de [6]).

A espessura das camadas varia de 1 a 2 nm e as dimensões laterais podem alternar entre um intervalo de 30 nm a vários microns. Assim, cada camada possui uma razão de aspecto elevada, compreendida entre 100 e 1000 [1,17]. Tipicamente várias centenas de camadas (ou lamelas) encontram-se empilhadas, formando grandes aglomerados ou tactoides, cujo intervalo de dimensões é de 10 a 40 μm, separados por espaços regulares, denominados interlamelares ou galeria [1,4]. O somatório da espessura de uma camada (~1nm) e a galeria representa a unidade repetitiva da

multicamada do material, o espaço basal ( $d_{001}$ ) [18].

As organoargilas são obtidas a partir da adição de sais quaternários de amónio em dispersões aquosas [2,6]. Nas dispersões aquosas promove-se a introdução de compostos orgânicos que tornam as lamelas hidrofóbicas (ou organofílicas) facilitando a adesão da argila ao polímero hidrofóbico. Pelo processo de substituição superficial o carácter hidrofílico é alterado de forma rápida. Os iões sódio são substituídos por catiões quaternários de amónio denominados surfactantes, de cadeias longas com mais de 12 carbonos. Por substituição, recorrendo a diferentes tipos de catiões quaternários desenvolve-se uma diversidade de argilas organofílicas. Em simultâneo com a alteração do carácter da argila, a modificação superficial por iões alquilo amónio permite aumentar a distância entre as lamelas das argilas. Este aumento depende essencialmente da capacidade de troca catiónica (CEC) das lamelas, do comprimento das cadeias alquilo, da densidade de empacotamento das cadeias e da temperatura [1,4,6]. Assim, a escolha do tipo de surfactante da argila, depende da matriz polimérica, na qual se pretende incorporar a argila, de modo a obter a interação e adesão necessária para uma boa dispersão.

Barbas et al. [19] e Paul et al. [20], reportaram baixa estabilidade térmica das argilas organofílicas e a degradação do surfactante durante o processamento. Este efeito altera as propriedades na interface polímero/nanoargila, facilitando a difusão do polímero nas galerias entre as lamelas. A decomposição dos sais alquilo amónio, presentes no surfactante, normalmente inicia-se quando a temperatura é aproximadamente 200°C. No entanto, Xie et al. [21] verificaram a ocorrência de degradação térmica a temperaturas menores que 180°C, sendo o alquilo amónio adsorvido à superfície das lamelas da argila, que uma vez decomposto, pode formar compostos indesejáveis [21].

## 2.2. Morfologia dos Nanocompósitos com Argilas

Do ponto de vista estrutural/morfológico, as estruturas organofílicas das argilas, dependendo do modo como se organizam num polímero, podem ser classificadas como separadas (ou tactoides), intercaladas e esfoliadas, Figura 2(a), [22,23]. Quando um conjunto de lamelas de montmorilonita (MMT) se encontra encapsulado na matriz polimérica, a estrutura designa-se de separada, isto é, a argila permanece sob forma de aglomerados criando-se um microcompósito (possuindo propriedades inferiores porque atua como um concentrador de tensões). A presença desta organização corresponde a microcompósitos com razão de aspeto (AR) dos aglomerados muito baixa ( $AR \leq 10$ ) [24].

Numa estrutura denominada intercalada, as macromoléculas do polímero penetraram entre as lamelas da argila por difusão (Figura 2(b)). Este tipo de estrutura traduz o aumento da distância interlamelar independentemente da razão polímero/nanoargila. A distância interlamelar inicial da MMT, de aproximadamente 1nm, pode aumentar para 3 a 6nm, consoante o surfactante e a difusão do polímero [2,22].

Numa estrutura esfoliada as lamelas da argila encontram-se sob forma de pequenos aglomerados (tipicamente, com 2 a 5 lamelas no caso do polipropileno (PP) [25]) ou individualmente separadas e distribuídas de forma homogénea na matriz polimérica, Figura 2(c). No caso de se conseguir a esfoliação total a razão de aspeto da estrutura formada é elevada ( $AR \approx 100$ ) e descrita como uma nanoestrutura ou superestrutura tridimensional 3D [1,2,4,6].

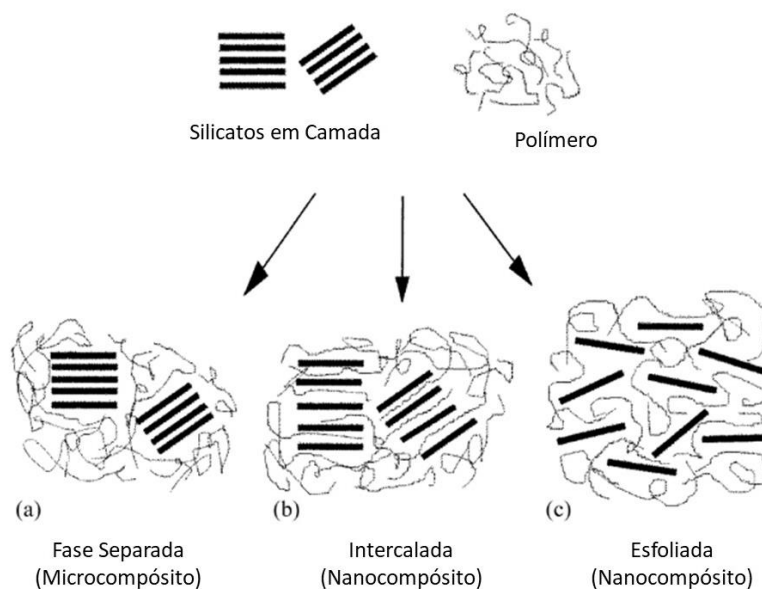


Figura 2. Diferentes estruturas dos nanocompósitos polímero-argila (Adaptado de Dubois et al. [1]).

Dada a complexidade destas estruturas, a literatura diferencia ainda entre uma estrutura esfoliada parcial ou totalmente [15] e entre uma estrutura esfoliada ordenada ou desordenada [26]. Por exemplo, Nam et al. [27] identificaram a formação de uma estrutura intercalada, recorrendo ao método de Difração de Raio X, para o primeiro plano de difração. No entanto, observaram um pico intenso e bem definido e outros com apenas um ligeiro ombro. Assim, a formação de uma estrutura ordenada com aglomerados de argila foi interpretada pela presença do pico intenso, enquanto a presença do ombro foi atribuída à formação de uma estrutura desordenada com lamelas distribuídas na matriz.

Para intercalar e/ou esfoliar nanopartículas numa matriz polimérica deve-se ter em conta:

- i. a difusão do polímero entre as lamelas;
- ii. a interação da superfície das lamelas com as macromoléculas;
- iii. a delaminação das lamelas da argila.

Por detrás destes processos estão presentes dois mecanismos: o de intercalação e o de esfoliação. A intercalação das argilas organofílicas no polímero acontece através de princípios termodinâmicos de forma a garantir a miscibilidade em misturas de polímeros. Estes princípios estão bem fundamentados nos trabalhos desenvolvidos por Vaia et al. [28] e por Bousmina et al. [7] quando estudaram o processo de intercalação polimérica por difusão entre as lamelas de silicato.

As estruturas que favorecem a produção de nanocompósitos são aquelas que maximizam as interações polímero-argila, produzindo uma grande área interfacial, resultando uma dispersão uniforme de partículas com tamanho nano na matriz polimérica [29]. Por exemplo Lafleur et al. [30], demonstrou que quando se pretende misturar argila com um polímero fundido, é essencial dispersar os aglomerados de argila, transformando-os em folhas individuais, originando um material com propriedades melhoradas. No entanto, a forma como as partículas de argila exercem reforço mecânico ainda é discutida por vários autores [5–7]. Bousmina [7] mostrou que os nanocompósitos com melhor dispersão não apresentam necessariamente melhor desempenho mecânico. O autor explica que, para desempenhar o papel de carga rígida, é preferível algum nível de empilhamento, concluindo que tactoides contendo 10 a 20 camadas/lamelas (com sensivelmente 10 a 20 nm de espessura), são menos flexíveis e dobrão menos, conferindo melhor reforço à matriz polimérica flexível.

Os nanocompósitos poliméricos, com matriz de polipropileno (PP) evidenciaram um interesse científico/tecnológico relevante. Para isso, contribuiu o facto do PP ser um dos termoplásticos mais utilizados na indústria dos plásticos (baixo custo e peso, com uma versatilidade extraordinária no que diz respeito a propriedades, aplicações e reciclagem [31]), e das nanoargilas serem consideradas um dos reforços mais eficazes, apresentando ainda uma ótima relação custo/benefício.

Por norma, a adição de nanoargilas na matriz de PP aumenta a estabilidade térmica, melhora as propriedades físicas (estabilidade dimensional), melhora as propriedades retardadoras de chama (maior estabilidade térmico-oxidativa e menor taxa de libertação de calor), melhora as propriedades mecânicas e as propriedades de fratura e propriedades de barreira a gás [32]. No entanto, devido à baixa polaridade deste material, por vezes torna-se complicado dispersar de forma homogénea a argila na matriz polimérica. Isto ocorre devido às camadas de argila do silicato, que possuem grupos hidroxila polares, sendo apenas compatíveis com grupos funcionais polares dos respetivos polímeros. Portanto, não pode haver reação no PP com iões de amónio das argilas MMT nas regiões da galeria das mesmas [18,33]

Deste modo, quando necessário/vantajoso procede-se à modificação da matriz com o intuito de a tornar suficientemente polar [34]. O anidrido maleico (MA) tem sido amplamente utilizado nestes sistemas, pois oferece um nível eficiente de intercalação/esfoliação. No entanto, os grupos MA geralmente colocam-se no final da cadeia principal de PP, podendo limitar a sua reatividade.

Hasegawa et al. [35] reportaram um aumento de 86% no módulo de Young de nanocompósito com 5% de argila, em relação à matriz PP-g-MA (polipropileno graftizado com anidrido maleico). López-Quintanilla et al. [36] concluíram que PP-g-GMA e PP-g-MA se comportam melhor como agente compatibilizador, relativamente ao PP-g-AA, verificando que o compatibilizador afeta o desempenho do nanocompósito, incluído a dispersão obtida pelo mesmo



### 3. MÉTODOS DE PRODUÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS

As técnicas utilizadas na obtenção de nanocompósitos poliméricos podem ser divididas em três grupos principais: intercalação de polímero ou pré-polímero a partir da solução, polimerização *in situ* e intercalação por fusão. A combinação de dois ou mais métodos pode, também, ser utilizada. Sendo que os dois primeiros representam métodos baseados em solventes e, por isso, exibem desvantagens quando se pretendem produzir em grande escala, devido à elevada quantidade de solventes utilizados no processo [37,38].

#### 3.1. Intercalação de Polímero ou Pré-polímero a partir da Solução

Esta técnica tem por base o recurso a solvente(s), como por exemplo água, no qual o polímero é solúvel, fazendo com que o polímero se dissolva e devido à baixa viscosidade seja capaz de intercalar facilmente com a argila. Assim, as forças entre as lamelas enfraquecem e promove-se a difusão, aumentando a intercalação. Este método é indicado para polímeros com pouco ou nenhuma afinidade com as estruturas de silicato lamelares que requer o uso de solventes orgânicos e argilas com o mesmo carácter.

#### 3.2. Método de Polimerização *in situ*

Aqui, uma vez que o monómero possui baixa viscosidade, difunde-se nas galerias da argila. Assim, quando ocorre a polimerização, este já lá está, e com o aumento da viscosidade esfolia a argila. Deste modo, a polimerização inicia-se através de calor ou radiação, auxiliado pela difusão do iniciador ou catalisador adequado, previamente fixado, por meio de troca de catiões nas galerias, antes de ocorrer expansão.

Através deste método obtém-se com maior frequência nanocompósitos esfoliados. O sucesso na obtenção de nanocompósitos esfoliados deve-se principalmente à possibilidade de escolha dos reagentes mais suscetíveis a fornecer boa afinidade entre argila e polímero [39,40].

### 3.3. Método de Intercalação por Fusão

Este método consiste na mistura física da argila com o polímero durante o processamento no estado fundido. Caso exista afinidade entre os componentes, as moléculas do polímero podem penetrar entre as camadas da argila e formar nanocompósitos de estrutura intercalada ou, eventualmente, esfoliada [33,41]. Durante o processamento, os fluxos de corte e extensionais auxiliam a dispersão da argila,

A obtenção de nanocompósitos por intercalação no polímero fundido apresenta diversas vantagens, como a simplicidade relativa do processo, a produção contínua e em grande escala e a ausência de reagentes orgânicos ou solventes, possivelmente nefastos para o ambiente. Todavia, alcançar nanocompósitos esfoliados é muito difícil para maioria dos sistemas poliméricos. Grande parte dos nanocompósitos polímero-argila, particularmente aqueles preparados através do processo de fusão, tem uma morfologia intermédia, isto é, possuem tactóides de argila intercalados e algumas plaquetas esfoliadas [26].

Na preparação de nanocompósitos através de composição por fusão, a esfoliação e dispersão das nanoargilas dependem de diversos fatores:

- modificador orgânico da nanoargila;
- espaçamento inicial entre as camadas;
- concentração de grupos funcionais no compatibilizador e da sua concentração geral no compósito;
- viscosidade do material;
- condições operatórias, como a configuração do fuso da extrusora, velocidade de rotação do fuso, temperatura, tempo de residência.

É ainda necessário um tempo de residência suficiente para intercalar ou esfoliar as nanoargilas na matriz polimérica.

Embora possam ser utilizadas diferentes técnicas de processamento para a operação de mistura dos materiais [42], o processo de extrusão recorrendo a uma extrusora de duplo-fuso continua a ser a mais popular. Assim, dentro das extrusoras de duplo-fuso, existem as co-rotativas, com parafusos engrenados, que permitem uma mistura dispersiva mais eficiente, alcançando níveis de esfoliação das estruturas organofílicas de silicato mais acentuadas [43]. Verificando que a esfoliação da argila em compósitos preparados em extrusoras mono-fuso geralmente é mais pobre do que numa extrusora duplo-fuso.

### 3.3.1. Extrusora Duplo-fuso Co-rotativa

As extrusoras de duplo-fuso co-rotativo engrenados são compostas por dois fusos paralelos, geometricamente iguais e engrenados o máximo possível rodando à mesma velocidade e direção, dentro de um cilindro aquecido. Este equipamento possui fusos de construção modular, representando uma grande vantagem, pois permite que estes sejam construídos através da montagem, num varão, de diversos elementos individuais com diferentes características geométricas (traduzindo-se em características de transporte, mistura e fusão), consoante o produto final que se pretende produzir [44]. Este equipamento opera sob condições de alimentação específicas, uma vez que o cilindro funciona apenas parcialmente cheio, possuindo regiões totalmente preenchidas e parcialmente preenchidas

Independentemente da matriz polimérica, assume-se que um aumento da velocidade de rotação dos parafusos resulta numa melhor dispersão [45]. A tensão de corte depende da taxa de corte absoluta, isto é, uma maior velocidade de rotação do fuso, que poderia facilitar o processo de dispersão. Autores como Lertwimolnun et al. [46] reconhecem que velocidades de parafuso elevadas promovem uma melhor dispersão devido às elevadas tensões hidrodinâmicas induzidas pelas taxas de corte. Contudo, resultados opostos também foram relatados por Zhu et al. [47], onde se verificou que tempos de residência longos combinados com elevadas taxas de corte resultam numa maior quantidade de lamelas esfoliadas. No entanto, não se observaram alterações no estado de dispersão quando se aumenta a velocidade de rotação do fuso, de 100 para 300rpm, para taxas de corte baixas e altas, respetivamente. Isto acontece possivelmente devido à combinação de taxas de corte elevadas com longos tempos de residência, podendo quebrar o empilhamento de lamelas ou colapsar as estruturas parcialmente intercaladas.

Giraldi et al. [48], verificaram que, perante baixas velocidades de rotação do fuso, 150 rpm, existe esfoliação das plaquetas de argila, atribuindo este fenómeno à difusão das cadeias do material nas galerias de argila, auxiliado pela aplicação de forças de corte durante a mistura. Todavia, na mesma amostra permanecem ainda alguns agregados de argila não esfoliados. Na presença de velocidades de rotação do fuso superiores, 250 rpm, observou-se menor esfoliação. Percebendo-se que mesmo aumentando a velocidade utilizada, não é possível preparar nanocompósitos totalmente esfoliados.

Esta morfologia de nanocompósitos, esfoliada e intercalada, tem sido relatada para diferentes sistemas de polímeros/argila [48]. Peltola et al.[49] obtiveram bons níveis de esfoliação, independentemente da velocidade do parafuso utilizada, limitando o impacto deste parâmetro. Aparentemente, a dispersão da argila tanto em macroescala como em nanoescala pode ser melhorada

aumentando a velocidade de rotação do fuso até um certo ponto, dependendo da geometria do fuso e da estabilidade da matriz e dos catiões da argila usados para modificar a argila virgem [18].

A influência do débito também tem sido alvo de estudo por autores como Dennis et al. [43] e Lertwimolnun et al. [45,46]. Os resultados demonstram que débitos menores resultam numa melhoria significativa dos níveis de esfoliação atingidos, provavelmente devido ao aumento do tempo de residência. Além disso, Lertwimolnun e Vergnes [45,46] mostraram ainda que este parâmetro tem pouco impacto sobre o estado de intercalação, obtendo-se uma estrutura completamente intercalada obtém-se, mesmo perante débitos elevados, num tempo de residência muito curto. Paralelamente, Lertwimolnun et al. [45] verificaram que o nível de esfoliação, estimado através de medições reológicas e da determinação da tensão de cedência do fundido, aumenta quando ocorre uma diminuição do débito. Os autores demonstraram ainda que tanto a intercalação quanto a esfoliação podem atingir níveis relativamente altos imediatamente após fusão. Considerando que a velocidade de rotação do parafuso, débito e a geometria do parafuso, influenciam a estrutura inicial, podendo a mesma evoluir, permanecer constante ou reverter ao longo do comprimento do parafuso [46].

Barbas et al. [50] observaram condições ótimas de processamento para as quais se obtém o melhor estado de dispersão, ilustradas na Figura 3, apesar de ser expectável que a dispersão seja favorecida por altas velocidades de fuso e baixos débitos. Assim, verificaram que velocidades de fuso elevadas podem provocar dissipação viscosa significativa que, por sua vez, diminui a viscosidade da matriz e facilita o seu escoamento das galerias da argila, ou até originar a degradação do surfactante da organoargila e subsequente degradação da matriz do polímero [50].

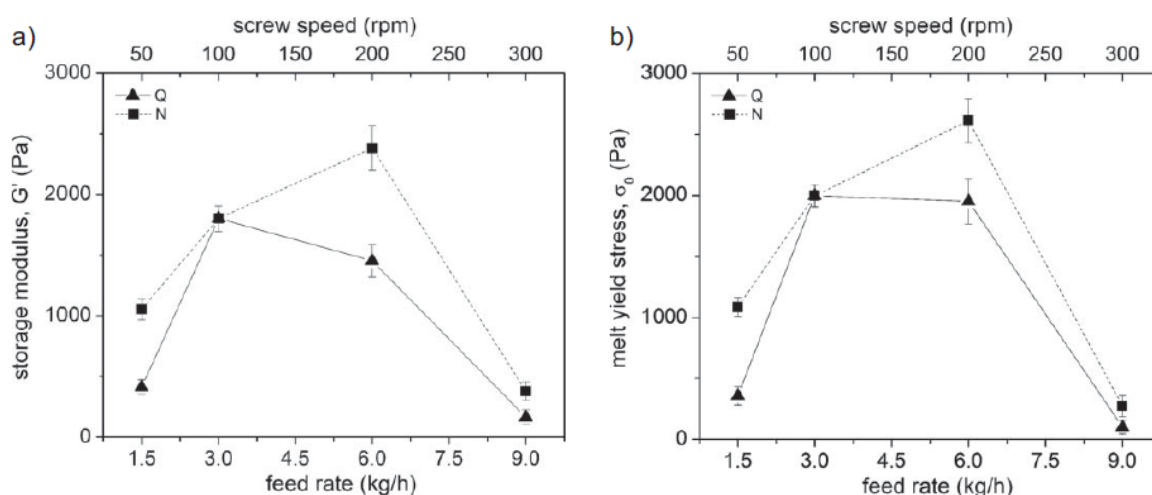


Figura 3. Efeito da velocidade do fuso e débito nos níveis de dispersão obtidos para o nanocompósito PP/argila [52].

O efeito do tempo de residência e temperatura também foram considerados por Lertwimolnun et al. [51] e Dennis et al. [43], concordando que se alcança uma melhor esfoliação perante tempos de residência mais longos e que temperaturas elevadas são muitas vezes prejudiciais, possivelmente devido à degradação do surfactante da argila. Apesar da validação destes resultados, o efeito destes parâmetros na evolução da dispersão não é consensual, embora em todos os casos se admita que a influência deste parâmetro na dispersão obtida é muito menor do que a imposta pela velocidade de rotação do fuso e pelo débito [18].

### 3.3.2. Configuração do Fuso e seu Efeito no Processamento

A necessidade de misturar polímeros com argila, numa extrusora de duplo-fuso co-rotativa, exige que os parafusos sejam especificamente projetados e operados de modo a atender os critérios de desempenho do material que se pretende produzir. Como estas extrusoras possuem parafusos modulares, todos os elementos do mesmo podem ser dispostos na direção e forma pretendida, consoante o resultado que se pretende obter aquando do processo de mistura [52].

Na Figura 4 encontram-se ilustrados os diversos tipos de elementos do fuso, desde elementos de transporte, mistura e reversos. Elementos de transporte são utilizados no processo de fusão, transporte, pressurização, contribuindo para uma mistura distributiva. Por outro lado, os *kneading blocks*, são utilizados especialmente quando se pretende obter uma mistura dispersiva, exigindo tensões de corte elevadas e espaçamentos curtos [53].

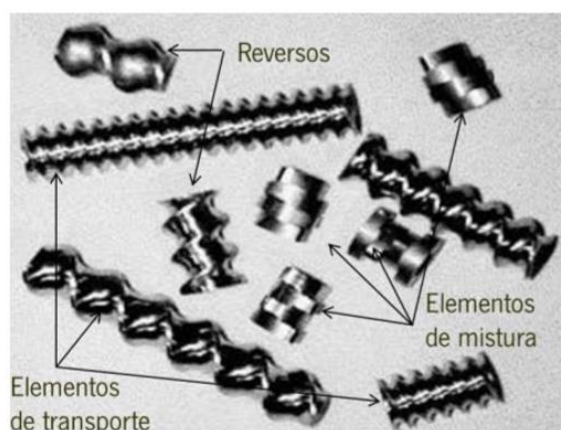


Figura 4. Elementos do fuso [53].

A Tabela 1 ilustra elementos de fuso que podem ser utilizados no processo de extrusão, e conforme a sua disposição, permitem alcançar o resultado final pretendido [54].

Tabela 1. Elementos do fuso.

Elementos do fuso		
<b>Elementos de Transporte</b>	Utilizados para transportar o material ao longo da extrusora. A sua capacidade de transporte e a acumulação de pressão dependem do passo do parafuso.	
<b>Elemento Reverso</b>	Usados para gerar restrições ao fluxo.	
<b>Elemento Distributivo</b>	Utilizados para promover mistura distributiva.	
<b>Kneading Block Neutro</b>	Os discos possuem entre eles ângulos de 90°, fazendo com que o elemento exiba um comportamento neutro de transporte. O grau de preenchimento pode, assim, ser influenciado pelas condições do processamento.	
<b>Kneading Block</b>	Podem deter ângulos entre os discos de 30°, 45° ou 60°. Quando os discos possuem ângulos positivos transportam o material, induzindo mistura distributiva. Enquanto ângulos negativos induzem um efeito de mistura dispersiva considerável.	

Tendo em conta os diferentes elementos/geometrias é possível construir configurações de fuso mais ou menos restritivas, ou seja, fusos de maior ou menor intensidade, dependendo do tipo, do número e do ângulo dos elementos utilizados.

A intensidade de corte relativa a que o nanocompósito é submetido traduz-se na maior ou menor capacidade distributiva e dispersiva do perfil dos fusos. Desta forma, as extrusoras de duplo-fuso permitem adaptar uma geometria de fusos com elementos distintos e organizados estrategicamente, possibilitando o controlo relativo das taxas de corte e do tempo de residência a que o material é submetido ao longo dos fusos. Por exemplo, a introdução de elementos reversos no fuso, pode aumentar tanto o fluxo extensional como o tempo de residência, uma vez que estes geram uma barreira adicional permitindo que o polímero, ou os componentes da mistura, avancem [43].

Alguns estudos foram realizados para verificar como a configuração do fuso influencia a intercalação e esfoliação em compósitos poliméricos com argila. Dennis et al. [43] compararam dois perfis de fusos nas mesmas condições, e analisaram a influência da configuração do fuso (ver Figura 5). Verificando que as extrusoras de duplo-fuso fornecem melhor dispersão que uma extrusora mono-fuso, sendo verificaram que a melhor delaminação e dispersão se obtém para configurações com uma intensidade de corte média [43]. Delva et al. [55], ao alterarem apenas a localização dos *Kneading Block* ao longo do fuso, mostraram que as propriedades morfológicas permanecem bastante semelhantes perante as diferentes configurações do fuso utilizadas, ver Figura 6, reportando ainda que perfis de fusos considerados mais agressivos, devido à quantidade de *Kneading Block* existentes, nem sempre produzem os melhores resultados em termos de propriedades mecânicas e morfológicas.

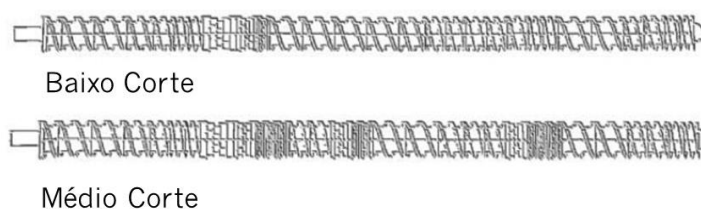


Figura 5. Configuração do fuso utilizado por Dennis et al. [43] numa extrusora duplo-fuso co-rotativa (adaptado).

