

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

**NANOCOMPÓSITOS PP/BENTONITA: EFEITO DAS CONDIÇÕES DE
PROCESSAMENTO E VISCOSIDADE DA MATRIZ**

TATIANNY SOARES ALVES

Campina Grande

Maio / 2010

TATIANNY SOARES ALVES

**NANOCOMPÓSITOS PP/BENTONITA: EFEITO DAS CONDIÇÕES DE
PROCESSAMENTO E VISCOSIDADE DA MATRIZ**

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

Orientadores: Prof^a Dr^a Laura Hecker de Carvalho

Prof^o Dr^o Eduardo Luis Canedo

Campina Grande

Maio / 2010

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

A474n Alves, Tatianny Soares.

Nanocompósitos PP/Bentonita: efeito das condições de processamento e viscosidade da matriz / Tatianny Soares Alves. — Campina Grande, 2010.

104f. : il. col.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

Referências.

Orientador: Prof. Dra. Laura Hecker de Carvalho, Prof. Dr. Eduardo Luís Canedo.

1. Polipropileno. 2. Nanocompósitos. 3. Bentonita. 4. Processamento. I. Título.

CDU – 678.742.3(043)

**NANOCOMPÓSITOS PP/BENTONITA: EFEITO DAS CONDIÇÕES DE
PROCESSAMENTO E VISCOSIDADE DA MATRIZ**

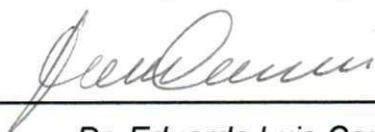
Tatianny Soares Alves

Dissertação aprovada em 10 de maio de 2010, pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

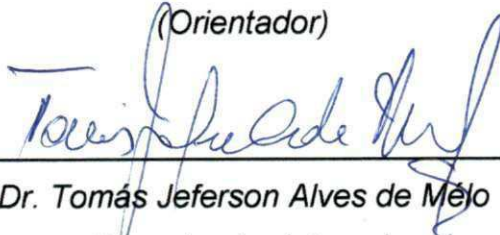
Banca Examinadora:



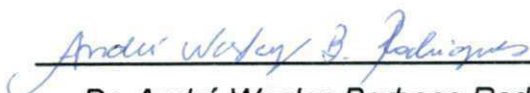
Dra. Laura Hecker de Carvalho
(Orientadora)



Dr. Eduardo Luis Canedo
(Orientador)



Dr. Tomás Jeferson Alves de Melo
(Examinador Interno)



Dr. André Wesley Barbosa Rodrigues
(Examinador Externo)

DEDICATÓRIA

A DEUS, que sempre me ensinou o caminho que deveria seguir e me guiou com os seus olhos.

À minha irmã Taiza, meu sobrinho Arthur e a minha maior riqueza, minha MÃE.

AGRADECIMENTOS

A Deus, agradeço pela vida, pela família e amigos adoráveis que me cercam, pelo trabalho que me faz aprender e crescer a cada dia e por sentir a sua presença tanto nos momentos de desânimo quanto nos de imensa alegria, sempre me guiando, protegendo e estando ao meu lado.

À Minha família, agradeço pelo apoio e força para que este sonho se realizasse.

À Professora Laura Hecker de Carvalho meu muito obrigado pela parceria de todos esses anos (seis mais precisamente!!!), pela convivência e amizade e acima de tudo por ter acreditado em mim.

Ao Professor Eduardo Canedo, pela confiança em mim depositada e pela orientação de forma dedicada durante todo o mestrado, bem como os ensinamentos transmitidos.

Aos Professores André Wesley e Tomas Jeferson, por terem aceitado o convite para participação na banca examinadora.

Aos amigos pelo companheirismo e carinho durante esta caminhada: Renata, Melânea, Marina, Divânia, Daniela, Wilma, Andréia, Brunno, Pankaj e João Emidio.

A Tiago Tibério, pelo treinamento na extrusora chinesa.

À Sara, pelos ensaios de difração de raios-X.

A André, Sr Fernandes e demais funcionários da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais pela ajuda e suporte para a realização deste trabalho.

À Marcia, secretária do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, pela atenção com a qual sempre me atendeu.

A Sérgio, por todas as vezes que me socorreu no laboratório.

A Braskem, pelo fornecimento dos polímeros.

A Bentonit União Nordeste, pela doação da argila.

A Prisma Pak pela confecção da nova rosca utilizada na extrusora monorosca.

Ao CNPQ, pelo apoio financeiro.

A Universidade Federal de Campina Grande, pela formação durante a graduação e neste mestrado.

A todos que de uma forma ou de outra contribuíram para que mais essa vitória fosse conquistada.

PUBLICAÇÕES

Trabalhos Publicados:

Tatianny S. Alves, Pamela B. Cipriano, Vanize F. Lira , Eduardo L. Canedo, Laura H. de Carvalho. Preparação de nanocompósitos sob diferentes condições de extrusão: impacto na morfologia e nas propriedades mecânicas. In: Plastshow, São Paulo, 2010.

Tatianny Soares Alves, Laura Hecker de Carvalho, Eduardo Luis Canedo. Effect of melt flow rate on the properties of polypropylene/bentonite nanocomposites. In: TMS Annual Meeting & Exhibition, Seattle, Washington, Estados Unidos, 2010.

Tatianny S. Alves, Pamela B. Cipriano, Vanize F. Lira , Eduardo L. Canedo, Laura H. de Carvalho. Influência das Condições de Processamento nas Propriedades Mecânicas de Nanocompósitos Polipropileno/Bentonita. In: 10º Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPOL 2009), Foz do Iguaçu, Paraná, 2009

Tatianny Soares Alves, Laura Hecker de Carvalho, Eduardo Luis Canedo. Effect of the melt flow rate of the matrix and of the processing conditions on the properties of bentonite/polypropylene compounds. Part I: Natural bentonite. In: 16th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM), Pequim, China, 2009.

Trabalhos aceitos para publicação:

Tatianny Soares Alves, João Emidio Neto, Laura Hecker de Carvalho, Eduardo Luis Canedo. Effect of matrix viscosity and processing conditions on the properties of PP/bentonite nanocomposites. Part II: Organoclay and matrix compatibilization. In: 17th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM), Zurique, Suíça, 2010.

RESUMO

Neste trabalho foram preparados nanocompósitos de polipropileno com 1%, em peso, de argila bentonita natural e organofílica, por meio do processo de intercalação por fusão empregando diferentes equipamentos e condições de processamento. Três tipos de polipropileno com diferentes viscosidades (índices de fluidez entre 3,5 e 40 dg/min, ASTM D1238 condição 230/2,16) foram empregados. A modificação da argila foi realizada utilizando o Cetremide (brometo de dodecil trimetil amônio). A incorporação do modificador orgânico na argila foi observada através do aumento da distância interplanar basal e o surgimento de bandas características do sal de amônio no espectro de infravermelho. Os nanocompósitos foram processados em extrusoras dupla rosca corrotacional e contrarrotacional interpenetrantes e em extrusora monorosca dotada de elementos de mistura, sendo caracterizados mecânica e estruturalmente. Os resultados de difração de raios-x e da microscopia óptica indicaram que as condições de processamento e a viscosidade da matriz afetam a dispersão da argila no sistema, sendo observada a formação de microcompósitos e estruturas intercaladas. Os resultados obtidos mostraram que com a utilização de extrusora monorosca com elementos de mistura seria possível a preparação de nanocompósitos, o que – se for confirmado por estudos posteriores - terá significativa importância econômica para a indústria de processamento de polímeros. O comportamento mecânico dos nanocompósitos obtidos com argila organofílica, considerando os erros experimentais, foi ligeiramente superior ao da matriz polimérica.

Palavras-chave: nanocompósitos, polipropileno, bentonita, processamento

ABSTRACT

This work is concerned with the preparation of nanocomposites from polypropylene and 1% bentonite clay, both natural and organophilic, using the melt intercalation procedure, in different equipments and under different processing conditions. Three grades of polypropylene, with different melt flow rates (between 3.5 and 40 dg/min, ASTM D1238, 330/2.16 condition) were used in the present study. The organic modification of the clay was performed with Cetrimide (dodecyl trimethyl ammonium bromide). The incorporation of the organic modifier was verified by the increase of the interlayer distance in the clay structure and by appearance of the modifier characteristic peaks in infrared spectra. The polymer and clay were compounded in a modular corotating twin-screw extruder, a conical counter-rotating intermeshing twin-screw extruder, and a single-screw extruder fitted with custom mixing section. The compounds were characterized by x-ray diffraction, optical microscopy and mechanical (tensile and impact) properties. X-ray diffraction and microscopy showed that matrix viscosity and processing conditions affected the structure of the compounds; microcomposites and intercalated structures were observed. The results also suggest that the single-screw extruder with the mixing section may be used to make nanocomposites, a fact that – if confirmed by further studies – may be of technological and commercial importance. Mechanical properties of the compounds prepared with organoclay were slightly better than those of polymer matrix.

Keywords: nanocomposites, polypropylene, bentonite, processing

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Modificação química da montmorilonita.....	2
FIGURA 2 – Estruturas dos nanocompósitos.....	6
FIGURA 3 – Estrutura da montmorilonita.....	8
FIGURA 4 – Estrutura da montmorilonita modificada organicamente.....	10
FIGURA 5 – Influência das condições de processamento e das características dos materiais na preparação de nanocompósitos.....	11
FIGURA 6 – Rotas de dispersão de cargas em matrizes poliméricas.....	12
FIGURA 7 – Dispersão de cargas em fluxo cisalhante (a) e em fluxo alongacional (b).....	14
FIGURA 8 - Esquema de uma extrusora monorosca.....	15
FIGURA 9 - Esquema do posicionamento das roscas em extrusoras dupla rosca.....	16
FIGURA 10 - Representação de extrusoras de rosca dupla (a) contrarrotacional (b) corrotacional.....	16
FIGURA 11 - Secção transversal de uma extrusora de dupla-rosca corrotacional auto-limpante: o vértice P da rosca 2 raspa a face BC do filete na rosca 1.....	17
FIGURA 12 - Elementos de condução utilizados em diversas seções da extrusora.....	19
FIGURA 13 – Elementos de malaxagem.....	19
FIGURA 14 - Elementos de malaxagem, com diferentes ângulos de defasagem entre os discos.....	20
FIGURA 15 - Esquema da etapa experimental.....	29
FIGURA 16 - Representação esquemática do tratamento superficial da argila.....	30
FIGURA 17 – Esquema do misturador interno e do rotor utilizado.....	33
FIGURA 18 - Configuração do perfil de rosca da extrusora monorosca com elementos de mistura.....	34

FIGURA 19 - Três elementos sucessivos da nova seção de mistura.....	35
FIGURA 20 - Seção transversal esquemática de um disco de mistura, mostrando os filetes de cisalhamento (F1, F2), os filetes de limpeza (X1, X2), os canais de entrada (1A, 2A) e os canais de saída (1B, 2B)	36
FIGURA 21 - Padrão global de escoamento numa seção de mistura formada por n elementos de mistura conectados em séries	37
FIGURA 22 - Configuração do perfil de rosca da extrusora dupla rosca contrarrotacional.....	41
FIGURA 23 – Configuração do perfil de rosca da extrusora dupla rosca corrotacional.....	41
FIGURA 24 - Curva DSC obtida para o sal quaternário de amônio	46
FIGURA 25 - Curva TG obtida para o sal quaternário de amônio	47
FIGURA 26 - Difratoograma de raios - X da argila natural (AN)	48
FIGURA 27 - Espectros no infravermelho das bentonitas natural (AN) e organofílica (AO)	49
FIGURA 28 – Difratoogramas de raios - X das bentonitas natural (AN) e organofilizada (AO)	50
FIGURA 29 - Curva TG das argilas natural e organofílica	51
FIGURA 30 - Comportamento reológico dos sistemas PP/AN e PP/AO	52
FIGURA 31 - Módulo de Elasticidade dos sistemas PP/AN processados sob diferentes condições	53
FIGURA 32 - Resistência a tração dos sistemas PP/AN processados sob diferentes condições	54
FIGURA 33 - Resistência ao impacto dos sistemas PP/AN processados sob diferentes condições	55
FIGURA 34 - Difração de raios –X dos sistemas PP/AN processados a 240°C e 30rpm em diferentes extrusoras.....	57
FIGURA 35- Difração de raios – x dos sistemas PP/AN processados a 180°C e 120rpm em diferentes extrusoras.....	60
FIGURA 36 - Difratoogramas de raios-x dos nanocompósitos PP/AO processados em diferentes extrusoras com velocidade de rosca de 30rpm e temperatura de 240°C	65

FIGURA 37 - Difratoogramas de raios-x dos nanocompósitos PP/AO processados em diferentes extrusoras com velocidade de rosca de 120rpm e temperatura de 180°C	68
FIGURA 38 - Microscopia óptica dos nanocompósitos processados em diferentes extrusoras com velocidade de rosca de 30rpm e temperatura de 240°C	70
FIGURA 39 - Microscopia óptica dos nanocompósitos processados em diferentes extrusoras com velocidade de rosca de 120rpm e temperatura de 180°C	71
FIGURA 40 - Módulo de Elasticidade dos sistemas PP/AO processados sob diferentes condições	73
FIGURA 41 - Resistência a tração dos sistemas PP/AO processados sob diferentes condições	74
FIGURA 42 - Resistência ao impacto dos sistemas PP/AO processados sob diferentes condições	76

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Massa molar e Índice de Fluidez do Polipropileno utilizado	28
TABELA 2 - Distância interplanar basal da argila natural e dos sistemas processados a 30rpm.....	59
TABELA 3 - Distância interplanar basal da argila natural e dos sistemas processados a 120rpm.....	61
TABELA 4 – Parâmetros de processamento. Testes conduzidos na extrusora monorosca.....	62
TABELA 5 - Parâmetros de processamento. Testes conduzidos na extrusora dupla rosca contrarrotacional	62
TABELA 6 - Parâmetros de processamento. Testes conduzidos na extrusora dupla rosca corrotacional	63
TABELA 7 - Distância interplanar basal da argila natural e dos sistemas processados a 30rpm.....	67
TABELA 8 - Distância interplanar basal da argila natural e dos sistemas processados a 120rpm.....	69

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

AN – Argila natural

AO – Argila organofílica

ASTM – American Society for Testing and Materials

CTGas – Centro de Tecnologia do Gás

d_{001} – Distância Interplanar basal

DRX – Difração de Raios-X

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

FTIR – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

G – Vazão mássica

IF – Índice de fluidez

J – Joule

kg- quilograma

L/D – razão entre comprimento e diâmetro da rosca

N – Velocidade de rotação

μm – micrômetro

meq – miliequivalente

mm – milímetro

MO – Microscopia Óptica

PP - Polipropileno

PP-g-MA – Polipropileno graftizado com anidrido maleico

Q - vazão

rpm – rotações por minuto

SEI – Specific Energy Input

TG – Termogravimetria

Z – Torque

W – Potência

Ω – Velocidade angular

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	iii
AGRADECIMENTOS	iv
PUBLICAÇÕES.....	vi
RESUMO.....	vii
ABSTRACT	viii
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xiii
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivo Geral	4
1.2 Objetivos Específicos	4
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	5
2.1 Nanocompósitos Poliméricos	5
2.1.1 <i>Preparação de Nanocompósitos</i>	6
2.1.1.1 <u>Intercalação por solução</u>	6
2.1.1.2 <u>Polimerização in situ</u>	7
2.1.1.3 <u>Intercalação no estado fundido</u>	7
2.2 Montmorilonita.....	8
2.3 Sal Quaternário de Amônio	9
2.4 Organofilização da montmorilonita	9
2.5 Processamento de Nanocompósitos.....	10
2.5.1 <i>Dispersão de cargas em polímeros</i>	12

2.5.2 <i>Extrusoras monorosca</i>	15
2.5.3 <i>Extrusoras dupla rosca</i>	15
2.5.4 <i>Elementos de rosca e sua influência no processamento de misturas</i>	18
2.5.4.1 <u>Elementos de Rosca</u>	18
2.5.4.1.1 <u>Elementos de Condução</u>	18
2.5.4.1.2 <u>Elementos Malaxadores</u>	19
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ESPECÍFICA.....	21
4 ETAPA EXPERIMENTAL.....	28
4.1 Materiais.....	28
4.1.1 <i>Polipropileno</i>	28
4.1.2 <i>Argila</i>	28
4.1.3 <i>Sal quaternário de amônio</i>	29
4.2 Métodos.....	29
4.2.1 <i>Organofilização da argila</i>	30
4.3 Caracterização do sal quaternário de amônio	31
4.3.1 <i>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</i>	31
4.3.2 <i>Termogravimetria (TG)</i>	31
4.4 Caracterização das argilas natural (AN) e organofilizada (AO)	31
4.4.1 <i>Difração de raios-X</i>	31
4.4.2 <i>Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)</i>	32
4.4.3 <i>Termogravimetria (TG)</i>	32

4.5	Processamento dos nanocompósitos.....	32
4.5.1	<i>Preparação dos nanocompósitos em misturador interno</i>	32
4.5.2	<i>Processamento dos nanocompósitos em extrusora</i>	33
4.5.3	<i>Injeção dos nanocompósitos</i>	43
4.6.	Caracterização dos nanocompósitos Polipropileno/argila natural e Polipropileno/argila organofílica	43
4.6.1	<i>Reometria de Torque dos nanocompósitos PP/argila natural e PP/argila organofílica</i>	43
4.6.2	<i>Caracterização Mecânica dos nanocompósitos PP/argila natural e PP/argila organofílica</i>	43
4.6.2.1	<u>Ensaio de tração</u>	43
4.6.2.2	<u>Ensaio de impacto</u>	44
4.6.3	<i>Difração de raios- X (DRX) dos nanocompósitos PP/argila natural e PP/argila organofílica</i>	44
4.6.4	<i>Microscopia Óptica (MO) dos nanocompósitos PP/argila organofílica</i>	44
4.7	Análise das variáveis de processamento dos nanocompósitos PP/argila organofílica.....	44
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
5.1	Caracterização do sal quaternário de amônio	46
5.1.2	<i>Calorimetria exploratória diferencial (DSC)</i>	46
5.1.3	<i>Termogravimetria (TG)</i>	47
5.2	Caracterização das argilas natural e organofílica.....	48
5.2.1	<i>Difração de raios – X da argila natural</i>	48

5.2.2 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR) das argilas natural e organofílica	49
5.2.3 Difração de raios – X das argilas natural e organofílica	50
5.2.4 Termogravimetria (TG) das argilas natural e organofílica	51
5.3 Caracterização dos nanocompósitos Polipropileno/AN e Polipropileno/ AO	52
5.3.1 Reometria de torque dos nanocompósitos PP/AN e PP/AO	52
5.3.2 Propriedades Mecânicas dos nanocompósitos PP/AN	53
5.3.3 Difração de raios – X dos nanocompósitos PP/AN	57
5.4 Análise das variáveis de processamento para os nanocompósitos PP/AO	62
5.5 Difração de raios – X dos nanocompósitos PP/AO	64
5.6 Microscopia Óptica dos nanocompósitos PP/AO	70
5.7 Propriedades Mecânicas dos nanocompósitos PP/AO	72
6 CONCLUSÕES	78
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	80
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81

1. INTRODUÇÃO

Nanocompósitos poliméricos são uma classe de materiais, onde as partículas do reforço apresentam dimensão e interação com a matriz em escala nanométrica. Dentre as cargas utilizadas, a bentonita desperta um grande interesse por serem silicatos em camadas abundantes e de baixo custo que apresentam elevadas área superficial, capacidade de expansão e de troca catiônica. Essas cargas, quando incorporadas a polímeros podem gerar sistemas com propriedades de barreiras a gases, estabilidade térmica e propriedades mecânicas elevadas. Os nanocompósitos poliméricos termoplásticos reforçados com bentonita são utilizados na indústria automotiva, de embalagens, de tintas e alimentícia (UTRACKI,1992).

O polipropileno é uma matriz largamente utilizada no desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos. Este interesse está ligado ao seu fácil processamento, baixa densidade e ampla faixa de aplicações, que associadas ao uso da nanotecnologia, podem incrementar propriedades importantes. Além do ganho de propriedades, a nanotecnologia agrega valor ao produto, despertando o interesse da indústria sobre o uso de polímeros do tipo commodity como o polipropileno para estes fins.

A interação PP/argila é baixa, uma vez que a superfície das argilas bentonitas é polar enquanto as cadeias do polipropileno são apolares. Por isso, nesses casos, faz-se necessária a modificação química dessas argilas através de uma reação de organofilização, com sais quaternários de amônio (Figura 1). Esta modificação torna a superfície da argila organofílica e promove maior interação polímero-argila, favorecendo a dispersão das camadas da argila na matriz polimérica e melhorando as propriedades finais dos nanocompósitos (RAY, 2003).

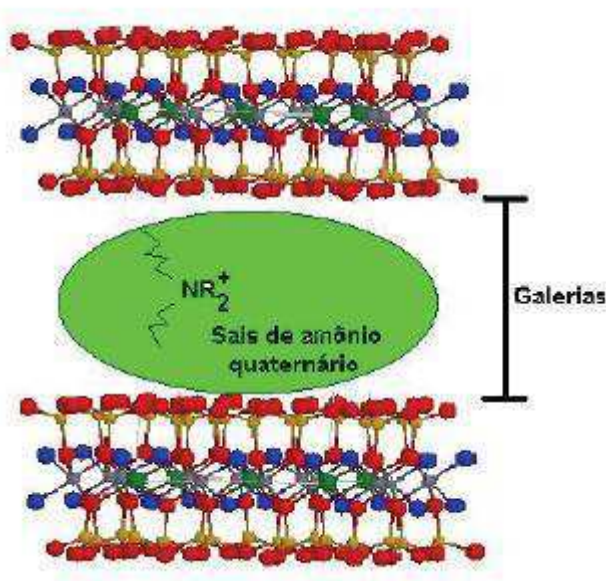


Figura 1 – Modificação química da montmorilonita

Agentes compatibilizantes também são utilizados para promover a interação entre a argila e o polímero. O Polipropileno enxertado com anidrido maleico tem sido utilizado para este fim.

A dispersão da argila na matriz polimérica e as propriedades dos nanocompósitos são influenciadas pelas condições de processamento, tais como perfil e velocidade da rosca, temperatura do fundido, e por características do polímero como sua viscosidade, massa molar e distribuição de massa molar. Estas variáveis alteram a cinética de intercalação das cadeias do polímero para o interior das lamelas, bem como a viscosidade do fundido alterando o nível de cisalhamento sofrido pelo polímero durante o processamento (FORNES, 2001).

Neste trabalho foram preparados compósitos com diferentes *grades* de polipropileno. Os sistemas foram processados sob diferentes condições de processamento em três extrusoras distintas: a) dupla rosca corrotacional; b) dupla rosca contrarrotacional interpenetrante e c) extrusora monorosca operando com rosca dotada de elementos de mistura. As argilas (natural e organofílica) foram caracterizadas por difração de raios – X, espectroscopia por infravermelho e termogravimetria. Os sistemas PP/argila natural foram caracterizados por difração de raios-X (DRX) e propriedades mecânicas em

tração e impacto. Baseados nos dados obtidos, os compósitos PP/argila organofílica foram processados sob duas condições de temperatura e velocidade de rosca e caracterizados por difração de raios-X (DRX), microscopia óptica (MO) e propriedades mecânicas em tração e impacto.

1.1. Objetivo Geral

Avaliar o efeito do tipo de matriz polimérica, equipamentos de mistura e condições de processamento na formação de nanocompósitos polipropileno/argila bentonita obtidos pelo método de intercalação no fundido.

1.2. Objetivos Específicos

Para atingir os objetivos, o trabalho foi conduzido em duas etapas com metas distintas.

A primeira etapa, de âmbito mais geral, tinha por objetivo otimizar as condições de processamento que levassem à formação de híbridos PP/AN com propriedades otimizadas. Para tanto, investigou-se o efeito das condições de processamento, do tipo de extrusora e da viscosidade da matriz nas propriedades mecânicas e morfologia dos sistemas, preparados com três matrizes de distintos índices de fluidez. Os resultados obtidos foram analisados e as melhores condições para a incorporação da argila organofilizada foram escolhidas.

A segunda etapa do trabalho consistiu em preparar nanocompósitos PP/AO, com 1% em peso de argila, utilizando extrusoras monorosca, dupla rosca contrarrotacional e dupla rosca corrotacional nas condições de processamento otimizadas na primeira etapa. Os efeitos do tipo de equipamento, das condições de processamento, da viscosidade da matriz e da modificação química da argila na formação de nanocompósitos foram avaliados por difração de raios $-X$, propriedades mecânicas e microscopia óptica.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Nanocompósitos Poliméricos

Nanocompósitos são definidos como uma classe de materiais híbridos, onde a fase reforçante encontra-se em dimensão nanométrica e que apresentam, em baixos teores de carga (1-5%), propriedades equivalentes ou superiores às exibidas por compósitos convencionais preparados com teores de carga bem mais elevados (20-50%) (ACEVEDO, 2006). Dentre as propriedades de maior interesse apresentadas por nanocompósitos, destacam-se as propriedades de barreira, mecânica e estabilidade térmica. O aumento nessas propriedades é atribuído à maior área de contato polímero/carga nanométrica. Este conjunto de características torna possível a aplicação destes materiais em diferentes setores industriais como, por exemplo, o de embalagens alimentícias, filmes poliméricos e indústria automobilística, entre outros. (GALGALI et al. 2004; YUAN & MISRA, 2006; BUREAU et al. 2006)

Basicamente, três tipos de estrutura de nanocompósitos podem ser formadas, dependendo do grau de interação entre polímero/argila e das condições de processamento (RAY, 2003; DENNIS, 2001):

- Microcompósito: como consequência da falta de interação polímero/argila, o polímero não penetra nas lamelas da argila e as nanopartículas encontram-se aglomeradas. Suas propriedades são semelhantes às dos compósitos convencionais.
- Intercalada: nesta estrutura o polímero interage com a argila e penetra entre as suas lamelas aumentando a distância basal, mas sem destruir seu empilhamento, implicando em uma estrutura ordenada, com alternância entre cadeias poliméricas e lamelas de argila.
- Esfoliada: neste caso as cadeias poliméricas penetram entre as lamelas das argilas e acabem por destruir seu empilhamento de modo que as lamelas perdem sua ordenação e interação, ou seja, as lamelas da argila encontram-se separadas, ficando completamente dispersas na matriz polimérica (esfoliação). Esta é a situação que proporciona o máximo de reforço.