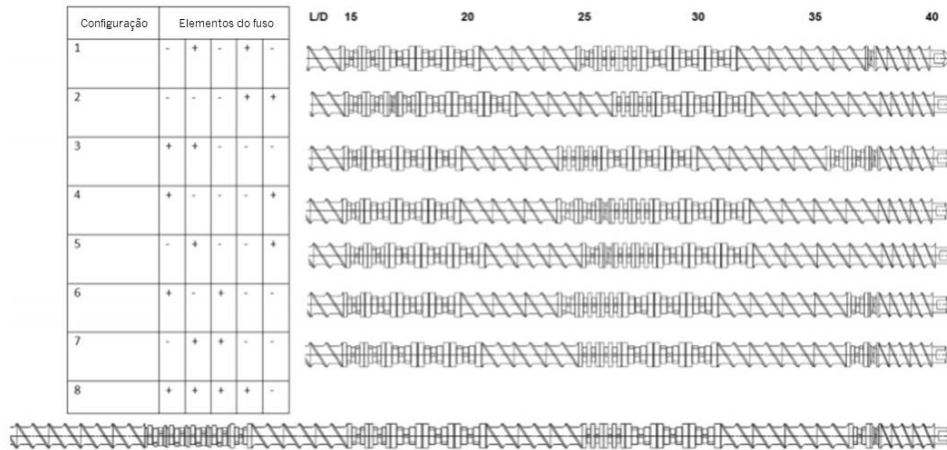


Figura 6. Configuração do fuso analisadas por Delva et al. [55] (Adaptado).

Do mesmo modo Barbas et al. [19] e Lertwimolnun et al. [46], consideraram três configurações de fusos, verificaram que o fuso apontado como o mais agressivo não tem de ser necessariamente o que provoca o melhor efeito de dispersão.

Santos et al. [56] também estudaram o efeito da configuração do fuso (ver Figura 7) na dispersão da argila na matriz de polipropileno, estudando duas geometrias, tendo-se observado aglomerados com diferentes tamanhos e estruturas parcialmente esfoliadas em todas as configurações testadas. O perfil 1 (ver Figura 7) produziu estruturas de aglomerados elípticos com plaquetas compactadas, enquanto os aglomerados do perfil 2 (ver Figura 7) possuía uma estrutura alongada e plaquetas mais separadas, demonstrando uma melhor distribuição da argila na matriz, sendo por isso considerado o mais eficiente. [56].



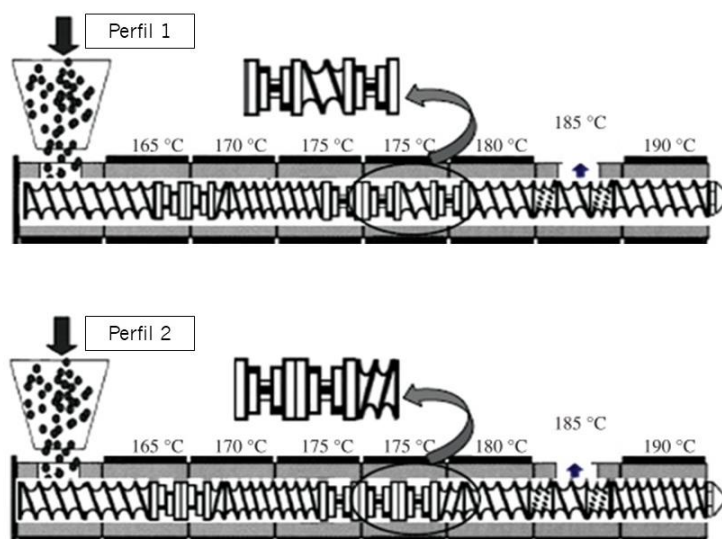


Figura 7. Configurações do fuso utilizadas por Santos et al. [56] (Adaptado).

Lertwimolnun et al. [46] concluíram que para além das condições de processamento, também a geometria do fuso pode deter um impacto importante no estado de dispersão da argila. A morfologia final dos nanocompósitos produzidos não é apenas uma questão de tensão de corte ou tempo de residência, mas um resultado complexo de toda a história térmica e mecânica suportada pelo material enquanto escoar ao longo do parafuso [46].

Assim, associa-se mistura dispersiva com a força aplicada às partículas, podendo quebrá-las ou reduzir o seu tamanho. Desta forma, torna-se importante compreender como as diferentes configurações do fuso contribuem para este efeito e encontrar a sua melhor posição ao longo do eixo do parafuso [30].

### 3.4. Métodos de Caracterização do Estado de Dispersão

Uma medição *off-line* executa-se num laboratório, utilizando uma amostra recolhida manualmente do fluxo de processamento, sendo a metodologia mais utilizada na caracterização dos materiais. Para além das medições *off-line*, existem ainda métodos *on-line* e *in-line* que podem ser usados diretamente na linha extrusão.

#### 3.4.1. Caracterização *Off-line*

As medições *off-line* requerem a preparação das amostras separadamente, o que pode originar variações significativas na morfologia e promover a sua degradação, podendo provocar, ainda, um atraso significativo entre a análise da amostra e o relato da ocorrência de defeitos ou instabilidades do processo [57]. Além disso, a amostra analisada é pequena e o resultado pode não ser representativo de todo o material processado [58]. Deste modo, a amostra e o produto final podem não ter as mesmas propriedades, podendo resultar na produção de grandes quantidades de produtos não conformes [59].

Existem diversos níveis de dispersão, variando desde aglomerados de vários micrómetros a folhas esfoliadas, que podem ser caracterizados *off-line*, sendo crucial quantificar os diferentes níveis e utilizar técnicas complementares, que forneçam informações distintas à cerca do composto:

- Microscopia eletrónica de varrimento (SEM), permite que os grandes aglomerados sejam visualizados e quantificados usando, por exemplo, a razão de área (área dos aglomerados dividida pela área total analisada);
- Microscopia eletrónica de transmissão (TEM), fornece uma visão direta da dispersão da argila, permitindo a determinação de aglomerados/tamanho de partícula e número de plaquetas por área;
- Difração de Raio-X, permite determinar a distância interlamelar (distância entre as folhas de um tactóide) e quantifica o nível de intercalação;
- Reometria oscilatória de corte de pequena amplitude, identifica as interações entre as folhas esfoliadas.

A maior parte dos materiais pode facilmente ser caracterizado através de SEM, que permite a visualização dos agregados existentes. Concede ainda a possibilidade de extrair imagens que quantificam o nível de dispersão micrométrico [18]. A gama de operação deste equipamento está compreendida entre 10nm a 1mm [60]. Assim sendo, esta técnica de caracterização permite obter imagens com uma resolução que possibilita a observação de detalhes nas amostras, como a adesão do reforço à matriz

polimérica, a verificação da sua orientação depois do processamento e a medição do tamanho do reforço que pode apresentar dimensões na ordem dos nanómetros, que não seriam possíveis de constatar no microscópio ótico [60].

Com o intuito de possibilitar a análise da distância interlamelar da argila, do tipo MMT, recorre-se a ensaios de Difração de Raio X (DRX). Embora, os resultados obtidos por DRX incidam, maioritariamente, sobre a esfoliação da argila na matriz do polímero [2] deve-se ter em conta algumas considerações, tais como sistemas onde a interação entre os materiais seja menos favorável, como é o caso do PP/nanoargila. O sinal de difração é detetado na presença de um número mínimo de lamelas e esta técnica só é aplicável quando a distância interlamelar varia entre 1 e 4 nm [15]. Na eventualidade das lamelas se encontrarem separadas por uma distância superior a 8 nm, a probabilidade de se observar qualquer pico de difração é muito reduzida [1]. Controla-se a distância interlamelar,  $d_{001}$ , a baixos ângulos, comparando o pico característico da argila em estudo com o dos nanocompósitos [1,15]. Segundo a lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (1)$$

Considerando  $n$  como um número inteiro,  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação incidente,  $d$  a distância entre planos atômicos e  $\theta$  o ângulo de incidência relativamente ao primeiro plano de difração (001). O desvio do pico da argila ( $2\theta$ ) para ângulos baixos indica o aumento da distância interlamelar [1,2,15]. A deslocação do pico de difração permite perceber a estrutura que se forma, implicando que a ausência do desvio do pico representa a formação de uma estrutura do tipo tactóide, enquanto que desvios angulares maiores ilustram estruturas intercaladas. Quanto maior o desvio, maior é o grau de intercalação das lamelas da argila. No entanto, existe ainda a possibilidade do pico de difração se deslocar para ângulos superiores, embora não seja desejável quando se pretende obter dispersão de argila no polímero, este comportamento significa que a distância interlamelar da estrutura formada diminuiu, eventualmente devido ao colapso da estrutura [61,62] ou à degradação das moléculas orgânicas do surfactante da argila [61,63].

O polímero quando flui, total ou parcialmente, para fora das lamelas provoca o colapso da estrutura, resultando num desvio angular no espectro de Raio X que pode estar compreendido entre o pico de máxima intercalação do nanocompósito e o pico característico da argila. No caso de existir degradação da componente orgânica da argila, regista-se o deslocamento do pico característico da mesma para ângulos superiores. Quando se verifica um desvio angular para ângulos menores,

acompanhado pela diminuição da intensidade do pico e pelo alargamento da sua base, as lamelas na matriz possuem maior desordem [64,65]. A ausência do pico de difração interpreta-se como resultado da formação de uma estrutura esfoliada/delaminada. Porém, a técnica de caracterização DRX não fornece informação à cerca da distribuição espacial e à existência, ou não, de uma estrutura homogênea em nanocompósitos [15].

Esta técnica pode levar a uma falsa e incompleta conclusão sobre a estrutura formada, visto que a intensidade da reflexão do silicato está dependente de diversos fatores, como a possível orientação aleatória das lamelas da argila, a quantidades inadequadas de argila (por excesso) ou à distribuição não uniforme do agente surfactante no espaço intercalar [66]. Vários autores sugerem ainda a realização de outras técnicas como análise complementar dos resultados obtidos por DRX [6,67].

Outra técnica de caracterização *off-line* utilizada para quantificar o estado de dispersão dos nanocompósitos é a reometria oscilatória de baixa amplitude, que permite identificar as interações entre as camadas esfoliadas da argila. Quanto maior a quantidade de camadas existentes, maior serão as interações, resultando no aparecimento de um patamar no módulo de armazenamento  $G'$  (ver Figura 8(a)) a baixas frequências ou num aumento significativo da viscosidade, ver Figura 8(b). Este efeito pode ser explicado pelo aumento gradual da interação entre as plaquetas de argila quando a esfoliação se desenvolve, estabelecendo-se progressivamente uma rede entrelaçada [68].

Os gráficos da Figura 8 permitem usar os valores de  $G'$  e  $\eta^*$ , módulo de armazenamento e viscosidade complexa respetivamente, para baixas frequências, como índice de esfoliação, embora estejam dependentes da frequência considerada. O comportamento verificado na Figura 8(b) pode ser descrito pela lei Carreau-Yasuda, que incorpora uma tensão de cedência [30].

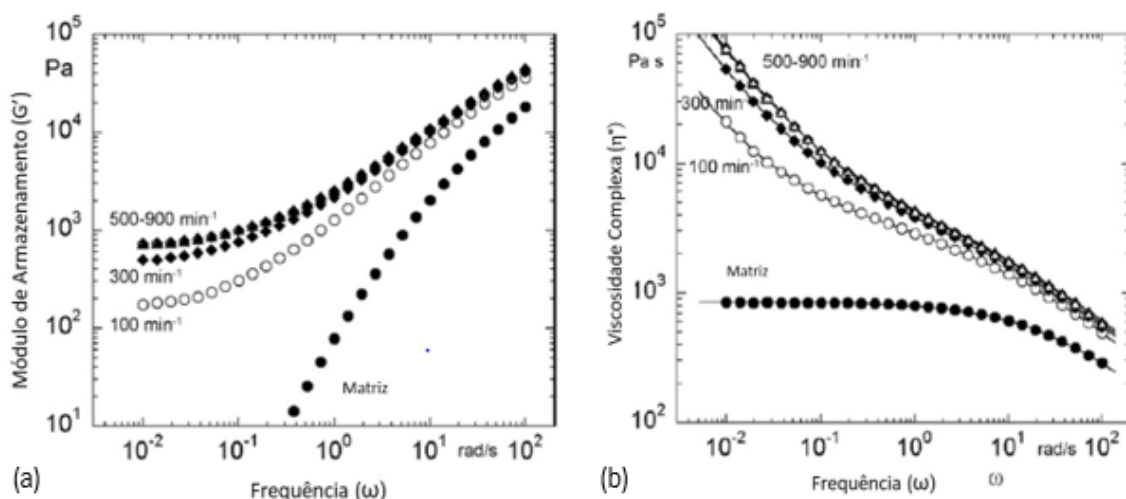


Figura 8. (a) módulo de armazenamento e (b) viscosidade complexa para nanocompósitos PP-argila, variando a velocidades do fuso (Adaptado de Domenech et al. [68]).

Assim, autores como Lertwimolnun e Vergnes [45,46] relacionaram a resposta reológica com o estado de dispersão, tendo definido em estudos recentes o uso do modelo de Carreau-Yasuda modificado com tensão de cedência ( $\sigma_0$ ) para descrever a dependência de frequência da viscosidade complexa absoluta. Este modelo permite quantificar o nível de esfoliação. A equação correspondente encontra-se representada abaixo.

$$\eta^*(\omega) = \frac{\sigma_0}{\omega} + \eta_0(1 + (\lambda\dot{\gamma})^a)^{\frac{n-1}{a}} \quad (2)$$

Onde  $\sigma_0$  representa a tensão de cedência,  $\eta_0$  ilustra a viscosidade de corte zero,  $\lambda$  é a constante de tempo,  $a$  corresponde ao parâmetro de Yasuda e, finalmente,  $n$  traduz o índice da lei da potência.

A tensão de cedência associa-se à transição do material do estado líquido para sólido, atribuído à formação de uma estrutura de rede de tactoides intercalados e plaquetas esfoliadas [69]. Lertwimolnun e Vergnes relacionaram a tensão de cedência ao nível de esfoliação nos nanocompósitos de polipropileno, como mostra a Figura 9 [45].

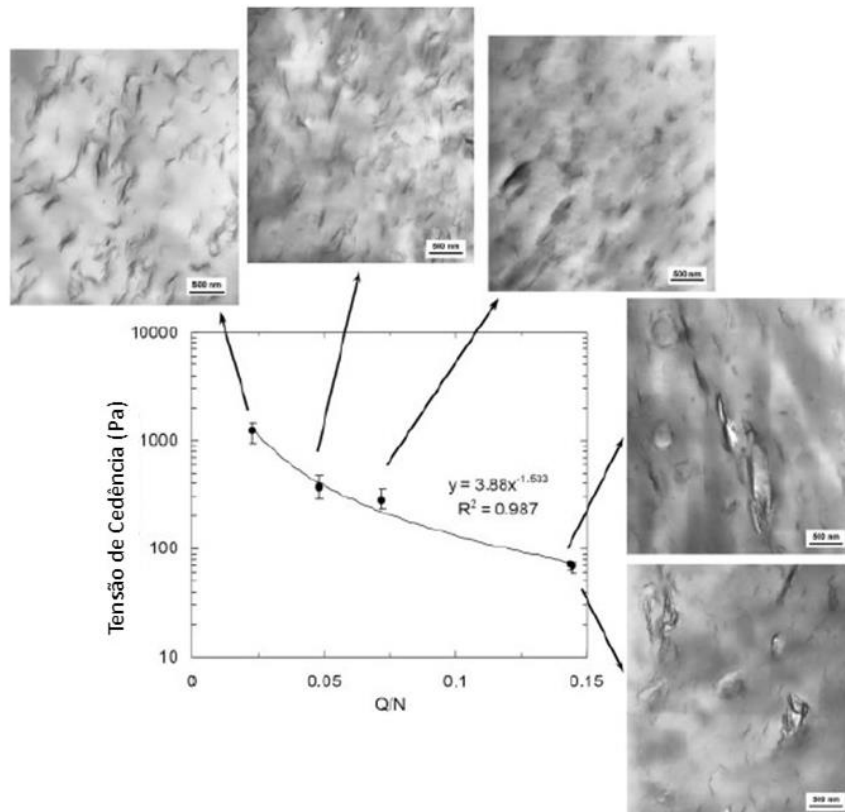


Figura 9. Alteração da tensão de cedência com a razão Q/N para diferentes condições de processamento, e as respectivas imagens TEM (Adaptado a Lertwimolnun et. al [45]).

A Figura 9 mostra que os valores da tensão de cedência e, conseqüentemente, o grau de esfoliação, diminuem em função da razão Q/N, para diferentes condições de operatórias. Concluindo que a melhor esfoliação se obtém para velocidades de fuso elevadas e baixos débitos [45].

Outros estudos recorreram à lei da potência para explicar o comportamento da viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) e do módulo elástico ( $G'$ ) para baixas frequências [25,70]. Nos dois casos, o expoente da lei de potência,  $n$ , foi correlacionado com o estado de dispersão da argila. Porém, a mesma dependência foi encontrada para quantidades elevadas de argila num compósito mal disperso como para uma menor concentração de argila, num compósito com boa dispersão [25].

### 3.4.2. Reometria em Linha

Para além das medições *off-line* que são normalmente dispendiosas em tempo e apresentam um certo atraso, desenvolveram-se métodos *in-line* e *on-line* que podem ser usados diretamente na linha extrusão.

Técnicas *on-line* envolvem o desvio de uma parcela do fluxo do fundido, da linha de processo principal para o dispositivo de medição. Assim, a amostra é isolada do fluxo principal, sendo que as medições podem ser concretizadas para mais do que uma taxa de deformação e para uma temperatura específica [71]. Por outro lado, ocorre um atraso entre a amostragem e a caracterização devido ao tempo utilizado no desvio do fluxo. Além disso, a morfologia da amostra pode alterar-se, devido à transferência do fluxo do fundido para outra linha [72].

As medições *in-line* recorrem a sensores ou instrumentos evitando a necessidade de recolher amostras, isto é, não existe amostragem, sendo analisado todo o material processado [57]. No entanto, com este método não é possível controlar a temperatura do material e só é possível efetuar medições num único ponto, onde a taxa de deformação corresponde à taxa de fluxo do processo [73].

No que diz respeito à reometria *in-line* encontra-se, na literatura, vários sistemas experimentais onde se coloca uma feira de fenda em linha agregada a uma extrusora permitindo medir propriedades reológicas perante taxas de corte elevadas, como a viscosidade de corte e as diferenças de tensões normais [73–75]. Han et al. [74] e Rauwendaal et al. [75] acoplaram uma feira de fenda, Figura 10, à extremidade de uma extrusora, que continha transdutores de pressão ao longo da mesma. Sendo que os valores da viscosidade em linha obtidos foram, posteriormente, comparados com os medidos *off-line*, verificando-se uma sobreposição dos mesmos.

No entanto Rauwendaal et al. [75] verificaram que os valores de viscosidade em linha eram consistentemente inferiores aos registados através da reometria capilar convencional ou oscilatória. Assim, os autores especularam que, durante o escoamento do fundido ao longo da extrusora, o mesmo pode ter sofrido modificações.

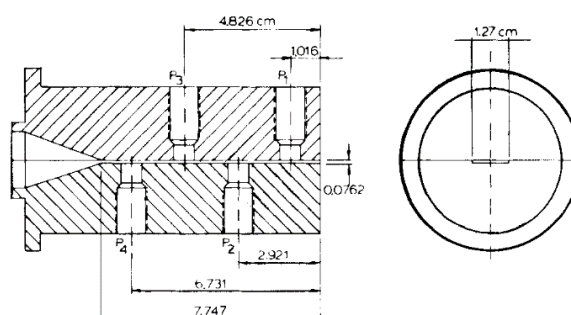


Figura 10. Feira de fenda utilizada por Rauwendaal et al. [75]

Covas et al. [76] desenvolveram um reómetro rotacional *on-line*, que permite determinar o desenvolvimento morfológico e a reação cinética ao longo do eixo do fuso, Figura 11.

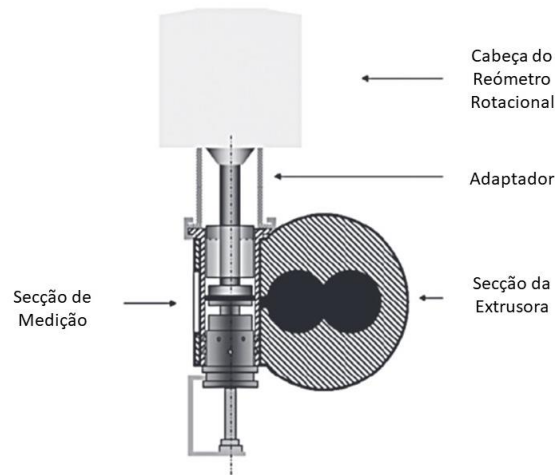


Figura 11. Vista geral do Reômetro Rotacional *on-line*, desenvolvido por Covas et al. [76] (Adaptado).

Este reômetro permite monitorizar as propriedades reológicas dos materiais à medida que estes são processados numa extrusora, possibilitando que fenómenos importantes como o desenvolvimento morfológico ou cinética da reação sejam analisadas a partir de alterações nas respostas reológicas medidas ao longo do eixo do fuso. Os resultados obtidos mostraram que o reômetro *on-line* tem uma precisão superior no registo da evolução estrutural dos materiais ao longo da extrusora comparativamente aos métodos de caracterização *off-line* de amostras recolhidas *on-line* de sistemas multifásicos complexos e a instrumentos de laboratórios comerciais.

Mould et al. [77] monitorizaram a resposta reológica de PP numa extrusora de duplo-fuso co-rotativa recorrendo à nova versão do reômetro rotacional *on-line* desenvolvido por Covas et al. [76]. A utilidade do equipamento foi demonstrada pela primeira vez com PP, exibindo a diminuição do módulo elástico,  $G'$ , e do módulo viscoso,  $G''$ , ao longo da extrusora. No seguimento, extruiu-se o sistema PP/PP-g-MA com organoargila, para produzir um nanocompósito. Como esperado,  $G'$  e  $G''$  apresentaram valores de módulo mais altos, a elasticidade aumentou e observou-se uma evolução ao longo do cilindro. Os resultados demonstraram concordância com as observações relatadas na literatura e evidenciaram a sensibilidade e a credibilidade do equipamento, contudo a gama de taxas de corte obtida pelo mesmo é limitada [77].

Tradicionalmente para se gerar uma curva de fluxo (taxa de corte vs. viscosidade) numa extrusora, é necessário alterar as condições de processamento (velocidade de rotação do fuso se no caso de se utilizar uma extrusora mono-fuso ou débito para uma extrusora duplo-fuso). No entanto esta ação vai modificar a história termomecânica do material na extrusora (tempo de residência, temperatura, tensões hidrodinâmicas) e, portanto, pode levar a alterações na homogeneidade, estabilidade térmica



e/ou morfologia do mesmo [78]. Deste modo surgiu a necessidade de criar alternativas ao método tipicamente utilizado para gerar uma curva de fluxo em linha, a partir de uma fieira de fenda acoplada a uma extrusora.

Um design interessante foi desenvolvido por Springer et al. [79], em que duas fendas são operadas paralelamente. A distribuição do fluxo através das fendas foi controlada por duas válvulas. Nesta proposta o canal de fluxo proveniente da extrusora é dividido em duas fendas paralelas e idênticas, sendo uma utilizada para medições (com pelo menos dois transdutores de pressão) e outra para purga do material. A distribuição do fluxo através das duas fendas é controlada por válvulas, com movimento vertical, localizadas na entrada de cada canal. Para alterar a taxa de corte na fenda de medição, a válvula correspondente é movida simultaneamente com a outra, mas em direções opostas, fazendo com que a pressão na saída da extrusora/entrada da fieira permaneça constante. Assim, pode-se realizar medições rápidas, numa determinada gama de taxas de corte, sem alterar as condições de processamento, variando as taxas de corte em duas ordens de magnitude, mas sem se efetuar nenhuma comparação direta com dados *off-line*.

Mais tarde, Vergnes et al. [78], revisitaram o conceito e desenvolveram um modelo analítico para um fluido através da lei de Potência relacionando a abertura das duas válvulas, que mantém o débito e pressão na entrada da fieira constante. Della Valle et al. [80,81] e Lach [82], utilizaram esta fieira reométrica com sucesso, existindo apenas o problema do desperdício de material durante as medições [83][84]. Devido às suas vantagens consideráveis, ou seja, a capacidade de manter a queda de pressão total enquanto a taxa de corte na fenda de medição é alterada, o conceito de fieira reométrica de dupla fenda foi também adotado por Teixeira et al. [85]. No entanto, tanto a geometria como a construção foram modificadas de modo melhorar a utilidade prática e a gama de medições do dispositivo. A fenda de medição para além de medições reológicas foi alterada para possibilitar medições óticas [86,87], Figura 12, permitindo determinar as características viscoelásticas e morfológicas dos materiais. A segunda fenda possui uma largura maior que a fenda de medição, sendo utilizada para extrusão convencional, possibilitando o corte de provetes de tração diretamente do extrudido, Figura 12. Assim, a nova fieira de dupla fenda foi projetada com o comprimento e a largura das duas fendas distintos, Figura 13.

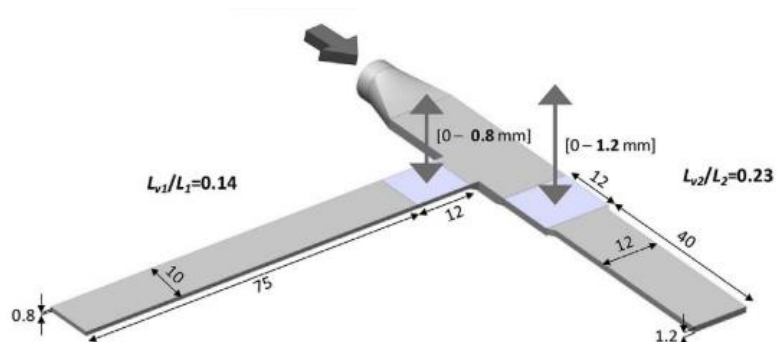


Figura 12. Configuração e dimensão do canal de escoamento da nova feira reométrica de dupla-fenda; as setas,  $\updownarrow$ , indicam a abertura vertical das válvulas; a seta,  $\rightarrow$ , indica a direção do escoamento (da extrusora até à feira) [85].

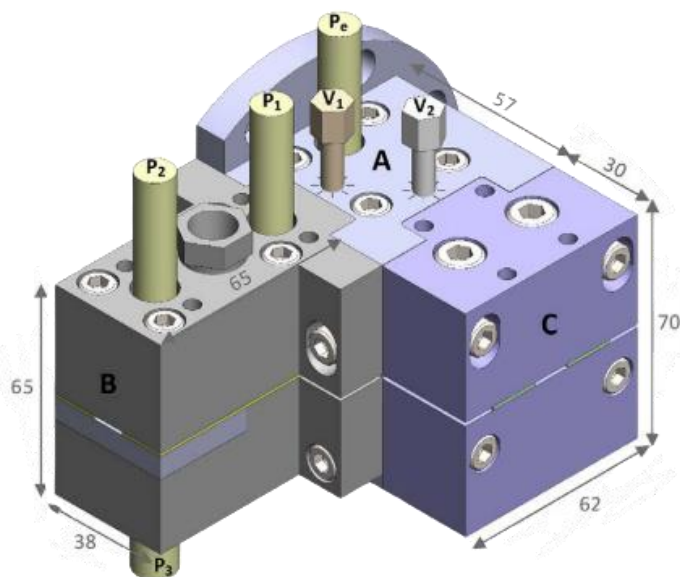


Figura 13. Constituintes da feira reométrica: A - corpo principal; B - módulo reo-ótico; C - módulo de extrusão. P1, P2, P3 e Pe são transdutores de pressão; V1 e V2 são fusos que controlam a posição vertical das válvulas [85].

É importante referir que a feira foi idealizada e construída para ser acoplada a um sistema laboratorial de extrusão, de pequena escala [85], que permite trabalhar em extrusoras mono ou duplo fuso utilizando pequenas quantidades de materiais.

A validação da nova feira de dupla fenda com um polietileno de média densidade e um poliestireno demonstrou que os dados reológicos medidos durante o processo correspondem satisfatoriamente aos dados obtidos por reometria *off-line*. Além da validação, as medições reológicas em linha realizadas para uma mistura de polímeros e um nanocompósito de polímero mostraram que a feira de fenda dupla é adequada para caracterizar fluidos com forte sensibilidade viscoelástica às histórias térmicas e mecânicas [85].

## 4. EXPERIMENTAL

Este capítulo tem início na seleção dos materiais a utilizar para a realização deste estudo, apresentando ainda os equipamentos que permitiram produzir e caracterizar em linha o material processado e as condições operatórias utilizadas. Assim, definiram-se as experiências a realizar para atingir os objetivos definidos inicialmente, incluindo a apresentação dos equipamentos que ajudaram a executar a caracterização *off-line*, que atuaram como suplemento à caracterização em linha.

### 4.1. Materiais

Os materiais utilizados para produzir o nanocompósito foram o polipropileno e a argila. Selecionou-se o polipropileno, PP (ISPLEN PP 040 C1E, produzido pela REPSOL) e a organoargila Dellite® 72T. O PP trata-se de um material de uso comum, utilizado em grande escala. As suas principais características encontram-se descritas na Tabela 2 [88].

Tabela 2. Características do PP [88].

PP (ISPLEN PP 040 C1E)		
Propriedades Físicas	Massa Volúmica (g/cm <sup>3</sup> )	0,905
	MFI a 230°C/2,16kg (g/10min)	3,0
Extrusão	Temperatura de processamento (°C)	190-250
	Temperatura de Fusão (°C)	170

A argila Dellite® 72T [89] é uma nanoargila que deriva de montmorilonita natural, especialmente purificada e modificada com um conteúdo estequiométrico de sal de amónio quaternário.

A incorporação deste aditivo no polímero, pode ser executada adicionando diretamente a argila ao composto. Geralmente utiliza-se cerca de 1 a 5 wt%, de Dellite® 72T com base no peso total do sistema. Apesar da degradação térmica do surfactante, que provoca a degradação da matriz polimérica [21], a nanoargila Dellite 72T foi selecionada uma vez que a modificação orgânica da argila permite aumentar o espaçamento entre as camadas da argila, originando a intercalação das cadeias poliméricas nas galerias de argila aumentando a dispersão do material [50], informação sobre as propriedades físicas e químicas da mesma encontram-se retratadas na Tabela 3.

Tabela 3. Propriedades físicas e químicas da organoargila, Dellite® 72T [89].

Dellite® 72T		
Cor		Branca
Tamanho da partícula (seca)	( $\mu\text{m}$ )	7-9
Tamanho de partícula depois da dispersão	(nm)	1x500
Modificador		Dimetil dihidrogenado de amônio
Peso específico	( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	1,7
Densidade aparente	( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	0,45

Os estudos foram efetuados utilizando nanocompósitos de polipropileno/argila, tendo sido incorporado 4 wt% de argila, após um período de secagem de 12h numa estufa a 80°C. A realização destas experiências não inclui a incorporação de um agente compatibilizador de modo a isolar e avaliar o efeito das condições de processamento na dispersão da argila na matriz polimérica, sem adição de fatores externos a estes materiais.

## 4.2. Equipamento

### 4.2.1. Extrusora

A mistura do nanocompósito foi efetuada numa extrusora duplo fuso co-rotativa Collin ZK 25 (fuso com diâmetro de 25 mm e  $L = 1200\text{mm}$ ), ver Figura 14. Trata-se de uma extrusora modular com 7 módulos de cilindro além do módulo com a tremonha. Uma vez que se considerou um comprimento do fuso elevado e com o intuito de evitar a degradação da argila resolveu-se passar um módulo do cilindro para o início (ou seja, a montante da tremonha), diminuindo o comprimento do fuso, para  $L=1050\text{mm}$ . Na Figura 14 é possível observar também a tremonha, o alimentador de argila, o cilindro de recolha de amostras e a fieira reométrica, utilizados neste estudo.

Adiciona-se o polipropileno na tremonha da extrusora (1) através de um alimentador volumétrico (DMV 18 V, Moretto). A argila é adicionada posteriormente, por meio de um alimentador volumétrico (Piovan MDP1) (2), que se localiza depois da zona de fusão do parafuso (correspondente a 3 módulos de cilindro, ver Figura 14, de modo a que o polímero se encontre no estado fundido no momento de adição da argila. O composto segue para a zona de mistura onde, idealmente, se espera que resulta uma mistura homogénea. Na zona de mistura encontra-se um módulo de cilindro (3) que permite recolher amostras durante o processamento, que serão posteriormente analisadas através de métodos de caracterização *off-line*. No final da extrusora localiza-se a fieira reométrica de dupla fenda (4).

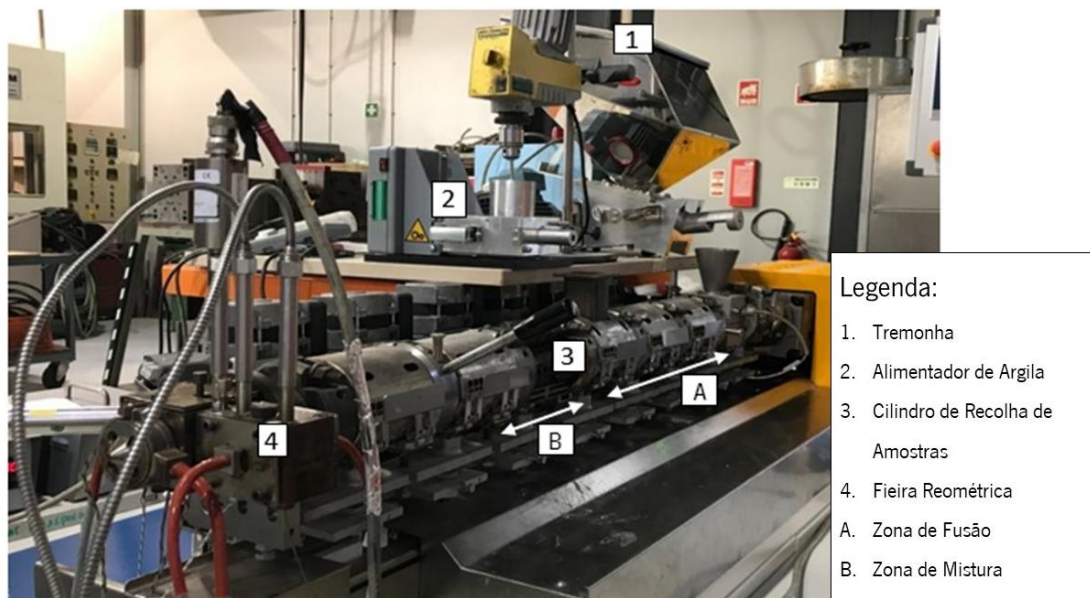


Figura 14. Extrusora de duplo-fuso co-rotativa, Collin ZK 25.

A seleção dos elementos a utilizar na configuração do fuso considera-se um parâmetro fundamental, pois esta influencia o escoamento e o ambiente termomecânico que se desenvolve no interior do equipamento, bem como o tipo de mistura, o nível de dissipação viscosa e as pressões geradas [90]. Assim, pretendeu-se construir uma geometria de fuso com uma zona de fusão que possibilita a fusão do polipropileno, e uma zona de mistura com apenas um elemento dispersivo para compreender o seu efeito na dispersão.

De modo a facilitar a compreensão da nomenclatura da geometria do fuso, definiu-se que os elementos de transporte se denominariam de GL, os *Kneading Blocks* por KB e os elementos de mistura distributiva por ZME. Os elementos GL e ZME são definidos pelo diâmetro, passo da espira, comprimento e direção da rosca. A título de exemplo na Figura 15(a) apresenta-se a nomenclatura para um elemento de transporte, ilustrado na Figura 15(b), com diâmetro de 25 mm, passo de 35 mm, comprimento de 35 mm e com rosca para direita. Já os elementos KB são definidos pelo diâmetro, pelo ângulo dos discos, pelo passo da espira, pelo número de discos, comprimento e direção da rosca. A título de exemplo na Figura 16(a) apresenta-se a nomenclatura para um *Kneading Block*, representado na Figura 16(b), com diâmetro de 25 mm, com discos a apresentarem um ângulo de 45°, com seis discos, um comprimento de 30 mm e com rosca para direita.

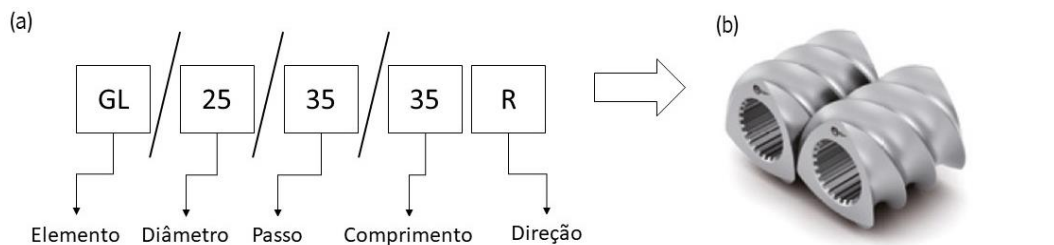


Figura 15. (a) esquematização da denominação do elemento do fuso; (b) elemento do fuso.

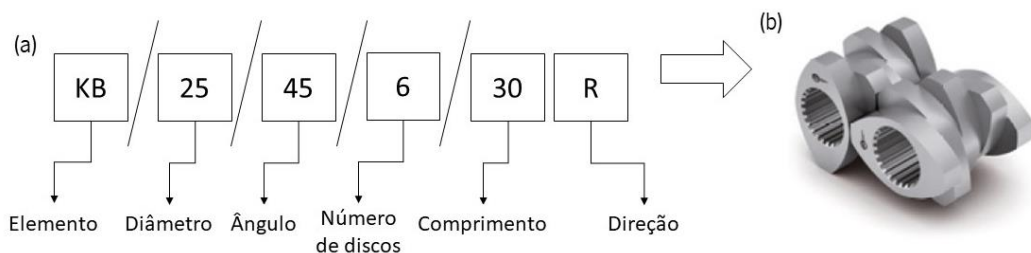


Figura 16. (a) esquematização da denominação de *Kneading Blocks*; (b) elemento do fuso.

A partir dos módulos disponíveis testaram-se diversas configurações possíveis para a zona de fusão capaz de fundir o PP sem, no entanto, o degradar. Uma vez definida a configuração ideal, esta manteve-se constante em todas as experiências, sendo apenas variado o elemento dispersivo presente na zona de mistura. A Tabela 4 ilustra detalhadamente a configuração total do fuso, das duas geometrias, sendo que os elementos pertencentes à zona de mistura se encontram destacados a negrito.

Tabela 4. Geometrias do parafuso utilizadas neste projeto, da tremonha até à feira.

Geometria A	Geometria B
3 - GL/25/35/35R	3 - GL/25/35/35R
2 - GL/25/25/50R	2 - GL/25/25/50R
1- KB/25/45/6/30R	1 - KB/25/45/6/30R
3 - KB/25/45/3/15R	3 - KB/25/45/3/15R
1 – ZME/25/15/30R	1 – ZME/25/15/30R
1- GL/25/15/15L	1 - GL/25/15/15L
2 – ZME/25/15/30R	2 – ZME/25/15/30R
3 - GL/25/25/25R	3 - GL/25/25/25R
5 - GL/25/35/35R	5 - GL/25/35/35R
<b>1 - KB/25/90/6/30R</b>	<b>2 - KB/25/45/3/15R</b>
<b>1 - GL/25/15/15L</b>	<b>1 - GL/25/15/15L</b>
5 - GL/25/35/35R	5 - GL/25/35/35R
2 - GL/25/25/50R	2 - GL/25/25/50R
2 - GL/25/25/25R	2 - GL/25/25/25R
1 - GL/25/15/30R	1 - GL/25/15/30R

Assim, tendo em conta a nomenclatura referida anteriormente, a configuração do fuso para a zona de fusão é constituída por um KB/25/45/6/30R, três KB/25/45/3/15R, um ZME25/15/30R, um GL/25/15/15L e mais dois ZME25/15/30R (da tremonha em direção à feira), Figura 17. Esta geometria permite que o polipropileno atinja a zona de alimentação da argila completamente fundido e sem se degradar.

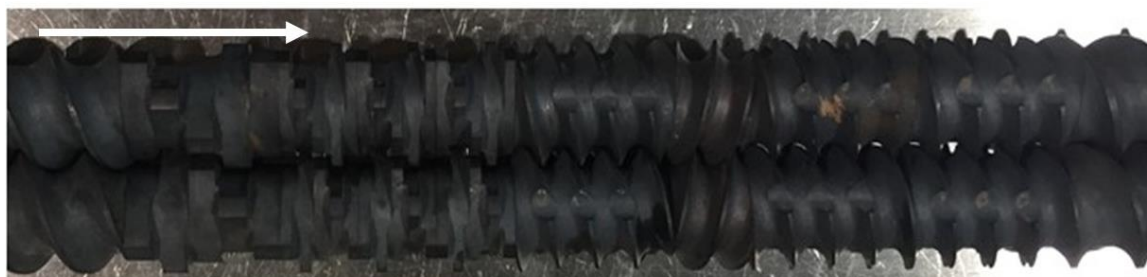


Figura 17. Configuração da zona de fusão utilizada nas experiências, apresentados na direção da tremonha até à feira.

A parte restante do parafuso é constituída por elementos de transporte e distributivos, à exceção da zona de mistura. Tendo em conta os elementos disponíveis optou-se por selecionar duas configurações, ilustradas na Figura 18.

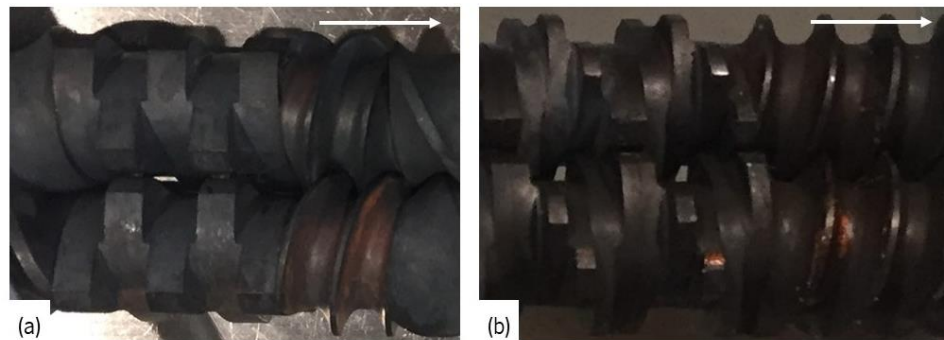


Figura 18. Configurações utilizadas na secção de mistura: (a) geometria A; (b) geometria B; a seta indica a direção do processo de extrusão, da tremonha até à feira.

Na configuração ilustrada na Figura 18(a), denominada geometria A (GA), a secção de mistura é composta por um elemento dispersivo, KB/25/90/6/30R, e por um elemento reverso, GL/25/15/15L. Na configuração ilustrada na Figura 18(b) denominada geometria B (GB) a secção de mistura é composta por dois elementos dispersivos KB/25/45/3/15R, de modo a apresentar o mesmo comprimento que a geometria A, e pelo mesmo elemento reverso, GL/25/15/15L.

#### 4.2.2. Alimentador da Argila

Uma boa parte do tempo deste trabalho foi gasto a garantir uma alimentação constante da argila. Dado a forma física da argila (pó) não foi possível alimentar com a versão original do alimentador volumétrico Piovan MDP1. Nesta versão, a argila criava um túnel em torno do fuso e não avançava, ficando estagnada no alimentador, ver Figura 19.





Figura 19. Argila estagnada no alimentador.

Assim, a partir do alimentador original, com apenas um parafuso no meio, Figura 19, colocou-se um recipiente cuja base se encontra abaixo do parafuso, restringindo a área disponível para depositar a argila, obrigando-a a escoar somente pelo canal de saída evitando desperdícios, impedindo que este se desloque pela abertura traseira do depósito, ver Figura 20.

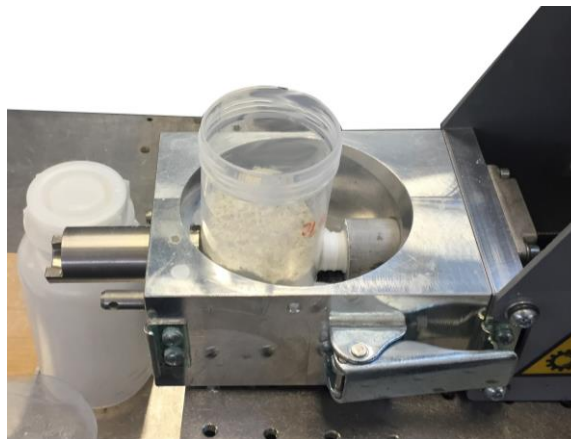


Figura 20. Adição de recipiente para depositar a argila.

Contudo, estas alterações não foram suficientes para provocar um escoamento do material, constante e uniforme, até ao cilindro da extrusora, verificando-se a acumulação de material nas paredes do recipiente. Visto que o escoamento da argila não era o esperado, recorreu-se a um dispositivo de rotação que, com uma vara acoplada cuja ponta detém uma geometria coincidente com a geometria do recipiente, possibilitou a minimização da acumulação do material, tanto nas paredes do recipiente como à volta do fuso, fazendo com que este escoar sem restrições até ao cilindro da extrusora, Figura 21.



Figura 21. Alimentador de argila utilizado no processo.

#### 4.2.3. Fieira Reométrica de Dupla Fenda

A fieira reométrica de dupla fenda projetada por Teixeira et al. [85], mencionada no Capítulo 3, foi concebida para ser acoplada a uma mini-extrusora. Assim, para realizar este trabalho foi necessário fazer um *scale up* da fieira reométrica de dupla fenda, Figura 22, tornando possível o seu acoplamento a uma extrusora industrial e modificando, ligeiramente, o conceito da fieira permitindo a criação da curva de fluxo sem alterar o débito no canal de extrusão/fieira. Com esse intuito, optou-se por adicionar uma terceira válvula, ver Figura 22. Deste modo, V1 divide o débito proveniente da extrusora para a fieira (B) e para o módulo de medição (C). O débito no módulo de medição é posteriormente balanceado com V2 e V3 sem alterar o débito na fieira, desde que  $P_0$  permaneça constante.

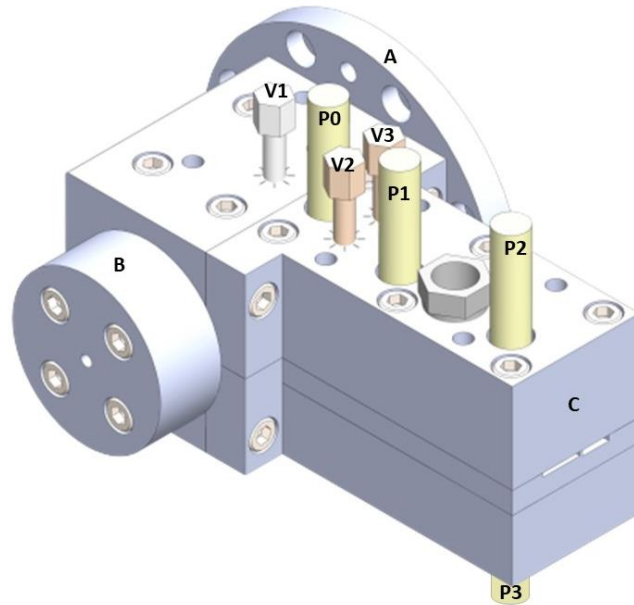


Figura 22. Esquemática da feira reométrica de dupla fenda.

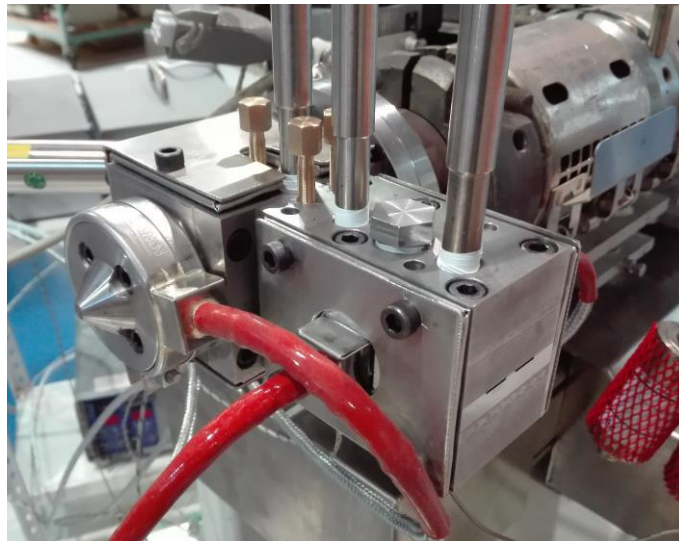


Figura 23. Feira reométrica de dupla fenda incorporada na extrusora.

Esta feira reométrica, Figura 23, possui os canais idênticos no módulo de medição e permite para, além de medições reológicas, medições óticas a determinando as características viscoelásticas e morfológicas dos materiais. De notar que o módulo A estabelece a ligação dos módulos B e C com a extrusora.

A feira é aquecida de forma independente da extrusora através de resistências, Figura 23, sendo o módulo A aquecido por uma resistência em forma de C, o módulo B aquecido por uma resistência

circular e o módulo C aquecido por duas resistências retangulares colocadas nas faces laterais. Cada módulo e respetiva resistência são controlados de forma independente por um termopar, garantido um aquecimento da feira uniforme.

A parte superior do módulo de medição, para além do sensor  $P_0$  à entrada, Dynisco PT422A (0–3000 PSI), incorpora ainda dois transdutores de pressão  $P_1$  e  $P_2$  (Dynisco PT422A (0–3000 PSI)) e Dynisco PT422A (0–750 PSI)) respetivamente) numa das fendas, localizados a uma distancia suficientemente longe da entrada e da saída da feira (ver Figura 22), permitindo medições reológicas. A parte inferior (ver Figura 22) acomoda um transdutor de pressão,  $P_3$  (Dynisco PT422A (0–750 PSI)) inserido num recesso, diretamente no local oposto ao transdutor de pressão  $P_2$ , próximo da saída. Assim, é possível determinar diferenças de tensão normais aplicando o intitulado “*hole pressure method*” [91].

Todos os transdutores têm uma sensibilidade de  $\pm 0,5\%$ , sendo sensíveis a variações de temperatura de  $\pm 0,005$  MPa por  $\pm 1$  °C. Cada transdutor foi conectado a um indicador *strain gage* Dynisco 1390, com intervalo de precisão de saída de retransmissão analógica de  $\pm 0,2\%$ . Por sua vez, estes foram conectados a um sistema de aquisição de dados DAQPad-6020E da National Instruments e conduzidos por rotinas personalizadas do LabVIEW™ [85].

Na feira reométrica, a queda de pressão ( $P_1 - P_2$ ) e o fluxo volumétrico,  $Q$ , possibilitam a determinação da viscosidade ( $\eta$ ). A tensão de corte da parede ( $\sigma_w$ ) obtém-se a partir de:

$$\sigma_w = \frac{H}{2(1 + H/W)} \frac{dP}{dx} \quad (3)$$

Onde  $dx$  representa a distância entre  $P_1$  e  $P_2$  e  $dP = P_1 - P_2$ . A taxa de corte aparente é:

$$\dot{\gamma}_a = \frac{6Q}{WH^2} \quad (4)$$

Aqui,  $Q$  é obtido de forma indireta, através da medição da massa do extrudido. A taxa de corte real na parede é calculada por:

$$\dot{\gamma}_w = \frac{\dot{\gamma}_a}{3} \left( 2 + \frac{d \ln \dot{\gamma}_a}{d \ln \sigma_w} \right) \quad (5)$$

As fendas no canal de medição foram inicialmente projetadas com uma secção transversal de 1 mm x 10 mm permitindo atingir uma gama de taxas de corte interessante e garantir a relação proposta

por Wales et al. [92], ou seja  $W/H > 10$ . Porém, após alguns testes verificou-se que estas dimensões não eram adequadas, pois apesar da válvula V1 estar completamente aberta, o débito no módulo de medição era insuficiente para realizar a caracterização em linha. Provavelmente, isto deveu-se ao fato de o módulo de medição possuir um comprimento demasiado longo e, para as dimensões da secção transversal estabelecidas, apresentar uma contrapressão elevada. Desta forma e tendo em conta as restrições geométricas, optou-se por alterar a simetria dos canais, mantendo a relação de Wales et al. [92].

De modo a solucionar o problema inicial, alterou-se as dimensões do canal, fazendo com que o canal portador dos sensores de pressão ficasse com secção de transversal de 1,5 mm por 14 mm e o canal de descarga com 2 mm por 10 mm, Figura 24.

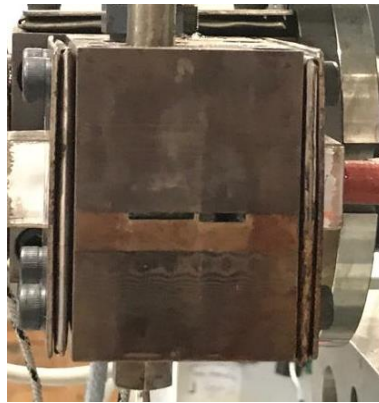


Figura 24. Canais de saída de material da feira reométrica.

A determinação de uma curva de fluxo inicia-se com a válvula V2 completamente aberta e com a válvula V3 fechada. Nestas condições, obtém-se o maior débito possível (controlado por V1) e conseqüentemente a maior taxa de corte. Os pontos seguintes da curva de fluxo resultam do fecho progressivo de V2 (menores débitos – taxas de corte mais baixas) e conseqüente abertura de V3 de modo a equilibrar o débito e assim manter constante a pressão á entrada do módulo de medição. Deste modo, o ambiente termomecânico na extrusora mantém-se constante e o débito na feira não é alterado, podendo realizar um processo de extrusão contínuo. Assim, a feira reométrica de dupla fenda aparenta ser uma ferramenta poderosa, permitindo a caracterização linha sem alterar as condições de processamento, fornecendo informação única.