Em nanocompósitos é possível a ocorrência simultânea das três estruturas, sendo bastante comuns em compósitos baseados em silicatos esmectíticos e minerais argilosos. Exemplos dos tipos de estrutura são ilustrados na Figura 2.

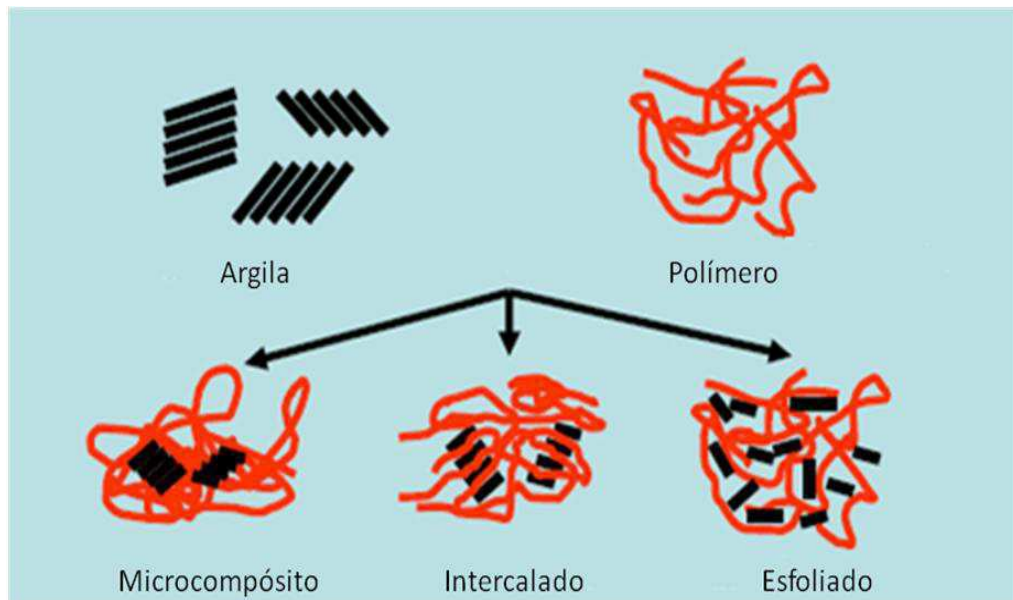


Figura 2 - Estruturas dos nanocompósitos

2.1.1. Preparação de nanocompósitos

Nanocompósitos poliméricos podem ser obtidos por três métodos principais sendo eles: intercalação por solução, intercalação in situ e intercalação no estado fundido.

2.1.1.1. Intercalação por solução

Neste método polímero e argila são dispersos em solvente orgânico, onde o polímero é adsorvido nas camadas expandidas do silicato. Com a evaporação do solvente as camadas do silicato reorganizam-se formando uma estrutura intercalada. Este método mostra-se adequado para a intercalação de polímeros apolares, filmes finos com polímeros orientados entre camadas de argila (RAY, 2003).

2.1.1.2. Polimerização in situ

No método in situ monômero e argila são misturados, o monômero penetra nas galerias da argila e a reação de polimerização é realizada de modo que haja a formação do polímero entre as camadas intercaladas da argila (RAY, 2003; WANG, 2003).

2.1.1.3. Intercalação no estado fundido

Nesta técnica a argila é dispersa diretamente no polímero fundido, com o objetivo de que este penetre nas suas galerias. Esta é uma técnica mais vantajosa que as demais devido ao baixo custo, ausência de solventes e do uso de equipamentos de processo convencionais, o que favorece elevada produtividade. A tensão de cisalhamento auxilia na quebra das partículas de argila, ajudando também no processo de esfoliação. Inicialmente, ocorre a quebra das partículas, formando pilhas (tactóides) que se dispersariam na matriz. Em seguida, a transferência de tensões do polímero para esses tactóides levariam a um maior cisalhamento, quebrando esses tactóides em pilhas menores e por fim ocorreria a separação das camadas individuais, como consequência da ação do cisalhamento e difusão das cadeias poliméricas nas galerias da argila; sendo esta etapa dependente do tempo e da afinidade química entre o polímero e argila (FORNES, 2001). Esta foi a técnica utilizada neste trabalho

2.2. Montmorilonita

A montmorilonita, dentre todas as cargas inorgânicas com uso potencial na produção de nanocompósitos, tem sido a mais estudada. Ela pertence ao grupo das esmectitas, que são filossilicatos do tipo 2:1 constituídos por duas folhas tetraédricas de sílica (SiO_2) e uma folha octaédrica de alumina (Al_2O_3) unidas entre si por oxigênios comuns. Esta argila em especial, apresenta três características importantes que devem ser levadas em consideração na escolha das cargas para utilização em nanocompósitos: a sua capacidade de delaminação (separação das camadas da argila); de expansão em solventes e capacidade de troca de cátions (SANTOS, 1989). A Figura 3 mostra uma representação da estrutura dessas argilas, formadas por várias camadas, de espessura nanométrica, empilhadas e unidas por forças de Van der Waals.

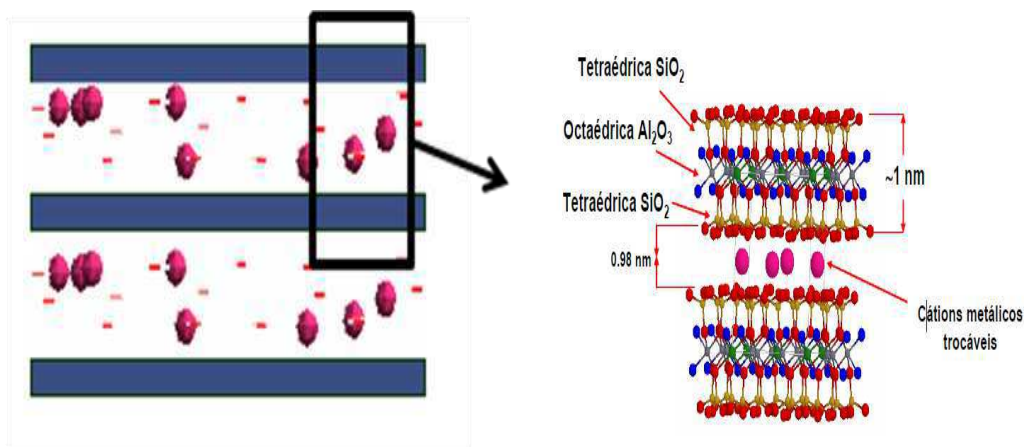


Figura 3 - Estrutura da montmorilonita

As esmectitas são filossilicatos hidratados que apresentam fraca ligação entre as camadas e um alto grau de substituições isomórficas. Entende-se por substituição isomórfica como sendo a troca de um cátion na rede cristalina. Por exemplo, o Al^{3+} é substituído por outro cátion que tenha o mesmo tamanho ou um tamanho aproximado de raio iônico, sem que a estrutura do sistema seja alterada (SANTOS, 1989).

O alumínio geralmente é substituído pelo Mg^{2+} . Nesta substituição ocorre um desbalanceamento eletrônico. As cargas negativas das lâminas são

compensadas por cátions trocáveis que se posicionam entre as lâminas 2:1 e isto permite a fácil troca catiônica apresentada por estas argilas.

2.3. Sal Quaternário de Amônio

O cátion sódio da argila pode ser trocado por sais de amônio, que são cátions orgânicos nos quais os quatro hidrogênios do cátion amônio original foram substituídos por radicais orgânicos. Dada a variedade de radicais que podem estar ligados ao nitrogênio, pode-se obter um grande número de sais de amônio. Esses compostos são biodegradáveis e possuem propriedades de tensoativos ou surfactantes (PATEL, 2006; LANGAT, 2006).

A quantidade requerida do sal orgânico necessária, para a abertura eficiente da superfície da argila, é determinada a partir da capacidade de troca de cátions do argilomineral. Em geral, a utilização de 80% deste valor é suficiente para a efetiva troca dos cátions da montmorilonita. O uso de uma quantidade em excesso dos íons alquilamônio é recomendada para garantir a completa troca dos íons inorgânicos do (VAIA, 1994). Entretanto, o excesso de surfactante deve ser administrado com cautela, uma vez que pode dificultar a dispersão da argila na matriz polimérica (FORNES, 2001; GARCIA-LOPEZ, 2005). A estabilidade térmica dos nanocompósitos e suas propriedades mecânicas podem ser prejudicadas pela presença de íons amônio não ligados nas galerias da argila, o que torna necessária a lavagem intensa da argila após o procedimento de modificação, para a retirada dos íons orgânicos que não reagiram (OSMAN, 2003).

2.4. Organofilização da montmorilonita

A montmorilonita natural apresenta caráter hidrofílico de modo que quando incorporadas à polímeros apolares forma aglomerados, tornando necessária a realização de uma modificação química em sua superfície, para torná-la organofílica. A modificação mais comum é troca iônica dos cátions das galerias da argila por cátions orgânicos (BELLUCCI, 2006, GARCIA-LOPEZ, 2005).

Quando os cátions hidratados da argila são substituídos por cátions orgânicos, ocorre redução da interação entre as folhas e conseqüentemente, o aumento da distância entre as camadas, o que facilita a penetração do polímero no interior das lamelas. Essa distância depende diretamente do tamanho da cadeia do composto orgânico: quanto mais volumosa for a molécula, maior será a distância entre as camadas (TJONG, 2006). Na Figura 4 é mostrada a estrutura da montmorilonita modificada com sais quaternários de amônio.

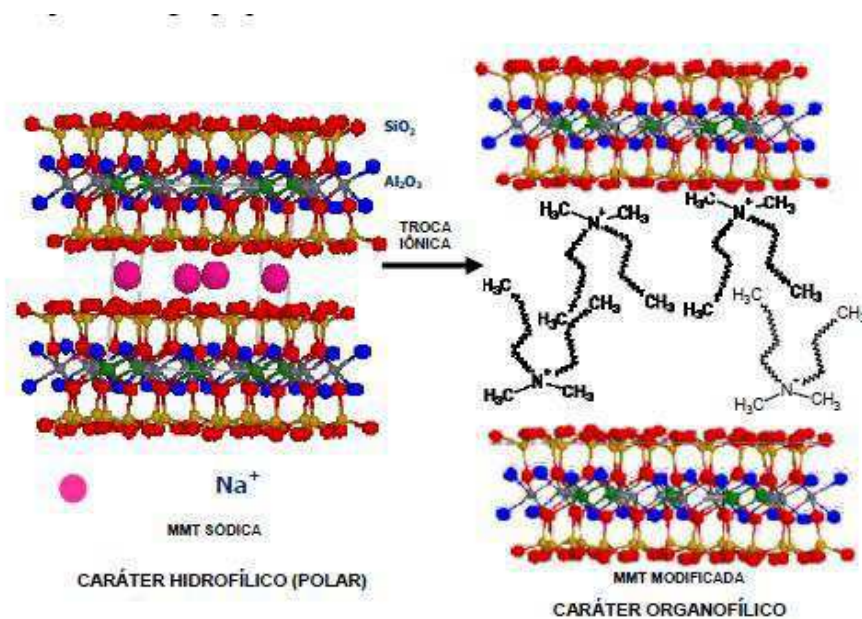


Figura 4 – Estrutura da montmorilonita modificada organicamente

2.5. Processamento de Nanocompósitos

A forma de dispersar a argila na matriz polimérica tem influência direta sobre as propriedades obtidas dos nanocompósitos. Variáveis de processamento tais como temperatura, viscosidade da matriz e taxa de cisalhamento são fundamentais para o processo de esfoliação das argilas (PELTOLA, 2006; VERMOGEN, 2005). A tensão de cisalhamento, um dos fatores que mais afetam o processo de formação de nanocompósitos, sofre influência direta da viscosidade da matriz e da taxa de cisalhamento, e pode favorecer a difusão das cadeias poliméricas para o interior das galerias da argila, a quebra dos aglomerados e o aumento do grau de intercalação/esfoliação, sob certas condições de mistura. Altas velocidades da

rosca podem elevar a tensão de cisalhamento, favorecendo a quebra dos aglomerados da argila. Entretanto, esse aumento de velocidade também eleva a dissipação viscosa podendo levar a degradação do compatibilizante. Além das variáveis de processamento, as características físicas da carga e sua afinidade com o polímero além do tipo de misturador (misturador de batelada, extrusora monorosca, extrusora dupla-rosca, etc.) influenciam a esfoliação e dispersão das camadas de silicatos e, conseqüentemente, a estrutura do nanocompósito formado. A Figura 5 ilustra a relação existente entre condições de processamento, características da carga e afinidade química na formação de nanocompósitos. Existem evidências na literatura técnica que a dispersão em escala nanométrica e a esfoliação da argila são favorecidas em condições de processamento que privilegiem a presença de componentes elongacionais no processo de mistura e que utilizem taxas de deformação intermediárias (DENNIS et al, 2001, WANG et al, 2004, LERTWIMOLNUN, 2006). Segundo estes autores, taxas de cisalhamento muito baixas não são capazes de promover uma dispersão eficiente, enquanto que aquelas por demais elevadas causam o colapso e aglomeração das estruturas. O componente elongacional seria fundamental para garantir a separação entre as camadas da argila.

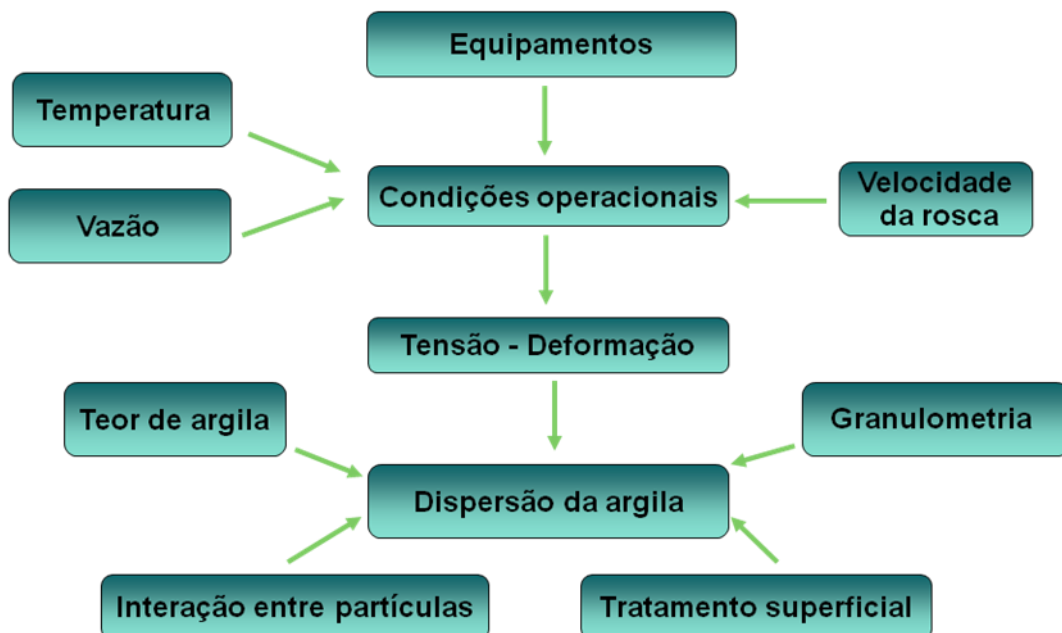


Figura 5 – Influência das condições de processamento e das características dos materiais na preparação de nanocompósitos

2.5.1. Dispersão de cargas em polímeros

Durante a mistura são aplicadas forças, sobre o fluido polimérico, e este transfere as forças para os componentes do compósito (MANRICH, 2005) Portanto, essas forças quebram os aglomerados de aditivos e cargas, sendo o mecanismo de dispersão realizado em alguns estágios:

- Os aglomerados são encapsulados ou completamente envolvidos pelo polímero fundido;
- As forças de coesão que mantêm os aglomerados unidos são superadas pela tensão imposta pelo fluido polimérico, provocando a ruptura dos aglomerados.
- Os fragmentos resultantes são separados e distribuídos na matriz polimérica.

Na teoria da mistura laminar em sistemas polifásicos é conveniente distinguir dois processos paralelos: a mistura *extensiva* ou *distributiva*, responsável pela homogeneização do material, e a mistura *intensiva* ou *dispersiva*, responsável pela subdivisão das fases: quebra dos aglomerados sólidos ou das gotas líquidas da carga; Figura 6 (MANRICH, 2005).

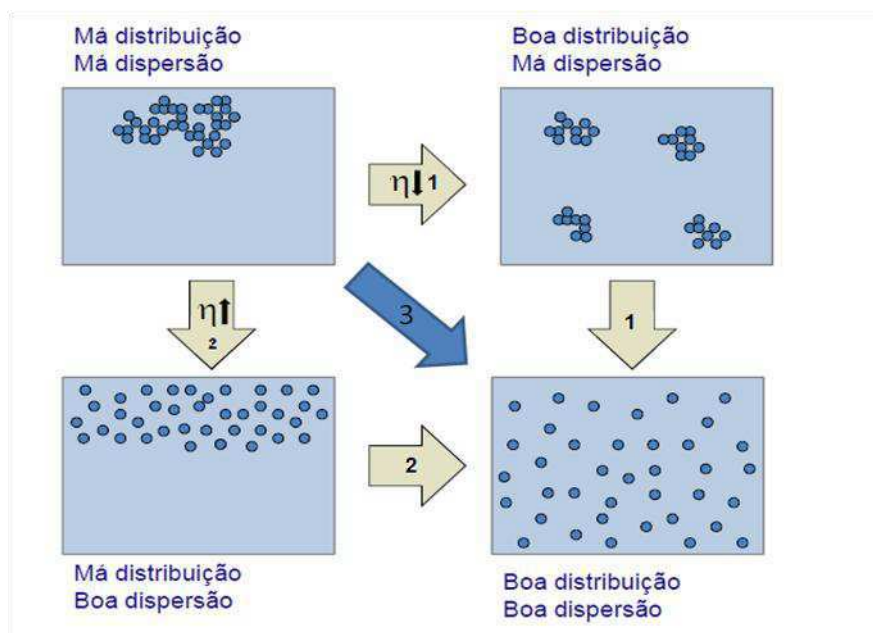


Figura 6 - Rotas de dispersão de cargas em matrizes poliméricas

Em regime de escoamento laminar, predominante nos equipamentos para material de alta viscosidade, como os polímeros fundidos e seus compósitos, a mistura extensiva requer elevadas deformações dos elementos materiais, e padrões de escoamento apropriados para a redistribuição do material. Em equipamentos onde o mecanismo de deformação é predominantemente o cisalhamento (como é o caso das extrusoras) isto envolve: (1) taxas de cisalhamento elevadas e (2) tempos de residência elevados (a deformação total é o produto da taxa e o tempo). Porém, altas taxas de cisalhamento e tempos de residência elevados, causam vários problemas, dentre os quais estão incluídos: elevada dissipação viscosa, aumento de temperatura, degradação do polímero, aumento da potência requerida para mistura e do tamanho do equipamento ou diminuição da produção, entre outros. Portanto, nos equipamentos de processamento mais apropriados para misturar materiais viscosos (isto é, nas seções de mistura da extrusora monorosca, nos blocos de malaxagem da extrusora de dupla rosca corrotacional) recorre-se à alternância dos estágios de deformação, com reordenamento (randomização) dos elementos de mistura entre estágios sucessivos. Isso permite utilizar taxas de cisalhamento e tempos de residência moderados.

Para uma boa dispersão, os requisitos dependem do material (sólido ou líquido imiscível) a ser disperso e matriz (polímero fundido) onde a carga será dispersa. Em geral, a dispersão de sólidos e líquidos imiscíveis requer *forças* exercidas sobre as partículas sólidas ou líquidas, para superar a coesão dos aglomerados sólidos ou a tensão superficial das gotas líquidas. Estas forças são fornecidas pela tensão de atrito viscoso na matriz. Em equipamentos onde o mecanismo de deformação é predominantemente o de cisalhamento, isto envolve: (1) taxas de cisalhamento elevadas, (2) viscosidades elevadas (a tensão de atrito viscoso é o produto da taxa e a viscosidade). Como a viscosidade dos polímeros fundidos depende exponencialmente da temperatura, viscosidades elevadas são obtidas a baixas temperaturas de processamento. Uma boa parte da dispersão dos sólidos ocorre ao mesmo tempo em que a fusão do polímero, quando as temperaturas são as mais baixas possíveis. Uma vez que o polímero funde, a temperatura se eleva,

devido ao calor gerado por dissipação viscosa, a viscosidade se reduz, e as forças impostas aos aglomerados restantes são menores. A baixa difusividade térmica dos polímeros limita o processo de transferência de calor. A “nanodispersão” de silicatos em camadas requer forças moderadas e acredita-se que possa ser completada nas condições relativamente suaves que predominam na zona da extrusora onde a matriz polimérica está completamente fundida (BOUSMINA & REYNA-VALENCIA, 2009).

Padrões de escoamento apropriados são necessários para completar a dispersão, para separar os fragmentos e evitar a re-aglomeração dos sólidos ou a coalescência das gotículas. Deformações do tipo extensional são mais eficientes que as deformações de cisalhamento, tanto para a mistura distributiva quanto para a mistura dispersiva (Figura 7). Portanto, equipamentos que gerem padrões de escoamento com componentes extensionais significativos (ainda que predomine o cisalhamento) são melhores misturadores. Matrizes que apresentem componentes elásticos significativos na sua reologia podem facilitar o processo de mistura. A eficiência dos processos de mistura, e a morfologia gerada pelos mesmos, dependem também de fatores *específicos* do material (do estado físico e das propriedades da carga, da estrutura molecular da matriz, das interações específicas carga-matriz, etc.). A realidade é mais complexa que o esquema geral apresentado na figura anterior.

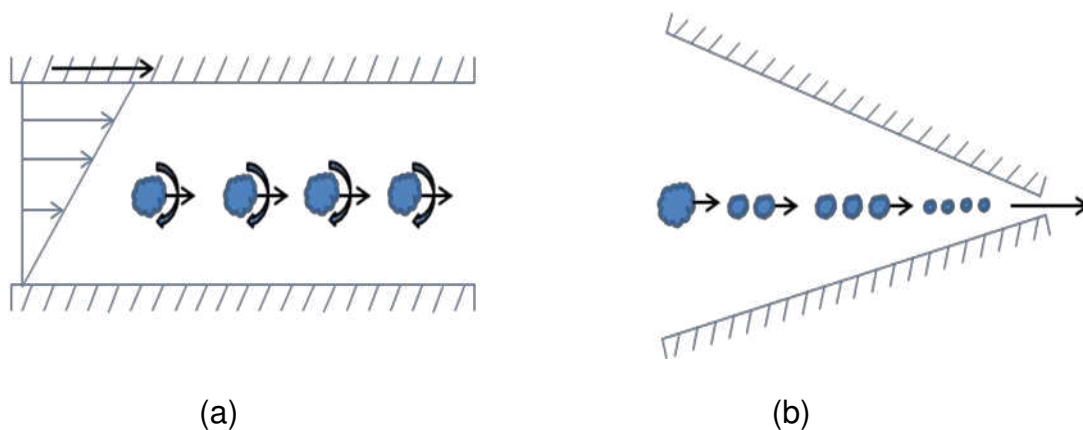


Figura 7 – Dispersão de cargas em fluxo cisalhante (a) e em fluxo elongacional (b). Adaptado de RAUWENDAAL (1999)

O caso particular da *nanodispersão* (dispersão em escala nanométrica) dos silicatos em camadas em matrizes poliméricas fundidas é ainda afetado pelos mecanismos de intercalação e esfoliação, em grande parte desconhecidos.

2.5.2. Extrusoras monorosca

O transporte de polímero numa extrusora de rosca única (Figura 8), é induzido por arraste, ou seja, sob fricção na zona de alimentação da rosca e arraste viscoso na zona de dosagem do polímero na rosca. O perfil de velocidades é simples, fazendo com que o polímero fundido apresente um movimento em zig zag dentro do canal da extrusora, em direção à saída da rosca. Apesar desse tipo de extrusora não ser favorável ao processo de mistura, esta é bem mais vantajosa do ponto de vista econômico. Por outro lado, o uso de secções de mistura adicionadas geralmente no extremo da rosca, perto da descarga, permite a utilização destes equipamentos para sistemas que não requerem elevadas taxas de deformação. Extrusoras monorosca são utilizadas para o processamento de compósitos convencionais com baixo teor de carga, em casos em que o nível de dispersão não é crítico (MANAS-ZLOCZOWER 1994, TODD, 1998; RAUWENDAAL, 2001).



Figura 8 - Esquema de uma extrusora monorosca

2.5.3. Extrusoras dupla rosca

As extrusoras dupla rosca são equipamentos de mistura versáteis, utilizadas na preparação de compósitos termoplásticos, com reforços de materiais fibrosos ou cargas minerais, mistura reativa, etc. Neste tipo de extrusora, duas roscas giram lado a lado dentro de um barril e são classificadas quanto ao posicionamento das roscas como interpenetrantes, tangenciais e não interpenetrantes, como mostrado na Figura 9 (UTRACKI, 1992; LAWAL, 1995).