#### 4.2.4. Módulo de Recolha Axial de Amostras

Outra ferramenta utilizada neste projeto foi um módulo de cilindro com válvulas dispostas axialmente ao longo do fuso, ver Figura 25. Através da rotação manual das válvulas (o cilindro incorpora 6 válvulas na lateral e 4 no topo, ver Figura 26, é possível recolher amostras durante o processamento e posteriormente proceder à caracterização *off-line*, obtendo-se uma avaliação da evolução da morfologia do compósito ao longo do fuso, neste caso em particular da secção que engloba o elemento de mistura. Na localização das válvulas é ainda possível medir o débito e a temperatura, fornecendo informação à cerca da pressão e da dissipação viscosa, respetivamente, em cada canal.

O módulo de cilindro de recolha de amostras, encontra-se localizado a seguir à zona de alimentação de argila, na posição entre  $L/D= 22,2\text{mm}$  a  $L/D= 30,2\text{mm}$ , como ilustrado na Figura 14. Apesar de ser possível retirar amostras de 6 válvulas (ver Figura 26), como neste projeto se utiliza apenas um elemento de mistura dispersiva e um elemento reverso, que representa uma secção de mistura relativamente pequena, apenas se conseguiu recolher amostras em 4 válvulas, enumeradas na Tabela 5 em função do seu  $L/D$  (comprimento/diâmetro do fuso).

Tabela 5.  $L/D$  de diferentes locais da extrusora.

$L/D(\text{mm})$			
$L_1/D$	$L_2/D$	$L_3/D$	$L_4/D$
25,6	26,2	26,8	27,6

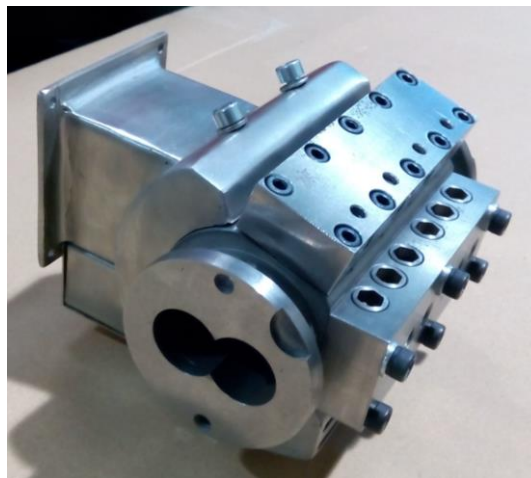


Figura 25. Módulo do cilindro de recolha de amostras.

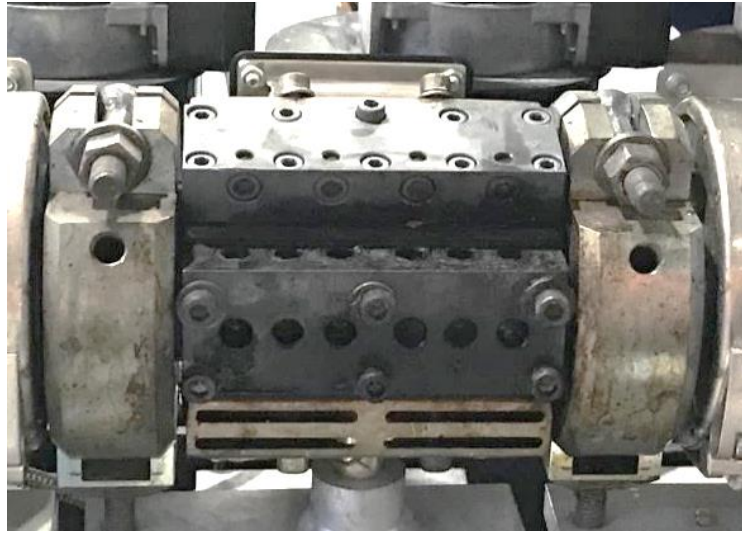


Figura 26. Cilindro de recolha de amostras na linha de extrusão, vista frontal.

### 4.3. Procedimento Experimental e Planeamento das Experiências

A Figura 27 esquematiza as etapas fundamentais para a execução da dissertação abordadas ao longo de todos os capítulos referidos anteriormente.

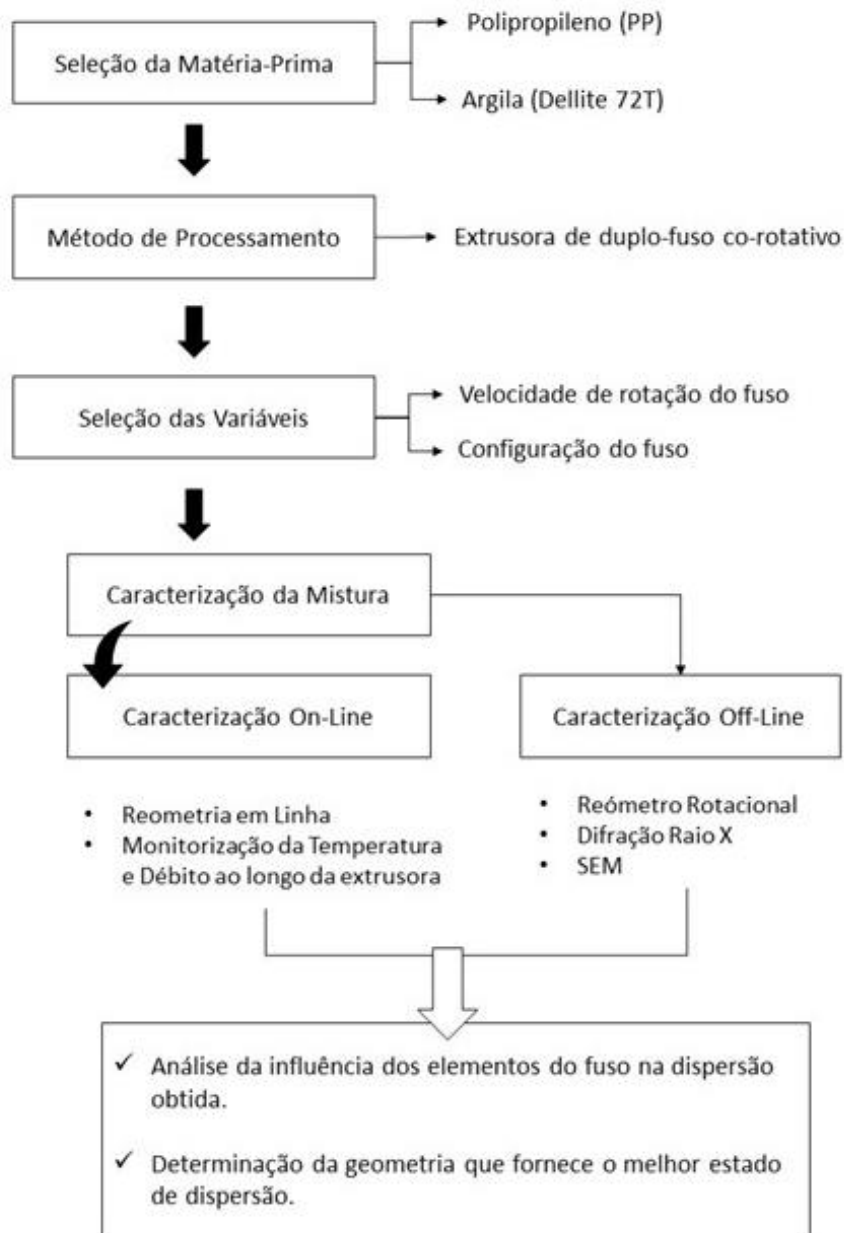


Figura 27. Esquematização do capítulo 4, secção 4.3. Procedimento Experimental e Planeamento de Experiências.

Deste modo, definiram-se duas geometrias para a zona de mistura com o objetivo de avaliar o seu efeito na dispersão obtida. Foram ainda definidas duas velocidades de rotação do fuso distintas, nomeadamente 250 e 400 rpm (ver Tabela 6) provocando ao compósito diferentes tempos de residência, com a finalidade de compreender se uma boa dispersão é favorecida por tempos de residência mais



longos ou curtos, ou ainda se esta variável  $\lambda$  é indiferente, e qual o seu efeito no nível de dispersão obtido. Determinando qual a velocidade que mais favorece o processamento realizado.

Os estudos foram efetuados utilizando PP virgem e nanocompósitos de polipropileno/argila, tendo incorporado 4 wt% de argila, após um período de secagem de 12h numa estufa a 180°C. Definiu-se uma temperatura constante de 190 °C em todas as zonas da extrusora e na fiação, para todas as experiências. A variável débito permaneceu constante, tendo o valor estabelecido de 4.5 kg/h (aproximadamente 4,32kg/h de polipropileno e 0,18kg/h de argila) ao longo de todas as experiências. Na tabela 6 apresentam-se as experiências a realizar.

Tabela 6. Experiências a realizar.

Geometria	Material	Velocidade de rotação do fuso (rpm)
GA	PP	250
		400
	PP+4%	250
		400
GB	PP + 4%	250
		400

Antes de cada experiência, aciona-se a extrusora com a velocidade de rotação definida para o ensaio selecionado e alimenta-se a mesma com o material a caracterizar (PP ou PP/argila) durante 5 minutos. De seguida pára-se a extrusora e deixando o material relaxar até as pressões  $P_0$ ,  $P_1$ ,  $P_2$  e  $P_3$  estabilizarem. Uma vez estabilizados, os sensores são zerados de acordo com o procedimento recomendado pela Dynisco. Após o *reset* dos tradutores inicia-se novamente a extrusora com o mesmo material, velocidade de rotação e débito. Novamente, após 5 minutos de extrusão, dá-se início ao procedimento que permite gerar a curva de fluxo. Este procedimento consiste em fechar sucessivamente a válvula V2 e abrir a válvula V3 de modo a manter constante o valor de  $P_0$ , Figura 22. Para cada relação de V2 e V3 (que corresponde a uma taxa de corte) os valores de pressão são registados durante 3 minutos, assegurando o estado de equilíbrio da extrusão, e três amostras de extrudidos são recolhidas para pesagem e definição do débito. No momento em que a válvula V2 estiver praticamente fechada e os valores de pressão forem próximos de zero (baixas taxas de corte) conclui-se o procedimento.

Após gerada a curva de fluxo, recolhe-se ainda material extrudido da fiação (ver Figura 24) e do módulo de cilindro (ver Figura 26) para a caracterização *off-line* posterior. Assim, com o auxílio do cilindro

de recolha de amostras, é possível monitorizar a evolução da pressão ao longo da extrusora, através da medição do débito em cada válvula do cilindro estudada, bem como na fieira, uma vez que este é proporcional à pressão local. Mede-se ainda a respetiva temperatura do fundido, inserindo-se um termopar portátil nos canais do cilindro de recolha de amostras e na fieira. Na Figura 28, encontra-se ilustrada a posição dos elementos constituintes da zona de mistura ao longo do cilindro de recolha de amostras.

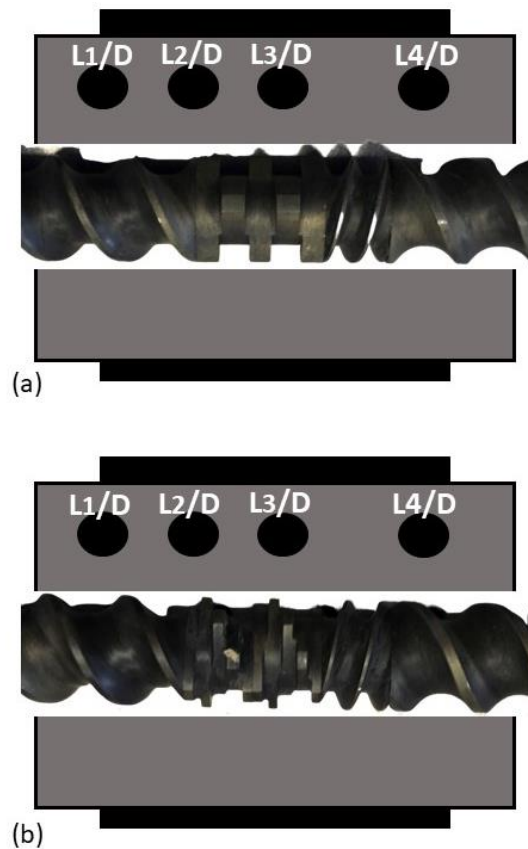


Figura 28. Localização da zona de mistura do fuso, ao longo do módulo do cilindro de recolha de amostras.

Para possibilitar o processo de recolha das amostras do cilindro, utiliza-se uma pinça como auxílio, sendo as mesmas moldadas por meio de dois pratos revestidos com *teflon*, possuindo uma forma esférica, como ilustrado na Figura 29, evitando-se, assim, um ciclo térmico adicional caso se pretenda, por exemplo, moldar discos para reologia rotacional. As amostras recolhidas serão subsequentemente analisadas por técnicas de caracterização *off-line*, com o intuito de perceber a evolução da mistura ao longo do cilindro, fazendo a comparação com os resultados obtidos em linha, com a fieira reológica.



Figura 29. Amostras retiradas do módulo do cilindro de recolha de amostras e da fieira reométrica.

#### 4.4. Caracterização *Off-line*

De forma a validar a feira reométrica de dupla fenda e auxiliar o estudo do grau/estado de dispersão da argila na matriz polimérica, para além da caracterização em linha, recorreu-se a algumas técnicas *off-line*.

##### 4.4.1. Reómetro Rotacional

A reometria oscilatória, permitiu validar as medições da feira reométrica de dupla fenda. O reómetro rotacional selecionado foi o AR G2 (*TA Instruments*), Figura 30, com geometria de pratos paralelos (25 mm de diâmetro). Efetuaram-se varrimentos de frequência isotérmicos (a 190 ° C) de 0,01 a 100 Hz com deformação constante de 0,5% e *gap* de 1 mm.

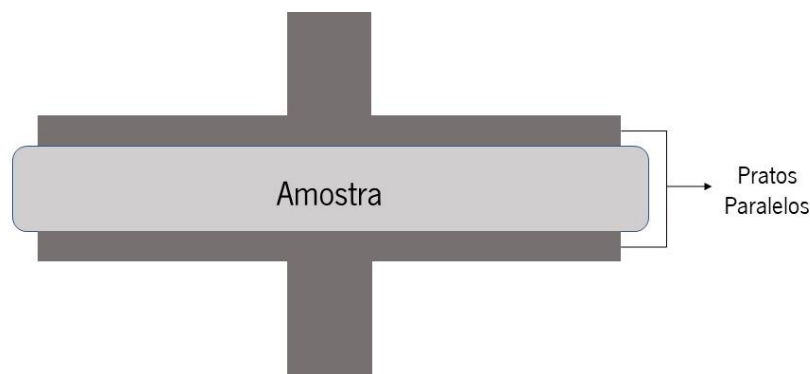


Figura 30. Esquematização dos pratos paralelos com a amostra entre eles, representativos dos utilizados no reómetro rotacional.

##### 4.4.2. Difração Raio X

A intercalação por fusão avaliou-se a partir de difração de Raio X de Ângulo Amplo (WAXD). As amostras de PP/nanoargila para DRX, em forma de disco, possuem uma espessura de aproximadamente 2 mm, e foram analisadas utilizando o difractómetro Bruker D8 Discover, à temperatura ambiente. As amostras foram submetidas a um feixe de radiação Cu K $\alpha$  a 40 kV e a 40 mA com um comprimento de onda ( $\lambda$ ) de 0.15406 nm. O varrimento foi realizado a baixos ângulos, com ângulo de difração,  $2\theta$ , desde 1.5° até 5° (com passo de 0.04°), uma vez que a região do pico de interesse neste estudo corresponde ao plano 001 das argilas.

Através da lei de Bragg, foi possível determinar a distância interlamelar da argila ( $d_{001}$ ). Tendo-se realizado as medições em amostras diferentes e em várias zonas da mesma amostra.

#### 4.4.3. SEM

A técnica de microscopia eletrônica de varrimento (SEM) foi utilizada cirurgicamente para ter uma visão global da morfologia obtida, tendo-se apenas realizado como método comprovativo dos resultados obtidos pelas restantes técnicas de caracterização.

As amostras foram analisadas num microscópio eletrónico de varrimento (SEM) recorrendo ao equipamento NanoSEM Nova200 (Fei) com um feixe de tensão de 15 kV. O tamanho médio das partículas da fase dispersa da argila foi determinado utilizando o software Image Pro-plus 4.5.

## 5. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Com os resultados que se seguem pretende-se estudar a influência da geometria dos elementos do fuso discutindo qual configuração que permite obter a melhor dispersão, proporcionando uma melhor compreensão sobre a influência da geometria na dispersão obtida pelo nanocompósito produzido, optou-se, ainda, por analisar o efeito da incorporação da carga e a influência da velocidade de rotação do fuso no nanocompósito em estudo.

### 5.1. Validação

Apresentam-se na Figura 31 as curvas de fluxo (variação da viscosidade com a taxa de corte) medidas em linha, duas vezes, durante o processo de extrusão, com a feira reométrica de dupla fenda para o PP, Figura 31(a), e para PP + 4 wt% de argila (PP + 4%), Figura 31(b), para uma velocidade de rotação constante de 250 rpm, de modo a avaliar a reprodutibilidade experimental.

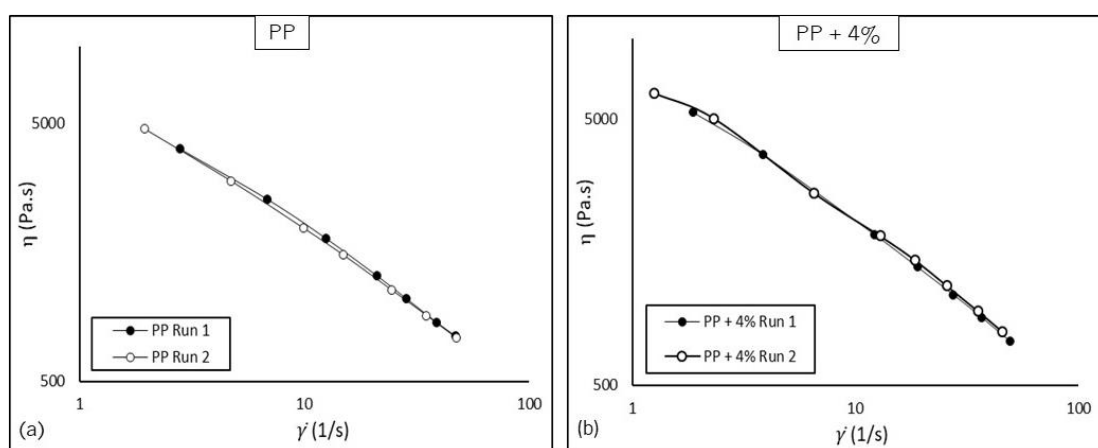


Figura 31. Reprodutibilidade das curvas de fluxo obtidas em linha pela feira reométrica para uma velocidade rotação constante de 250 rpm, medições em linha.

Como se pode observar, a reprodutibilidade das medições é excelente, uma vez que existe praticamente uma sobreposição das duas medições executadas para cada material. Assim, foi calculado um erro máximo (desvio padrão) de 4 % na reprodutibilidade das curvas de fluxo. Tendo ainda em conta os valores de pressão registados durante 3 minutos pelos transdutores de pressão  $P_1$  e  $P_2$ , verificou-se uma variação máxima (desvio padrão) na queda de pressão,  $\Delta P$ , de 1,5%.

Estes dados permitem afirmar que as medições são efetuadas corretamente e com precisão, em condições estáveis, isto é, num regime de equilíbrio sem perturbações de fluxo. Deste modo, tem-se um primeiro sinal de que as medições da feira fornecem dados confiáveis.

De modo a validar as medições reológicas efetuadas em linha pela feira reométrica de dupla fenda, compara-se as medições de viscosidade em linha (viscosidade de corte estacionária,  $\eta$ ) obtidas pela feira reométrica (FR) com as medições de viscosidade *offline* (viscosidade de corte complexa,  $\eta^*$ ) obtidas pela reometria rotacional oscilatória (RR). Tendo em conta os dados observados na Figura 32, verifica-se que a matriz polimérica, PP, apresenta um comportamento reofluidificante em toda a gama de taxas de corte testadas. Na Figura 32(a) ilustram-se os dados para o PP processado a 250 rpm e na Figura 32(b) os valores resultantes para o PP processado a 400 rpm.

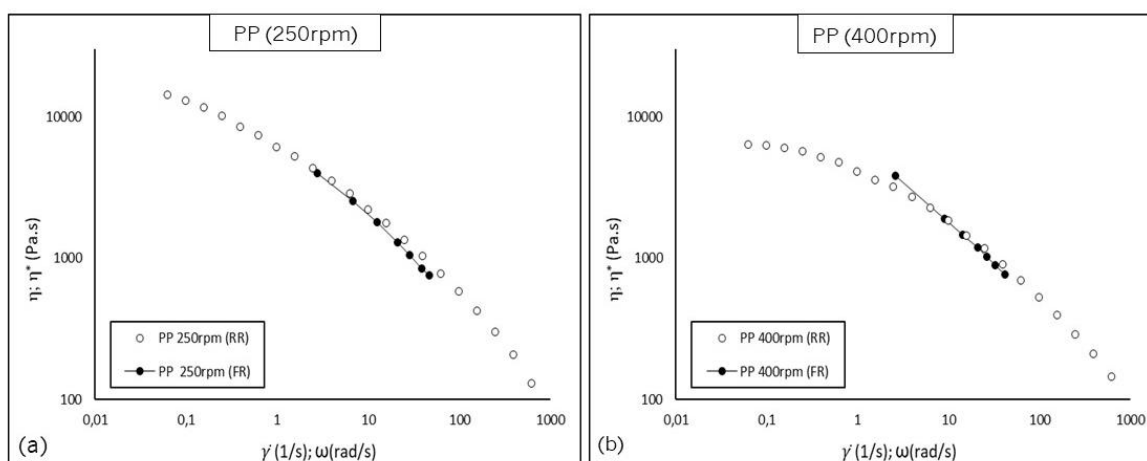


Figura 32. Comparação de medições de viscosidade *offline* (RR) e em linha (FR), em função da velocidade de rotação do fuso (a) 250rpm e (b) 400rpm.

Verifica-se que existe uma sobreposição bastante boa entre os dados obtidos *offline* e em linha para as duas condições de processamento, validando assim a feira reométrica para efeitos de caracterização em linha, apesar de um ponto para 400rpm se encontrar ligeiramente deslocado, este é coberto pelo erro experimental.

## 5.2. Efeito da Incorporação da Argila

O estudo do efeito da incorporação da argila foi efetuado utilizando a geometria A. Na Figura 33 apresentam-se medições em linha da viscosidade em função da taxa de corte para o PP e PP+4wt% de argila (PP + 4%), a 250 e 400 rpm, confirmando que a adição da argila não altera o comportamento reológico do material, no entanto verificou-se um aumento da viscosidade, comparativamente ao PP puro.

A matriz polimérica e o compósito apresentam o mesmo carácter reofluidificante em toda a gama de taxas de corte testadas, não existindo patamar Newtoniano. Observa-se ainda que a adição de argila parece provocar um aumento residual de viscosidade na zona de taxas de corte mais elevadas. Com o auxílio da Tabela 7, que apresenta a viscosidade obtida para PP puro e PP +4% obtidas na feira reométrica, constata-se que a adição da argila provoca no material um aumento de +/- 5% da sua  $\eta$ , para uma velocidade de 250 rpm, Figura 33(a). Por outro lado, para 400rpm, as diferenças de viscosidade, ilustradas na Tabela 8, não são constantes, variando de 5,3%, para gamas de taxas de corte mais altas, a -0,8%, para as taxas de corte mais baixas, Figura 33(b). Contudo, estas variações de viscosidade são muito inferiores às verificadas por Barbas et al. [19], que registaram variações superiores a 25% da viscosidade do composto relativamente ao polímero, para uma concentração de argila de 5wt%

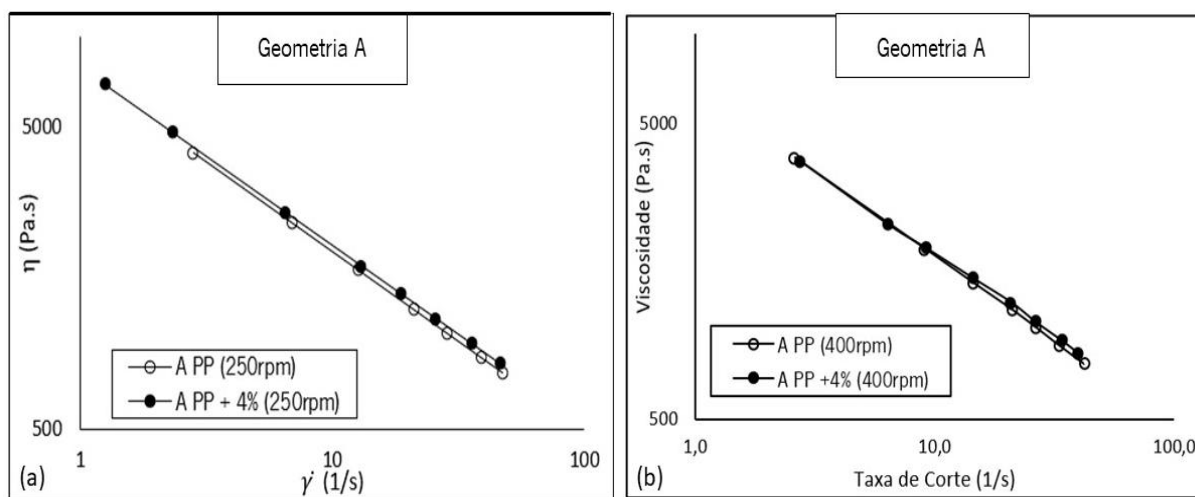


Figura 33. Efeito da incorporação da carga para geometria A, na medição em linha: (a) a 250rpm; (b) a 400rpm.

Tabela 7. Viscosidade obtida para PP puro e PP+4% de argila a 250rpm.

250rpm	



$\dot{\gamma}$ (1/s)	$\eta$ PP + 4% (FR)	$\eta$ PP (FR)	$\Delta\eta$ (%)
38	922,8	875,6	5,1
10	2034	1935,1	4,9
2,8	4321,5	4121,8	4,6

Tabela 8. Viscosidade obtida para PP puro e PP+4% de argila a 400rpm.