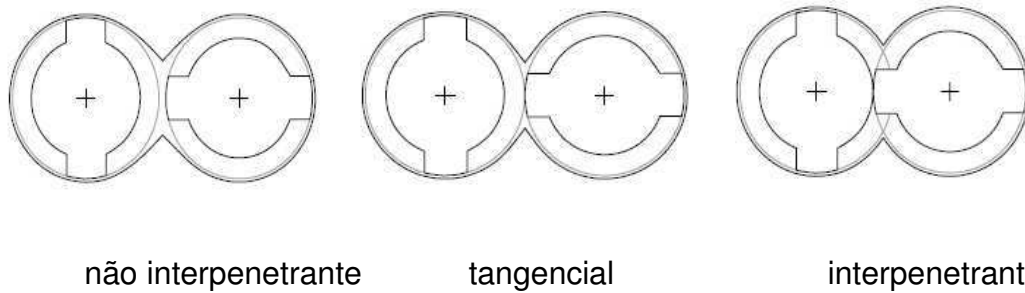


Figura 9 - Esquema do posicionamento das roscas em extrusoras dupla rosca. (CANEDO, 2009)

Com relação ao sentido de rotação, são classificadas ainda como corrotacionais, quando as roscas giram no mesmo sentido e contrarrotacionais quando giram em sentidos opostos, como ilustrado na Figura 10.

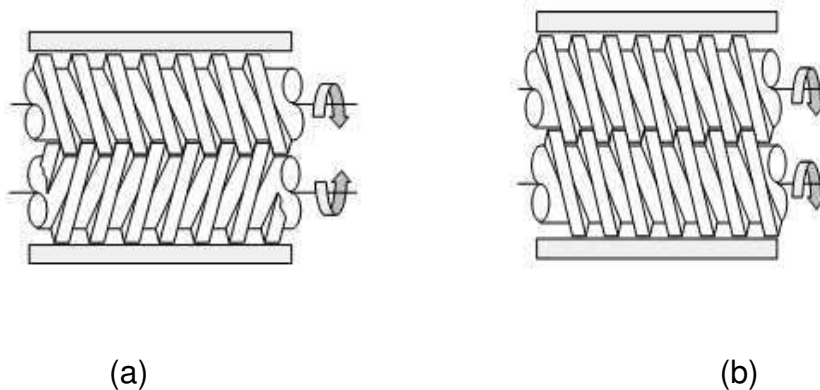


Figura 10 - Representação de extrusoras de rosca dupla: (a) contrarrotacional (b) corrotacional (CANEDO, 2009)

Nas extrusoras dupla rosca interpenetrantes as roscas estão dispostas de forma que o filete de uma rosca se encaixa no canal da outra, podendo apresentar uma natureza auto-limpante. Este mecanismo reduz a probabilidade de estagnação do polímero. Com a intercalação da rosca, o material é empurrado de forma positiva para frente, alternando de uma rosca para outra e de um canal para outro (no caso de extrusora corrotacional, Figura 11), permitindo um transporte mais eficiente, quando comparado àquele das extrusoras de rosca única (RAUWENDAAL, 1996). Além disso, a ação de

mistura na extrusora de rosca dupla é mais intensa, já que na região de intercalação das roscas, boa parte do fluxo do fundido polimérico é dividido e transferido de um canal da rosca para o canal da outra rosca. O aquecimento térmico também é maior quando comparado ao de uma extrusora de rosca única, pela maior exposição do material às paredes aquecidas do barril.

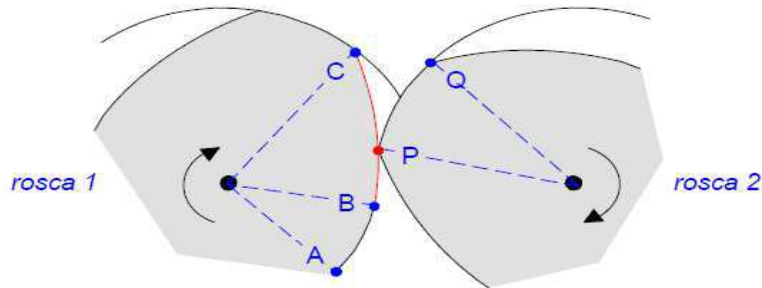


Figura 11 - Secção transversal de uma extrusora de dupla-rosca corrotacional auto-limpante: o vértice P da rosca 2 raspa a face BC do filete na rosca 1. (CANEDO, 2009)

A extrusoras contrarrotacionais interpenetrantes são amplamente utilizadas na indústria para o processamento de materiais termoplásticos de fácil degradação (como formulações de PVC) e também na preparação de compósitos, processamento reativo. Esses equipamentos também são utilizados como misturadores contínuos, na preparação de compósitos em escala de laboratório. Porém, as *extrusoras interpenetrantes corrotacionais* tem-se transformado no equipamento de escolha, tanto na indústria quanto no laboratório, para todo tipo de aplicações que envolvam o processamento de materiais de elevada viscosidade. Na indústria do processamento de polímeros é o equipamento preferencial para a preparação de blendas e compósitos, para degassagem e devolatilização, para processamento reativo, etc. Também são amplamente utilizadas na indústria de processamento de alimentos, de produtos farmacêuticos e cosméticos, etc. (TADMOR, 2006).

Em todas as extrusoras, o material aderido na parede do barril é removido pelos filetes da rosca que percorrem a superfície do barril na sua rotação. O *gap* (espaço livre ou folga) entre a ponta do filete e a parede interna do barril é mantido na mínima espessura compatível de forma a ser evitado o acúmulo de uma excessiva quantidade de material submetido a temperaturas elevadas por tempos longos.

2.5.4 Elementos de rosca e sua influência no processamento de misturas

O avanço tecnológico no desenvolvimento das extrusoras levou à modulação da rosca e do barril. Essa versatilidade permite que inúmeras configurações sejam adaptadas a diferentes aplicações.

2.5.4.1 Elementos de rosca

Os principais elementos de rosca incluem os elementos de condução e os elementos malaxadores, que são compostos por discos perpendicularmente ao eixo de rotação da rosca, podendo ter variada a largura e serem deslocadas entre si em certos ângulos como relação ao eixo (DREIBLAT, 1991).

Tantos os elementos de condução como os de malaxagem podem se apresentar na forma de elementos de passo reverso.

Para extrusoras modulares, diferentes perfis de rosca podem ser combinados, de forma a se obter um melhor controle na mistura e cisalhamento.

2.5.4.1.1 Elementos de condução

Os elementos de condução são destinados ao transporte do material no estado sólido e no fundido. Estes elementos são utilizados com diferentes passos ou ângulos de hélice, fatores estes que influenciam o fluxo do material.

O passo da rosca é usado para controlar o grau de enchimento. Um passo grande gera baixo grau de enchimento na região de abertura de alimentação ou degasagem, porém o tempo de residência é reduzido (DREIBLAT, 1991). Um passo pequeno gera alto grau de enchimento, maximizando a área de contato do material com a superfície do barril, melhorando o processo de transferência de calor e a capacidade de bombeamento. A Figura 12 mostra alguns elementos de condução utilizados em diferentes locais da rosca.

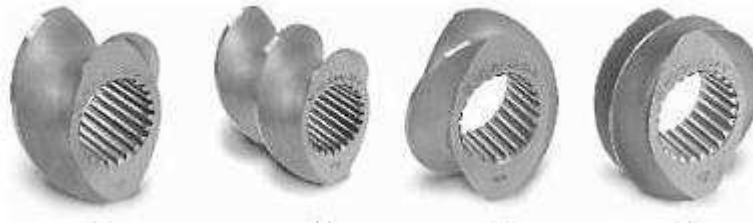


Figura 12– Elementos de condução utilizados em diversas seções da extrusora

O elemento de rosca de passo reverso (esquerdo), gera fluxo contrário à direção da matriz, resultando em uma elevação de pressão local e no aumento do grau de enchimento, podendo ser utilizado como barreira de separação entre as regiões de degasagem ou para melhorar a mistura quando combinados com elementos de mistura. Uma vez que sozinhos impõem baixas taxas de cisalhamento e não contribuem significativamente para a mistura (RAUWENDAAL, 2001).

2.5.4.1.2 Elementos malaxadores

Os elementos de malaxagem ou mistura são constituídos por discos adjacentes, defasados em ângulos que proporcionam altas tensões de cisalhamento e melhor mistura (Figura 13). Em geral, a capacidade de arraste destes elementos é inferior à dos elementos de condução, o que implica em um baixo grau de enchimento e maiores tempos de residência e dissipação viscosa. Discos sucessivos permitem a mudança do material para os canais adjacentes.

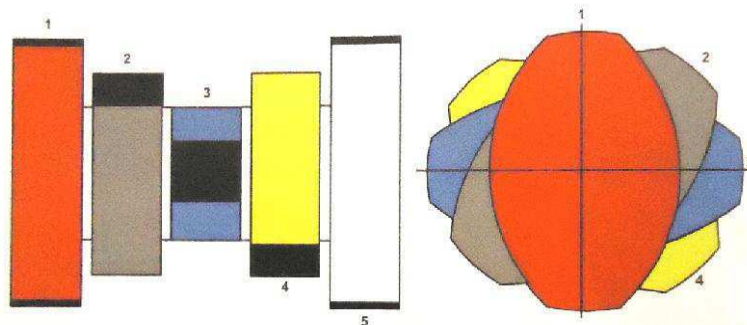


Figura 13 - Elementos de malaxagem (KHOLGRUBER, 2006)

A abertura do canal na direção axial depende do ângulo entre os discos sucessivos. Aumentando-se esse ângulo, melhora-se o desempenho na mistura axial. Os discos podem ser dispostos de forma a produzir um fluxo para frente, neutro ou reverso.

A Figura 14 apresenta alguns elementos de malaxagem, com diferentes ângulos de defasagem entre os discos.

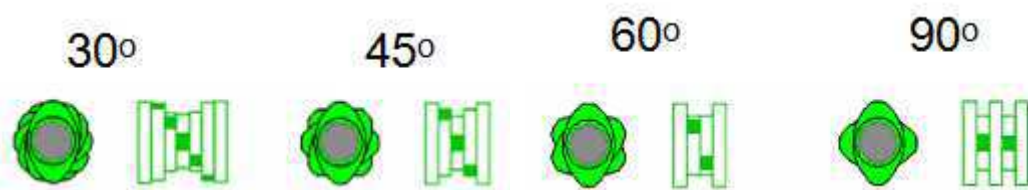


Figura 14 - Elementos de malaxagem, com diferentes ângulos de defasagem entre os discos (MANAS- ZLOCZOWER, 2009).

Como a energia dissipada na câmara de processamento depende diretamente da taxa de cisalhamento, os blocos são utilizados também para fundir o polímero.

Dentro de certos limites a largura dos discos tem influência na intensidade de misturas dos elementos malaxadores. Discos largos geram um maior cisalhamento favorecendo a fusão ou dispersão de uma segunda fase, devido a passagem das partículas através do *gap* existente entre a parede do barril e o elemento malaxador. Discos estreitos promovem boa mistura distributiva e alta capacidade de transporte (RAUWENDAAL, 1991).

Os elementos de malaxagem promovem tanto a mistura distributiva quanto à dispersiva. A mistura distributiva ocorre devido ao polímero ser sujeito a uma deformação cisalhante significativa e ao fluxo ser dividido em operações freqüentes de reorientação dos elementos de fluído.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ESPECÍFICA

Nos últimos anos várias pesquisas sobre nanocompósitos poliméricos, obtidos pela técnica de intercalação por fusão, vêm sendo realizadas junto à Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais/UFCG. Entre estas, destacam-se os trabalhos conduzidos por Andrade (2003), Ramos Filho (2004), Leite (2005), Paz (2008), Barbosa (2009) e Rodrigues (2009).

Andrade (2003) investigou a formação de nanocompósitos de Polipropileno (PP)/bentonita através da técnica de intercalação por fusão em extrusora dupla rosca contrarrotacional acoplada a um Reômetro de Torque System 90 da Haake Büchler. Inicialmente foram avaliadas cinco amostras de argila bentonita nacional, sendo escolhidas as argilas com maior capacidade de troca de cátions para a incorporação na matriz de polipropileno em teores de 1, 3 e 5%. O tratamento químico da argila foi realizado com dois tipos de tensoativos: Dodigen e Cetremide. Com o intuito de verificar o efeito do cisalhamento, foram utilizadas duas velocidades de rosca: 60 e 120 rpm. Melhores propriedades mecânicas e maior dispersão da argila foram observados quando o tratamento químico foi feito com o sal Cetremide e o sistema foi processado a uma velocidade de rosca de 60 rpm. Este resultado foi atribuído a um tempo de residência mais longo na extrusora, favorecendo a penetração do polímero entre as lamelas da argila. Através da difração de raios X foi possível verificar o aumento da distância interplanar basal dos sistemas e a formação de um nanocompósito PP/bentonita quando a argila foi tratada com o surfactante Cetremide.

Ramos Filho (2004) preparou nanocompósitos de Polipropileno (PP)/bentonita, em concentração de 1:1, através de rotas distintas: extrusão direta da mistura PP/bentonita e também através da extrusão do concentrado PP/bentonita, ambos preparados em um misturador interno acoplado a um Reômetro de Torque System 90 da Haake Büchler. Foi observado que uma melhor dispersão da argila na matriz de polipropileno ocorreu quando foi realizada a diluição do concentrado. As propriedades mecânicas, de uma maneira geral, não foram significativamente afetadas pela modificação química

da argila. Entretanto, a estabilidade térmica dos sistemas foi fortemente afetada pela modificação química da argila, mostrando-se superior à dos sistemas preparados com argila natural.

Leite (2005) preparou nanocompósitos de PET/argila natural e organofilizada e, PET/argila importada (Cloisite 30B), através da técnica de intercalação por fusão. Foram preparados concentrados de polímero/ argila proporção 1:1 em um misturador interno acoplado a um Reômetro de Torque System 90 da Haake-Büchler e em seguida foi realizada a diluição desses concentrados em extrusora dupla rosca contrarrotacional. Os resultados da difração de raios-X e da microscopia eletrônica de varredura mostraram que houve a formação de microcompósito, o foi atribuído a não difusão das cadeias poliméricas para o interior da argila. A análise térmica indicou uma maior estabilidade para os sistemas preparados com argila organofílica.

Paz (2008) avaliou o efeito da massa molar na formação de nanocompósitos de Poliamida 6/ argila bentonita organofilizada. O tratamento químico da argila foi realizado com o tensoativo Genamin. Foram preparados concentrados em um misturador interno acoplado a um Reômetro de Torque System 90 da Haake-Büchler, e em seguida os concentrados foram diluídos na matriz polimérica em extrusora dupla rosca contrarrotacional operando a uma velocidade de 60 rpm. Os resultados indicaram que a organofilização da argila leva a um aumento do torque quando comparado à argila sem tratamento e que quanto maior a taxa de cisalhamento, menor a viscosidade do material, caracterizando o comportamento pseudoplástico dos sistemas. Foram preparados filmes de poliamida 6/argila organofílica e caracterizados por DRX e MET. Os difratogramas de raios-X e a microscopia mostraram que todos os sistemas apresentaram estrutura esfoliada. A incorporação da argila organofílica levou ao aumento do grau de cristalinidade, das propriedades mecânicas sob tração e HDT e redução da resistência ao impacto do nanocompósito quando comparadas às propriedades da poliamida 6. Os nanocompósitos preparados com matriz de maior massa molar mais exibiram resultados mais significativos destas propriedades. A análise por DMTA mostrou que a incorporação da argila organofílica nas matrizes poliméricas de

poliamida 6 aumentou a rigidez do sistema (E') e diminuiu o $\tan \delta$ para todas as temperaturas confirmando o efeito reforçante da argila no polímero.

Barbosa (2009) preparou, através da técnica de intercalação por fusão, nanocompósitos de polietileno de alta densidade/ argila modificada e não modificada em extrusoras dupla rosca contrarrotacional e corrotacional. Foram avaliados diferentes tipos de surfactantes e argilas bentonitas e em seguida foi realizada a organofilização da argila escolhida com diferentes percentuais de sais de amônio em relação ao CTC da argila: 100%, 125% e 150%. Os resultados indicaram a estrutura do sal quaternário de amônio, o percentual de sal utilizado na organofilização, o compatibilizante polar e as condições de processamento influenciaram na morfologia e nas propriedades dos sistemas. A autora observou ainda que os nanocompósitos processados na extrusora corrotacional apresentaram espaçamentos basais inferiores à argila organofílica e aos nanocompósitos processados na extrusora rosca dupla contrarrotacional e, conseqüentemente, morfologias de um microcompósito. Melhores resultados de TG e de Inflamabilidade foram verificados para os nanocompósitos processados na extrusora rosca dupla corrotacional.

Rodrigues (2009) avaliou o efeito das condições de processamento e do tipo de tensoativo na formação de nanocompósitos de polipropileno/bentonita organofílica e polipropileno/compatibilizante/bentonita organofílica, preparados pela técnica de intercalação por fusão. Os nanocompósitos foram preparados em extrusoras dupla rosca corrotacional, com taxa de alimentação de 6 e 12 kg/h, e dupla rosca contrarrotacional com velocidades de rosca de 100 e 300 rpm. Os resultados indicaram que as argilas modificadas com o tensoativo não iônico apresentaram maiores valores de distância interplanar basal e maior estabilidade térmica. As condições de processamento, (tipo de rosca, taxa de alimentação e velocidade) viscosidade da matriz, concentração e tipo de argila bentonita e concentração de PP-g-MA tiveram pouca influencia na obtenção de nanocompósitos e nas propriedades em geral.

Em diversos Centros de Pesquisa espalhados pelo mundo, são realizadas pesquisas referentes à nanotecnologia. Alguns estudos referentes a nanocompósitos de polipropileno/argila organofílica são reportados a seguir:

Cho et al (2001) avaliaram o uso de extrusora monorosca na dispersão de argila organofílica em matriz de polipropileno e nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos. A preparação dos nanocompósitos foi realizada em duas etapas: a primeira consistiu na pré-dispersão da argila em extrusora dupla roca corrotacional. Em seguida o concentrado foi misturado com polipropileno e agente compatibilizante, PP-g-MA, em extrusora monorosca, de forma a ser obtida a composição final com 6% de argila, 5% de PP-g-MA e 89% de PP. Para efeitos de comparação também foram preparados nanocompósitos com diluição do concentrado em polipropileno e a mistura direta de PP, PP-g-MA e argila organofílica em extrusora dupla rosca. Os resultados indicaram que a mistura direta em extrusora dupla rosca não foi eficiente e que melhores propriedades mecânicas e melhor dispersão foram obtidos para os nanocompósitos preparados através da diluição do concentrado em extrusora monorosca. Resultados semelhantes foram observados para os nanocompósitos preparados através da diluição do concentrado em extrusora dupla rosca.

Modesti et al (2005) avaliaram a influencia das condições de processamento nas propriedades mecânicas na morfologia de nanocompósitos de polipropileno contendo 3,5 e 5% de argila organofílica (Dellite 72T) e 6% de PP-g-MA. Os nanocompósitos foram preparados em extrusora dupla rosca corrotacional, sob diferentes velocidades de rosca, 250 e 350 rpm, e perfis de temperatura. Os resultados mostraram que melhores propriedades mecânicas foram obtidas sob condições de processamento que favorecem um alto cisalhamento, ou seja, alta velocidade de rosca e baixa temperatura. O uso de compatibilizantes, em condições otimizadas de processamento, leva a formação de nanocompósitos esfoliados com aumento das propriedades mecânicas.

Lertwimolnun & Verges (2006) estudaram o efeito das condições de processamento e do perfil da rosca na formação de nanocompósitos PP/argila

organofílica em extrusora dupla rosca corrotacional. Os parâmetros de processamento estudados foram taxa de alimentação, variando entre 4,5 a 20 kg/h, e velocidade da rosca entre 100 a 300 rpm. Os nanocompósitos foram preparados com composição final de 80/15/5 (PP/PP-g-MA/Cloisite 20A) e foram caracterizados por difração de raios-X, microscopia eletrônica de transmissão e medidas reológicas. Para avaliação da morfologia formada, foram coletadas amostras da mistura ao longo de cinco pontos da extrusora, através da retirada do barril. Os resultados mostraram que a formação de estruturas intercaladas não é afetada pelas condições de processamento, segundo a interpretação via difração de raios -X, já que não foram observadas variações na distância interplanar basal dos nanocompósitos. O grau de esfoliação, analisada por parâmetros reológicos, mostrou maior dependência quanto as condições de processamento, em especial, para maiores velocidades de rosca e menores taxas de alimentação, podendo ser expresso pela relação entre dois parâmetros de processamento, Q/N.

Sanches & Morales (2007) estudaram o mecanismo de cristalização em nanocompósitos de polipropileno com argila montmorilonita comercial (Cloisite 20A), em diversas concentrações, utilizando-se como agente compatibilizante polipropileno graftizado com anidrido maléico (PP-g-MA). Os nanocompósitos foram preparados pelo método de intercalação por fusão. Inicialmente preparou-se um masterbatch de polipropileno graftizado com anidrido maleico e 25% de montmorilonita organofílica. O masterbatch foi adicionado ao polipropileno a fim de se obter nanocompósitos contendo 2,5%, 5%, 7,5% e 10% de argila. O polipropileno, a argila montmorilonita e o polipropileno graftizado foram processados numa extrusora de dupla rosca corrotacional. Os efeitos da argila na cristalização do polipropileno foram analisados através dos gráficos de DSC não-isotérmicos, mostrando que a argila montmorilonita não apresentou o efeito nucleante nas amostras preparadas, isto pode ser porque durante a cristalização da matriz polimérica as camadas de argila agem como uma barreira atrapalhando a movimentação das cadeias do polímero. Para a análise da morfologia cristalina do polipropileno na presença da argila foi utilizada a técnica de difração de raios-x, na qual foi possível observar que a

morfologia cristalina do polímero não se altera na presença da argila montmorilonita.

Lertwimolnun & Verges, (2007) investigaram a influência do perfil de rosca e condições de processamento na microestrutura de nanocompósitos de polipropileno/argila organofílica (Cloisite 20A), com uso de agente compatibilizante (PP-g-MA). Os nanocompósitos foram preparados numa extrusora dupla rosca corrotacional operando com três diferentes configurações de rosca, que favoreceram uma pequena, média e elevada intensidade de cisalhamento. As variáveis de processo foram: a taxa de alimentação (que variou de 5 a 30 kg / h) e a velocidade de processamento (que variou de 100 a 300 rpm). Amostras foram coletadas ao longo da rosca e caracterizadas por difração de raios-X e propriedades reológicas. Os resultados de DRX mostraram que o processo de intercalação ocorre logo após a fusão do material, não sendo percebidas variações ao longo do perfil da rosca, ao contrário da esfoliação que sofreu influência das condições de processamento. Outra conclusão relatada pelos autores é que nem sempre o perfil mais agressivo da rosca é o mais favorável na formação de nanocompósitos esfoliados e que outros parâmetros devem ser investigados.

Patel et al (2009) produziram nanocompósitos com polipropileno utilizando agente compatibilizante, PP-g-MA, e dois tipos de argila, Cloisite 20A e argila indiana DODA 90, em extrusora dupla rosca contrarrotacional com velocidade de 100 rpm e temperatura de 200°C. Os resultados mostraram o aumento das propriedades mecânica, com exceção da resistência ao impacto, e comportamentos semelhantes foram observados para os dois tipos de carga. Os nanocompósitos obtidos com a argila DODA 90 apresentaram uma dispersão inferior aos preparados com argila Cloisite 20A. A incorporação das argilas também promoveu o aumento da cristalinidade dos nanocompósitos

Etelaaho et al (2009) estudaram o efeito da preparação de nanocompósitos com poliolefinas através da mistura direta e da diluição do concentrado. Os nanocompósitos foram preparados em extrusora de dupla rosca corrotacional. Sistemas poliolefina/argila contendo 1, 3, 6 e 8% de argila foram obtidos, e caracterizados por difração de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão. Os resultados indicaram que a preparação dos

nanocompósitos através da diluição do masterbatch levou a melhores propriedades mecânicas e a um maior grau de esfoliação. Esse resultado foi atribuído a ação das forças de cisalhamento e maiores tempos de residência, levando a maior interação entre carga e polímero. A estabilidade térmica e as propriedades mecânicas também foram avaliadas. A estabilidade térmica dos nanocompósitos não apresenta diferenças quanto à sua forma de preparação.

Sharma & Nayak, (2009) avaliaram o impacto da modificação química da argila montmorilonita nas propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas de nanocompósitos de polipropileno. A modificação química da argila Cloisite Na⁺ foi realizada com dois tipos de tensoativos, octadecilamina e ácido p-aminobenzóico. Os nanocompósitos foram preparados em uma extrusora dupla rosca corrotacional sob diferentes velocidades de rosca, 100, 150 e 200 rpm, com diferentes concentrações 3, 5 e 7%, de argila modificada e não modificada e com quatro diferentes quantidades de compatibilizantes (PP-g-MA), 5, 10, 15 e 20%. Para a caracterização dos nanocompósitos foi preparado um filme por extrusão balão. Os resultados mostraram influência do tipo de tensoativo empregado e de sua polaridade, das condições de processamento na formação de nanocompósitos. Diferentes níveis de intercalação foram obtidos de acordo com o tensoativo utilizado. A argila organofilizada com ácido p-aminobenzóico apresentou espaçamento basal de 23,7 Å e 13,1 Å quando organofilizada com octadecilamina. Melhores propriedades mecânicas foram observadas para os nanocompósitos preparados com 3% de argila. Com relação ao tipo de tensoativo, melhores resultados foram obtidos com o ácido p-aminobenzóico e sob baixas velocidades de rosca. As análises térmicas mostraram que os nanocompósitos obtidos são termicamente mais estáveis do que a matriz pura.

4. ETAPA EXPERIMENTAL

4.1. Materiais

4.1.1. Polipropileno

Foram utilizados três tipos de polipropileno isotático homopolímero, fornecidos pela Braskem, Camaçari – BA, de nomes comerciais PP H103, PP H301 e H501, de baixa, média e alta viscosidade, respectivamente, todos com densidade de $0,905 \text{ g/cm}^3$. Os índices de fluidez, determinados segundo a norma ASTM D 1238 ($2,16 \text{ kg}/230^\circ\text{C}$), a massa molar ponderal média (M_w), e distribuição de massa molar (DPM), para cada tipo de polipropileno, estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Massa molar e Índice de Fluidez do Polipropileno utilizado

Grade	M_w (g/mol)	DPM	IF (g/10min)
PPH-103	167.800	3,1	40,0
PPH-301	283.300	6,8	10,0
PPH-501	346.200	8,2	3,5

4.1.2. Argila

A argila bentonítica utilizada neste trabalho foi a Argel, doada pela Bentonit União Nordeste (BUN), localizada na cidade de Campina Grande - PB, que apresenta densidade $2,6 \text{ g/cm}^3$, e uma capacidade de troca de cátions (CTC) de aproximadamente $92 \text{ meq}/100\text{g}$, valor determinado pelo método de adsorção de azul de metileno, descrito por CHEN (1974) apud ZANINI (2008).

4.1.3. Sal quaternário de amônio

Devido ao seu maior grau de pureza, o sal quaternário de amônio utilizado neste trabalho foi o brometo de hexadecil trimetil amônio ($C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$), de nome comercial Cetremide, com 16 carbonos, massa molar de 364,45 g/mol, sólido a temperatura ambiente, e fabricado pela Vetec, Recife – PE.

4.2. Métodos

A Figura 15 ilustra o fluxograma da etapa experimental, indicando os estágios do trabalho. A etapa experimental foco do trabalho será a de Diluição (Let-down), ou seja, a diluição do concentrado na matriz polimérica com diferentes viscosidades, sob diferentes condições de processamento e equipamentos distintos.

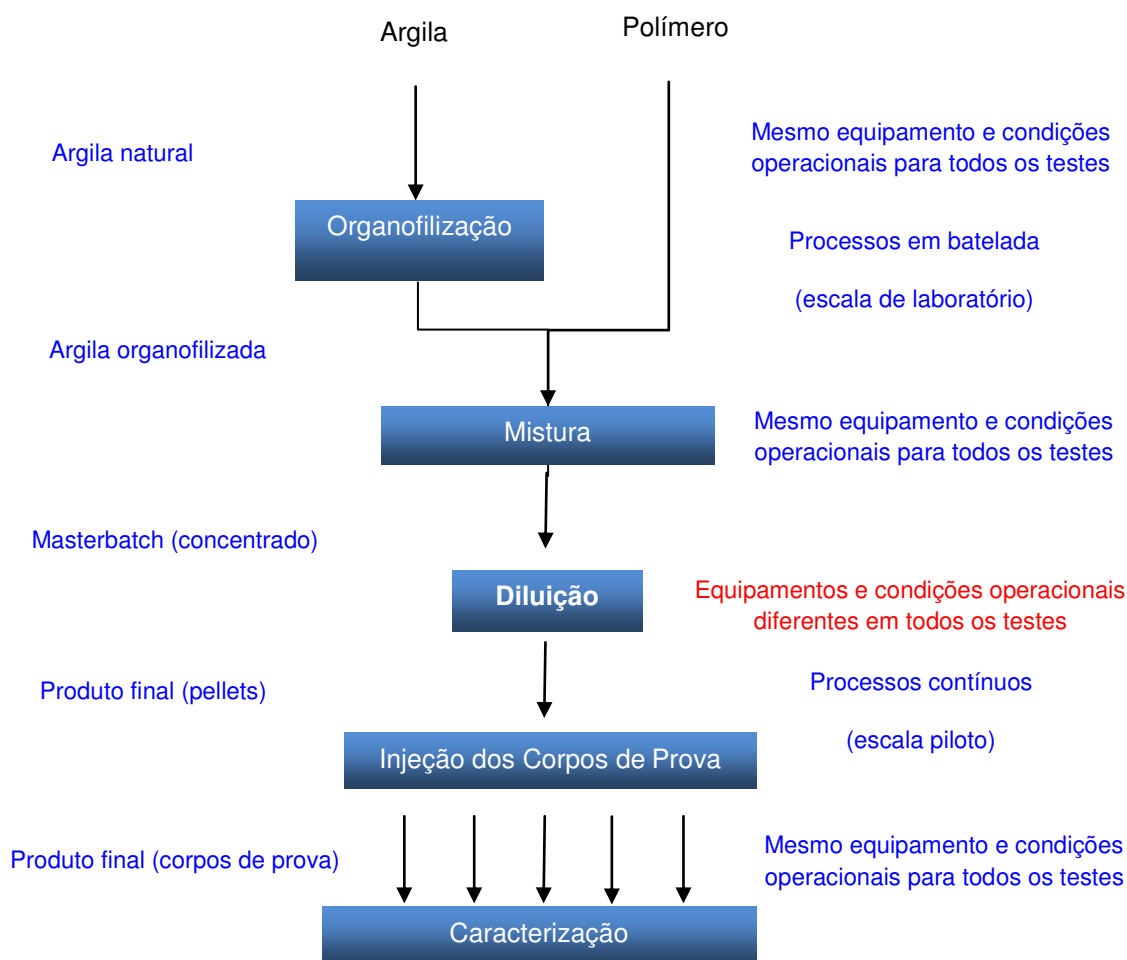


Figura 15 - Esquema da etapa experimental

4.2.1. Organofilização da argila

A argila bentonita Argel (AN), desaglomerada em malha ABNT nº 200 (<74 μm), foi adicionada à água formando uma dispersão argila/água a 1% em peso. O sistema foi agitado a uma velocidade de 3000 rpm e temperatura entre 75°C e 80°C durante 5 minutos quando então o sal Cetremide (em quantidade equivalente ao CTC da argila), diluído em água destilada aquecida a 80°C, foi adicionado ao sistema, que permaneceu sob agitação por 30 minutos. Após este período, o sistema permaneceu em repouso por 24h na temperatura ambiente e em seguida foi filtrado com água destilada e seco a 60°C durante 48h em estufa. Por fim, foi realizada a desagregação dos aglomerados com auxílio de um almofariz e o peneiramento em peneira ABNT nº 200 (<74 μm). A Figura 16 ilustra o tratamento químico da argila.

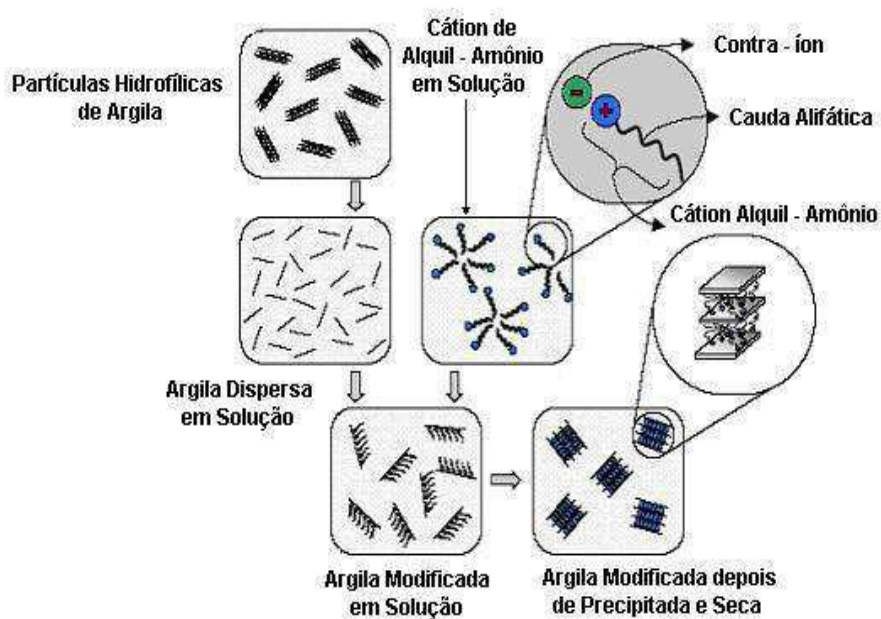


Figura16 - Representação esquemática do tratamento superficial da argila

4.3. Caracterização do sal quaternário de amônio

4.3.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O comportamento térmico do sal quaternário de amônio foi avaliado por calorimetria exploratória diferencial (DSC). O ensaio foi realizado com porta amostra de alumínio, a uma taxa de aquecimento de 10,0°C/min, com temperatura variando da ambiente até 500°C, em atmosfera de nitrogênio sob um fluxo de 50 mL/min.

As análises foram realizadas em equipamento DSC-50 SHIMADZU, pertencente à Universidade Federal da Paraíba–UFPB/Laboratório de Combustíveis e Materiais.

4.3.2. Termogravimetria (TG)

As análises termogravimétricas foram realizadas em um aparelho TGA-50 SHIMADZU, do Laboratório de Combustíveis e Materiais/Universidade Federal da Paraíba– UFPB, a uma taxa de aquecimento de 12,5°C/min, com temperatura variando da ambiente até 900°C em atmosfera de ar sob um fluxo de 50 mL/min.

4.4. Caracterização das argilas natural (AN) e organofilizada (AO)

4.4.1. Difração de raios-X

A medição dos parâmetros cristalinos da argila natural (AN) e organofílica (AO) foi realizada através da Difração de raios-X. Foi utilizado o difratômetro da marca Shimadzu operando na faixa angular (2θ) entre 1,5° a 30° utilizando $\text{CuK}\alpha$ como radiação incidente. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Engenharia de Materiais – UAEMa/UFCG.

4.4.2. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

As análises de FTIR das argilas natural e organofílica foram realizadas em um espectrômetro AVATAR TM 360 ESP Nicolet com varredura de 4000 a 400 cm^{-1} . As amostras foram analisadas na forma de pastilhas feitas a partir de 0,007 g de argila e 0,1 g de KBr prensadas a 5 toneladas por 30 segundos. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Engenharia de Materiais – UAEMa/UFCG.

4.4.3. Termogravimetria (TG)

As análises termogravimétricas das argilas natural e organofílicas foram realizadas em um aparelho Shimadzu TGA 51H, usando-se uma massa de 15,5 mg a uma taxa de aquecimento de 10°C/min variando de 23 a 900°C em atmosfera de nitrogênio sob um fluxo de 20 mL/min utilizando o porta amostra de platina. Os ensaios foram realizados no Laboratório do Centro de Tecnologia do Gás - CTGás, Natal, RN.

4.5. Processamento dos nanocompósitos

4.5.1. Preparação dos nanocompósitos em misturador interno

As argilas bentoníticas natural (AN) e organofílica (AO) foram secas em estufa à vácuo a 80°C durante 2 horas. Um concentrado contendo 70% de polímero e 30% de argila, em massa, foi preparado em um misturador interno, Rheomix 600, com câmara apresentando volume de 69 cm^3 , acoplado a um reômetro de torque System 90 da Haake-Büchler, operando a 180°C com rotores contrarrotacionais do tipo roller, a 60 rpm durante 10 minutos (Figura 17) e fator de preenchimento de 70%.

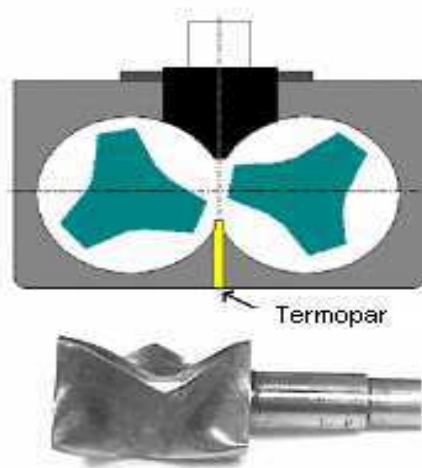


Figura 17 – Esquema do misturador interno e do rotor utilizado

4.5.2. Processamento dos nanocompósitos em extrusora

O concentrado obtido foi triturado e diluído na matriz de polipropileno de maneira a se obter um sistema com 1% em peso (valor nominal) de argila.

Para avaliação dos efeitos das condições de processamento, foram utilizadas três extrusoras: monorosca dotada de elementos de mistura, dupla rosca contrarrotacional e dupla rosca corrotacional.

Descrição das extrusoras utilizadas:

a) extrusora monorosca, modelo RHEOMEX 254, com diâmetro nominal de 20 mm, $L/D = 25$ e fator de compressão de 3,4:1, acoplada a um reômetro de torque System 90 da Haake-Blücher.

Sabe-se que em equipamentos destinados ao processamento de polímeros é possível gerar com maior facilidade deformações de cisalhamento do que deformações extensionais, sendo estas mais efetivas no processo de mistura. Com o objetivo de reforçar os efeitos do cisalhamento no processo de mistura, uma nova seção de mistura para a monorosca foi desenvolvida para a realização deste trabalho (Figura 18).

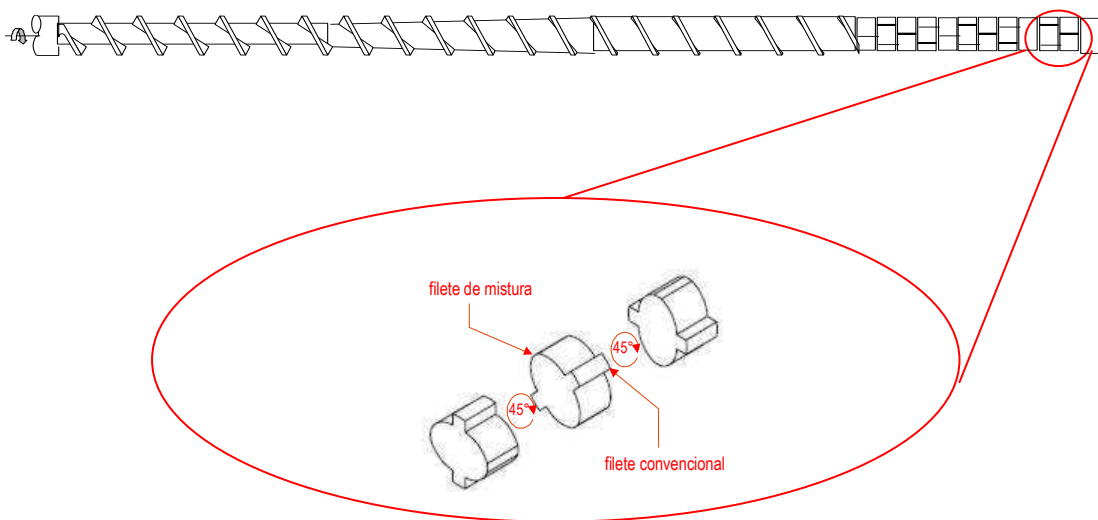


Figura 18 - Configuração do perfil de rosca da extrusora monorosca com elementos de mistura.

A seguir será apresentada a modelagem matemática utilizada para o desenho da seção de mistura

A seção de mistura desenvolvida para a extrusora monorosca utilizada no presente trabalho está baseada nos conceitos desenvolvidos por Tadmor (2002) no início da década de 1990, que podem ser resumidos com as seguintes características:

- Alternância de *filetes de cisalhamento* (com espessura do gap relativamente alta) e *filetes de limpeza* (com espessura do gap relativamente baixa), para impor uma deformação cisalhante moderadamente elevada em uma quantidade significativa de material (filetes de cisalhamento) e raspar completamente a parede do barril evitando padrões de escoamento fechados na direção tangencial (filetes de limpeza).
- *Perfilar a face ativa dos filetes de cisalhamento* para formar uma cunha na entrada do gap, com o objetivo de aumentar a vazão através do gap por pressurização dinâmica na cunha e introduzir componentes elongacionais no padrão de escoamento.
- *Quebrar periodicamente a continuidade dos filetes* na direção axial, para promover a alternância dos estágios de deformação, e favorecer a reorientação aleatória dos elementos materiais no fluido.

O componente de mistura baseado nestes princípios é chamado “Z-Screw” em homenagem ao Professor Zehev Tadmor. Várias implementações destas idéias têm sido desenvolvidas. Algumas estão disponíveis comercialmente na forma de elementos de mistura patenteados (TADMOR, 1994; RAUWENDAAL, 1999).

A seção de mistura proposta neste trabalho foi posicionada no extremo da rosca, onde o material está completamente fundido, e é composta por n discos idênticos, cada um com comprimento axial L , montados com um offset angular de 45° entre discos sucessivos. Cada disco inclui dois filetes de cisalhamento, alternados com dois filetes de limpeza em ângulo de 90° . O gap nos filetes de cisalhamento tem uma espessura δ_F e uma largura e_F , com um perfil que resulta em um ângulo de dispersão (o ângulo da cunha na entrada do gap) de $\alpha = 15^\circ$, semelhante aos ângulos de dispersão utilizados nos rotores dos misturadores contínuos ou de batelada. Os filetes de limpeza são semelhantes aos filetes ordinários da extrusora monorosca, com a espessura e largura mínimas compatíveis com a integridade física do disco (Figura 19).

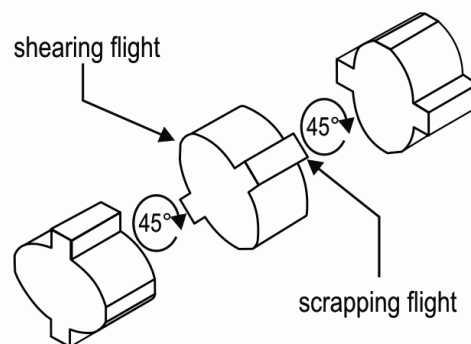


Figura 19 - Três elementos sucessivos da nova seção de mistura.

A seção tem uma capacidade de arraste deficiente (positiva ou negativa, de acordo com a orientação do offset angular entre os discos relativa à rotação da rosca). Para modelar o sistema foi assumido que a seção está cheia de polímero fundido e que as perdas por escoamento através dos filetes de limpeza são desprezíveis. Nessas condições, os filetes de limpeza dividem a câmara de processamento em duas sub-câmaras isoladas da mesma forma e tamanho. Por sua vez, os filetes de cisalhamento dividem cada sub-câmara em

dois canais, interconectados através do gap do filete de cisalhamento. A rotação da rosca arrasta o material através dos canais, resultado na passagem de uma fração desse material através do gap do filete de cisalhamento na direção oposta à rotação da rosca, de um canal (o canal de entrada) ao outro canal (o canal de saída); Figura 20.

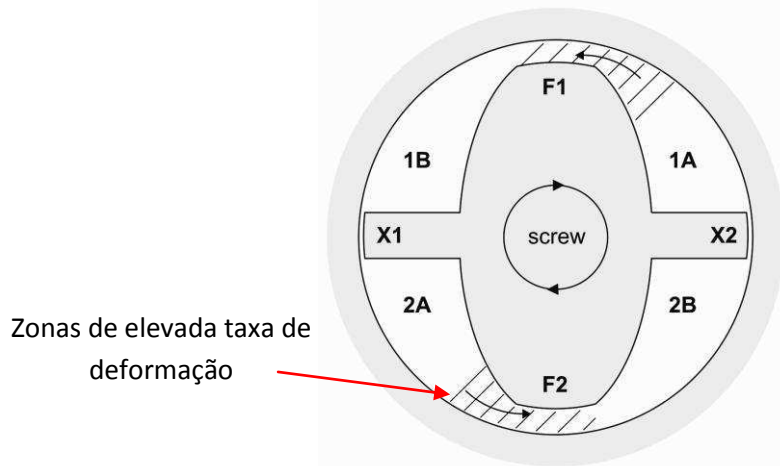


Figura 20 - Seção transversal esquemática de um disco de mistura, mostrando os filetes de cisalhamento (F1, F2), os filetes de limpeza (X1, X2), os canais de entrada (1A, 2A) e os canais de saída (1B, 2B).

O gap entre a ponta do filete de cisalhamento e a cunha que precede ao *gap* impõe, no material, deformações de cisalhamento moderadamente elevadas, ao mesmo tempo em que impõe deformações extensionais significativas (na cunha). Para modelar o escoamento no sistema as suposições feitas foram as seguintes:

- (a) o material, nas poças rolantes dos canais, fica suficientemente misturado e gera uma corrente uniforme de material para as zonas de elevada deformação no sistema fenda/cunha dos filetes de cisalhamento;
- (b) a deformação imposta nas poças rolantes é desprezível se comparada com ação imposta no gap e pode ser desconsiderada;
- (c) o escoamento axial de pressão na cunha e no gap é desprezível comparado com o escoamento tangencial de arraste e de pressão, e pode ser desconsiderado.

Devido às duas sub-câmaras terem a mesma função e estarem conectadas em paralelo, podemos considerar uma cunha/fenda com o dobro de comprimento e vazão, escoando através dela. Se chamarmos Q à vazão que escoar através da extrusora em estado estacionário e q à vazão através de *um* filete de cisalhamento, o padrão de escoamento global em cada disco (considerado como um *elemento de mistura*) pode ser visualizado como composto de duas correntes paralelas: uma com vazão $Q-2q$ que passa através do disco, sem ser apreciavelmente deformada, e outra com vazão $2q$ submetida a elevadas taxas de deformação na cunha/fenda do filete de cisalhamento. Os elementos de mistura estão conectados em série (Figura 21). Entre elementos de mistura sucessivos intercalam-se como misturadores ideais “virtuais” (isso é, de volume nulo) que modelam a randomização do material (suposta completa, em uma primeira aproximação) entre elementos de mistura.

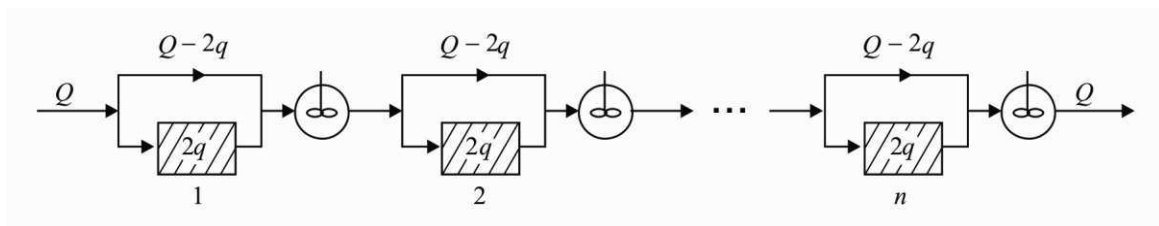


Figura 21.- Padrão global de escoamento numa seção de mistura formada por n elementos de mistura conectados em séries. Cada elemento está formado por duas correntes em paralelo, com (vazão $2q$) e sem (vazão $Q-2q$) elevadas taxas de deformação impostas no material; misturadores ideais “virtuais” entre elementos de mistura sucessivos.

A mecânica dos fluidos nos sistemas cunha/fenda é bem conhecida (VALSAMIS & CANEDO, 1989; CANEDO & VALSAMIS, 2009; CANEDO, 2010). Desconsiderando os efeitos de bordas, e considerando um sistema linearizado (fluido Newtoniano incompressível em condições isotérmicas), a vazão volumétrica através de *gap* de um filete de cisalhamento de espessura δ_F e comprimento L é:

$$q = \frac{1}{2} \pi N D \delta_F L (1 + \Phi) \quad (1)$$

onde N é a velocidade de rotação da rosca (rpm), D é diâmetro de filete, e Φ é o coeficiente de pressurização na cunha (a razão da vazão de pressão à vazão de arraste), que pode ser avaliado, na base da aproximação de lubrificação, como:

$$\Phi \approx \frac{(1 - \delta_F/H)^2}{1 + 2(e_F/\delta_F) \tan \alpha - (\delta_F/H)^2} \quad (2)$$

onde e_F é a largura da ponta do filete e H é a profundidade do canal no elemento de mistura; no desenho adotado neste trabalho, $\Phi \approx 0.12$. A taxa de cisalhamento no gap varia no intervalo:

$$(1 - 3\Phi) \frac{\pi ND}{\delta_F} \leq \dot{\gamma} \leq (1 + 3\Phi) \frac{\pi ND}{\delta_F} \quad (3)$$

A taxa de cisalhamento é bastante uniforme para pequenos valores do coeficiente de pressurização. Em média:

$$\dot{\gamma}_{avg} = \frac{\pi ND}{\delta_F} (1 + \Phi)^{-1} \quad (4)$$

O material é submetido a tensões extensionais na cunha. O máximo dessas tensões é atingido na entrada ao gap, onde a taxa de extensão é:

$$\dot{\epsilon}_{avg} = \frac{\pi ND}{\delta_F} (1 + \Phi) \tan \alpha \quad (5)$$

onde α é o ângulo de dispersão da cunha. Portanto:

$$\lambda_0 = \frac{\dot{\epsilon}_{avg}}{\dot{\gamma}_{avg}} \Big|_{\text{gap entrance}} = (1 + \Phi)^2 \tan \alpha \quad (6)$$

Para o desenho proposto temos $\lambda_0 \approx 0,33$. Isto é, os componentes extensionais da taxa de deformação são comparáveis em magnitude aos componentes de cisalhamento (o escoamento predominante) na vizinhança imediata da entrada ao gap.

Para $\Phi < 0,33$, a deformação de cisalhamento média imposta no material que escoar através da cunha e fenda de um elemento de mistura é:

$$\gamma_{avg} \approx \frac{1}{1+\Phi} \left\{ \frac{e_F}{\delta_F} + \left[\ln \frac{\frac{3}{4}\sqrt{3}(1+\Phi)^2}{\sqrt{1-(1+\Phi)\frac{\delta_F}{H}}} + 6(1+\Phi) - 9(1+\Phi)^2 \frac{\delta_F}{H} \right] \cot \alpha \right\} \quad (7)$$

No caso presente $\gamma_{avg} \approx 35$.