400rpm			
$\dot{\gamma}$ (1/s)	$\eta$ PP + 4% (FR)	$\eta$ PP (FR)	$\Delta\eta$ (%)
38	871,4	824,8	5,3
10	1818,3	1777,1	2,3
2,8	3666,7	3694,7	-0,8

Considerando a variação do débito (diretamente proporcional à pressão local) e da temperatura, medidos em diferentes posições ao longo módulo de cilindro, ilustrados na Figura 34, para uma velocidade igual a 250rpm, ver Figura 34(a), verifica-se que a presença da argila não altera significativamente o débito, ou seja, nas zonas medidas, a pressão no interior da extrusora é praticamente a mesma. Como visto anteriormente, a adição de argila provoca um aumento da viscosidade, assim, seria de esperar que ao se observar um aumento da temperatura, a presença da argila contribua também para um aumento da dissipação viscosa, tendo em conta a temperatura de referência do cilindro. Observa-se ainda que tanto para o PP como para o PP+4wt% de argila a pressão depois de aumentar em L1/D se mantém praticamente constante nos restantes locais, uma vez que existe pressão assim que os canais ficam cheios, voltando a descer para zero quando a região do *Kneading Block* termina. Verifica-se também que à medida que se avança no *Kneading Block* o material tende a aquecer por causa da dissipação viscosa.

Do mesmo modo, também se estudou a evolução da temperatura e do débito ao longo da extrusora para uma velocidade de 400rpm, comparando os valores registados para o PP e para o compósito, Figura 34(b). Observando a evolução, ao longo do eixo do fuso, tanto do débito como da temperatura do extrudido, à semelhança do que acontece para 250 rpm, a diferença de pressão não parece ser significativa enquanto que, no que diz respeito à temperatura se verifica a ocorrência de um aumento da mesma com a adição da argila. Analisando a pressão das válvulas, tanto para PP como para o composto, constata-se que este aumenta no primeiro L/D, implicando que o fuso fica com um enchimento maior à medida que avança na zona de mistura, e depois permanece aproximadamente

constante, sem sofrer variações muito significativas ao longo da restante secção de mistura, no entanto, para o PP em L4/D a 400rpm, ver Figura 34(b), verifica-se uma diminuição inesperada da pressão. Por outro lado, a temperatura do fundido aumenta ao longo de toda secção de mistura, possuindo um aumento de mais 50°C comparativamente à temperatura do cilindro, em relação à temperatura do extrudido, com e sem a adição de argila, sendo a amostra de PP+4wt% a detentora da maior viscosidade.

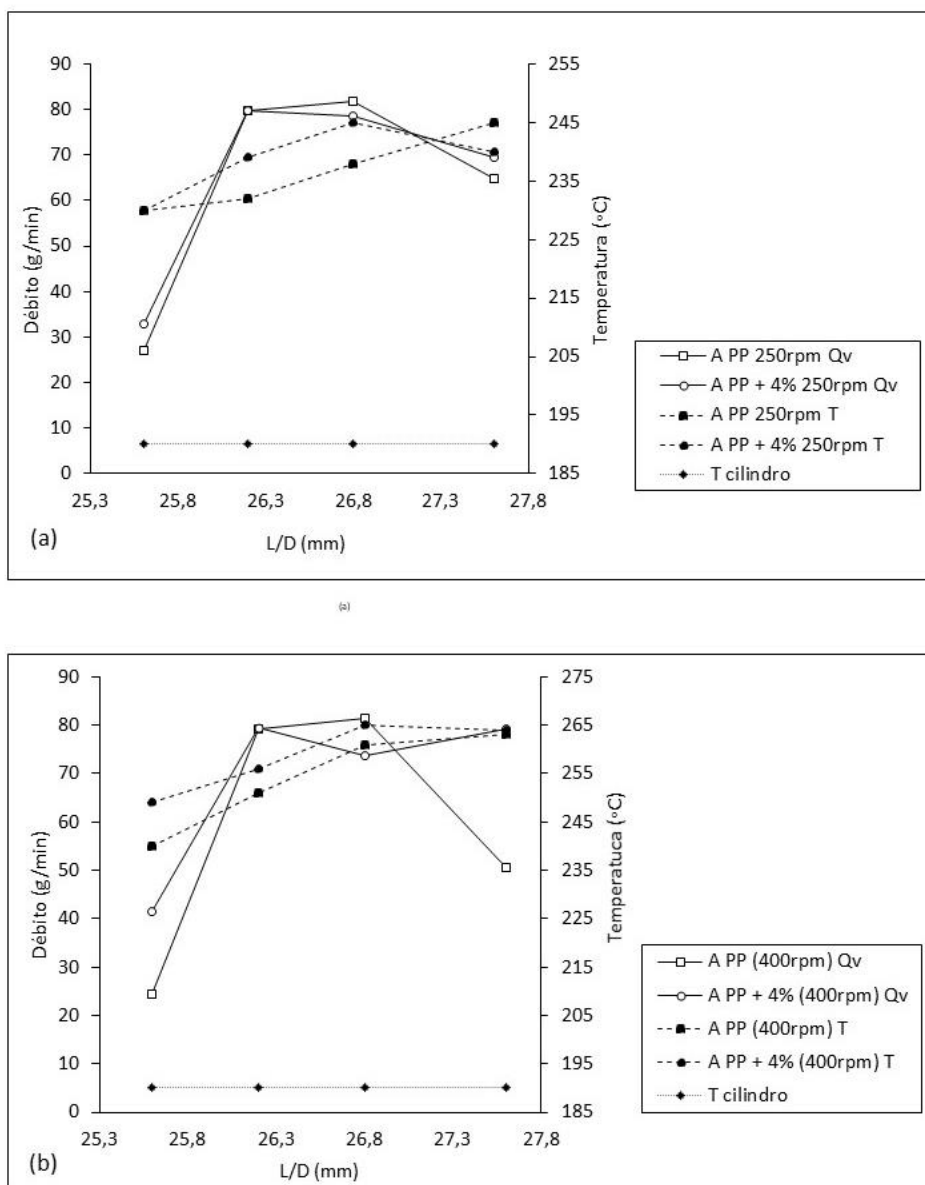


Figura 34. Evolução da temperatura e do débito das válvulas, ao longo da extrusora. (a) para 250rpm; (b) para 400rpm.

### 5.3. Influência da Velocidade de Rotação do Fuso

Para melhorar a compreensão do efeito real do elemento de mistura, na dispersão da argila, estudou-se o efeito da velocidade de rotação do fuso, para as duas geometrias testadas, A e B.

Na Figura 35 apresentam-se medições em linha da viscosidade, em função da taxa de corte, para o compósito PP + 4 wt% de argila (PP + 4%), processado a 250 e 400 rpm, utilizando a geometria A e a geometria B de forma a avaliar o efeito da velocidade de rotação do fuso.

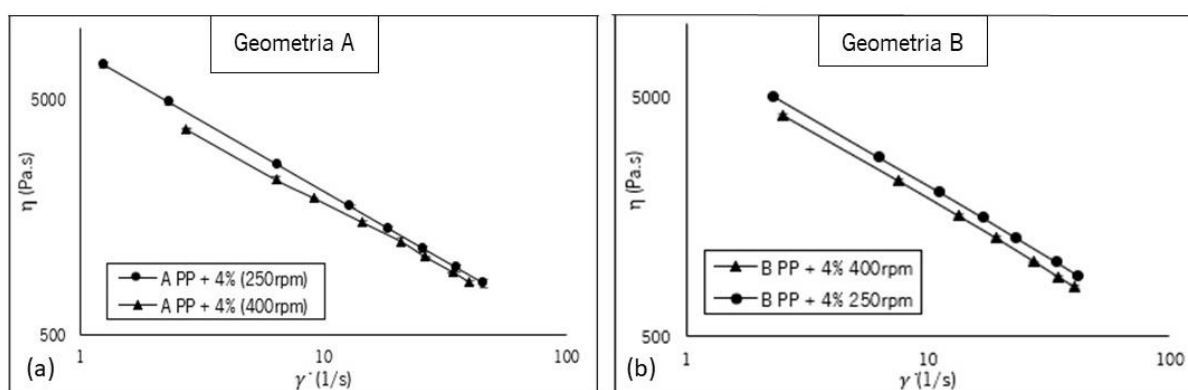


Figura 35. Influência da Velocidade de rotação do fuso, para medição em linha. (a) Geometria A; (b) Geometria B.

Verifica-se uma diminuição da viscosidade com o aumento da velocidade de rotação do fuso, em toda a gama de taxas de corte testadas, Figura 35.

Recorrendo à Tabela 9, que quantifica a variação da viscosidade (entre 250 e 400 rpm), para a geometria A, representada na Figura 35(a), analisando as mesmas taxas de corte, constata-se que a diminuição da viscosidade é mais acentuada para baixas taxas de corte,  $\approx 15,2\%$ , do que para altas taxas de corte,  $\approx 5,6\%$ . Na literatura existe informação de que uma maior velocidade de rotação do fuso promove melhor dispersão devido à maior tensão hidrodinâmica induzida pela taxa de corte [43,46]. Porém, informação contrária também foi reportada [47,48], onde se verifica que um aumento da velocidade de rotação do fuso, promove uma diminuição da viscosidade, obtendo-se, conseqüentemente, níveis de dispersão inferiores. Contudo, esta informação é alusiva a reometria oscilatória e, no caso em estudo, utiliza-se reometria em linha, onde pode existir dissipação viscosa que, por conseqüente, pode afetar os resultados, sendo que as diferenças verificadas ocorrem para toda a gama de taxas de corte.

À semelhança do que acontece com a geometria A, pela Figura 35(b) observa-se que o aumento da velocidade de rotação do fuso produz uma diminuição da viscosidade em toda a gama de taxas de corte estudadas, para a geometria B. Esta diminuição é constante ao longo de toda a gama de taxas de

corde testadas, verificando-se que o aumento da velocidade de rotação do fuso provoca no material uma diminuição de  $\approx 13\%$  da sua  $\eta$ , ilustrada na Tabela 10.

Tabela 9. Variação da viscosidade da geometria A, para as duas velocidades estudadas (250 e 400 rpm), para as mesmas taxas de corte.

Geometria A			
$\dot{\gamma}$ (1/s)	$\eta$ (250 rpm)	$\eta$ (400 rpm)	$\Delta\eta$ (%)
2,8	4322,3	3666,7	15,2
10	2034,4	1818,3	10,6
38	923,0	871,4	5,6

Tabela 10. Variação da viscosidade da geometria B, para as duas velocidades estudadas (250 e 400 rpm), para as mesmas taxas de corte.

Geometria B			
$\dot{\gamma}$ (1/s)	$\eta$ (250 rpm)	$\eta$ (400 rpm)	$\Delta\eta$ (%)
2,8	4483,2	3969,9	12,9
10	2107,4	1863,8	13,1
38	954,9	843,3	13,2

Para uma melhor compreensão da variação viscosidade com o aumento da velocidade de rotação do fuso, compararam-se os resultados obtidos pela feira reométrica (FR) com os resultados obtidos em reometria rotacional oscilatória (RR), Figura 36, obtidos para as duas geometrias.

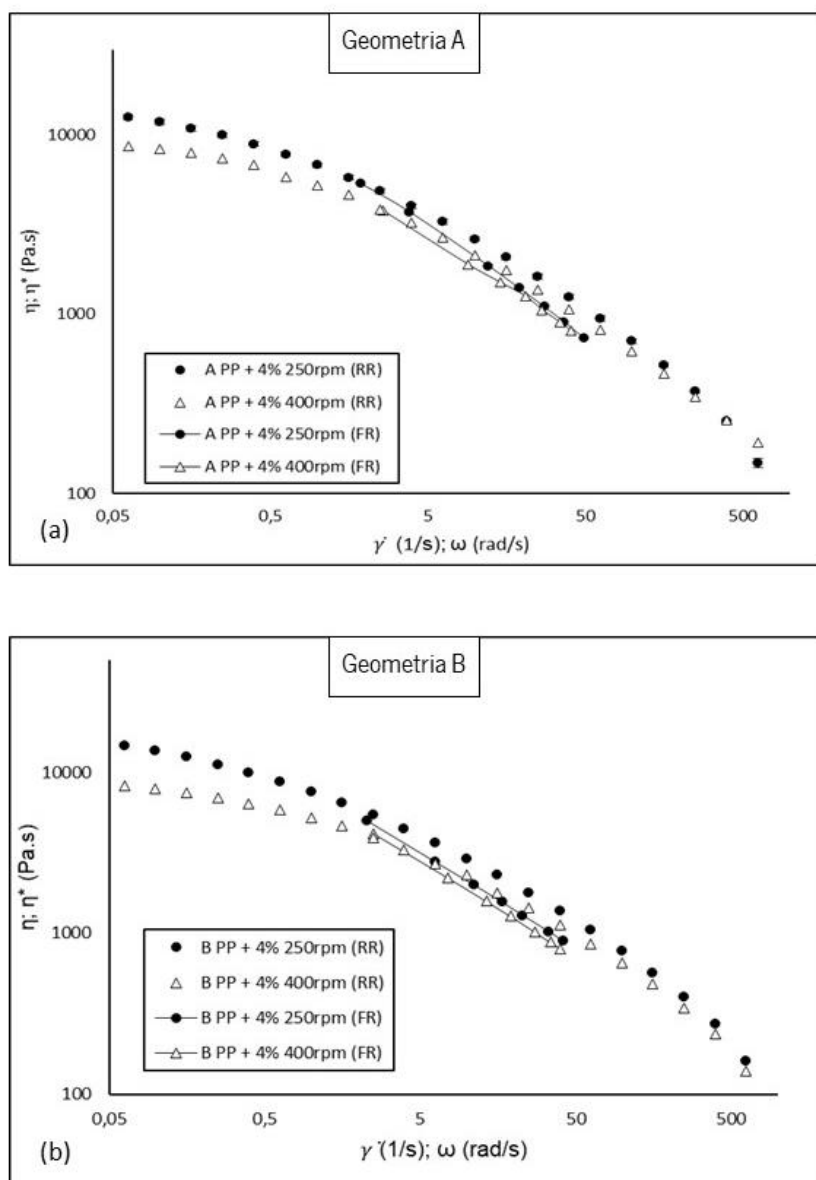


Figura 36. Resultados obtidos pelo RR e FR, medições *off-line* e em linha: (a) para geometria A; (b) para geometria B.

Primeiramente, confere-se que os dados *off-line* vão de encontro aos dados obtidos em linha, onde se observa uma diminuição da viscosidade complexa com o aumento da velocidade de rotação do fuso, principalmente a baixas frequências (ver Figura 36 e Tabela 11 e 12), para ambas as geometrias testadas. Verifica-se ainda que para altas taxas de corte (ou frequências) os dados da viscosidade, tanto para 250 como para 400 rpm, obtidos na feira reométrica são ligeiramente inferiores aos dados registados *off-line*, tal como Rauwendaal et al. [75] aferiram, possivelmente devido à dissipação viscosa no interior da feira.

Procedendo a uma análise mais quantitativa da Figura 36, recorre-se às Tabelas 11 e 12, que quantificam a variação da viscosidade, entre 250 e 400 rpm, para a geometria A e B, perante as mesmas taxas de corte (ou frequências), obtida na feira reométrica (FR) e na reometria rotacional oscilatória (RR).

A Tabela 11 representa os valores de viscosidade alusivos à Figura 36(a), mostra que as variações de viscosidade de 250 para 400 rpm são superiores no reómetro rotacional. Por sua vez, a Tabela 12 ilustra os valores observados na Figura 36(b), revela, uma vez mais, que as variações de viscosidade de 250 para 400 rpm são superiores em RR, especialmente a baixas frequências. Porém, novamente, esta diferença pode dever-se ao facto de o material em RR sofrer um segundo ciclo térmico, podendo influenciar as medições.

Tabela 11. Variação da viscosidade, entre 250 e 400 rpm para as mesmas taxas de corte, obtidos na feira reométrica e reómetro rotacional, geometria A.

Geometria A							
$\dot{\gamma}$ (1/s)	$\eta$ (FR) 250rpm	$\eta$ (FR) 400rpm	$\Delta\eta$ (%)	$\omega$ (rad/s)	$\eta$ (RR) 250rpm	$\eta$ (RR) 400rpm	$\Delta\eta$ (%)
2,8	4322,3	3666,7	15,2	2,8	4848	3800	21,6
10	2034,4	1818,3	10,6	10	2627	2128	19,0
38	923,0	871,4	5,6	38	1250	1065	14,8

Tabela 12. Variação da viscosidade, entre 250 e 400 rpm para as mesmas taxas de corte, obtidos na feira reométrica e reómetro rotacional, geometria B.

Geometria B							
$\dot{\gamma}$ (1/s)	$\eta$ (FR) 250rpm	$\eta$ (FR) 400rpm	$\Delta\eta$ (%)	$\omega$ (rad/s)	$\eta$ (RR) 250rpm	$\eta$ (RR) 400rpm	$\Delta\eta$ (%)
2,8	4483,2	3969,9	12,9	2,8	5432	4230,2	22,1
10	2107,4	1863,8	13,1	10	2923,5	2349,5	19,6
38	954,9	843,3	13,2	38	1376,5	1184,5	13,9

Avaliando a variação do débito e da temperatura, medidos em diferentes posições ao longo módulo de cilindro, e conseqüentemente ao longo do fuso, Figura 37, verifica-se que o aumento da velocidade de rotação do fuso não possui grande influência na pressão verificada pelas válvulas,  $Q_v$ , para as duas geometrias.

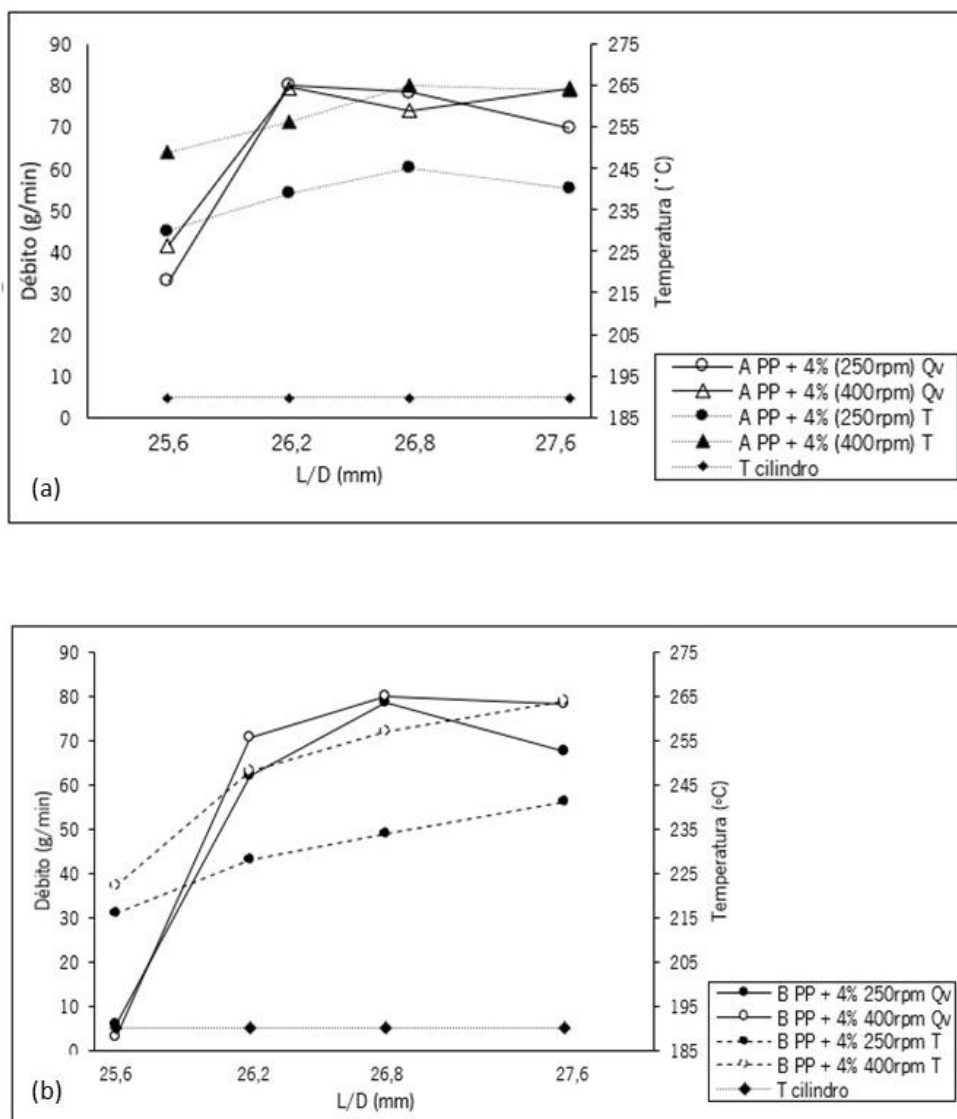


Figura 37. Evolução da temperatura e débito das válvulas ao longo da extrusora, (a) geometria A; (b) geometria B.

Contudo, para a Figura 37(a), ocorre um aumento da temperatura com o aumento do rpm, sendo que o material possui mais 55°C e 75°C para 250rpm e 400rpm respetivamente. Este aumento de temperatura com a velocidade de rotação é expectável visto que taxas de corte superiores podem aumentar a dissipação viscosa e, eventualmente, diminuir a viscosidade do compósito, ver Figura 35(a). Observa-se ainda que tanto para o 250 como para o 400 rpm a pressão depois de aumentar em  $L_1/D$  se mantém praticamente constante, enquanto que a temperatura tende a aumentar ligeiramente ao longo da secção de mistura.

Da mesma forma, para a geometria B, apresentada na Figura 37(b), observa-se que o aumento da velocidade promove um aumento da temperatura, originado pela dissipação viscosa, resultando numa

diminuição da viscosidade (ver Figura 35(b)). A posição com menor viscosidade detém a maior temperatura, sendo esta  $L4/D$ . Observa-se novamente que, para ambas as velocidades utilizadas, o débito depois de aumentar em  $L1/D$  se mantém praticamente constante, enquanto a temperatura tem tendência a aumentar ligeiramente ao longo da secção de mistura.

Considerando os resultados apresentados nesta secção é possível verificar que o aumento da velocidade do fuso provoca uma diminuição da viscosidade do compósito provavelmente devido ao aumento da dissipação viscosa, verificada no aumento da temperatura ao longo da secção de mistura.



## 5.4. Influência da Geometria

De forma a perceber a influência da configuração do fuso, nomeadamente da secção de mistura, na dispersão da argila, comparam-se os resultados obtidos para uma velocidade de rotação de 250 rpm com a geometria A e B. Simultaneamente, efetua-se a mesma comparação para uma velocidade de rotação de fuso superior, 400 rpm.

Assim, na Figura 38 são apresentadas as medições em linha da viscosidade, em função da taxa de corte, para os compósitos PP + 4 wt% de argila processados a 250rpm e a 400rpm com a geometria A e B.

Analisando os resultados obtidos para as duas geometrias, Figura 38, verifica-se que os valores de viscosidade resultantes da geometria B são ligeiramente superiores aos valores de viscosidade obtidos com a geometria A. Assim, foram selecionados três pontos da gama de taxa de corte utilizada, representativos de taxas de corte altas, intermédias e baixas, sendo que os valores da viscosidade obtidos, para cada ponto, se encontram reportados na Tabela 13.

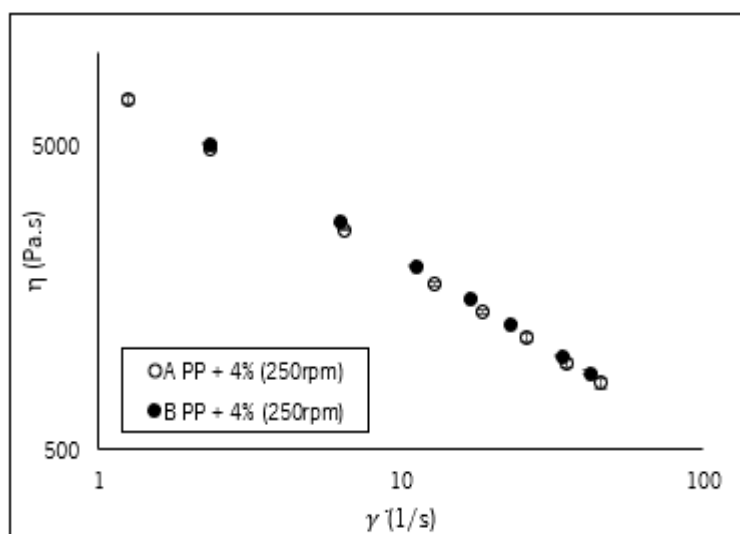


Figura 38. Influência da geometria para 250rpm, medição em linha.

Tabela 13. Valores da viscosidade obtidos pela feira reométrica, para 250rpm.

250rpm			
$\dot{\gamma}$ (1/s)	$\eta$ A (FR)	$\eta$ B (FR)	$\Delta\eta$ (%)
2,8	4322,3	4483,2	3,6
10	2034,4	2107,4	3,5
38	923	954,9	3,3

Neste caso, a alteração da geometria do fuso, provoca uma variação aproximadamente constante e igual a 3,5% da viscosidade, verificando que a geometria B detém uma viscosidade superior à geometria A significando, numa primeira análise, que a dispersão do material em B é melhor.

Na Figura 39, compararam-se medições em linha da viscosidade de corte obtidas com a feira reométrica (FR), ilustradas na Figura 38, com as medições da viscosidade complexa obtidas em reometria rotacional oscilatória (RR), com amostras de extrudidos recolhidos à saída da feira, processados com a geometria A e B.

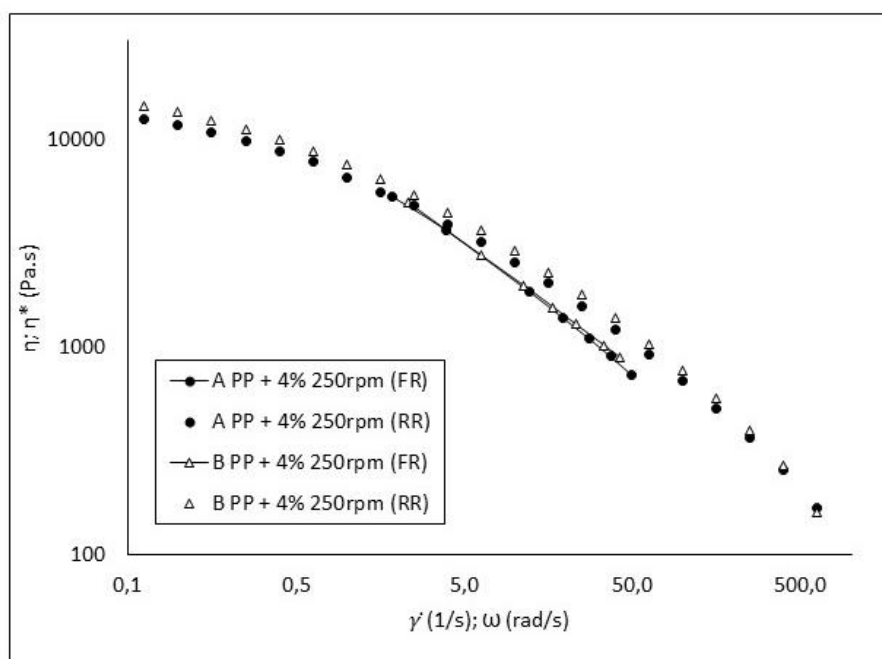


Figura 39. Influência da geometria, em RR e FR, medições *off-line* e em linha, para 250rpm.

À semelhança do que se verificou com a feira reométrica, também no reómetro rotacional a viscosidade de B permanece maior que a de A. Observando-se, inclusive, que a viscosidade *off-line* apresenta valores superiores aos da viscosidade em linha para as duas geometrias, como Rauwendaal et al. [75] reportaram, sendo que esta diferença pode ser atribuída, uma vez mais, à presença de dissipação viscosa no interior da extrusora.

Na Tabela 14 apresentam-se valores de viscosidade, obtidos a baixas, intermédias e altas taxas de corte (ou frequências) na feira reométrica e na reometria rotacional oscilatória, respetivamente, permitindo avaliar a variação de viscosidade obtida, em cada equipamento, entre a geometria A e B.

Tanto para as medições em linha e como para as *off-line* verifica-se uma variação de viscosidade constante, de  $\approx 3,5\%$  na feira reométrica e  $\approx 10\%$  na reometria rotacional.

Tabela 14. Valores obtidos para as duas geometrias a 250rpm.

250rpm							
$\dot{\gamma}$ (1/s)	$\eta$ A (FR)	$\eta$ B (FR)	$\Delta\eta$ (%)	$\omega$ (rad/s)	$\eta$ A (RR)	$\eta$ B (RR)	$\Delta\eta$ (%)
2,8	4322,3	4483,2	3,6	2,8	4848	5432	10,8
10	2034,4	2107,4	3,5	10	2627	2923,5	10,1
38	923	954,9	3,3	38	1250	1376,5	9,2

De forma a permitir uma melhor compreensão do efeito da geometria da secção de mistura na evolução da dispersão da argila na extrusora, apresentam-se medições de débito e temperatura e dados de reometria oscilatória, obtidos com os extrudidos, recolhidos nas diferentes válvulas do módulo de cilindro e na fieira, processados com a geometria A e B. Assim, a Figura 40 compara a medição da pressão nas válvulas ( $Q_v$ ) e a temperatura ao longo da secção de mistura para tanto para a geometria A como para a B, a 250 rpm.

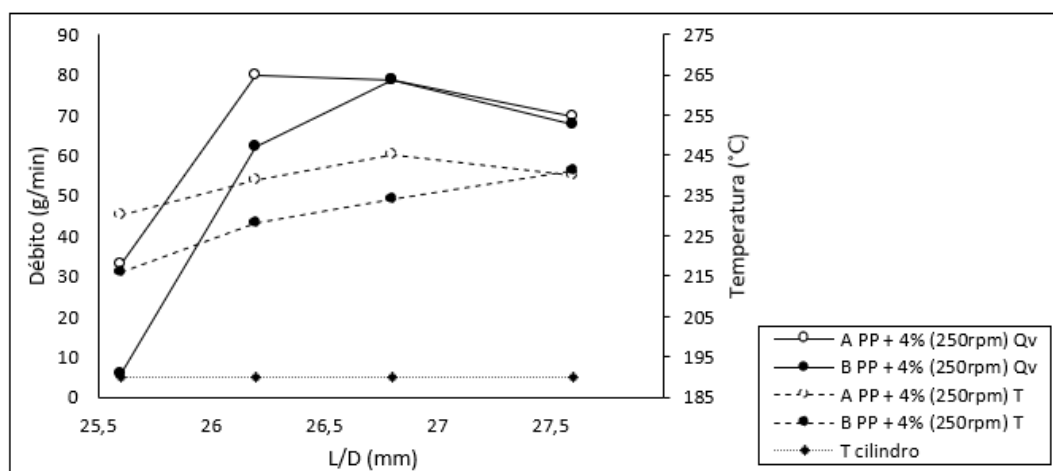


Figura 40. Evolução da temperatura e do débito das válvulas para 250rpm.

De acordo com o gráfico obtido, a pressão da geometria A é superior ao da geometria B, indicando que os parafusos na Geometria A se encontram mais cheios, possuindo maior enchimento, apesar de estas ficarem cada vez mais próximas à medida que se avança na extrusora, indicando que as geometrias dos fusos utilizadas possuem graus de enchimento diferentes, nos locais observados. No entanto, relativamente às temperaturas registadas nas duas geometrias, verifica-se que para a geometria A, a evolução da temperatura apresenta valores superiores aos registados para a geometria B, sugerindo a existência de uma dissipação viscosa mais elevada. Este aumento de temperatura, provavelmente, deve-

se ao facto do ângulo do elemento de mistura da geometria A ser mais agressivo ( $90^\circ$ ). Assim surge a dúvida se o aumento da viscosidade obtido com a geometria B se deve a uma melhor dispersão, uma vez que o material fica mais tempo dentro do cilindro porque o parafuso está sempre cheio, ou a uma menor degradação da matriz.

Na Figura 41 apresenta-se a evolução da viscosidade complexa em função da frequência angular ( $\omega$ ), em amostras processadas com a geometria A e B.

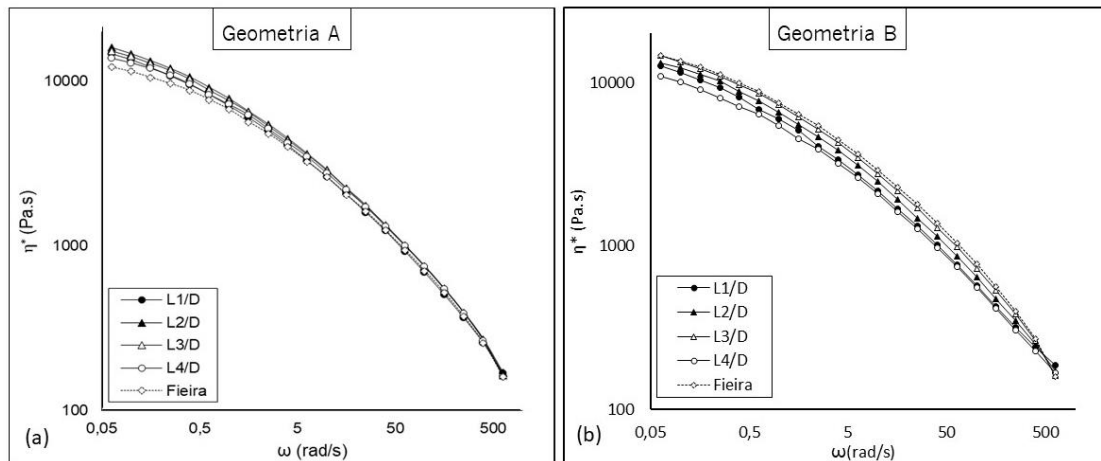


Figura 41. Evolução da viscosidade complexa,  $\eta^*$ , ao longo das válvulas do módulo de cilindro a 250 rpm (a) geometria A; (b) geometria B.

Como seria de esperar para este tipo de compósito, as curvas representadas, demonstram que a viscosidade complexa diminui à medida que a frequência aumenta. As curvas obtidas com a geometria A, ilustradas na Figura 41(a), indicam que a evolução da dispersão ao longo do cilindro é pouco significativa, existindo, praticamente, uma sobreposição das curvas ao longo do cilindro e da feira.

Aparentemente, a mudança de geometria para a geometria B, representada na Figura 41(b), resulta numa variação da dispersão não tão constante ao longo do cilindro, ao contrário do que se verificou para a geometria A. Contudo não se verifica uma tendência na evolução dos dados. A viscosidade em L1/D e L2/D é constante, aumentando em L3/D. Em L4/D a viscosidade diminui, apresentando os valores mais baixos, voltando a aumentar na feira, sugerindo que um maior tempo de residência pode auxiliar a obtenção de uma maior viscosidade. Considerando os valores registados da viscosidade para elevadas frequências, tanto para a geometria A como para a B, as diferenças ao longo do eixo da extrusora não são muito notórias.

Seguindo a metodologia de Lertwimolnun e Vergnes [46][45] ajustaram-se as curvas de viscosidade de complexa usando o modelo de Carreau-Yasuda modificado com tensão de cedência ( $\sigma_0$ )

para descrever a dependência da frequência versus viscosidade complexa absoluta, permitindo, assim, avaliar o estado de dispersão.

Pode-se recorrer a este modelo quando se pretende caracterizar quantitativamente o estado de esfoliação. Sabendo que o nível de esfoliação é comumente relacionado com o valor da tensão de cedência,  $\sigma_0$ , que controla o aumento da viscosidade complexa a baixas frequências para uma adição constante de carga. Com base nos resultados descritos na Figura 38 e Figura 40, a geometria A tem temperaturas mais elevadas e possui uma consequente diminuição da viscosidade sendo necessário exercer menor tensão para quebrar os agregados de argila. Ao mesmo tempo, é possível melhorar a difusão que pode ajudar a intercalar ou esfoliar as plaquetas de argila.

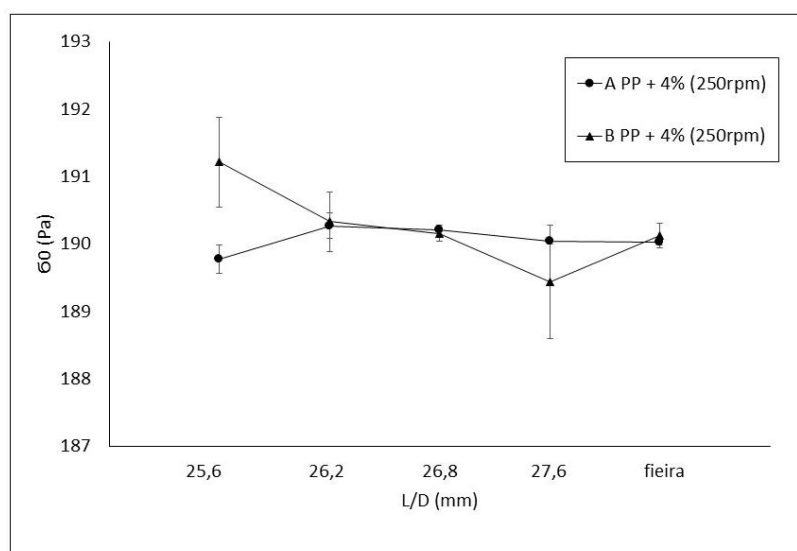


Figura 42. Evolução da tensão de cedência ao longo da extrusora, para as duas configurações estudadas, a 250rpm.

A Figura 42 mostra que a geometria B possui uma tensão de cedência ligeiramente superior à geometria A, tendo em atenção as barras de erro que esta possui, podendo significar que esta geometria promove melhor estado de dispersão, como visto em cima, sendo detentora de maior viscosidade e menor temperatura.

De acordo com Barbas et al. [50], o aumento da velocidade de rotação do fuso, pode provocar a degradação do surfactante da argila, diminuindo a afinidade polímero-argila. Juntando este efeito com a diminuição da viscosidade provocada pela dissipação viscosa, (ver Figura 40) ocorre um favorecimento da difusão das cadeias poliméricas nas galerias da argila. Assim, a possível degradação do surfactante

pode representar uma causa das variações reológicas observadas, uma vez que a degradação do mesmo pode prejudicar as propriedades reológicas do material, como a tensão de cedência [50].

A análise da Figura 43 vem corroborar o comportamento verificado na Figura 42, i.e., a evolução da dispersão ao longo do cilindro é pouco significativa, uma vez que também se verifica uma sobreposição das curvas do módulo elástico ao longo do cilindro e da fieira, para a geometria A e B.

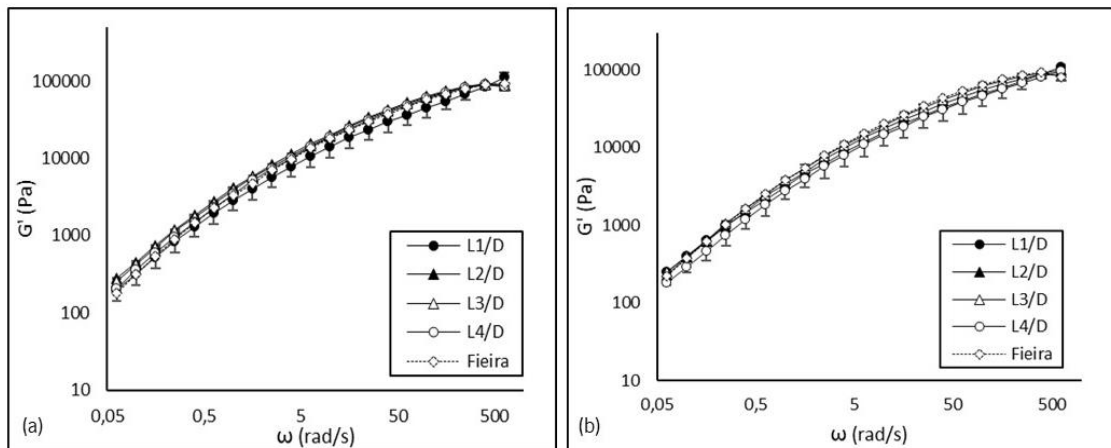


Figura 43. Evolução do módulo elástico,  $G'$ , ao longo das válvulas do módulo de cilindro, para uma velocidade do fuso de 250 rpm (a) geometria A; (b) geometria B.

A Figura 44 ilustra a evolução do comportamento reológico do material ao longo do módulo de cilindro representando o valor do módulo de elástico,  $G'$ , para baixas frequências para as duas geometrias (A e B).

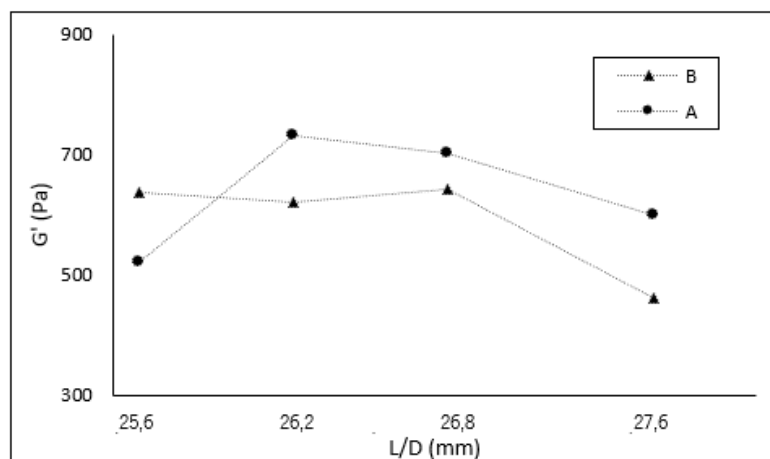


Figura 44. Valores de  $G'$  medido pelo reômetro rotacional, ao longo da extrusora.

Focando na geometria B, esta quase não sofre alterações no módulo até alcançar o L3/D, permanecendo constante até essa posição e sofrendo depois uma diminuição do mesmo. Já a geometria A apresenta um aumento do módulo de armazenamento de L1/D até L2/D, verificando-se um aumento dos níveis de dispersão. Depois dessa zona o valor do módulo diminui ligeiramente ao longo do L/D analisado.

Apesar de os valores de  $G'$  para a geometria B serem ligeiramente inferiores, indicando uma menor dispersão, não se verificou um patamar nas zonas de baixa frequência evidenciando a ocorrência de dispersão. Deste modo as diferenças nos valores de  $G'$  para a geometria A e B não são representativas, uma vez que se encontram dentro do erro experimental.

Para complementar a informação realizaram-se ensaios de caracterização por Difração de Raios X (DRX). Para perceber a evolução do perfil de DRX do compósito, selecionou-se, a título de exemplo, a amostra da geometria B a 250rpm, resultando a Figura 45.

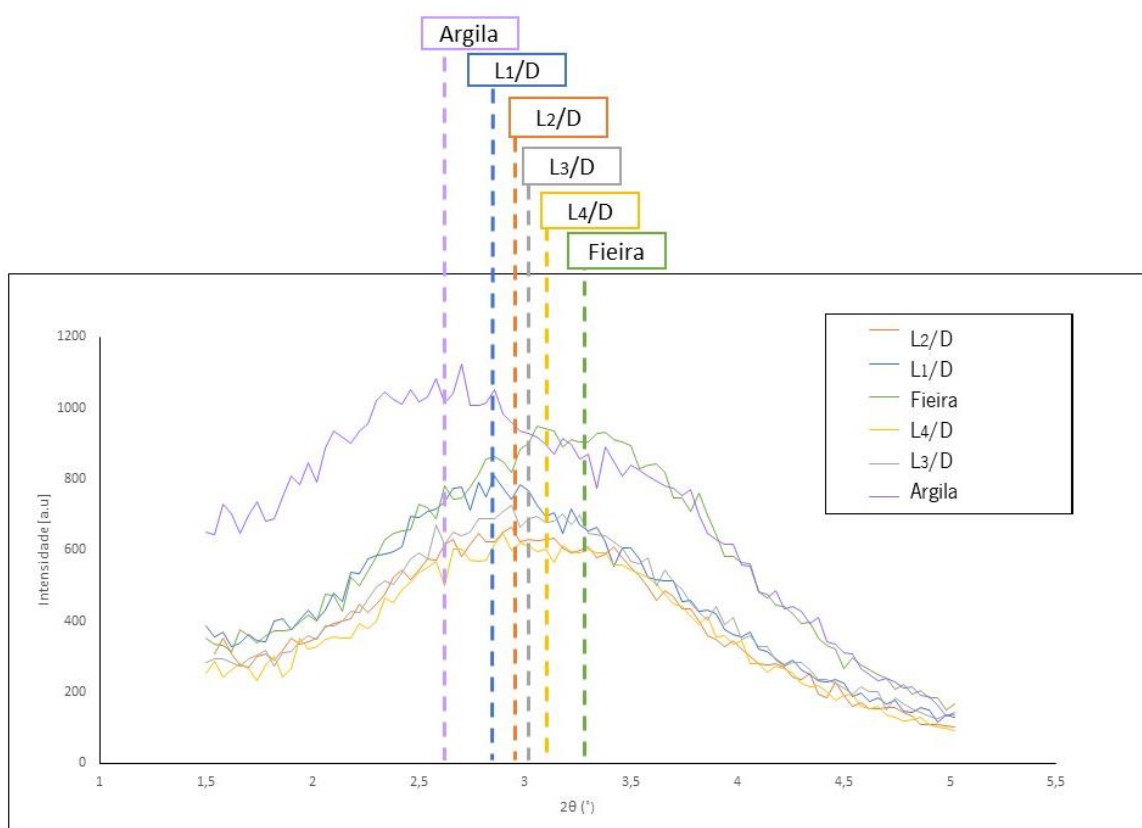


Figura 45. Evolução do perfil de Difração de Raio X, para a geometria B a 250rpm.

Ao contrário do que seria de esperar, de acordo com o reportado por Lertwimolnun et al. [45,46], o gráfico ilustra um deslocamento do pico, em direção a ângulos maiores, à medida que se aproxima da fieira, a diminuição da distância interlamelar, pode indicar uma aproximação entre as lamelas da argila explicada pela possível degradação do surfactante, sem implicar necessariamente uma re-aglomeração da argila.

A utilização do ensaio de Difração de Raio X permitiu, ainda, avaliar a variação da distância interlamelar entre as diferentes posições, uma vez que um aumento dessa distância representa uma melhor dispersão das nanopartículas de argila na matriz do polímero.

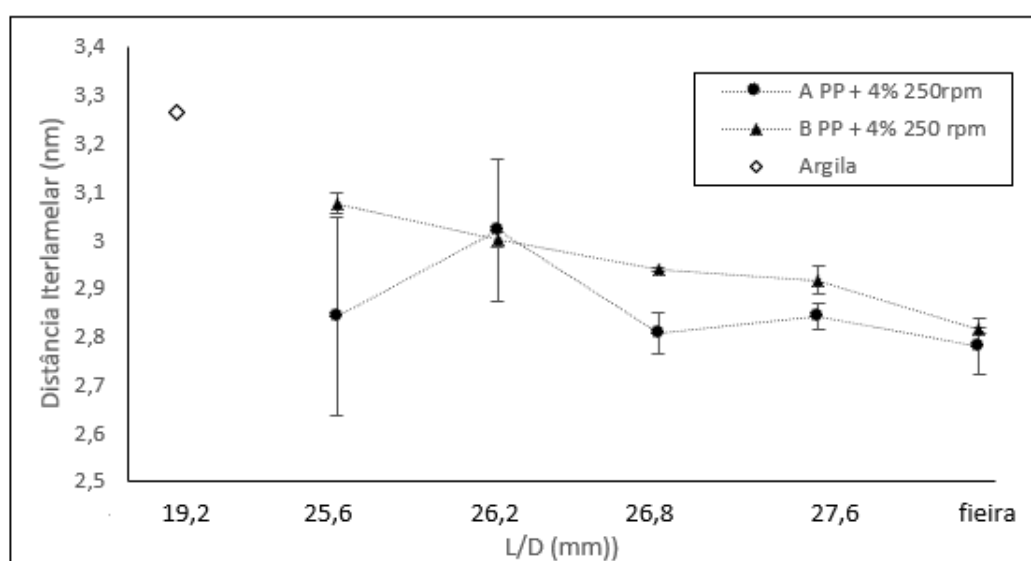


Figura 46. Evolução da distância interlamelar, das duas geometrias ao longo do fuso, a 250rpm.

Assim, os valores ilustrados na Figura 46 indicam que a geometria B é a detentora da maior distância interlamelar. Apesar de esta diminuir à medida que se avança na extrusora, concluindo que as partículas de argila, em vez de se dispersarem na matriz do polímero, podem estar a re-aglomerar, porém, a diminuição da distância interlamelar pode também indicar uma aproximação entre as lamelas da argila explicada pela possível degradação do surfactante, como se verificou no exemplo retratado pela Figura 45 em que apesar dos resultados não se apresentarem favoráveis à dispersão, a geometria B é a que apresenta menor re-aglomeração. Segundo os resultados obtidos por Barbas et al. [50], os resultados obtidos ao longo da extrusora demonstram que a partir do momento em que o material ultrapassa a zona de mistura, o pico demonstrado pelo ensaio de DRX tem tendência a deslocar-se para ângulos maiores, ao contrário do que acontecia até então. Assim, uma vez que as amostras analisadas



neste projeto pertencem apenas à zona de mistura e à feira não é possível saber se o material chegou a estar bem disperso até chegar às posições em questão, onde se aglomera.

A título de exemplo, selecionaram-se ainda duas amostras, da geometria B a 250rpm, retiradas da posição  $L/D=25,6$  e da feira reométrica, utilizando uma escala de  $20\mu\text{m}$ , para realizar ensaios de SEM. As imagens obtidas encontram-se ilustradas na Figura 47 e Figura 48.

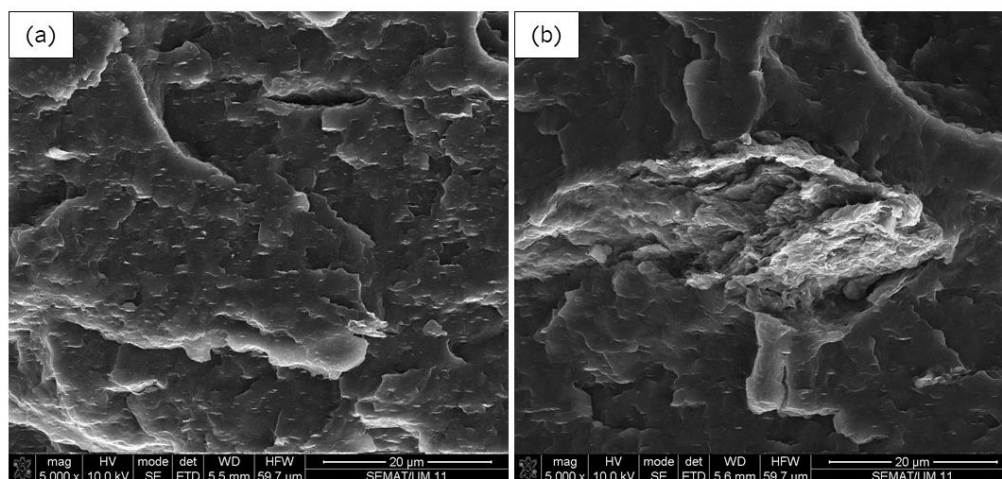


Figura 47. Morfologias geradas pela geometria B, a 250rpm, na localização L1/D.

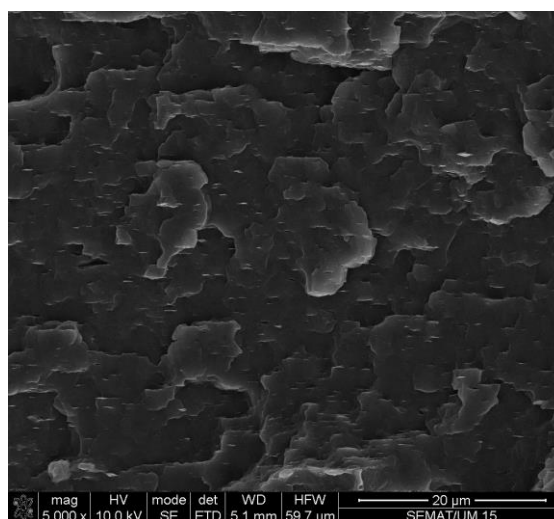


Figura 48. Morfologia gerada pela geometria B, a 250rpm, na feira reométrica.

Aparentemente a amostra está bem dispersa, parecendo existir intercalação da carga na matriz polimérica, Figura 48. No entanto a mesma não apresenta um estado de esfoliação elevado, havendo ainda a formação de aglomerados, como se vê na Figura 47(b).

Com os resultados obtidos, conclui-se que a geometria B, para uma velocidade de rotação do fuso constante e igual a 250rpm tem maior capacidade de mistura.

Na Figura 49 apresentam-se as medições em linha da viscosidade, em função da taxa de corte, para o compósito PP + 4 wt% de argila (PP + 4%) processado a 400 rpm com a geometria A e B.