Se assumirmos que as probabilidades de um elemento material passar através do *gap* do filete de cisalhamento ou de escoar através do canal durante o tempo de residência no elemento de mistura, sejam proporcionais às vazões correspondentes, a fração de material que passa através dos dois filetes de cisalhamento é:

$$f = \frac{2q}{Q} = \frac{\pi DL\delta_F(1+\Phi)}{(Q/N)} \quad (8)$$

O numerador da Equação (8) é um fator puramente geométrico e o denominador representa as condições operacionais da extrusora em termos da “vazão específica” Q/N , o volume de material que se movimenta para frente durante uma volta de rosca. As vazões específicas medidas durante o teste da nova seção de mistura foram da ordem de 0,4-0,5 cm³/volta (o valor preciso depende do material, da temperatura e da velocidade de rotação da rosca). Nessas condições, a fração f fica no intervalo de 0,3 a 0,4.

A Equação (8) mostra que, aproximadamente, 30 a 40% do material que escoar no elemento de mistura, passa através do *gap* e é submetido a elevadas taxas de deformação, com uma deformação de cisalhamento total de 35 unidades. O restante do material (70 a 60%) escoar através do elemento sendo submetido a taxas de deformação muito menores, que podemos considerar desprezíveis em primeira aproximação. Na discussão seguinte vamos considerar $f \approx 0,35$.

Se supusermos que, devido a quebra de continuidade nos filetes entre elementos de mistura (discos) sucessivos os “eventos (binários) de deformação” são independentes, a probabilidade g_k de que à saída da seção de mistura (formada por n elementos em séries) o material tenha passado k vezes através de um filete de cisalhamento é expressa pela *distribuição binomial*:

$$g_k = \frac{n!}{k!(n-k)!} f^k (1-f)^{n-k} \quad (9)$$

O número médio de passagens através do filete de cisalhamento é:

$$K = \sum_{k=1}^n k g_k = n f \quad (10)$$

Para secção de mistura utilizada neste trabalho ($f = 0,35$, $n = 11$) temos $K = 3,85$. Isto é, um elemento material “típico” passa (aproximadamente) quatro vezes sobre o filete de cisalhamento durante o tempo de residência na secção de mistura. A *distribuição do número de passagens* (DNP) cumulativa correspondente à Equação (9) mostra que 80% do material passa no mínimo duas vezes, 68% no mínimo três vezes e 15% passa cinco vezes ou mais.

A DNP (TADMOR, 2009), Eq.(9) – junto com a deformação total por passo, Eq.(8) – são dois parâmetros fundamentais na avaliação do desempenho da secção de mistura. Por exemplo, a redução do tamanho de estria de um elemento material que é submetido k vezes a uma deformação de cisalhamento γ , com reorientação aleatória dos elementos materiais depois de cada estágio de deformação é (TUCKER, 2009):

$$\frac{s}{s_0} \approx \left(\frac{1}{2}\gamma\right)^{-k} \quad (11)$$

onde s é a espessura de estria depois k estágios de cisalhamento e s_0 é o valor inicial. No caso presente, temos em média $\gamma = 35$ e $K = 3,85$. Portanto, $s/s_0 \approx 16 \cdot 10^{-6}$. Isto é, um elemento material “típico” de 1 mm de diâmetro fica reduzido – em teoria – a um filamento de 16 nm de espessura durante sua passagem através da secção de mistura (desconsiderando a deformação extensional, mas provavelmente superestimando a capacidade de reorientação entre estágios).

Os cálculos mostram que a secção de mistura, nas condições operacionais deste trabalho, pode reduzir domínios materiais homogêneos, através da deformação realizada em estágios, a dimensões em que os mecanismos difusionais completem o processo de mistura do material. Em outras palavras que a secção de mistura proposta é um bom misturador laminar.

b) extrusora dupla rosca cônica contrarrotacional interpenetrante, modelo TW 100, acoplada a um reômetro de torque System 90 da Haake-Blücher, com diâmetro nominal de 20 mm e $L/D = 25$ (Figura 22);



Figura 22 - Configuração do perfil de rosca da extrusora dupla rosca contrarrotacional

c) dupla rosca corrotacional interpenetrante, modelo NZ PHYPOLYMER SGSJ20, com diâmetro de 22 mm, $L/D = 36$, distância entre os eixos de 18 mm e fator de forma 1,48 . A configuração da rosca está apresentada na Figura 23.

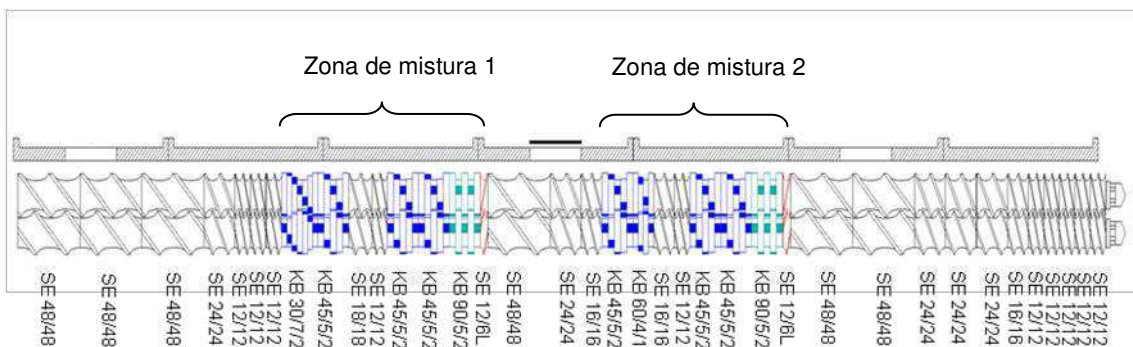


Figura 23– Configuração do perfil de rosca da extrusora dupla rosca corrotacional

O perfil da rosca utilizada é composta por de duas zonas de mistura, sendo a primeira formada por quatro elementos de mistura que formam ângulos de 30°, 45° e 90° entre os discos, e uma segunda zona onde estes elementos formam ângulos de 45°, 60° e 90°. Ao final de cada zona de mistura elementos de passo reverso foram inseridos de forma a gerar um contra-fluxo, provocando um maior tempo de residência do fundido e possivelmente uma melhor mistura. Os demais elementos são destinados ao transporte de material.

Na primeira etapa do trabalho foi realizado um estudo preliminar sobre a influência das condições de processamento e da viscosidade da matriz na produção de nanocompósitos com os sistemas PP/argila natural contendo 1% de carga mineral. A partir dos resultados obtidos foram escolhidas duas condições de processamento para os nanocompósitos com argila organofílica (2ª etapa do trabalho).

Condições de processamento para a 1ª etapa do trabalho:

a) Velocidade de rosca de 30 rpm/60rpm e 120 rpm com perfil de temperatura de 160°C na 1ª zona e 180°C nas demais zonas, totalizando 36 combinações de processos;

b) Velocidade de rosca de 30 rpm e 60rpm (para a extrusora dupla rosca corrotacional) e 120 rpm com perfil de temperatura de 160°C na 1ª zona e 240°C nas demais zonas, no total de 36 combinações de processos;

Condições de processamento para a 2ª etapa do trabalho

Com base nos resultados experimentais obtidos, fez-se a escolha de sistemas de nanocompósitos PP/argila organofílica, processados sob perfis de temperatura e velocidade de rosca que promovessem ao material baixa a alta intensidade de mistura: Os sistemas escolhidos foram:

Baixa intensidade de mistura:

- 160°C na 1ª zona e 240°C nas demais zonas e velocidade de rosca de 30 rpm para as extrusoras monorosca e dupla rosca contrarrotacional e 60 rpm para a extrusora dupla rosca corrotacional

Alta intensidade de mistura:

- 160°C na 1ª zona e 180°C nas demais zonas e velocidade de rosca de 120 rpm em todas as extrusoras.

Para efeito de comparação, as matrizes de polipropilenos puros também foram extrudadas sob as mesmas condições das misturas.

4.5.3. Injeção dos nanocompósitos

Os sistemas PP/argila natural e PP/argila organofílica foram moldados em injetora FLUIDMEC sob temperatura de 200°C, em todas as zonas, com tempo de resfriamento de 25 segundos e temperatura de molde 20°C, na forma de corpos de prova de tração e impacto, segundo as normas ASTM D 638 e D 256, respectivamente.

4.6. Caracterização dos nanocompósitos PP/argila natural e PP/argila organofílica

4.6.1. Reometria de Torque dos nanocompósitos PP/argila natural e PP/argila organofílica

A caracterização reológica foi realizada em um Reômetro de Torque System 90 da Haake-Büchler a 60 rpm, 180°C por 10 minutos, onde polímero e argila foram adicionados simultaneamente na câmara de mistura.

4.6.2. Caracterização Mecânica dos nanocompósitos PP/argila natural e PP/argila organofílica

4.6.2.1. Ensaio de tração

O ensaio de tração foi realizado segundo a norma ASTM D 638, em uma máquina de ensaios mecânicos de marca Lloyd, modelo LR 10K com

velocidade de carregamento de 50,0 mm min⁻¹. Ambos os testes foram conduzidos à temperatura ambiente e os resultados médios de 10 corpos de prova são reportados.

4.6.2.2. Ensaio de impacto

Os ensaios de impacto foram realizados conforme a norma ASTM D 256 em um aparelho de impacto da marca Ceast modelo Resil 5.5, operando com martelo de 2,5 J. Os resultados médios de 10 corpos de prova são reportados.

4.6 3. Difração de raios- X (DRX) dos nanocompósitos PP/argila natural e PP/argila organofílica

A distância interplanar basal dos nanocompósitos foi avaliada através da difração de raios x utilizando equipamento da marca Shimadzu. A fonte da radiação incidente foi CuK α com comprimento de onda de 0,154 nm. Os dados foram coletados em uma faixa angular (2θ) entre 1,5° e 12° uma velocidade de varredura de 2°/min.

4.6.4. Microscopia Óptica (MO) dos nanocompósitos PP/argila organofílica

A técnica de microscopia óptica foi utilizada como método preliminar de observação do grau de dispersão da carga na matriz de polipropileno. Foram utilizados corpos de prova injetados para a realização das análises. O equipamento utilizado foi estereomicroscópio binocular com iluminação dupla, da marca DP Instrumentos Científicos LTDA, modelo Q734ZT, operando no modo de transmissão.

4.7. Análise das variáveis de processamento dos nanocompósitos PP/argila organofílica

Os parâmetros de processo têm influência significativa nos mecanismos de transporte do material ao longo da extrusora e no grau de mistura. Com o

objetivo de avaliar estes parâmetros foram realizadas medições de torque (Z) em Nm, vazão mássica (G) em kg/h e corrente elétrica (I) em ampére, durante o processamento dos nanocompósitos nas três extrusoras. A partir destas medições foram obtidos os valores de potência (W), vazão específica, energia específica (SEI). As relações matemáticas utilizadas encontram-se nas equações de 12 a 14.

A potência transmitida ao material em kW, através do eixo da extrusora, está relacionada com o torque medido (Z) e velocidade angular de rotação da rosca (Ω) (Kohlgruber, 2006):

$$W = Z \Omega \quad (12)$$

Vazão específica é a razão entre a vazão mássica (G) e velocidade de rotação da rosca (N):

$$\text{Vazão específica: } G/N \quad (13)$$

Expressa em unidades de g/volta.

A energia específica (SEI), expressa em kWh/kg, é tida como a razão entre a potência transmitida (W) e a vazão mássica (G):

$$SEI = W/G \quad (14)$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização do sal quaternário de amônio

5.1.2. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A Figura 24 apresenta a curva DSC do sal quaternário de amônio.

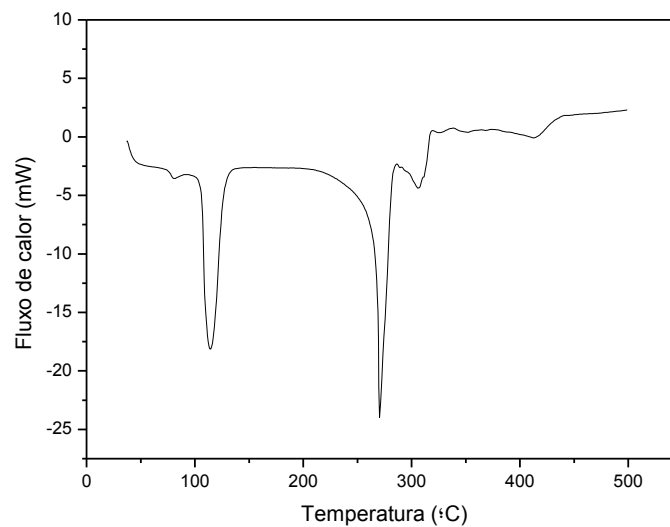


Figura 24 - Curva DSC obtida para o sal quaternário de amônio.

A curva DSC do sal quaternário de amônio indica que a fusão do mesmo ocorre a uma temperatura de 120°C e com sua decomposição ocorrendo a 275°C (temperatura de pico). Diante disto, pode-se adotar este sal para a organofilização da argila, uma vez que o processamento dos nanocompósitos será realizado em temperaturas inferiores.

5.1.3. Termogravimetria (TG)

A Figura 25 apresenta a curva TG do sal quaternário de amônio em atmosfera de nitrogênio.

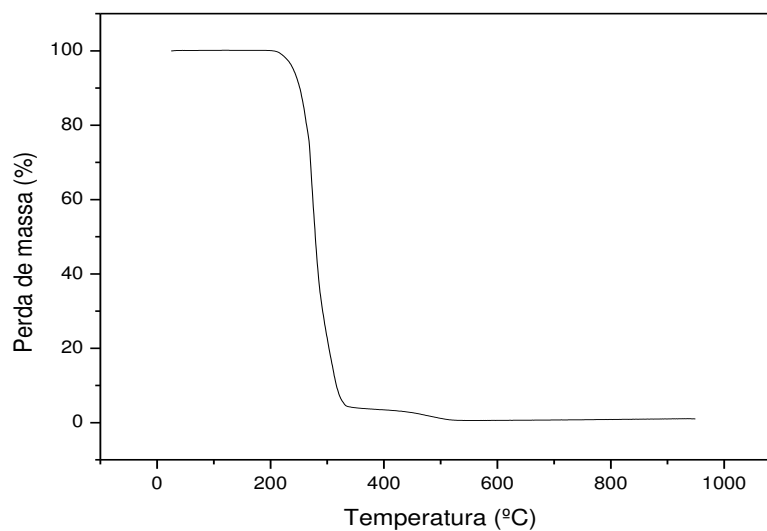


Figura 25 - Curva TG obtida para o sal quaternário de amônio

Observa-se que o sal quaternário de amônio apresenta estabilidade térmica até temperaturas próximas a 270°C, corroborando com o que foi reportado na calorimetria exploratória diferencial.

5.2. Caracterização das argilas natural e organofílica

5.2.1. Difração de raios - X da argila natural

A Figura 26 apresenta o difratograma da argila bentonita natural passante em malha 200.

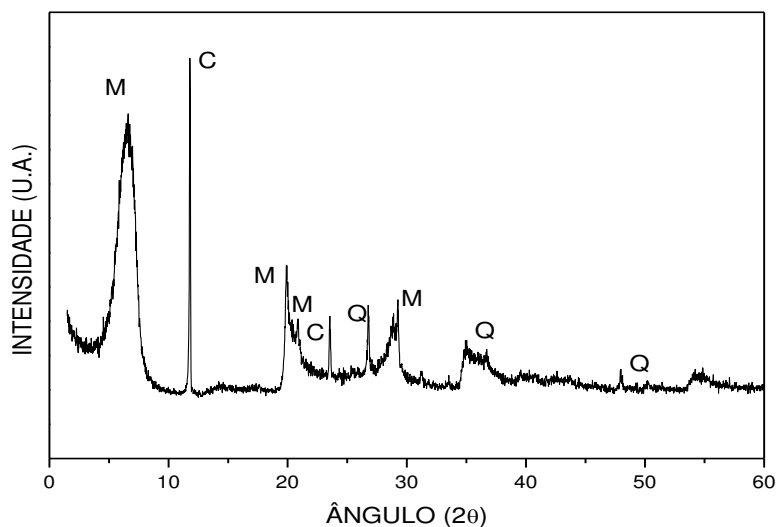


Figura 26 - Difratograma de raios - X da argila natural (AN).

No difratograma é possível observar picos característicos de quartzo, $2\theta = 26,81^\circ$, $34,88^\circ$ e $48,04^\circ$, picos de caulinita, $2\theta = 11,8^\circ$ e $23,6^\circ$ e a presença majoritária da montmorilonita apresentando picos característicos em $2\theta = 6,6^\circ$, $19,9^\circ$, $20,89^\circ$ e $29,26^\circ$.

5.2.2. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR) das argilas natural e organofílica

A Figura 27 apresenta os espectros no infravermelho das argilas natural (AN) e organofílica (AO).

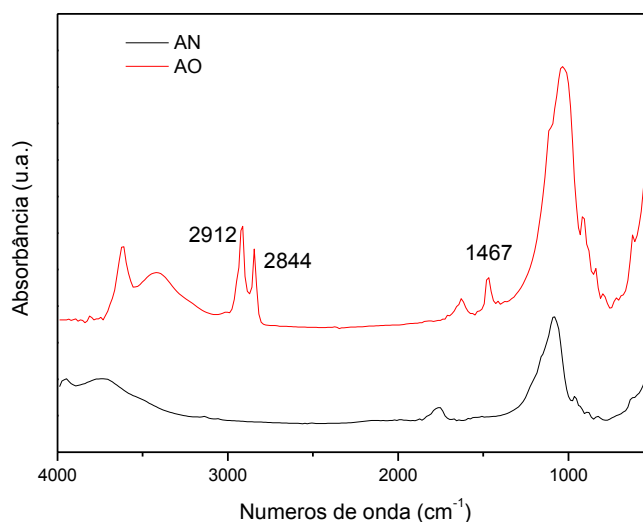


Figura 27- Espectros no infravermelho das bentonitas natural (AN) e organofílica (AO)

Para a argila organofílica observa-se o surgimento de novas bandas características na faixa de 2844 cm^{-1} , 2912 cm^{-1} e 1467 cm^{-1} , que correspondem às vibrações de estiramento simétricas do grupo CH_2 , às vibrações de estiramento assimétricas do grupo CH_2 , e às vibrações de flexão dos grupos CH_3 , respectivamente. Desta forma fica evidenciada a presença do sal quaternário de amônio entre as lamelas do argilomineral.

5.2.3. Difração de raios – X das argilas natural e organofílica

Na Figura 28 estão representados os difratogramas das bentonitas, natural (AN) e organofílica (AO).

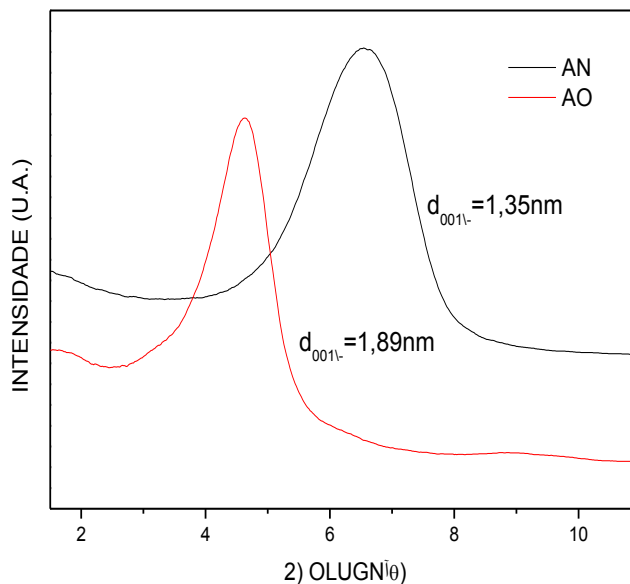


Figura 28 – Difratogramas de raios - X das bentonitas natural (AN) e organofilizada(AO)

Observa-se na argila tratada com sal quaternário o deslocamento do pico para ângulos menores, ou seja, o aumento da distância basal, d_{001} , o que evidencia a intercalação dos cátions quaternários de amônio nas camadas interlamelares da argila.

5.2.4. Termogravimetria (TG) das argilas natural e organofílica

A Figura 29 apresenta o termograma das argilas natural (AN) e organofílica (AO).

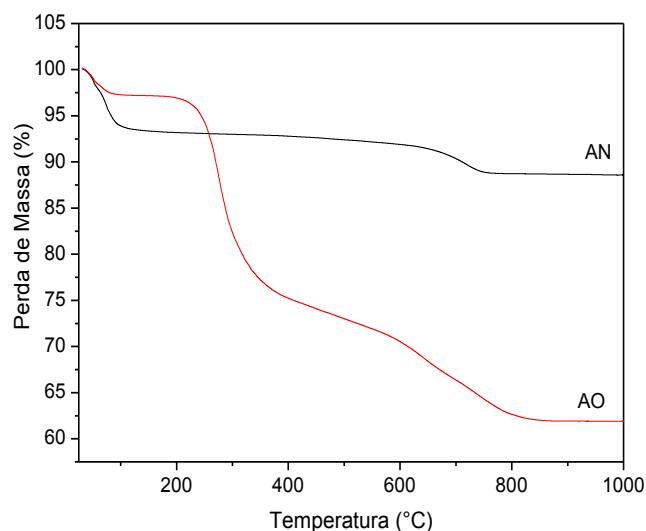


Figura 29 - Curva TG das argilas natural e organofílica.

Pode-se observar para a argila natural a ocorrência de um primeiro evento de perda de massa entre 30 °C e 140°C, correspondente a perda de água interlamelar adsorvida e outro na faixa entre 307°C e 784°C, correspondente a perda das hidroxilas estruturais. Para a argila organofílica percebe-se uma discreta perda de massa entre 40 °C e 100°C correspondendo a perda de água adsorvida. Uma perda de massa mais acentuada ocorre entre 210 °C e 380 °C, correspondendo ao início da decomposição do sal. Um último evento correspondendo a etapa final de decomposição do sal foi observado na faixa entre 405 °C e 810 °C.

Verifica-se que a perda de massa inicial da argila organofílica (~2,5%) é bem menor do que a apresentada pela argila natural (~8%) , indicando que a reação de organofilização foi eficaz e comprovando ser a argila organofílica bem menos hidrofílica do que a natural.

5.3. Caracterização dos nanocompósitos Polipropileno/AN e PP/AO

5.3.1. Reometria de torque dos nanocompósitos PP/AN e PP/AO

O processo de mistura dos concentrados contendo 70% de polímero e 30% de argila, foi analisado através de reometria de torque. Na Figura 30 estão apresentadas as curvas de variação do torque em função do tempo obtidas durante o processamento dos sistemas PP/AN e PP/AO.

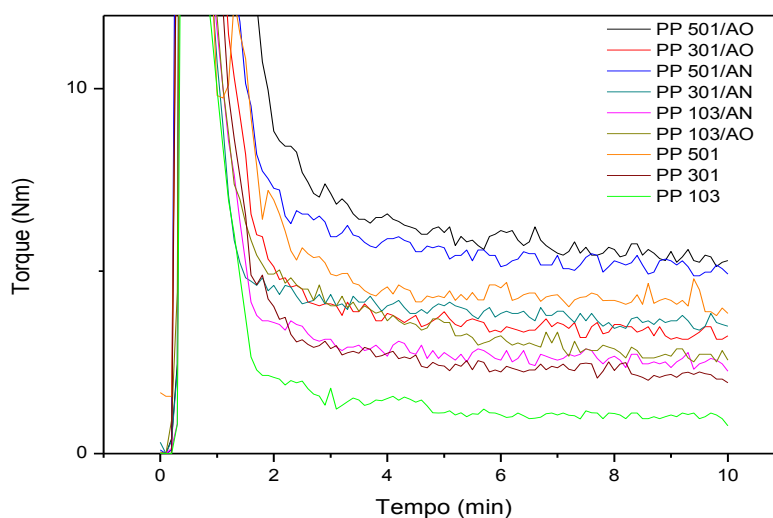


Figura 30 - Comportamento reológico dos sistemas PP/AN e PP/AO

Pode-se observar que os valores de torque máximo variam de acordo com o índice de fluidez do polipropileno utilizado e com a carga utilizada. Valores maiores de torque foram obtidos quando utilizou-se a argila organofílica. Este fato pode ser justificado pela maior interação entre polímero e argila organofílica, o que facilita a difusão do polímero para o interior das lamelas da argila, elevando o torque.

Os resultados indicam que, nos 10 primeiros minutos de processamento, não houve degradação significativa dos sistemas aditivados as argilas natural ou organofílica, uma vez que os torques de todos os sistemas analisados mantiveram-se constantes durante o tempo de processamento investigado na produção do concentrado.

5.3.2. Propriedades Mecânicas dos nanocompósitos PP/AN

O efeito dos parâmetros de processamento, tais como variação da temperatura, velocidade da rosca, tipo de extrusora e viscosidade da matriz, sobre o comportamento do Módulo de Elasticidade é ilustrado na Figura 31.