Analisando os resultados obtidos pode-se inferir que os valores de viscosidade obtidos com a geometria B são ligeiramente superiores aos valores de viscosidade obtidos com a geometria A exceto a altas taxas de corte, onde se verifica uma ligeira inversão. Os valores da viscosidade obtidos para três pontos da gama de taxas de corte utilizada encontram-se reportados na Tabela 15, tendo-se, mais uma vez, selecionado taxas de corte baixas, intermédias e altas.

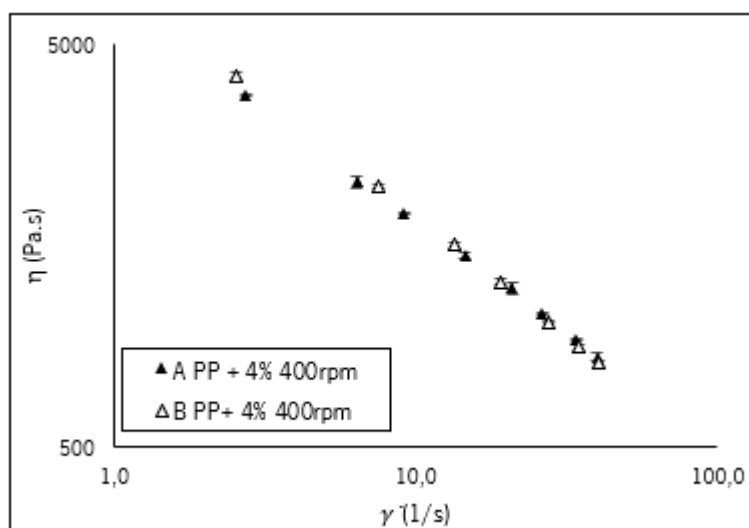


Figura 49. Influência da geometria para 400rpm, medição em linha.

Tabela 15. Valores obtidos da viscosidade, a 400rpm.

400rpm			
$\dot{\gamma}$ (1/s)	$\eta$ A (FR)	$\eta$ B (FR)	$\Delta\eta$ (%)
2,8	3666,7	3969,9	7,6
10	1818,3	1863,8	2,5
38	871,4	843,3	-3,3

Deste modo, a alteração da geometria do fuso, provoca uma variação mais acentuada a baixas taxas de corte,  $\approx 7.6\%$  e de  $\approx 2.5$  e  $-3.3\%$  a intermédias e altas taxas de corte respetivamente. Tendo em conta estes resultados a geometria B, que possui valores de viscosidade superiores, continua, aparentemente, a apresentar um melhor desempenho, na maior parte da gama de taxas de corte analisadas. Assim, o efeito do elemento de mistura para altas velocidades deixa de ser tão notório, indicando que o efeito da velocidade de rotação do fuso parece querer sobrepor-se ao efeito do elemento de mistura.

Na Figura 50 compararam-se medições em linha da viscosidade de corte obtidas com a fieira reométrica (FR), representadas na Figura 49, com as medições da viscosidade complexa obtidas em reometria rotacional oscilatória (RR), com mostras de extrudidos recolhidos à saída da fieira, processados com a geometria A e B.

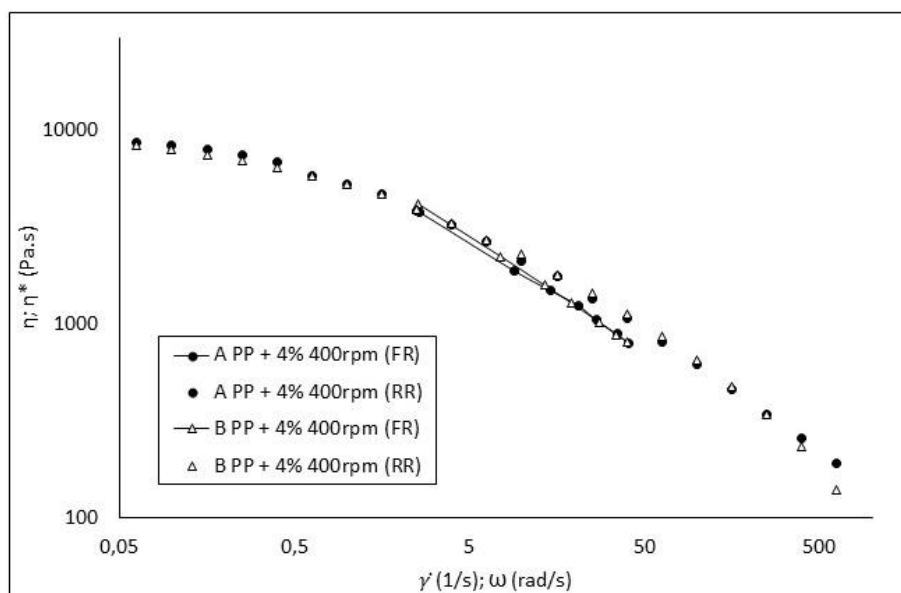


Figura 50. Comparação da influência da geometria, em RR e FR, medições *off-line* e em linha, para 400rpm.

Uma vez mais, similarmente ao que se verificou com a fieira reométrica, também no reómetro rotacional a viscosidade da geometria B permanece maior que a de A em toda a gama de frequências testadas. Também se observa que a viscosidade *off-line* apresenta valores superiores relativamente aos valores de viscosidade em linha para as duas geometrias.

Tabela 16. Valores obtidos para as duas geometrias a 400rpm

400rpm							
$\dot{\gamma}$ (1/s)	$\eta$ A (FR)	$\eta$ B (FR)	$\Delta\eta$ (%)	$\omega$ (rad/s)	$\eta$ A (RR)	$\eta$ B (RR)	$\Delta\eta$ (%)
2,8	3666,7	3969,9	7,6	2,8	3800	4230,2	10,2
10	1818,3	1863,8	2,5	10	2128	2349,5	9,4
38	871,4	843,3	-3,3	38	1065	1184,5	10,9

Na Tabela 16 representam-se valores de viscosidade obtidos na fieira reométrica e em reometria oscilatória, para as mesmas taxas de corte ou frequências respetivamente, de modo a avaliar a variação de viscosidade em cada equipamento entre a geometria A e B. Enquanto que nas medições em linha se verificou uma variação na diferença de viscosidades nas medições *off-line* observa-se uma variação de viscosidades constante ( $\approx 10\%$ ), sendo superiores para a geometria B, como referido anteriormente.

Ao que tudo indica, para uma velocidade de rotação do fuso de 400rpm, existe concordância entre os resultados obtidos em linha e *off-line*, tal como acontece para velocidades mais baixas, como 250rpm.

Para facilitar a percepção do que acontece ao material dentro da extrusora, mediu-se o débito e a temperatura do fundido ao longo da secção de mistura (módulo de cilindro). Assim, a Figura 51 ilustra a comparação da medição da pressão ( $Q_v$ ) e da temperatura ao longo da secção de mistura para a geometria A e B, a 400 rpm.

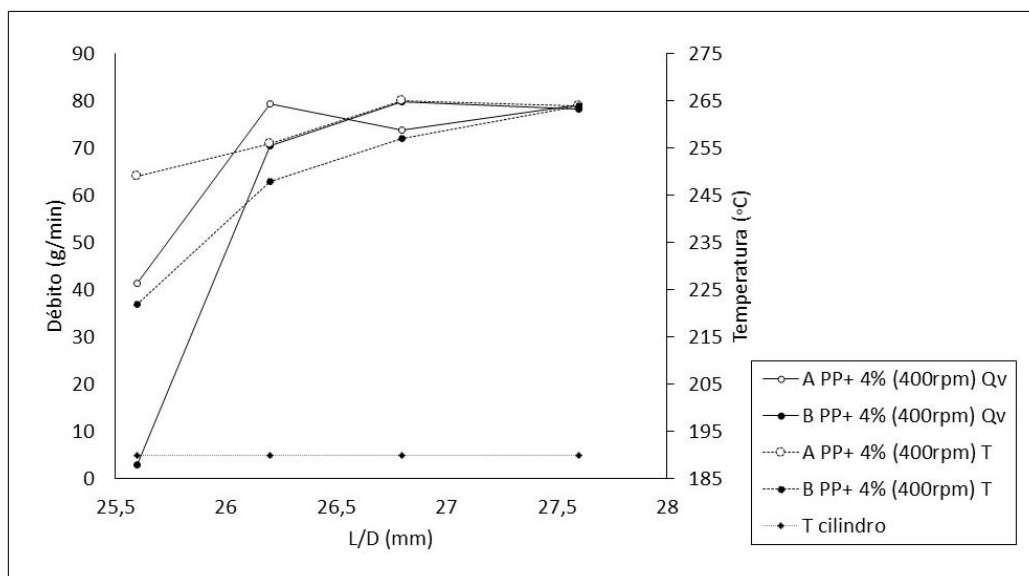


Figura 51. Evolução da temperatura e do débito das válvulas para 400rpm.

Pela Figura 51, é possível verificar que a Geometria B tem canais do fuso mais vazios, possuindo uma pressão em L1/D quase nula, o que indica que o enchimento é menor. A Geometria A é a detentora da maior pressão, implicando que os canais nesta geometria estão mais cheios, possuindo maior temperatura, implicando uma possível maior dissipação viscosa. À semelhança do que aconteceu para 250rpm, a geometria A possui menor viscosidade que a B.

A Figura 52, representa a evolução da viscosidade complexa em função da frequência angular, em amostras processados com a geometria A e B.

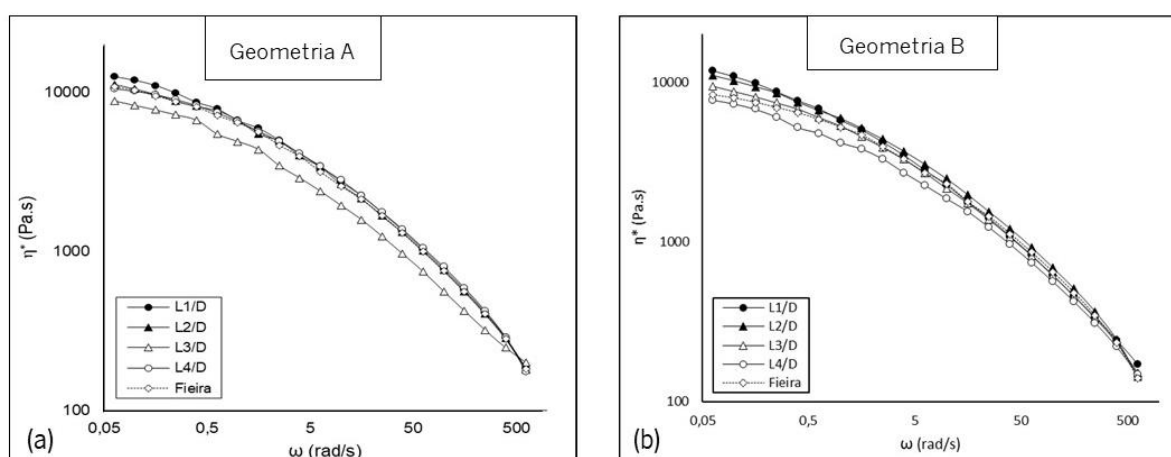


Figura 52. Evolução da Viscosidade complexa,  $\eta^*$ , ao longo das válvulas do módulo de cilindro a 400 rpm (a) geometria A; (b) geometria B.

As curvas obtidas com a geometria A, ilustradas na Figura 52(a), mostram que a evolução da dispersão ao longo do cilindro é, uma vez mais, pouco significativa, dado que ocorre uma sobreposição das curvas ao longo do cilindro e da fieira, praticamente em toda a gama de frequências testadas. No entanto, existe a possibilidade de que um aumento da temperatura possa originar uma diminuição da viscosidade, como se pode ver através da comparação de L2/D onde se tem valores de viscosidade complexa e temperatura, para baixas frequências, 261,9 Pa.s e 256°C, respetivamente, com o L3/D onde se observa a diminuição da viscosidade com o aumento da temperatura, sendo que, para baixas frequências, se obtém 240,75 Pa.s e 265°C, respetivamente, Figura 51 e Figura 52(a).

A utilização da geometria B, Figura 52(b), resulta numa variação de dispersão menos constante ao longo do cilindro. Contudo, parece existir uma tendência, principalmente a baixas frequências, isto é, a viscosidade diminui à medida que o L/D aumenta. Conferindo os valores obtidos para frequências elevadas, as diferenças de viscosidade são mais notórias para B do que para A, uma vez que na primeira a diferença entre a maior e a menor viscosidade é de quase o dobro.

Aplicando a metodologia de Lertwimolnun e Vergnes [45,46] ajustaram-se as curvas de viscosidade de complexa usando o modelo de Carreau-Yasuda modificado com tensão de cedência ( $\sigma_0$ ) para descrever a dependência da frequência versus viscosidade complexa absoluta e assim avaliar o estado de dispersão. A Figura 53 representa a evolução da tensão de cedência calculada para a geometria A e B.

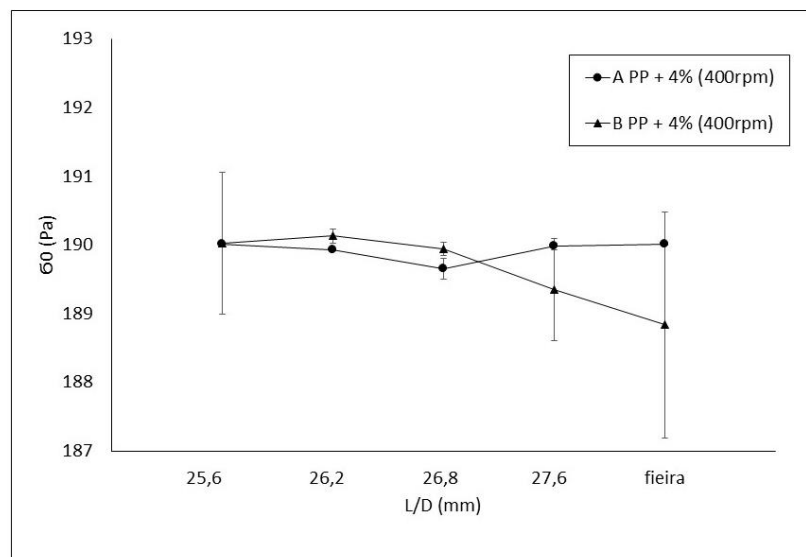


Figura 53. Evolução da tensão de cedência ao longo da extrusora, para as duas configurações estudadas, a 400rpm.

Através dos resultados obtidos na Figura 53, constata-se que não existe uma variação significativa do estado de mistura do material, pois ao longo da extrusora os valores da tensão de cedência não sofrem grandes alterações. Os valores registados para tensão de cedência variam aproximadamente 3Pa, para as duas geometrias analisadas, verificando que a evolução da dispersão permanece sensivelmente constante ao longo da extrusora.

Passando para a análise da evolução do módulo elástico em função da frequência angular, em amostras processados com a geometria A e B, a Figura 54 ilustra a sua evolução com longo do módulo do cilindro.

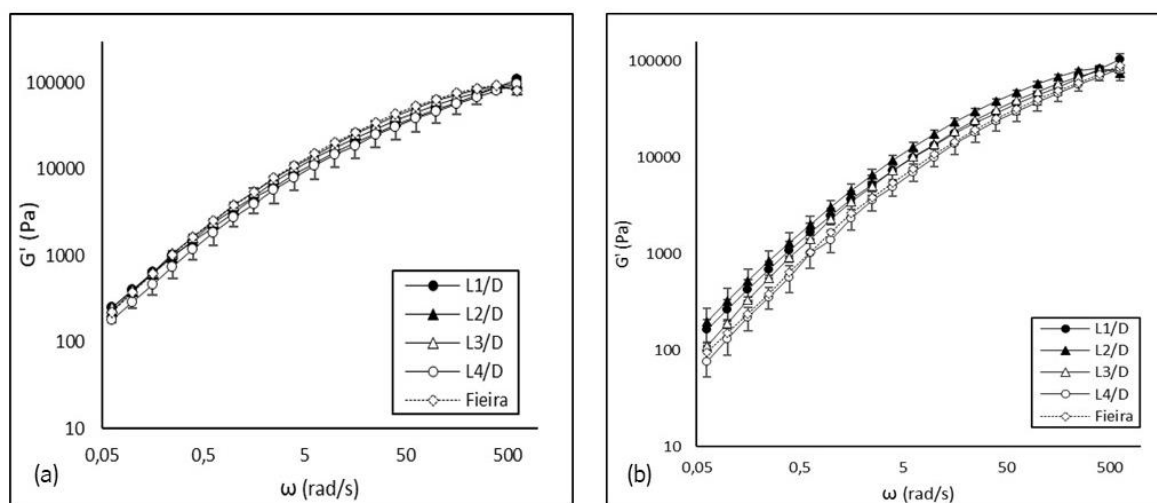


Figura 54. Evolução do módulo elástico,  $G'$ , ao longo das válvulas do módulo de cilindro a 400 rpm (a) geometria A; (b) geometria B.

A Figura 54(a), evidencia uma sobreposição das curvas do módulo elástico ao longo do cilindro e da fieira, exceto para L1/D, para baixas frequências, demonstrando que a evolução da dispersão ao longo do cilindro é pouco significativa. A utilização da geometria B, Figura 54(b), resulta numa variação de dispersão menos constante ao longo do cilindro, uma vez que a variação das curvas de  $G'$  é maior. Porém, parece que a baixas frequências,  $G'$  diminui com o L/D indicando que o material estaria possivelmente a aglomerar.

A Figura 55 ilustra a evolução do comportamento reológico do material ao longo do módulo de cilindro representando o valor do módulo de elástico,  $G'$ , para baixas frequências, tanto para a geometria A como para B.

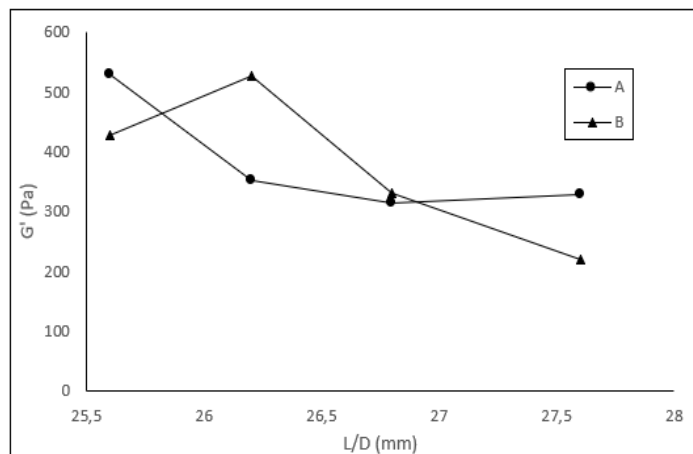


Figura 55. Valores de  $G'$  ao longo da extrusora, medidos através do reômetro rotacional.

Através da análise da Figura 55 verifica-se que os valores do módulo elástico para a geometria A e B não variam significativamente, podendo indicar níveis de dispersão semelhantes nas duas geometrias. Tendo-se também observado uma tendência para  $G'$  diminuir com o aumento do  $L/D$ , tal como mencionado anteriormente.

Recorrendo a ensaios de Difração de Raio X para avaliar a distância interlamelar das diferentes amostras, tem-se a Figura 56.

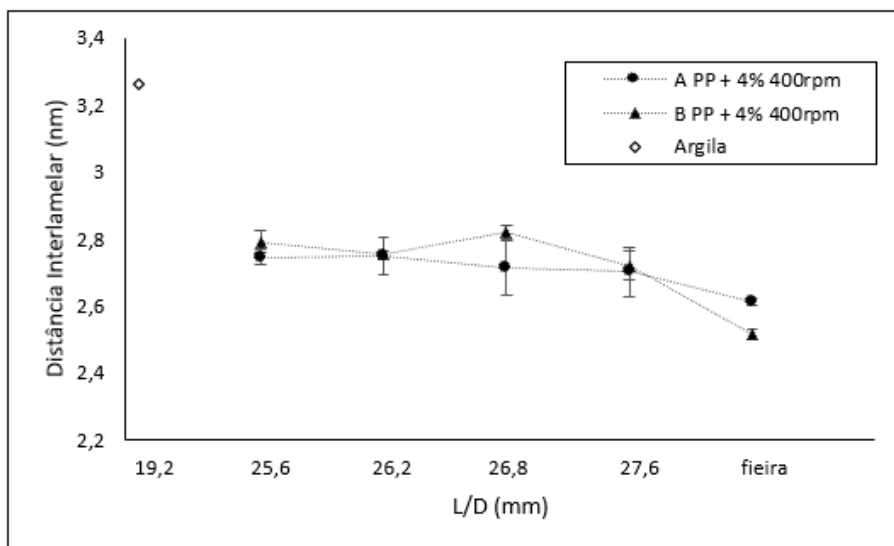


Figura 56. Evolução da distância interlamelar das geometrias, ao longo do fuso, a 400rpm.

Com o auxílio dos dados fornecidos pela Figura 56, verifica-se que a distância interlamelar não sofre alterações significativas, tendo em conta as barras de erro, a sua tendência é diminuir à medida



que se avança na extrusora, embora essa variação seja mínima, podendo indicar que argila não se está a dispersar na matriz, como seria esperado. Como já foi referido anteriormente, as amostras analisadas neste projeto pertencem apenas à zona de mistura e à feira não é possível saber se o material chegou a estar bem dispersado até chegar às posições em questão, onde se aglomera.

## 6. CONCLUSÕES

O presente projeto tem como objetivo analisar a influência da configuração do fuso no grau de dispersão do nanocompósito. Assim, testaram-se duas configurações de fuso, cuja única diferença entre estas residia na constituição da sua zona de mistura. A caracterização do material foi efetuada em linha, com uma fieira reométrica de dupla fenda, tendo-se comparando os resultados obtidos por este equipamento com os fornecidos por reometria rotacional oscilatória, verificando uma boa concordância entre ambos.

Primeiramente, estudou-se o efeito da incorporação da carga, onde se verificou que a adição da mesma provoca variações nas propriedades do nanocompósito, das quais o aumento da viscosidade do mesmo, como seria de esperar.

De acordo com os resultados obtidos sobre o estudo da influência da velocidade de rotação dos fusos provoca na dispersão obtida, verificou-se que ambas as geometrias testadas possuem maior viscosidade para 250rpm, contrariando o reportado na literatura [43][46], que indica que um aumento da velocidade proporciona um aumento da viscosidade. Deste modo, observou-se que aumento da velocidade do fuso provoca uma diminuição da viscosidade do compósito provavelmente devido ao aumento da dissipação viscosa, verificada no aumento da temperatura ao longo da secção de mistura.

Relativamente à análise da influência da geometria no estado de dispersão alcançado os resultados obtidos demonstraram que a geometria B fornece melhor estado de dispersão, uma vez que tanto para 250rpm como para 400rpm, esta possui o maior valor da viscosidade. Porém, analisando também a evolução da temperatura e do débito das válvulas não é possível afirmar se este aumento da viscosidade indica uma melhor dispersão ou uma menor degradação da matriz, uma vez que através da análise dos resultados obtidos pela evolução da tensão de cedência, não se observou uma variação significativa do estado de mistura do material.

De modo a consolidar os resultados fornecidos pela fieira reométrica e pelo reómetro rotacional, recorreu-se a Difração de Raios X, mostrando uma diminuição da distância interlamelar, que pode indicar uma aproximação entre as lamelas da argila explicada pela possível degradação do surfactante, não implicando necessariamente uma re-aglomeração da argila. Contudo, uma vez que as amostras analisadas neste projeto pertencem apenas à zona de mistura e à fieira não é possível saber se o material chegou a estar bem disperso até alcançar estas posições, onde se aglomera. Apesar disso, analisando a distância interlamelar verifica-se que a geometria B detém o maior valor, podendo indicar uma melhor

dispersão. Por sua vez, através dos resultados fornecidos por SEM, constata-se que aparentemente a amostra analisada está bem dispersa, parecendo existir intercalação da carga na matriz polimérica. Porém, a mesma não apresenta um estado de esfoliação elevado, existindo formação de aglomerados.

Assim, os resultados mostram que os elementos utilizados na secção de mistura eram demasiado curtos, possuindo pouca influência em termos de dispersão, sendo que as diferenças de viscosidade verificadas resultam da adição da carga.

Os resultados obtidos são promissores, pois indicam que o nível de dispersão é efetivamente afetado pelas condições de processamento, comprovando que a geometria do fuso tem impacto na mesma. Demonstrou-se, ainda, que a utilização de métodos de caracterização em linha fornece resultados mais realistas sobre o material durante o processamento, permitindo uma caracterização reológica dos materiais fundidos e conseqüentemente a monitorização do processo de extrusão que não seria possível a partir métodos *off-line*

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O tema abordado neste estudo precisa ainda de esclarecimento e conhecimento. Há a necessidade de se perceber de que modo a geometria do fuso utilizada consegue influenciar a dispersão obtida e otimizá-la. Para tal, recomendam-se as seguintes propostas para trabalhos futuros:

- Realizar experiências com geometrias restritivas mais longas;
- Estudar a evolução da dispersão em diferentes locais ao longo da extrusora, sem ser apenas na zona de mistura e feira, de modo a perceber a evolução da dispersão ao longo de todo o processamento;
- Implementar sistemas de caracterização em linha que permitam analisar todo o material processado, e não uma amostragem do mesmo. Evitando erros de medição, garantindo que o material é todo analisado, tornando os resultados ainda mais realistas.
- Analisar uma gama de taxas de corte inferior de modo a perceber o que acontece à dispersão final do material nesse intervalo de valores, uma vez que taxas de corte mais baixas possuem maior sensibilidade.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] M. Alexandre, P. Dubois, Polymer-layered silicate nanocomposites: Preparation, properties and uses of a new class of materials, *Mater. Sci. Eng. R Reports*. 28 (2000) 1–63. [https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(00\)00012-7](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(00)00012-7).
- [2] D.R. Paul, L.M. Robeson, Polymer nanotechnology: Nanocomposites, *Polymer (Guildf)*. 49 (2008) 3187–3204. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.04.017>.
- [3] J.H. Koo, Polymer nanocomposite processing, characterization, and applications, 2006. <https://doi.org/10.1155/2010/325807>.
- [4] L.A. Utracki, Clay-Containing Polymeric Nanocomposites, 2004.
- [5] S. Pavlidou, C.D. Papaspyrides, A review on polymer-layered silicate nanocomposites, *Prog. Polym. Sci.* 33 (2008) 1119–1198. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.07.008>.
- [6] S. Sinha Ray, M. Okamoto, Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing, *Prog. Polym. Sci.* 28 (2003) 1539–1641. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2003.08.002>.
- [7] M. Bousmina, Study of intercalation and exfoliation processes in polymer nanocomposites, *Macromolecules*. 39 (2006) 4259–4263. <https://doi.org/10.1021/ma052647f>.
- [8] D. Schmidt, D. Shah, E.P. Giannelis, New advances in polymer/layered silicate nanocomposites, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 6 (2002) 205–212. [https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(02\)00049-9](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(02)00049-9).
- [9] E.T. Thostenson, C. Li, T.W. Chou, Nanocomposites in context, *Compos. Sci. Technol.* 65 (2005) 491–516. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2004.11.003>.
- [10] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, Synthesis of nylon 6–clay hybrid by montmorillonite intercalated with  $\epsilon$ -caprolactam, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 31 (1993) 983–986. <https://doi.org/10.1002/pola.1993.080310418>.
- [11] G. Chigwada, C.A. Wilkie, Synergy between conventional phosphorus fire retardants and organically-modified clays can lead to fire retardancy of styrenics, *Polym. Degrad. Stab.* 81 (2003) 551–557. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(03\)00156-3](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(03)00156-3).
- [12] K.E. Strawhecker, E. Manias, Structure and properties of poly(vinyl alcohol)/Na<sup>+</sup> montmorillonite nanocomposites, *Chem. Mater.* 12 (2000) 2943–2949. <https://doi.org/10.1021/cm000506g>.
- [13] S. Chatterjee, F.A. Nüesch, B.T.T. Chu, Comparing carbon nanotubes and graphene nanoplatelets as reinforcements in polyamide 12 composites, *Nanotechnology*. 22 (2011) 275–714. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/27/275714>.
- [14] M. Karevan, S. Eshraghi, R. Gerhardt, S. Das, K. Kalaitzidou, Effect of processing method on the properties of multifunctional exfoliated graphite nanoplatelets/polyamide 12 composites, *Carbon N. Y.* 64 (2013) 122–131. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.07.043>.
- [15] S.S. Ray, M. Bousmina, Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world, *Prog. Mater. Sci.* 50 (2005) 962–1079. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2005.05.002>.
- [16] K. Prabir, M. Scott, A. Kathleen, Handbook of Layered Materials, n.d.
- [17] Y. Dong, D. Bhattacharyya, Effects of clay type, clay/compatibiliser content and matrix viscosity on the mechanical properties of polypropylene/organoclay nanocomposites, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 39 (2008) 1177–1191. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2008.03.006>.
- [18] B. Vergnes, Influence of Processing Conditions on the Preparation of Clay-Based Nanocomposites by Twin-Screw Extrusion, *Int. Polym. Process.* (2019) 482–501.
- [19] J.M. Barbas, A. V. Machado, J.A. Covas, Evolution of dispersion along the extruder during the

- manufacture of polymer-organoclay nanocomposites, *Chem. Eng. Sci.* 98 (2013) 77–87. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2013.05.004>.
- [20] R.K. Shah, D.R. Paul, Organoclay degradation in melt processed polyethylene nanocomposites, *Polymer (Guildf)*. 47 (2006) 4075–4084. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.02.031>.
- [21] W. Xie, Z. Gao, W.P. Pan, D. Hunter, A. Singh, R. Vaia, Thermal degradation chemistry of alkyl quaternary ammonium Montmorillonite, *Chem. Mater.* 13 (2001) 2979–2990. <https://doi.org/10.1021/cm010305s>.
- [22] C. Danumah, M. Bousmina, S. Kaliaguine, Novel polymer nanocomposites from templated mesostructured inorganic materials, *Macromolecules*. 36 (2003) 8208–8209. <https://doi.org/10.1021/ma030217o>.
- [23] J.W. Gilman, C.L. Jackson, A.B. Morgan, R. Harris, E. Manias, E.P. Giannelis, M. Wuthenow, D. Hilton, S.H. Phillips, Flammability properties of polymer - Layered-silicate nanocomposites. Polypropylene and polystyrene nanocomposites, *Chem. Mater.* 12 (2000) 1866–1873. <https://doi.org/10.1021/cm0001760>.
- [24] D.F. Eckel, M.P. Balogh, P.D. Fasulo, W.R. Rodgers, Assessing organo-clay dispersion in polymer nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.* 93 (2004) 1110–1117. <https://doi.org/10.1002/app.20566>.
- [25] A. Vermogen, K. Masenelli-Varlot, R. Séguéla, J. Duchet-Rumeau, S. Boucard, P. Prele, Evaluation of the structure and dispersion in polymer-layered silicate nanocomposites, *Macromolecules*. 38 (2005) 9661–9669. <https://doi.org/10.1021/ma051249+>.
- [26] P.C. Lebaron, Z. Wang, T.J. Pinnavaia, Polymer-layered silicate nanocomposites: An overview, *Appl. Clay Sci.* 15 (1999) 11–29. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(99\)00017-4](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(99)00017-4).
- [27] P.H. Nam, P. Maiti, M. Okamoto, T. Kotaka, N. Hasegawa, A. Usuki, A hierarchical structure and properties of intercalated polypropylene/clay nanocomposites, *Polymer (Guildf)*. 42 (2001) 9633–9640. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00512-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00512-2).
- [28] R.A. Vaia, E.P. Giannelis, Lattice model of polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates, *Macromolecules*. 30 (1997) 7990–7999. <https://doi.org/10.1021/ma9514333>.
- [29] R. Krishnamoorti, J. Ren, A.S. Silva, Shear response of layered silicate nanocomposites, *J. Chem. Phys.* 114 (2001) 4968–4973. <https://doi.org/10.1063/1.1345908>.
- [30] P.G. Lafleur, B. Vergnes, Co-rotating Twin-Screw Extrusion, in: *Polym. Extrus.*, First Edit, ISTE Ltd and John Wiley & Sons, Inc, 2014: pp. 109–210.
- [31] E. Moore, *Polypropylene Handbook*, Hanser, Munich, 1996.
- [32] T.P. Mohan, K. Kanny, Effects of Synthetic and Processing Methods on Dispersion Characteristics of Nanoclay in Polypropylene Polymer Matrix Composites, *Mater. Sci. Appl.* 02 (2011) 785–800. <https://doi.org/10.4236/msa.2011.27108>.
- [33] R.A. Vaia, E.P. Giannelis, Polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates: Model predictions and experiment, *Macromolecules*. 30 (1997) 8000–8009. <https://doi.org/10.1021/ma9603488>.
- [34] E. Manias, A. Touny, L. Wu, B. Lu, K. Strawhecker, J.W. Gilman, T.C. Chung, Polypropylene/Silicate Nanocomposites, *Synthetic Routes and Materials Properties*, ACS Div. Polym. Mater. Sci. Eng. 82 (2000) 282–283.
- [35] N. Hasegawa, H. Okamoto, M. Kato, A. Usuki, Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids based on modified polypropylene and organophilic clay, *J. Appl. Polym. Sci.* 78 (2000) 1918–1922. [https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20001209\)78:11<1918::AID-APP100>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20001209)78:11<1918::AID-APP100>3.0.CO;2-H).
- [36] M.L. López-Quintanilla, S. Sánchez-Valdés, L.F. Ramos De Valle, F.J. Medellín-Rodríguez, Effect of

- some compatibilizing agents on clay dispersion of polypropylene-clay nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.* 100 (2006) 4748–4756. <https://doi.org/10.1002/app.23262>.
- [37] W. Zha, S. Choi, K.M. Lee, C.D. Han, Dispersion characteristics of organoclay in nanocomposites based on end-functionalized homopolymer and block copolymer, *Macromolecules*. 38 (2005) 8418–8429. <https://doi.org/10.1021/ma050803c>.
- [38] T.H. Kim, S.T. Lim, C.H. Lee, H.J. Choi, M.S. Jhon, Preparation and rheological characterization of intercalated polystyrene/organophilic montmorillonite nanocomposite, *J. Appl. Polym. Sci.* 87 (2003) 2106–2112. <https://doi.org/10.1002/app.11481>.
- [39] X.A. Fu, S. Qutubuddin, Swelling behavior of organoclays in styrene and exfoliation in nanocomposites, *J. Colloid Interface Sci.* 283 (2005) 373–379. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.09.037>.
- [40] E. Manias, H. Chen, R. Krishnamoorti, J. Genzer, E.J. Kramer, E.P. Giannelis, Intercalation kinetics of long polymers in 2 nm confinements, *Macromolecules*. 33 (2000) 7955–7966. <https://doi.org/10.1021/ma0009552>.
- [41] R.A. Vaia, K.D. Jandt, E.J. Kramer, E.P. Giannelis, Kinetics of Polymer Melt Intercalation, *Macromolecules*. 28 (1995) 8080–8085.
- [42] B. Vergnes, W. Lertwimolnun, Impact of Processing Conditions on the Morphology, Structure and Properties of Polymer-Organoclay Nanocomposites, *Polym. Nanocomposites*. (2008) 49–93.
- [43] H.R. Dennis, D.L. Hunter, D. Chang, S. Kim, J.L. White, J.W. Cho, D.R. Paul, Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites, *Polymer (Guildf)*. 42 (2001) 9513–9522. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00473-6](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00473-6).
- [44] R. Erdmenger, *Mehrwellen-Schnecken in der Verfahrenstechnik*, 36 (1964) 175–185.
- [45] W. Lertwimolnun, B. Vergnes, Effect of Processing Conditions on the Formation of Polypropylene/Organoclay Nanocomposites in a Twin Screw Extruder, *Polym. Eng. Sci.* 46 (2006) 314–323. <https://doi.org/10.1002/pen>.
- [46] W. Lertwimolnun, B. Vergnes, Influence of Screw Profile and Extrusion Conditions on the Microstructure of Polypropylene/Organoclay Nanocomposites, *Polym. Eng. Sci.* 47 (2007) 2100–2109. <https://doi.org/10.1002/pen>.
- [47] L. Zhu, M. Xanthos, Effects of process conditions and mixing protocols on structure of extruded polypropylene nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.* 93 (2004) 1891–1899. <https://doi.org/10.1002/app.20658>.
- [48] A.L.F. de M. Giraldo, M.T.M. Bizarria, A.A. Silva, J.I. Velasco, M.A. D'Ávila, L.H.I. Mei, Effects of Extrusion Conditions on the Properties of Recycled Poly(Ethylene Terephthalate)/Nanoclay Nanocomposites Prepared by a Twin-Screw Extruder, *J. Appl. Polym. Sci.* 108 (2008) 2252–2259. <https://doi.org/10.1002/app>.
- [49] P. Peltola, E. Valipakka, J. Vuorinen, S. Syrjala, K. Hanhi, Effect of Rotational Speed of Twin Screw Extruder on the Microstructure and Rheological and Mechanical Properties of Nanoclay-Reinforced Polypropylene Nanocomposites, *Polym. Eng. Sci.* (2006) 995–1000. <https://doi.org/10.1002/pen>.
- [50] J.M. Barbas, A. V. Machado, J.A. Covas, Processing Conditions Effect on Dispersion Evolution in a Twin-Screw Extruder: Polypropylene-Clay Nanocomposites, *Chem. Eng. Technol.* 37 (2014) 257–266. <https://doi.org/10.1002/ceat.201300303>.
- [51] W. Lertwimolnun, B. Vergnes, Influence of compatibilizer and processing conditions on the dispersion of nanoclay in a polypropylene matrix, *Polymer (Guildf)*. 46 (2005) 3462–3471. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.02.018>.
- [52] A. Lawal, D.M. Kalyon, Mechanisms of mixing in single and co-rotating twin screw extruders, *Polym. Eng. Sci.* 35 (1995) 1325–1338. <https://doi.org/10.1002/pen.760351702>.
- [53] M. de F. de A. Ferreira, Dispersão de argilas em matrizes poliméricas: efeitos termomecânicos e

- compatibilização de misturas poliméricas, Minho University, 2014.
- [54] Screw Elements, CPM Extrus. Gr. (n.d.). <https://www.centuryextrusion.com/screw-elements> (accessed November 20, 2019).
- [55] L. Delva, K. Ragaert, K. Allaer, A. Gaspar-Cunha, J. Degrieck, L. Cardon, Influence of twin-screw configuration on the mechanical and morphological properties of polypropylene - Clay composites, *Int. J. Mater. Prod. Technol.* 52 (2016) 176–192. <https://doi.org/10.1504/IJMPT.2016.073631>.
- [56] K.S. Santos, R. Demori, R.S. Mauler, S.A. Liberman, M.A.S. Oviedo, The influence of screw configurations and feed mode on the dispersion of organoclay on PP, *Polimeros.* 23 (2013) 175–181. <https://doi.org/10.4322/polimeros.2013.079>.
- [57] J.B. Callis, D.L. Illman, B.R. Kowalski, Process analytical, *Am. Chemical Soc.* 59 (1987) 624A–637A. <https://doi.org/10.6028/jres.093.018>.
- [58] P.D. Coates, S.E. Barnes, M.G. Sibley, E.C. Brown, H.G.M. Edwards, I.J. Scowen, In-process vibrational spectroscopy and ultrasound measurements in polymer melt extrusion, *Polymer (Guildf).* 44 (2003) 5937–5949. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00544-5](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00544-5).
- [59] T. Rohe, W. Becker, S. Kölle, N. Eisenreich, P. Eyerer, Near infrared (NIR) spectroscopy for in-line monitoring of polymer extrusion processes, *Talanta.* 50 (1999) 283–290. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(99\)00035-1](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(99)00035-1).
- [60] K. Gunther, *Characterization of plastics by physical methods: experimental techniques and practical application*, Hanser, Vienna, 1986.
- [61] C.O. Rohlmann, M.F. Horst, L.M. Quinzani, M.D. Failla, Comparative analysis of nanocomposites based on polypropylene and different montmorillonites, *Eur. Polym. J.* 44 (2008) 2749–2760. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2008.07.006>.
- [62] A. Pozsgay, T. Fráter, L. Százdí, P. Müller, I. Sajó, B. Pukánszky, Gallery structure and exfoliation of organophilized montmorillonite: Effect on composite properties, *Eur. Polym. J.* 40 (2004) 27–36. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2003.09.010>.
- [63] M.A. Treece, W. Zhang, R.D. Moffitt, J.P. Oberhauser, Twin-Screw Extrusion of Polypropylene-Clay Nanocomposites: Influence of Masterbatch Processing, Screw Rotation Mode, and Sequence Mark, *Polym. Eng. Sci.* 47 (2007) 898–911. <https://doi.org/10.1002/pen>.
- [64] M. Modesti, A. Lorenzetti, D. Bon, S. Besco, Thermal behaviour of compatibilised polypropylene nanocomposite: Effect of processing conditions, *Polym. Degrad. Stab.* 91 (2006) 672–680. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.05.018>.
- [65] M. Modesti, A. Lorenzetti, D. Bon, S. Besco, Effect of processing conditions on morphology and mechanical properties of compatibilized polypropylene nanocomposites, *Polymer (Guildf).* 46 (2005) 10237–10245. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.08.035>.
- [66] E. Naveau, Z. Dominkovics, C. Detrembleur, C. Jérôme, J. Hári, K. Renner, M. Alexandre, B. Pukánszky, Effect of clay modification on the structure and mechanical properties of polyamide-6 nanocomposites, *Eur. Polym. J.* 47 (2011) 5–15. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2010.10.031>.
- [67] D. Garcia-Lopez, O. Picazo, J.C. Merino, J.M. Pastor, Polypropylene-Clay Nanocomposites: Effect of Compatibilizing Agents on Clay Dispersion, *Eur. Polym. J.* 39 (2003) 945–950.
- [68] T. Domenech, E. Peuvrel-Disdier, B. Vergnes, Influence of twin-screw processing conditions on structure and properties of polypropylene - Organoclay nanocomposites, *Int. Polym. Process.* 27 (2012) 517–526. <https://doi.org/10.3139/217.2591>.
- [69] L. Xu, H. Nakajima, E. Manias, R. Krishnamoorti, Tailored nanocomposites of polypropylene with layered silicates, *Macromolecules.* 42 (2009) 3795–3803. <https://doi.org/10.1021/ma9002853>.



- [70] R. Wagener, T.J.G. Reisinger, A rheological method to compare the degree of exfoliation of nanocomposites, *Polymer (Guildf)*. 44 (2003) 7513–7518. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2003.01.001>.
- [71] I. Alig, B. Steinhoff, D. Lellinger, Monitoring of polymer melt processing, *Meas. Sci. Technol.* 21 (2010). <https://doi.org/10.1088/0957-0233/21/6/062001>.
- [72] J.M. Dealy, T.O. Broadhead, Process rheometers for molten plastics: A survey of existing technology, *Polym. Eng. Sci.* 33 (1993) 1513–1523. <https://doi.org/10.1002/pen.760332302>.
- [73] M. Padmanabhan, M. Bhattacharya, In-line measurement of rheological properties of polymer melts, *Rheol. Acta.* 33 (1994) 71–77. <https://doi.org/10.1007/BF00453465>.
- [74] C.D. Han, Measurement of the rheological properties of polymer melts with slit rheometer. II. Blend systems, *J. Appl. Polym. Sci.* 15 (1971) 2579–2589. <https://doi.org/10.1002/app.1971.070151023>.
- [75] C. Rauwendaal, F. Fernandez, Experimental study and analysis of a slit die viscometer, *Polym. Eng. Sci.* 25 (1985) 765–771. <https://doi.org/10.1002/pen.760251207>.
- [76] J.A. Covas, J.M. Maia, A. V. Machado, P. Costa, On-line rotational rheometry for extrusion and compounding operations, *J. Nonnewton. Fluid Mech.* 148 (2008) 88–96. <https://doi.org/10.1016/j.jnnfm.2007.04.009>.
- [77] S. Mould, J. Barbas, A. V. MacHado, J.M. Nóbrega, J.A. Covas, Measuring the rheological properties of polymer melts with on-line rotational rheometry, *Polym. Test.* 30 (2011) 602–610. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2011.05.002>.
- [78] B. Vergnes, G. Della Valle, J. Tayeb, A specific slit die rheometer for extruded starchy products. . Design, validation and application to maize starch, *Rheol. Acta.* 32 (1993) 465–476.
- [79] P.W. Springer, R.S. Brodkey, R.E. Lynn, Development of an extrusion rheometer suitable for on-line rheological measurements, *Polym. Eng. Sci.* 15 (1975) 583–587.
- [80] G. Della Valle, P. Colonna, A. Patria, B. Vergnes, Influence of amylose content on the viscous behavior of low hydrated molten starches, *J. Rheol. (N. Y. N. Y)*. 40 (1996) 347–362. <https://doi.org/10.1122/1.550747>.
- [81] G. Della Valle, B. Vergnes, P. Colonna, A. Patria, Relations between rheological properties of Molten starches and their expansion behaviour in extrusion, *J. Food Eng.* (1996) 277–296. [https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(96\)00080-5](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(96)00080-5).
- [82] L. Lach, Modelling Vapour Expansion of Extruded Cereals, *Ec. Polytech. Fédérale.* (2006).
- [83] F. Robin, J. Engmann, D. Tomasi, O. Breton, R. Parker, H.P. Schuchmann, S. Palzer, Adjustable twin-slit rheometer for shear viscosity measurement of extruded complex starchy melts, *Chem. Eng. Technol.* 33 (2010) 1672–1678. <https://doi.org/10.1002/ceat.201000151>.
- [84] B. Hochstein, Z. Kizilbay, M. Horvat, H.P. Schuchmann, N. Willenbacher, Innovatives inline-rheometer zur bestimmung des stärkeabbaus im extruder, *Chemie-Ingenieur-Technik.* 87 (2015) 90–94. <https://doi.org/10.1002/cite.201300111>.
- [85] P.F. Teixeira, L.L. Ferrás, L. Hilliou, J.A. Covas, A new double-slit rheometrical die for in-process characterization and extrusion of thermo-mechanically sensitive polymer systems, *Polym. Test.* 66 (2018) 137–145. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.01.013>.
- [86] P.F. Teixeira, L. Hilliou, J.A. Covas, J.M. Maia, Assessing the practical utility of the hole-pressure method for the in-line rheological characterization of polymer melts, *Rheol. Acta.* 52 (2013) 661–672. <https://doi.org/10.1007/s00397-013-0695-5>.
- [87] P.F. Teixeira, J.M. Maia, J.A. Covas, L. Hilliou, In-line particle size assessment of polymer suspensions during processing, *Polym. Test.* 37 (2014) 68–77. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2014.05.001>.
- [88] ULP prospector, ISPLEN® PP 040 C1E Datasheet, (n.d.). <http://plastics.ides.com/datasheet/e158031/isplen-pp-040-c1e>. (accessed November 12,

- 2019).
- [89] C. Properties, T. Properties, Technical data sheet, Cell. 123 (2005) 98–99.
- [90] O.S. Carneiro, G. Caldeira, J.A. Covas, Flow patterns in twin-screw extruders, *Mater. Process. Technol.* (1999) 309–315.
- [91] D.G. Baird, A Possible Method for Determining Normal Stress Differences from Hole Pressure Error Data, *Trans. Soc. Rheol.* 19 (1975) 147–151. <https://doi.org/10.1122/1.549392>.
- [92] J.L.S. Wales, J.L. den Otter, H. Janeschitz-Kriegl, Comparison between slit viscometry and cylindrical capillary viscometry, *Rheol. Acta.* 4 (1965) 146–152. <https://doi.org/10.1007/BF01984712>.

# ANEXOS

## Anexo I - ISPLEN PP 040 C1E

**ISPLEN® PP 040 C1E**  
 Polipropileno Homopolímero  
 REPS DL YPF

**PROSPECTOR®**  
 www.ypf.com.ar

**Técnica / Data**

**Product Description**

ISPLEN® PP 040 C1E is a semi-crystalline polypropylene homopolymer, specifically formulated and selected for extrusion blow molding and for bottles in the food and drug area, to be high force barrier and impact resistant. It is used for bottles for water and High speed bottles. This makes the grade recommended for hot fill applications.

- TYPICAL APPLICATIONS:**  
 Blow molding of bottles for study are:
- Medical bottles (injection and non-injection)
  - Containers for pharmaceuticals
  - Chemical and industrial packaging

Recommended melt temperature range: 250 to 280°C. Processing conditions: 100 to 120 minutes for single collection.

<b>General</b>			
Material Status	- Polypropylene (PP)		
Process	- Extrusion - single collection (one step) - Blow or hot fill (one step)		
Manufacturer (L, Value Code)	- 040 C1E (PP)		
Available in	- Mexico	- North America	
Available in	- Extrusion (single)		
Features	- Food Contact Compatible - High Clarity	- High Stiffness - Medium Flow	- Moldable
Uses	- Pharmaceuticals - Packaging	- Glass - Taps	
Approved Material	- FDA Food Contact (US Federal Regulation)		
Food Contact Material	- Compliant - Migration	- Flame Retardant - Stress Cracking	- The environment

<b>Physical</b>	<b>Recommended Value (Unit)</b>	<b>Typ. Value</b>
Density	0.90 g/cm³	0.90 - 0.93
Melt Flow Index (MFI) (300°C, 10 min)	3.0 g/10 min	0.0 - 1.0
<b>Mechanical</b>		
Tensile Modulus	1.20 GPa	0.0 - 1.0
<b>Thermal</b>		
Melting Temperature (Tm)	165°C	
<b>Electrical</b>		
Volume Resistivity (23°C)	10¹² Ω·cm	0.0 - 1.0
<b>Thermal</b>		
Heat Deflection Temperature (HDT) (0.45 MPa, 1mm thickness)	100°C	0.0 - 1.0
Heat Deflection Temperature (HDT) (1.8 MPa, 1mm thickness)	100°C	0.0 - 1.0
<b>Other</b>		
Wear (1000 cycles)	0.1 mm	0.000 - 0.005
<b>Extrusion</b>		
Melt Temperature	250 to 280°C	

**Notes**  
 \* These data are only valid with respect to the supplied material. We work hard to ensure that our data is accurate, however you may find the involvement of literature from the supplier.  
 \* Any data presented here are not to be considered as specifications.

## Anexo II - Dellite 72T



## Technical Data Sheet

[plastic@laviosa.com](mailto:plastic@laviosa.com)

Industrial Additives  
Plastic

### DELLITE® 72T

Dellite® 72T is a nanoclay deriving from a naturally occurring montmorillonite especially purified and modified with an stoichiometric content of quaternary ammonium salt (dimethyl dihydrogenated tallow ammonium). Dellite® 72T is an additive for polymer application, used to improve various physical and thermo-mechanical properties.

#### Applications

- Polyolefins
- Polyester
- Polystyrene
- Ethylene Vinyl Acetate
- Polyamides
- Epoxy and acrylic resins
- Rubbers and Elastomers
- (...)

#### Advantages of Dellite® 72T in Polymeric Systems

- Oxygen, CO<sub>2</sub> and water vapour barrier
- Thermal stability
- Stiffness
- Melt fracture reduction
- Solvent/Chemical resistance
- Weight reduction
- Fibreglass reduction
- Rheology control
- UV transmission
- Flame retardant and Antidripping
- (...)

#### Chemical and physical data

		DELLITE®72T
Colour		off white
Moisture	[%]	3 (max)
Loss of ignition	[weight %]	36-38
Particle size (dry)	[µm]	7-9 (medium)
Particle size after dispersion	[nm]	1x500 (medium)
Modifier		dimethyl dihydrogenated tallow ammonium
Specific weight	[g/cm <sup>3</sup> ]	1.7
Bulk density	[g/cm <sup>3</sup> ]	0.45

#### Incorporation

##### • Thermoplastic Systems

According to the application the incorporation of Dellite® 72T into a thermoplastic system is usually carried out as follows:

- a) Adding up to 50% of Dellite® 72T in a masterbatch and diluting the master in the final compound
- b) Adding directly the Dellite® 72T to the compound.

COMPANY WITH  
MANAGEMENT SYSTEM  
CERTIFIED BY DNV GL  
= ISO 9001 =  
= ISO 14001 =

Laviosa Chimica Mineraria SpA - Italy  
Laviosa Sanayi ve Ticaret Ltd 58 - Turkey  
Laviosa MPC sas - France  
Laviosa Triplex Industries Pvt Ltd - India



- **Thermoset Systems**

The incorporation of Dellite® 72T into a thermoset system may be obtained using the following methods:

- a) Mixing the desired amount of Dellite® with the resin. Then the curing agent and other additives may be added.
- b) Mixing the desired amount of Dellite® with the curing agent. Then the resin and other additives may be added.
- c) Resin, curing agent and additives are mixed and then Dellite® 72T is added.

**Dosage**

The typical levels of use are included in the range 1-5% based on total system weight.

**Storage Stability and Packing**

Product does not deteriorate in a significant way in a twelve months period.

Storage is advisable in a dry sheltered place in closed bags.

Packing is 25kg net paper bags on wood pallets of 1200kg each. Different packing is possible if required.

---

*Information given in this bulletin is based on the state of our knowledge at the date of publication and are believed to be accurate, but do not constitute any engagement or warranty from our part. Buyers and users should make their own assessments under their own conditions and for their own requirements. Information may be changed without any notice. For mandatory characteristics and performance please refer to our Sale Specifications.*

---