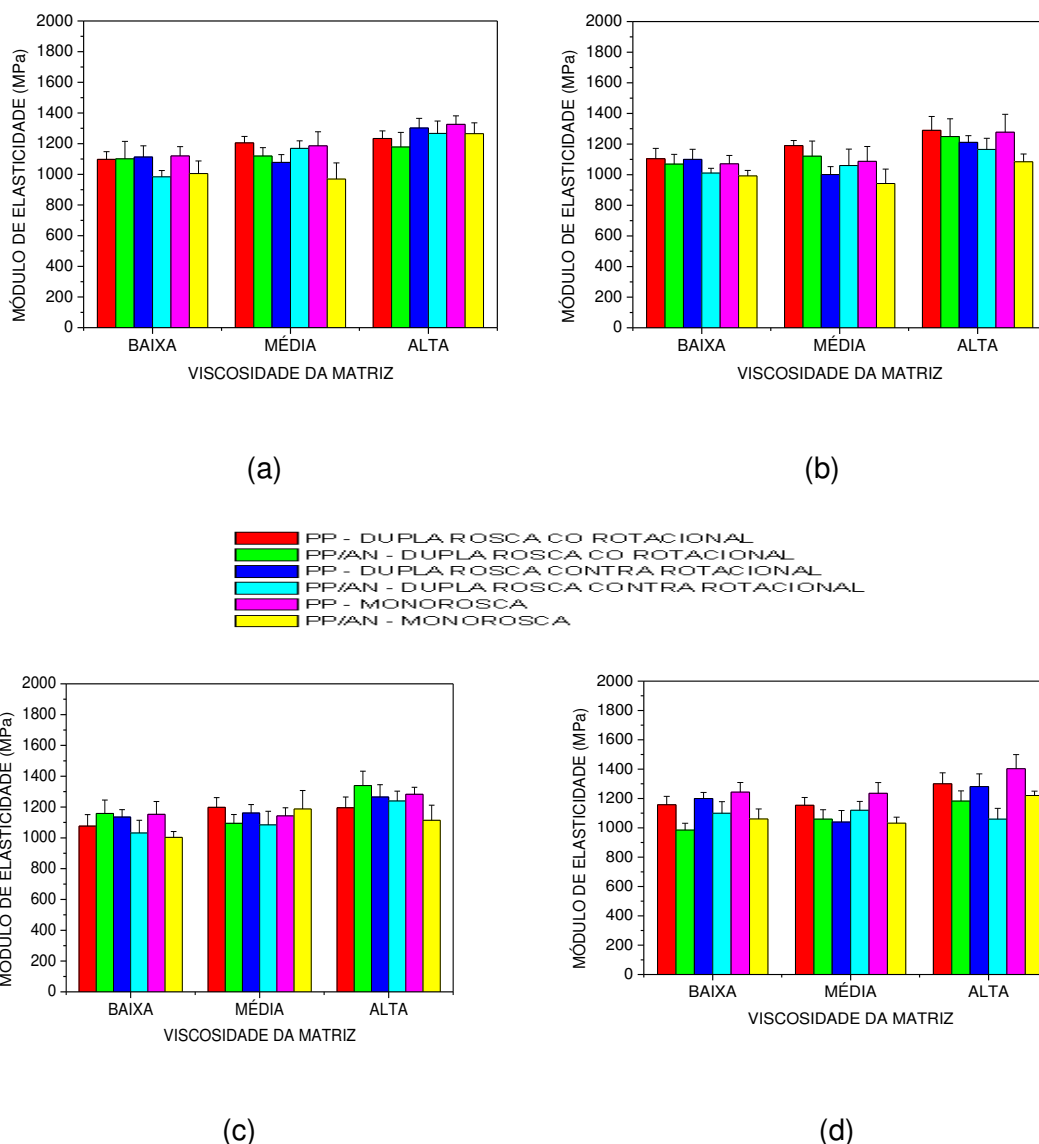


Figura 31 - Módulo de Elasticidade dos sistemas PP/AN processados sob diferentes condições: (a) 30 rpm a 180°C; (b) 30 rpm a 240°C; (c) 120 rpm a 180°C; (d) 120 rpm a 240°C.

Observa-se, de um modo geral, que o módulo de elasticidade dos nanocompósitos apresentou discretas reduções com a incorporação de 1% de

argila natural, o que pode ser atribuído a falta de compatibilidade entre polímero e argila. Maiores módulos de elasticidade foram observados para os sistemas preparados com polímero de maior peso molecular, o que é atribuído as características intrínsecas da matriz, apresentado maiores interações entre as cadeias poliméricas, provocadas pelo elevado numero de emaranhados moleculares.

A resistência a tração determinada para os sistemas preparados em diferentes condições está representada na Figura 32

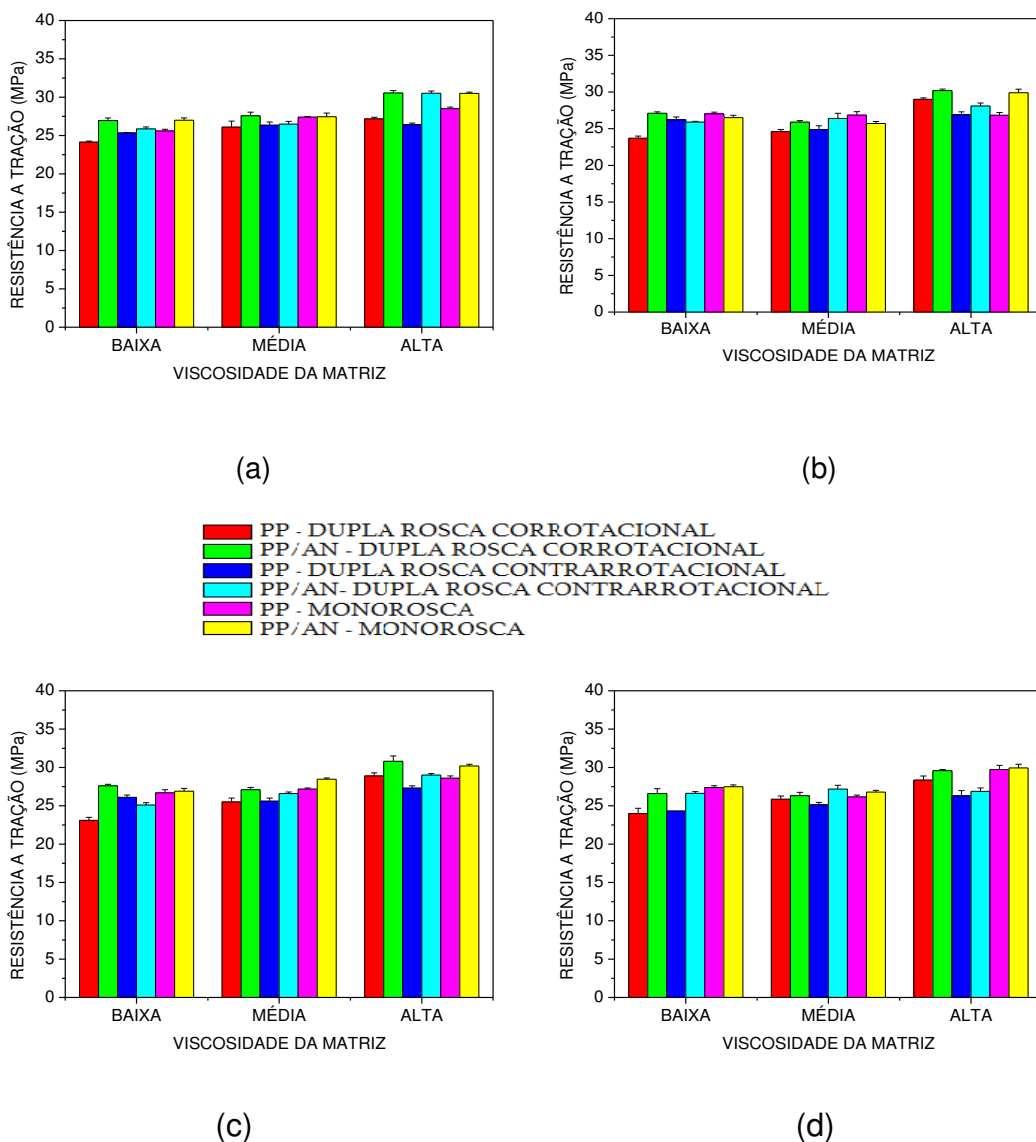
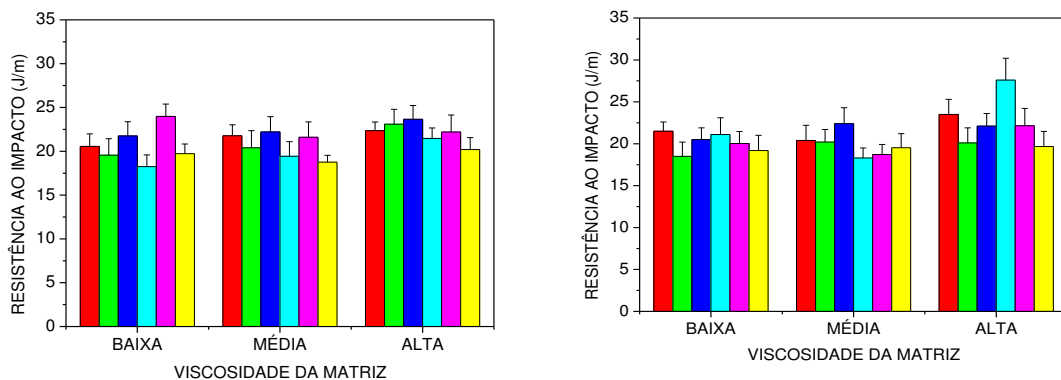


Figura 32 - Resistência a tração dos sistemas PP/AN processados sob diferentes condições: (a) 30 rpm a 180°C; (b) 30 rpm a 240°C; (c) 120 rpm a 180°C; (d) 120 rpm a 240°C

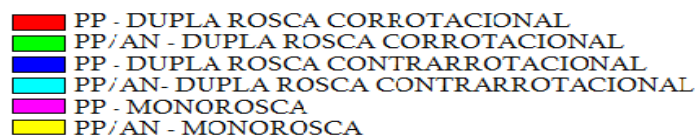
A incorporação de argila nas matrizes poliméricas levou a um pequeno aumento na resistência a tração dos nanocompósitos quando comparados as matrizes puras. Os materiais processados em extrusora dupla rosca corrotacional apresentaram melhores propriedades, o que pode ser atribuído a uma dispersão mais eficiente o que foi associado ao perfil mais cisalhante da rosca e a uma condição de mistura mais intensa. O processamento realizado em extrusora monorosca dotada de elementos de mistura levou a obtenção de sistemas com comportamento semelhante aos obtidos em extrusora dupla rosca contrarrotacional, o que mostra a sua eficiência na dispersão da argila. Os sistemas obtidos com polímeros de maior viscosidade apresentaram maior resistência a tração.

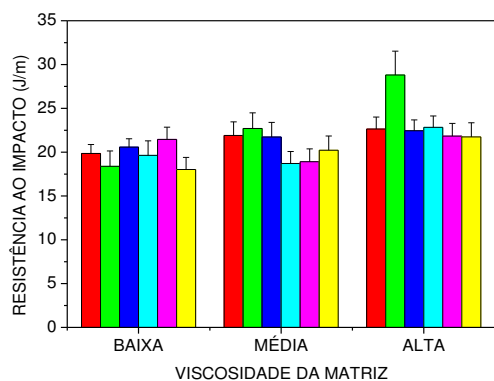
Na Figura 33 são apresentados os valores obtidos na resistência ao impacto dos sistemas estudados.



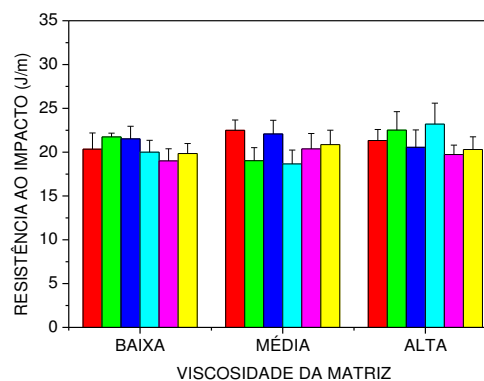
(a)

(b)





(c)



(d)

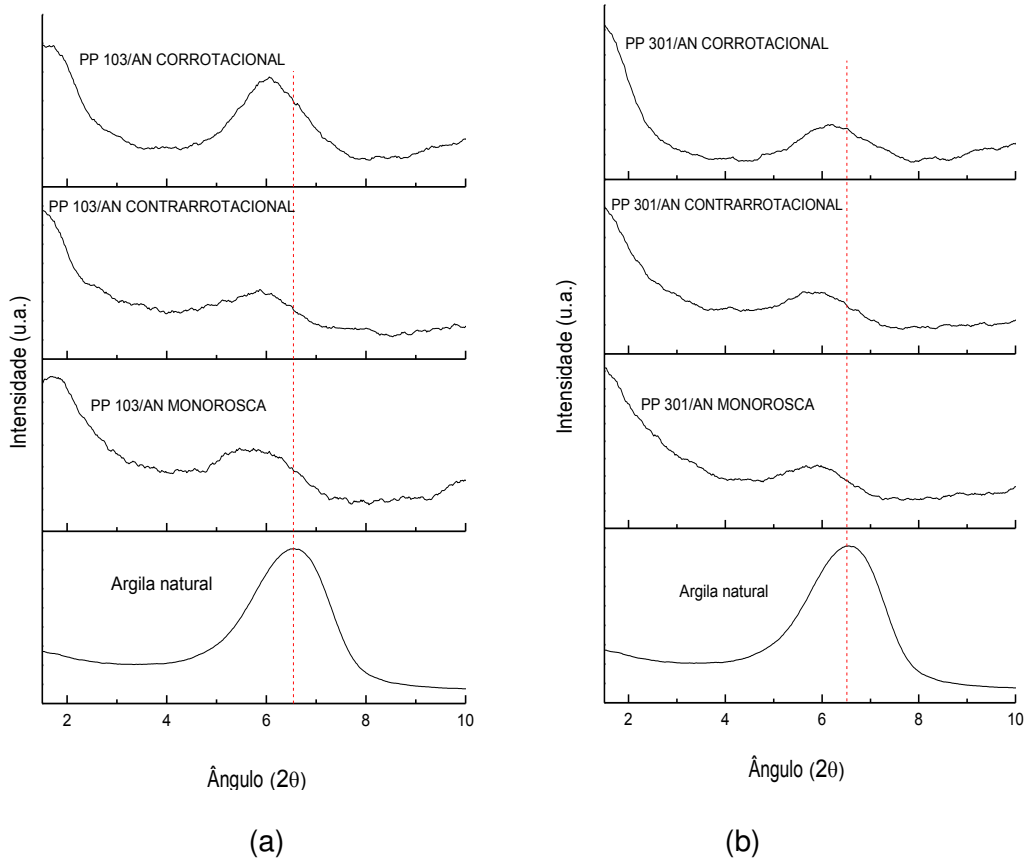
Figura 33 - Resistência ao impacto dos sistemas PP/AN processados sob diferentes condições: (a) 30 rpm a 180°C; (b) 30 rpm a 240°C; (c) 120 rpm a 180°C; (d) 120 rpm a 240°C

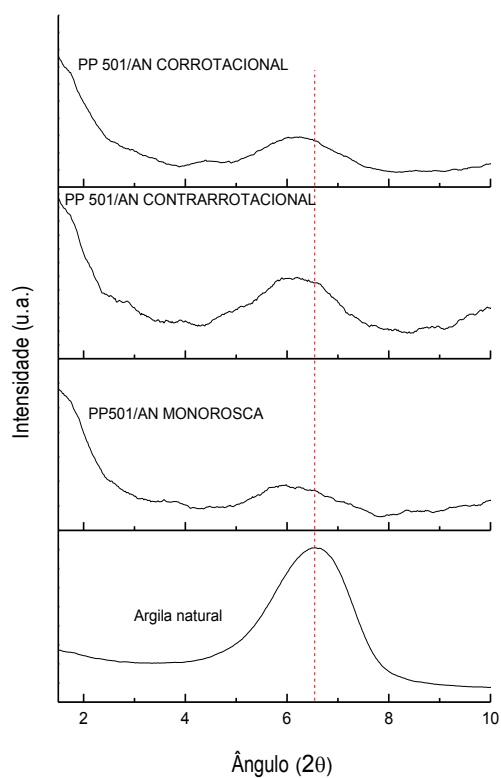
De uma maneira geral observa-se que houve reduções não muito significativas na resistência ao impacto dos sistemas, independente do peso molecular da matriz e das condições de processamento. A argila atuou como um concentrador de tensões, favorecendo a formação de trincas e reduzindo a tenacidade. Apenas alguns sistemas, processados em extrusoras dupla rosca, mostraram um pequeno aumento da resistência ao impacto, o que pode ser atribuído a uma efetiva dispersão das cargas. Resultados semelhantes foram obtidos por PAIVA, 2006 mesmo utilizando agentes compatibilizantes.

Com base nos resultados obtidos pode-se concluir que, de uma maneira geral, que a variável temperatura não influenciou significativamente as propriedades mecânicas dos sistemas PP/argila natural. Comportamento semelhante foi obtido por Chiou et al, (2006), na avaliação da formação de nanocompósitos sob diferentes condições de processamento.

5.3.3. Difração de raios – X dos nanocompósitos PP/AN

A Figura 34 e a Tabela 2 apresentam os difratogramas obtidos dos sistemas PP/AN processados sob diferentes condições.





(c)

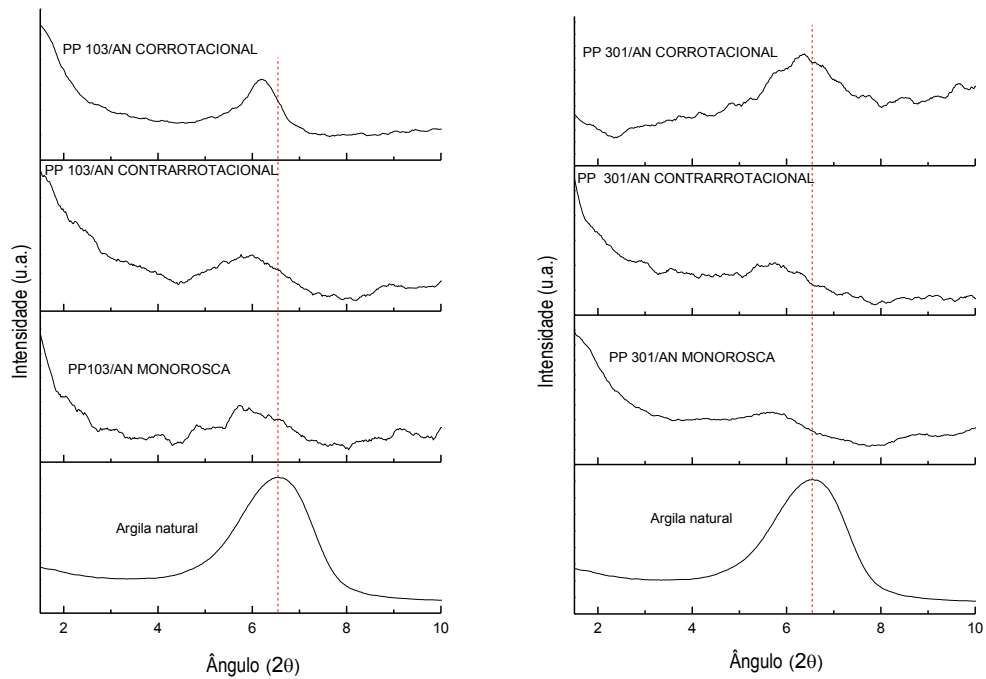
Figura 34 - Difração de raios -X dos sistemas PP/AN processados a 240°C e 30rpm em diferentes extrusoras: (a) Polipropileno de menor viscosidade; (b) Polipropileno de média viscosidade (c) Polipropileno de alta viscosidade

Tabela 2 - Distância interplanar basal da argila natural e dos sistemas processados a 30rpm.

Argila natural / Sistemas	2θ(°)	d₀₀₁(nm)
Argila natural	6,54	1,35
PP 103/AN corrotacional	6,06	1,46
PP 103/AN contrarrotacional	5,86	1,51
PP 103/AN monorosca	5,46	1,62
PP 301/AN corrotacional	6,18	1,43
PP 301/AN contrarrotacional	5,62	1,57
PP 301/AN monorosca	5,90	1,50
PP 501/AN corrotacional	6,26	1,41
PP 501/AN contrarrotacional	5,98	1,48
PP 501/AN monorosca	6,20	1,42

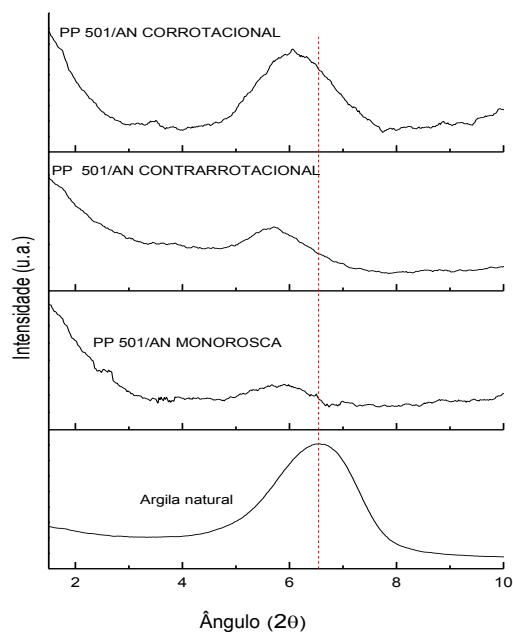
De uma maneira pode-se verificar um deslocamento do pico de difração para ângulos menores, correspondendo, em termos de distância interplanar basal, a um aumento de 1,35 nm para 1,62 nm, para o sistema processado em extrusora monorosca com o polímero de menor viscosidade. A configuração da extrusora monorosca aparentemente proporcionou um razoável grau de mistura o que levou a obtenção de sistemas com valores de distâncias interplanares basais semelhantes ou até superiores aos obtidos em extrusoras dupla rosca.

A Figura 35 e a Tabela 3 apresentam os difratogramas obtidos dos sistemas PP/AN processados sob diferentes condições.



(a)

(b)



(c)

Figura 35 - Difração de raios – x dos sistemas PP/AN processados a 180°C e 120rpm em diferentes extrusoras: (a) Polipropileno de menor viscosidade; (b) Polipropileno de média viscosidade (c) Polipropileno de alta viscosidade

Tabela 3 - Distância interplanar basal da argila natural e dos sistemas processados a 120rpm

Argila natural / Sistemas	2θ(°)	d₀₀₁(nm)
Argila natural	6,54	1,35
PP 103/AN corrotacional	6,19	1,43
PP 103/AN contrarrotacional	5,99	1,47
PP 103/AN monorosca	5,84	1,51
PP 301/AN corrotacional	6,37	1,39
PP 301/AN contrarrotacional	5,74	1,54
PP 301/AN monorosca	5,70	1,55
PP 501/AN corrotacional	6,06	1,46
PP 501/AN contrarrotacional	5,70	1,55
PP 501/AN monorosca	5,90	1,50

O aumento do cisalhamento provocou uma leve redução da intensidade dos picos, o alargamento dos mesmos e um discreto aumento da distância interplanar basal dos compósitos.

Para a segunda etapa do trabalho, discutida a partir do item 5.4 a incorporação da argila organofílica foi realizada sob duas condições de processamento: 30 rpm/240°C (baixa intensidade de mistura) e 120 rpm/180°C (alta intensidade de mistura).

5.4. Análise das variáveis de processamento para os nanocompósitos PP/AO

As Tabelas de 4 a 6 apresentam os parâmetros de processamento para os testes com PP/AO, conduzidos em extrusoras monorosca, dupla rosca contrarrotacional e dupla rosca corrotacional. Nas tabelas, “SEI” (*specific energy input*) é a energia específica fornecida ao material (1 kWh/kg = 3600 kJ/kg).

Tabela 4. Parâmetros de processamento. Testes conduzidos na extrusora monorosca

RPM	Matriz	Torque (Nm)	Potência (kW)	Vazão (kg/h)	Vazão Específica (g/volta)	SEI (kWh/kg)
30	PPH 103	6,2 ± 0,1	0,002 ± 0,0003	0,90 ± 0,01	0,500 ± 0,006	0,020 ± 0,001
30	PPH 301	10,9 ± 0,7	0,002 ± 0,0007	0,67 ± 0,02	0,372 ± 0,011	0,054 ± 0,006
30	PPH 501	17,3 ± 0,3	0,054 ± 0,001	0,69 ± 0,01	0,383 ± 0,006	0,080 ± 0,006
120	PPH 301	15,9 ± 0,3	0,200 ± 0,004	2,18 ± 0,01	0,303 ± 0,001	0,086 ± 0,004
120	PPH 501	29,9 ± 0,6	0,376 ± 0,004	2,07 ± 0,02	0,288 ± 0,003	0,186 ± 0,12

Tabela 5 - Parâmetros de processamento. Testes conduzidos na extrusora dupla rosca contrarrotacional

RPM	Matriz	Torque (Nm)	Potência (kW)	Vazão (kg/h)	Vazão Específica (g/volta)	SEI (kWh/kg)
30	PPH 103	27,9 ± 0,6	0,087 ± 0,001	2,51 ± 0,06	1,39 ± 0,03	0,035±0,005
30	PPH 501	67,7 ± 1,4	0,213 ± 0,004	1,86 ± 0,03	1,03 ± 0,02	0,115±0,006
120	PPH 103	41,2 ± 0,5	0,518 ± 0,006	6,24 ± 0,05	0,867 ± 0,005	0,081±0,002
120	PPH 301	49,0 ± 0,9	0,616 ± 0,011	5,51 ± 0,03	0,765 ± 0,004	0,112±0,003
120	PPH 501	83,4 ± 2,1	1,048 ± 0,026	4,98 ± 0,04	0,692 ± 0,006	0,227±0,014

Tabela 6 - Parâmetros de processamento. Testes conduzidos na extrusora dupla rosca corrotacional

RPM	Matriz	Torque (Nm)	Potência (kW)	Vazão (kg/h)	Vazão Específica (g/volta)	SEI (kWh/kg)
60	PPH 103	347 ± 8	2,19 ± 0,05	6,10 ± 0,05	1,69 ± 0,01	0,356 ± 0,008
60	PPH 301	491 ± 16	3,10 ± 0,10	6,42 ± 0,05	1,78 ± 0,01	0,503 ± 0,029
60	PPH 501	563 ± 20	3,87 ± 0,29	6,14 ± 0,05	1,71 ± 0,01	0,538 ± 0,026
120	PPH 103	136 ± 54	1,72 ± 0,68	6,66 ± 0,02	0,925 ± 0,003	0,379 ± 0,009
120	PPH 301	250 ± 3	3,15 ± 0,04	6,37 ± 0,02	0,885 ± 0,003	0,506 ± 0,007
120	PPH 501	316 ± 7	3,99 ± 0,09	6,64 ± 0,02	0,922 ± 0,003	0,651 ± 0,005

Observa-se o aumento do torque com a elevação da viscosidade da matriz, e maiores valores foram obtidos quando o processamento foi realizado em extrusora dupla rosca corrotacional. Comportamentos distintos com relação a esse parâmetro foram observados para as três extrusoras. Com o aumento da velocidade da rosca o torque foi reduzido para os sistemas processados em extrusora dupla rosca corrotacional. Com o processamento realizado em extrusora contrarrotacional e monorosca foi observado comportamento inverso, o que não era esperado. Essa ambiguidade de resultados é atribuída a um possível erro de leitura do equipamento Reômetro de torque System 90 da Haake-Büchler, causado por conexões falhas. A potência mecânica apresentou um aumento para maiores velocidades de rosca. Esse comportamento foi observado nas três extrusoras, sendo maiores potências obtidas na extrusora dupla rosca corrotacional. A vazão média obtida para a extrusora dupla rosca corrotacional foi de 6,4 kg, mantendo-se em torno desse valor ao longo do processamento e sob diferentes condições operacionais. Para as demais extrusoras, por não possuírem um dosador na alimentação, foram observadas vazões distintas para cada condição de processamento, sendo maiores para altas velocidades de rosca e com polímero de baixa viscosidade e menores sob baixas velocidades da rosca e para polímeros de maior viscosidade. As vazões específicas foram maiores para a extrusora dupla rosca corrotacional e menores para a extrusora monorosca. A energia mecânica específica analisada foi mais elevada durante o processamento dos nanocompósitos em extrusora

dupla rosca corrotacional e valores inferiores foram observados durante o processamento realizado em extrusora monorosca.

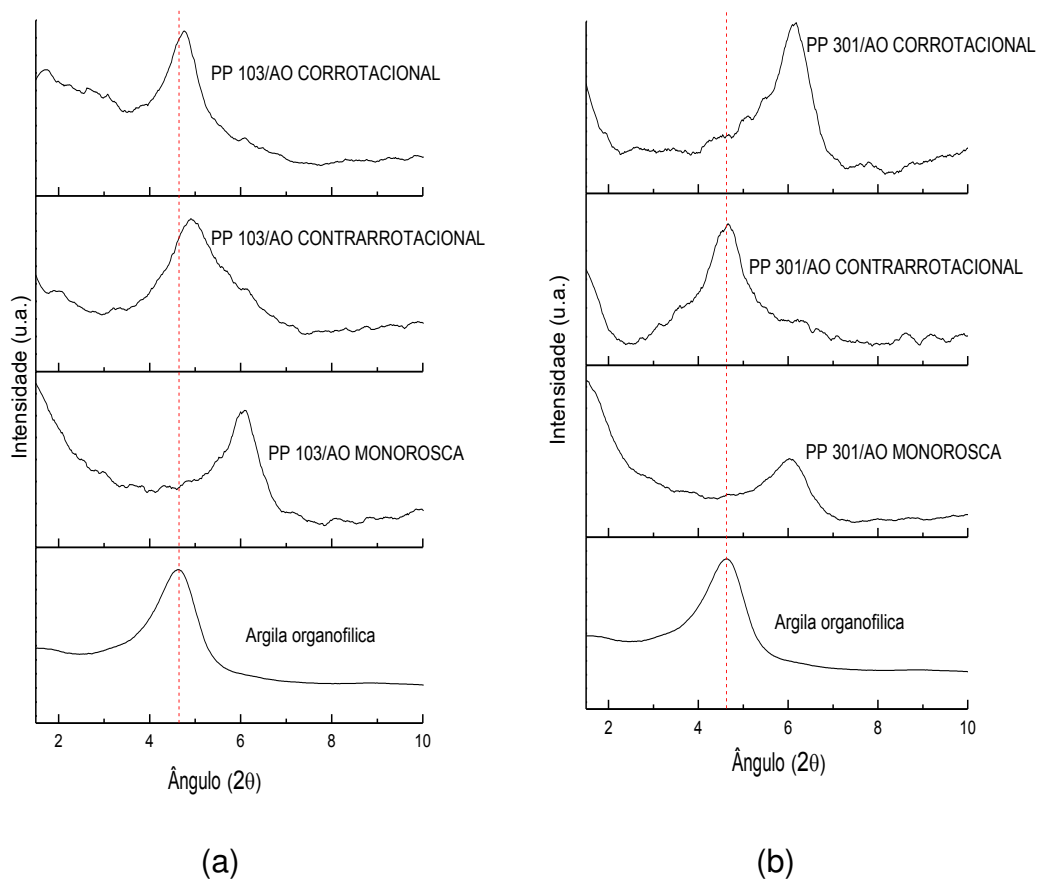
5.5. Difração de raios – X dos nanocompósitos PP/AO

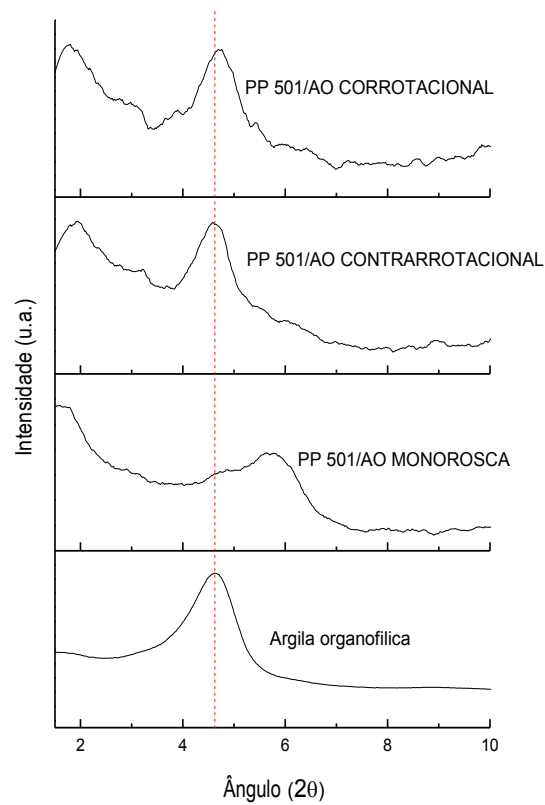
Nas Figuras 36 e 37 são apresentados os difratogramas obtidos dos sistemas PP/AO processados sob diferentes condições e nas Tabelas 7 e 8 os valores das distâncias basais obtidas. Observa-se de uma maneira geral que as condições de processamento e a viscosidade da matriz influenciam significativamente na dispersão da argila organofilizada. Os sistemas processados sob baixas taxas de cisalhamento em extrusora monorosca apresentaram uma redução da distância interplanar em comparação a argila organofílica, o que pode ser atribuído a um tempo de residência mais longo, levando a degradação parcial do sal e favorecendo o colapso da estrutura e a formação de um microcompósito. A hipótese mais provável para esse comportamento é que pode ter ocorrido o escape do cátion orgânico das camadas de argila durante o processamento ou quebra de ligações entre a superfície dos silicatos da argila e o sal quaternário de amônio devido ao efeito de degradação térmica durante o processamento, diminuindo assim o espaçamento basal entre as camadas da argila. Este comportamento também foi observado por LEE & GOETTLER (2004).

Para o sistema obtido com matriz de menor índice de fluidez, observa-se que houve ainda a redução da intensidade do pico de difração, apontando para uma possível desordem na estrutura. Com o processamento realizado em extrusoras de dupla rosca, contra e corrotacional, percebem-se mudanças consideráveis com matriz de menor índice de fluidez, maior viscosidade. Para estes nanocompósitos foi observado o surgimento de um segundo pico de difração em baixos ângulos, com o aumento da distância interplanar, indicando penetração do polímero nas lamelas da argila.

Com o aumento do cisalhamento foram observados comportamentos semelhantes entre os sistemas processados com matriz menos viscosa, tanto nas extrusoras monorosca e dupla rosca co e contrarrotacional. Os

nanocompósitos preparados com matriz de maior viscosidade apresentaram um discreto aumento da distância basal, o que mostra um efeito positivo da incorporação dos elementos de mistura na extrusora monorosca. Maiores distâncias basais continuaram sendo observadas para os nanocompósitos processados em extrusora dupla rosca corrotacional.





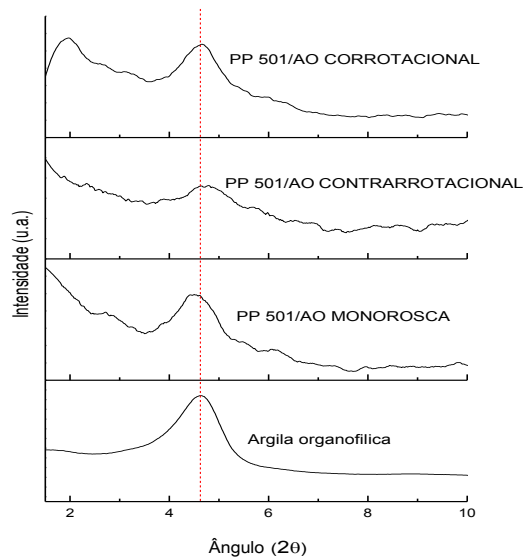
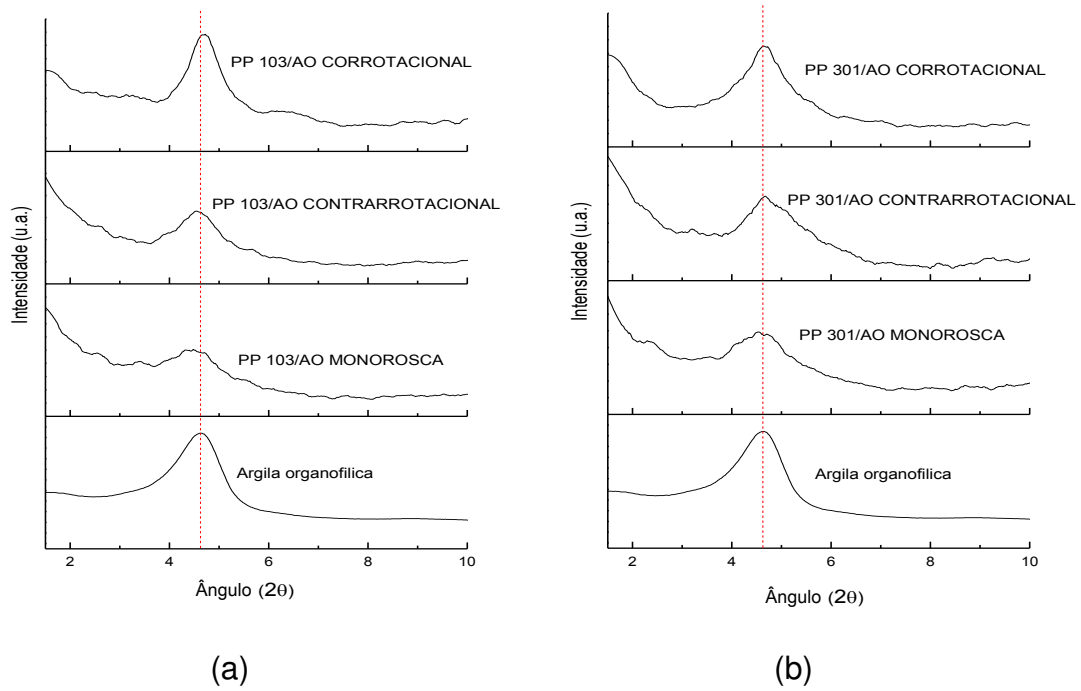
(c)

Figura 36- Difractogramas de raios-x dos nanocompósitos PP/AO processados em diferentes extrusoras com velocidade de rosca de 30rpm e temperatura de 240°C: (a) Polipropileno de menor viscosidade; (b) Polipropileno de média viscosidade (c) Polipropileno de alta viscosidade

Tabela 7 - Distância interplanar basal da argila organofílica e dos sistemas processados a 30rpm

Argila organofílica / Sistemas	2θ(°)	d₀₀₁(nm)
Argila organofílica	4,6	1,89
PP 103/AO corrotacional	4,76	1,85
PP 103/AO contrarrotacional	4,9	1,8
PP 103/AO monorosca	6,1	1,45
PP 301/AO corrotacional	4,76	1,9
PP 301/AO contrarrotacional	4,66	1,9
PP 301/AO monorosca	6,02	1,46
PP 501/AO corrotacional	1,76	5,0
PP 501/AO contrarrotacional	1,92	4,6
PP 501/AO monorosca	5,64	1,56

Figura 37 e a Tabela 8 apresentam os difratogramas obtidos dos sistemas PP/AO processados sob diferentes condições.



(c)

Figura 37 - Difratogramas de raios-x dos nanocompósitos processados PP/AO em diferentes extrusoras com velocidade de rosca de 120rpm e temperatura de 180°C: a) Polipropileno de menor viscosidade; (b) Polipropileno de média viscosidade (c) Polipropileno de alta viscosidade

Tabela 8 - Distância interplanar basal da argila organofílica e dos sistemas processados a 120rpm.

Argila organofílica / Sistemas	2θ(°)	d₀₀₁(nm)
Argila organofílica	4,6	1,89
PP 103/AO corrotacional	4,66	1,89
PP 103/AO contrarrotacional	4,56	1,94
PP 103/AO monorosca	4,48	1,87
PP 301/AO corrotacional	4,64	1,9
PP 301/AO contrarrotacional	4,68	1,89
PP 301/AO monorosca	4,54	1,94
PP 501/AO corrotacional	1,98	4,46
PP 501/AO contrarrotacional	4,78	1,88
PP 501/AO monorosca	4,54	1,94

5.6. Microscopia Óptica dos nanocompósitos PP/AO

As Figuras 38 e 39 a ilustram as micrografias ópticas dos sistemas PP/AO obtidos sob diferentes condições de processamento.

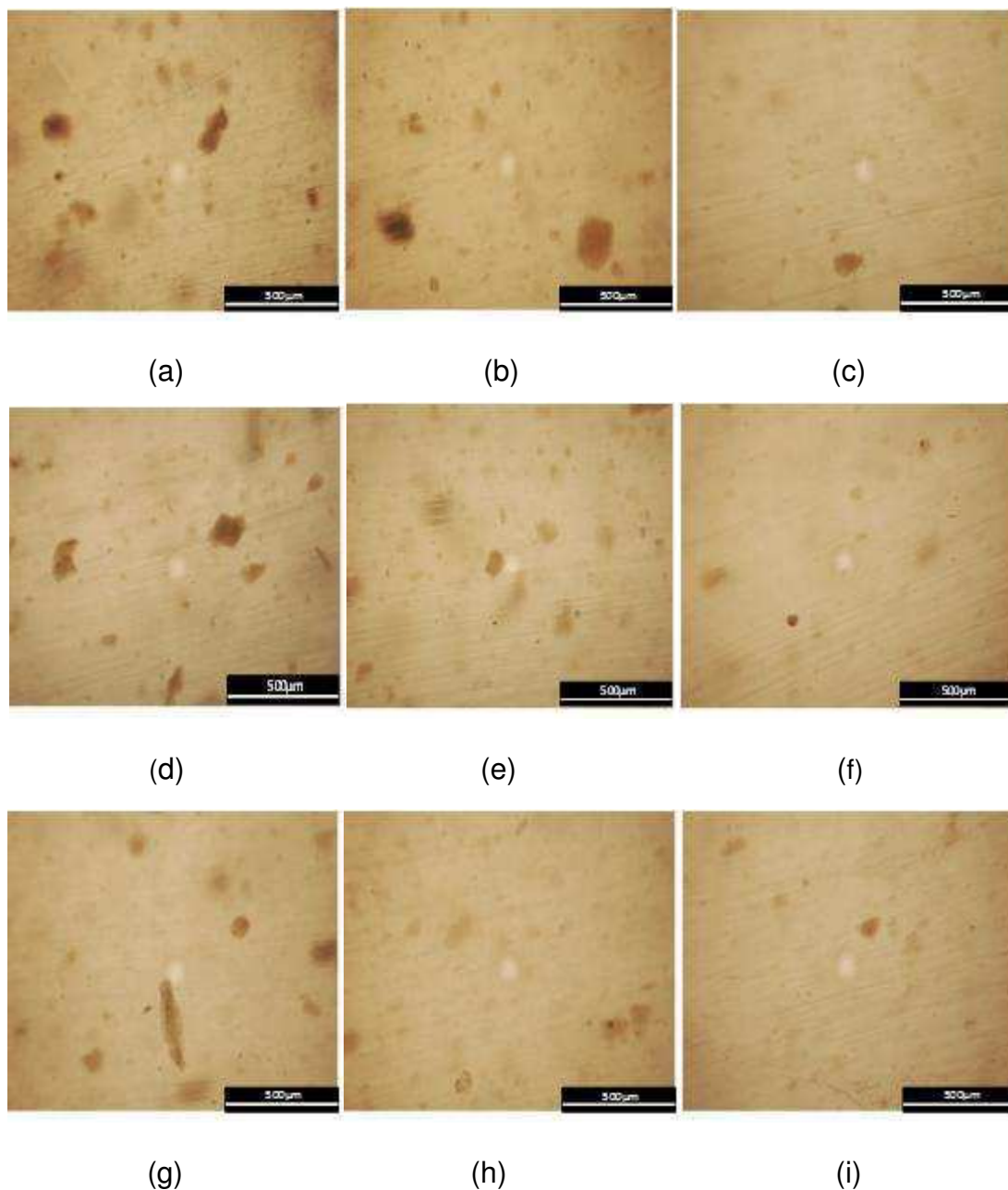


Figura 38 - Microscopia óptica dos nanocompósitos processados em diferentes extrusoras com velocidade de rosca de 30rpm e temperatura de 240°C: (a) PP 103/AO monorosca; (b) PP 103/AO contrarrotacional; (c) PP 103/AO corrotacional; (d) PP 301/AO monorosca; (e) PP 301/AO contrarrotacional; (f) PP 301/AO corrotacional; (g) PP 501/AO monorosca; (h) PP 501/AO contrarrotacional; e (i) PP 501/AO corrotacional.

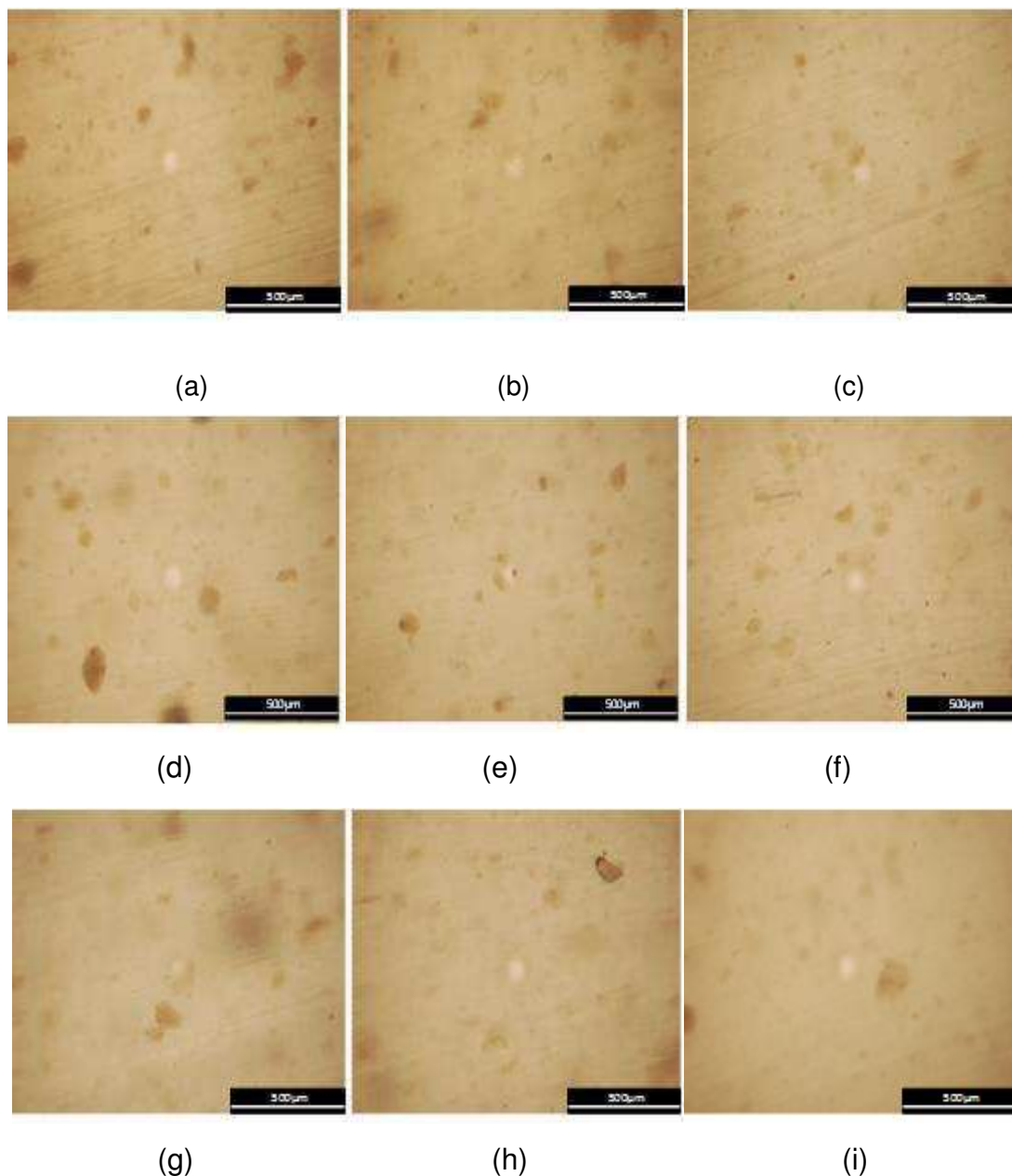


Figura 39 - Microscopia óptica dos nanocompósitos processados em diferentes extrusoras com velocidade de rosca de 120rpm e temperatura de 180°C: (a) PP 103/AO monorosca; (b) PP 103/AO contrarrotacional; (c) PP 103/AO corrotacional; (d) PP 301/AO monorosca; (e) PP 301/AO contrarrotacional; (f) PP 301/AO corrotacional; (g) PP 501/AO monorosca; (h) PP 501/AO contrarrotacional; e (i) PP 501/AO corrotacional.

Pode-se observar que a presença de aglomerados de partículas bem dispersos na matriz e com tamanhos variados. Para baixas taxas de cisalhamento a matriz de maior índice de fluidez apresentou aglomerados maiores, o que corrobora com o resultado obtido por difração de raios-x,

indicando a formação de um microcompósito. Com o aumento da viscosidade da matriz percebe-se a diminuição do número desses aglomerados, o que é atribuído a maior tensão imposta pela alta viscosidade. O tamanho desses aglomerados é reduzido quando o processamento é realizado em extrusora dupla rosca, sendo este efeito mais intenso para a extrusora corrotacional. O aumento da taxa de cisalhamento proporciona a quebra e a dispersão mais significativas dos aglomerados, mostrando que a viscosidade da matriz e as condições de processamento interferem nos padrões morfológicos obtidos.

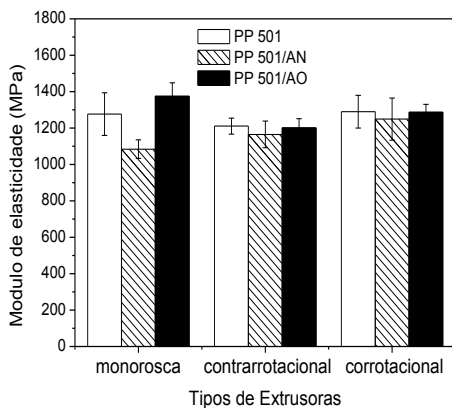
Na literatura são encontrados diversos trabalhos onde foram avaliados os efeitos que as condições de processamento na formação de nanocompósitos poliméricos e diferentes conclusões são encontradas: alguns autores tais como DENNIS et al, (2001), KROOK (2002) e INCARNATO (2003) e XANTHOS (2004) relatam que as condições de processamento são um fator importante na dispersão argila. Entretanto, autores como LIM (2000) RIVA (2002) e CHIOU (2006) não observaram variações significativas nas formas de dispersão da argila.

Possivelmente também ocorrem, em dimensões micro e nanométricas, a formação de tactóides e partículas esfoliadas, como observado por RODRIGUES (2009), em nanocompósitos polipropileno/argila organofílica processados sob diferentes condições de processamento.

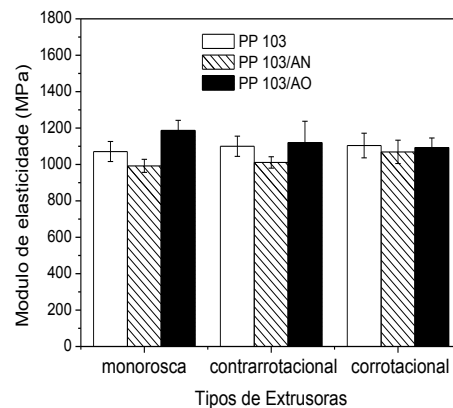
5.7. Propriedades mecânicas dos nanocompósitos PP/AO

As Figuras 40 a 42 apresentam o comportamento do módulo de elasticidade, resistência a tração e impacto dos nanocompósitos frente as variações das condições de processamento e das diferentes viscosidades da matriz. Observa-se de uma maneira geral, que o módulo de elasticidade dos nanocompósitos apresentou variações pouco significativas com a incorporação de 1% de argila natural ou organofílica. Entretanto, para os sistemas obtidos com matriz de maior viscosidade, processados sob alta intensidade de mistura em extrusora dupla rosca corrotacional e com argila organofílica, foi observado um aumento de 31% no módulo de elasticidade. Este fato pode ser atribuído a um maior grau de esfoliação durante o processamento. HYUN et al.(2004)

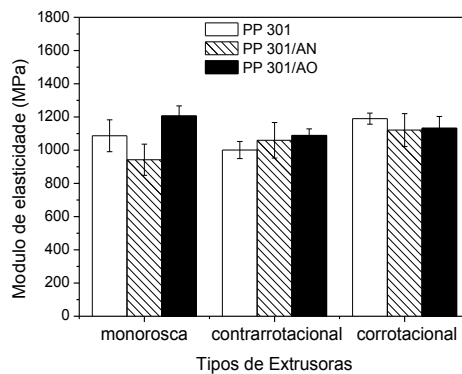
encontraram comportamento semelhante para sistemas preparados com polipropileno e argila organofílica, com aumento de 33% no módulo de elasticidade. A resistência a tração dos sistemas com argila organofílica sofreu, em geral, um discreto aumento quando comparados as matrizes puras. Isto é devido a uma maior interação entre carga e polímero, favorecendo a atuação da argila como reforçante. DEMIN et al (2005), observaram aumento de apenas 3% da resistência a tração de sistemas preparados com polipropileno e 5% de argila organofílica. O processamento realizado em extrusora monorosca dotada de elementos de mistura levou a obtenção de sistemas com comportamento semelhante aos obtidos em extrusoras dupla rosca, o que mostra a sua eficiência na dispersão da argila. A resistência ao impacto mostrou-se ligeiramente superior quando a carga reforçante foi a argila organofílica. LIU et al (2000) estudaram o efeito da concentração de argila nas propriedades mecânicas de sistemas com polipropileno. Os autores observaram que o teor de argila não afetou a resistência ao impacto dos nanocompósitos.



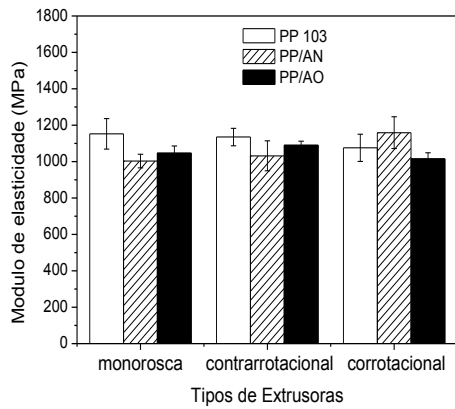
(a)



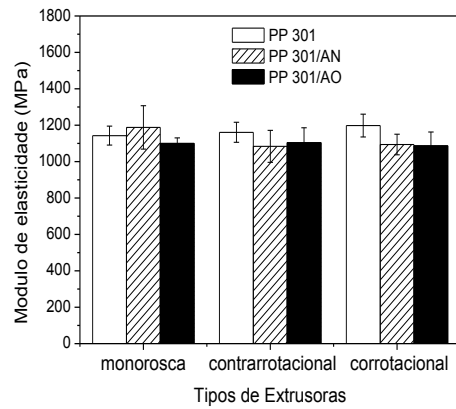
(b)



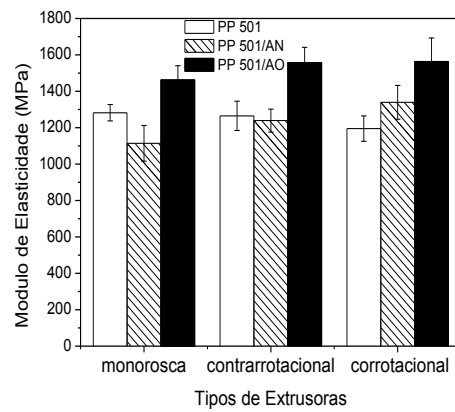
(c)



(d)

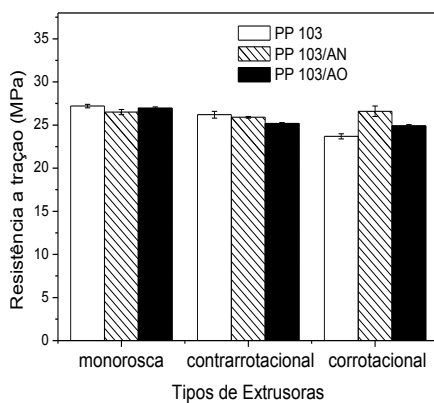


(e)

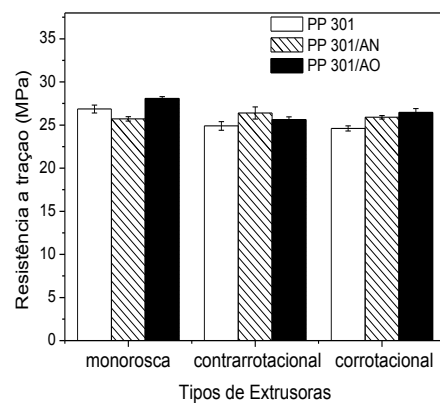


(f)

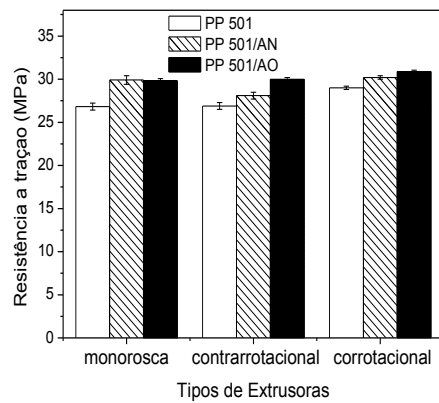
Figura 40 - Módulo de Elasticidade dos sistemas PP/AO processados sob diferentes condições: (a), (b) e (c) 30 rpm a 240°C; (d), (e) e (f) 120 rpm a 180°C.



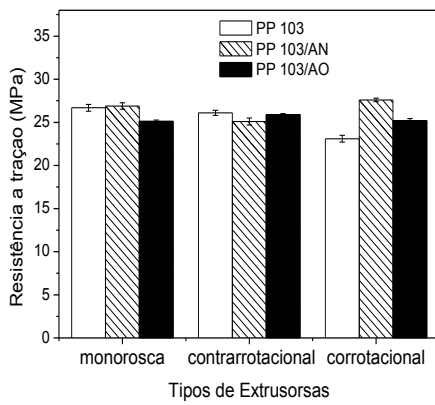
(a)



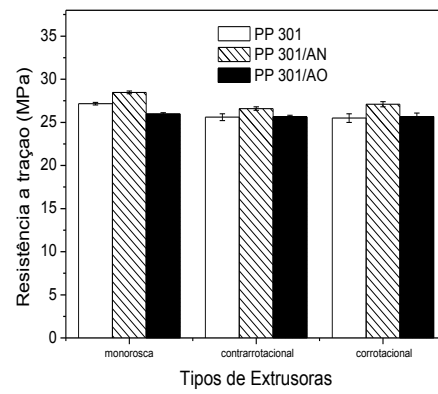
(b)



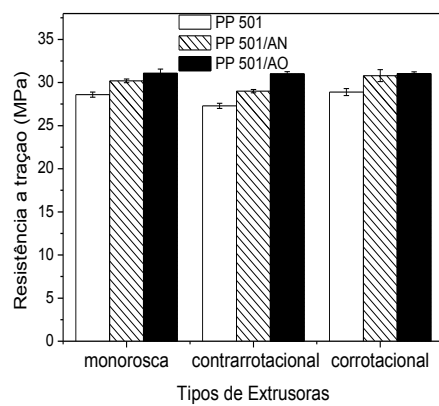
(c)



(d)

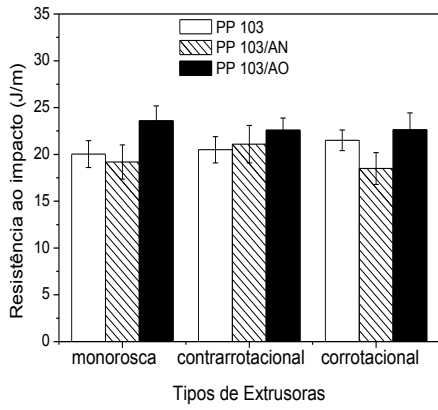


(e)

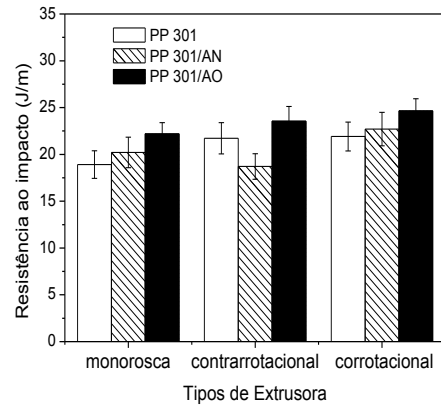


(f)

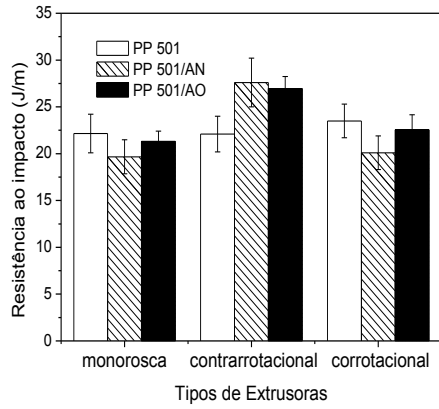
Figura 41 - Resistência a tração dos sistemas PP/AO processados sob diferentes condições: (a), (b) e (c) 30 rpm a 240°C; (d), (e) e (f) 120 rpm a 180°C.



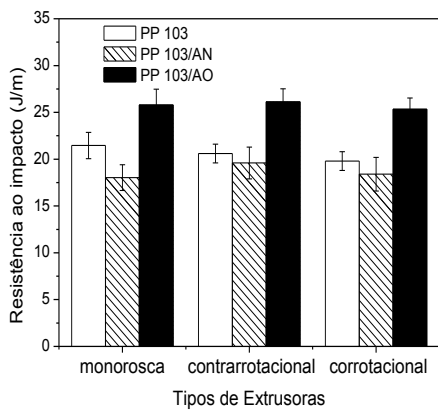
(a)



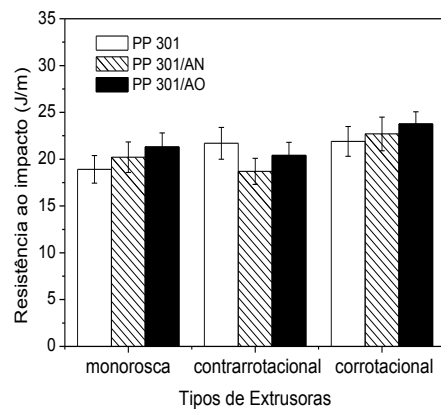
(b)



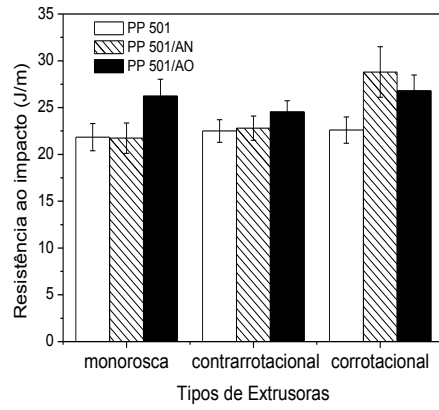
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 42 - Resistência ao impacto dos sistemas PP/AO processados sob diferentes condições: (a), (b) e (c) 30 rpm a 240°C; (d), (e) e (f) 120 rpm a 180°C.

6 CONCLUSÕES

Uma análise global dos dados obtidos comprova que tanto o equipamento utilizado (tipo de extrusora), quanto às condições de processamento (intensidade de mistura), a viscosidade da matriz, e a modificação orgânica da carga afetam a estrutura e as propriedades do compósito obtido.

Na ausência de compatibilizante da matriz polimérica apolar, e com o reduzido nível de carga utilizado (1% em massa nominal; aproximadamente 0,5 % em massa efetivo, ou seja, 0,2% em volume), as melhorias obtidas foram discretas. Porém, sob algumas das condições de processamento adotadas, estruturas da argila mais abertas (maior distância entre as camadas de argila) e menos ordenadas (picos no DRX menores e mais largos); menor quantidade de aglomerados com partículas menores; maiores módulo elástico e resistência ao impacto nos compósitos obtidos, foram observados.

Pode-se concluir que, nessas condições, foi obtida uma efetiva intercalação da matriz na estrutura lamelar da argila e, muito provavelmente, uma incipiente esfoliação da mesma.

Os melhores resultados foram obtidos quando:

- O processamento foi realizado na extrusora de dupla rosca corrotacional;
- As condições de processamento favoreceram elevada intensidade de mistura, isto é, alta velocidade de rotação da rosca (120 rpm) e baixa temperatura do barril (180°C).
- As amostras foram processadas com matriz maior viscosidade, isto é, com índice de fluidez mais baixo (PPH-501, MFR = 3,5 dg/min, ASTM D-1238, condição 230/2.16).
- As amostras foram preparadas com a bentonita organofílica.

Esses resultados foram mais ou menos gerais e previsíveis.

Bem menos previsível e muito encorajador foi o resultados obtido com os sistemas processados na extrusora monorosca dotada de elementos de mistura. Verificou-se que, em muitos casos, os compósitos processados na

extrusora monorosca apresentaram características e propriedades semelhantes às dos compósitos processados na extrusora de dupla rosca corrotacional.

Estes resultados sugerem que é possível preparar nanocompósitos PP/bentonita de qualidade em extrusoras monorosca. Este resultado – se verificado em estudos posteriores – é de grande importância tecnológica e comercial para indústria de processamento de polímeros.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Avaliar o efeito da incorporação de agentes compatibilizantes nas propriedades mecânicas, reológicas e na morfologia dos nanocompósitos.

Estudar o efeito do aumento de carga na reologia dos nanocompósitos.

Modificar as configurações das roscas utilizadas nas extrusoras dupla rosca corrotacional e monorosca, examinando o impacto nas propriedades dos nanocompósitos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACEVEDO, E. M. Nanotecnologia y nanocompositos. Disponível em [HTTP://cabierta.uchile.cl/revista/29/mantenedor/sub/educacion_3.pdf](http://cabierta.uchile.cl/revista/29/mantenedor/sub/educacion_3.pdf). Acessado em julho, 2009.

ANDRADE, D. L. A. C. S. **Desenvolvimento de nanocompósitos polipropileno/bentonita através da técnica de intercalação por fusão**. Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, 2003.

ARROYO, M.; SUAREZ, R.; HERRERO, V. B.; LOPEZ-MANCHADO, M. A. Optimisation of nanocomposites based on polypropylene/polyethylene blends and organo-bentonite. **Journal of Materials Chemical**, v.13, p. 2915-2921, 2003.

BARBOSA, R. **Estudo da modificação de argilas bentoníticas para aplicação em nanocompósitos de polietileno**. Tese de Doutorado em Engenharia de Processos, Universidade Federal de Campina Grande, 2009.

BELLUCCI, F.; CAMINO, G.; FRACHE, A.; RISTORI, V.; SORRENTINO, L.; IANNACE, S.; BIAN, X.; GUARDASOLE, M.; VACCARO, S. **e-polymer**, paper no. 14, 2006.

BOUSMINA, M.; REYNA-VALENCIA, A. Dispersion of two-dimensional nanoparticles in polymer melts. In: MANAS-ZLOCZOWER, I. **Mixing and Compounding of Polymers. Theory and Practice**. 2. ed. Hanser, 2009. p. 769-800.

BUREAU, M. N.; TON-THAT, M-T.; PERRIN – SARAZIN, F. Essential work of fracture and failure mechanisms of polypropylene – clay nanocomposites. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 73, p. 2360-2374, 2006.

CANEDO, E. L.; VALSAMIS, L. N. Continuous Mixers. In MANAS-ZLOCZOWER, I. **Mixing and Compounding of Polymers. Theory and Practice**. 2. ed. Hanser, 2009. pp. 1181- 1132.

CANEDO E. L., **Fenômenos de Transporte**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2010 (*em impressão*).

CHIOU, B.; YEE, E.; WOOD, D.; SHEY, J.; GLENN, G.; ORTS, W. Effects of processing conditions on nanoclay dispersion in starch-clay nanocompósitos. **Cereal Chemistry**, v. 83, p. 300-305, 2006.

CHO, J. W.; LOGSDON, J.; OMACHINSKI, S.; QIAN, G.; LAN, T. Nanocomposites: A Single Screw Mixing Study of Nanoclay-filled Polypropylene. In: Annual Technical Conference of the Society of Plastics Engineers Inc, 2002.

DEMIN, J., CHAO, D.; HUI, H.; BAOCHUN, G.; HAOQUN, H. How organomontmorillonite truly affects the structure and properties of polypropylene. **Polymer Testing**, v.24, p. 94-100, 2005.

DENNIS, H. R.; HUNTER, D., L.; CHANG, D.; KIM, S.; WHITE, J. L.; CHO, J. W.; PAUL, D. R. Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliations in organoclay-based nanocomposites. **Polymer**, v. 42, p. 9513-9522, 2001.

DREIBLAT, A.; EISE, K. Intermeshing corotating twin-screw extruders. In: RAUWENDALL, C. **Mixing in polymer processing**. Marcel Dekker, 1991, p. 241-265.

ETELAAHO, P.; NEVALAINEN, K.; SUIHKONEN, R.; VUORINEN, J.; HANHI, K.; JAARVEL, P. Effects of Direct Melt Compounding and Masterbatch Dilution on the Structure and Properties of Nanoclay-filled Polyolefins. **Polymer Engineering and Science**, v. 49, p 1438-1446, 2009.

FORNES, T. D.; YOON P. J.; KESKKULA H.; PAUL, D. R. Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight. **Polymer**, v. 42, p. 9929 – 40, 2001.

GALGALI, G.; AGARWAL, S.; LELE, A. Effect of Clay orientation on the tensile modulus of polypropylene – nanoclay composites. **Polymer**, v. 45, p. 6059 – 6069, 2004.

GARCÍA-LÓPEZ, D.; GOBERNADO-MILTRE, I.; FERNANDEZ, J. F.; MERINO, J. C.; PASTOR, J. M. Influence of Clay modification process in PA6 – layered silicate nanocomposites properties. **Polymer**, v. 46, p. 2758-2765, 2005.

INCARNATO, L.; SCARFATA, P.; RUSSO, G.; M., DI MAIO, L.; IANNELLI, P.; ACIERNO, D. Preparation and characterization of new melt-compounded copolyamide nanocomposites. **Polymer**, v. 44, p. 4625-4634, 2003.

KIM, J. H.; CHONG, M.K.; CHO, I Y.S.; WANG, K.H. Preparation and characterization of polypropylene/layered silicate nanocomposites using an antioxidant. **Polymer**, v, 45, p. 7719-7727, 2004.

KROOK, M.; ALBERTSSON, A.; GEDDE, U. W.; HEDENQVIST, M. S.; Barrier and mechanical properties of montmorillonite/polyesteramide nanocomposites. **Polymer Engineering and Science**, v. 42, p. 1238-1246, 2002.

KOHLGRUBER, K. **Co-rotating twin-screw extruders. Fundamentals, Technology and Applications**. Munich: Carl Hanser Verlag, 2006.

LANGAT, J.; BELLAYER, S.; HUDRLIK, P.; HUDRLIK, A.; MAUPIN, P. H.; GILMAN SR J. W.; RAGHAVAN, D. Synthesis of imidazolium salts and their application in epoxy montmorillonite nanocomposites. **Polymer**, v. 47, p. 6698-6709, 2006.

LAWAL, A.; KALYON, D. M. Mechanisms of mixing in single and co-rotating twin screw extruders. **Polymer Engineering and Science**, v. 35, p. 1325-1338, 1995.

LEE, K. Y.; GOETLLER, L. A. Structure-property relationships in polymer blend nanocomposite. **Polymer Engineering and Science**, v. 44, p. 1103-1111, 2004.

LEITE, I. F. **Preparação de nanocompósitos de poli(tereftalato de etileno)/bentonita**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, 2005.

LERTWIMOLNUN, W.; VERGNES, B. Effect of Processing Conditions on the Formation of Polypropylene/Organoclay Nanocomposites in a Twin Screw Extruder. **Polymer Engineering and Science**, v. 46, p. 314 – 323, 2006.

LERTWINMOLNUN, W.; VERGNES, B. Influence of Screw Profile and Extrusion Conditions on the Structure of Polypropylene/Organoclay Nanocomposites. Polymer Processing Society 23 th Annual Meeting – PPS,2007, Salvador, Bahia. Program and Proceedings PPS, 2007.

LIM, Y. T.; PARK, O. O. Rheological evidence for the microstructure of intercalated polymer/layered silicate nanocompósitos. **Macromol. Rapid Commun**, v.21, p. 231-235, 2000.

LUCIANI, A.; UTRACKI, L. A. The Extensional Flow Mixer, EFM. **International Polymer Processing**, v.11, p. 299-309, 1996.

MANAS-ZLOCZOWER, I.; D. L. FECKE, Dispersive mixing of solid additives. **Mixing and Compounding of Polymers. Theory and Practice**. 2. ed. Hanser, 2009, p. 183-216.

MANAS-ZLOCZOWER, I.; TADMOR, Z. **Mixing and Compounding of Plastics: Theory and Practice**. München, Carl Hanser Verlag, 1994.

MANRICH, S. **Processamento de termoplásticos**. São Paulo: Artliber Editora, 2005.

MODESTI, M.; LORENZETTI A.; BON, D.; BESCO S.; Thermal behaviour of compatibilised polypropylene nanocomposite: Effect of processing conditions. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, p.672-680, 2005.

OSMAN, M. A.; PLOETZE, M.; SUTER, U. W. Surface treatment of clay minerals – thermal stability, basal-plane spacing and surface coverage. **Journal Materials Chemistry**, v. 13, p. 2359-2366, 2003.

PAIVA, L.B.; MORALES, A.R., Propriedades mecânicas de nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita organofílica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, p. 136-140, 2006.

PATEL, H. A.; SOMANI, R. S.; BAJAJ, H. C.; JASRA, R. V. **Appl. Clay Sci**, v. 32, p. 179-189, 2006.

PATEL, H. A.; JOSHI, G. V.; PAWAR, R. R.; BAJAJ, H. C.; JASRA, R. V. Mechanical and Thermal Properties of Polypropylene Nanocomposites Using Organically Modified Indian Bentonite. **Polymer Composites**, v. 31, p. 399-404, 2009.

PAZ, R. A. **Efeito do peso molecular da poliamida 6 no Desenvolvimento de nanocompósitos**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, 2008.

PELTOLA, P.; VALIPAKKA, E.; VUORINEN, J.; SYRJALA, S.; HANHI, K. Effect of rotational speed of twin screw extruder on the microstructure and rheological and mechanical properties of nanoclay-reinforced polypropylene nanocomposites. **Polymer Engineering and Science**, v. 46, p. 995-1000, 2006.

RAMOS FILHO, F. G. **Preparação de Nanocompósitos Polipropileno/Bentonita: Avaliação das Propriedades Mecânicas e Estabilidade Térmica**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, 2004.

RAUWENDAAL, C. **Polymer extrusion**. Cincinnati: Hanser Publishers, 2001.

RAUWENDAAL, C. New dispersive mixers based on elongational flow. **Plastics Additives & Compounding**, p. 21-23, 1999.

RAUWENDAAL, C.; OSSWALD, T.; GRAMANN, P.; DAVIS, B. Design of dispersive mixing devices. **International Polymer Processing**, v. 14, p. 28-34, 1999.

RAUWENDAAL, C. The geometry of self-cleaning twin-screw extruders. **Advances in Polymer Technology**, v.15 ,p.127-133,1996.

RAUWENDAAL, C. Mixing in Single-Screw Extruders. In MANAS-ZLOCZOWER, I. **Mixing and Compounding of Polymers. Theory and Practice**. 2. ed. Hanser, 2009, p. 853- 945.

RAY, S.S.; OKAMOTO, M., Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, v. 28, p.1539-1641, 2003.

RIVA, A.; ZANETTI, M.; BRAGLIA, M.; CAMINO, G.; FALQUI, L. Thermal degradation and rheological behavior of EVA/montmorillonite nanocomposites. **Polymer Degradations and Stability**, v.77, p. 299 – 304, 2002.

RODRIGUES, A. W. B. **Organofilização de Argilas Bentoníticas e Aplicação no Desenvolvimento de Nanocompósitos com Matriz de Polipropileno**.

Tese de Doutorado em Engenharia de Processos. Universidade Federal de Campina Grande, 2009.

SANCHES, D. Z.; MORALES, A. R. A. Influência da Argila Montmorilonita Organicamente Modificada na Cristalização do Polipropileno. In: V EPFEQ - Encontro de Pesquisa da Faculdade de Engenharia Química / UNICAMP, 2007.

SHARMA, S.K.; NAYAK, S.K. Surface modified clay/polypropylene (PP) nanocomposites: Effect on physico-mechanical, thermal and morphological properties. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, p.132–138, 2009.

SANTOS, S., P. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. São Paulo: Edgard Blucher Ltda., v. 1 e v.2 , 1989.

TADMOR, Z. Screw elements having shearing and scraping devices. U.S. Patent 5 356 208, October 18, 1994.

TADMOR, Z. Machine invention, innovation, and elementary steps. **Advances in Polymer Technology**, v.21, p. 87-97, 2002.

TADMOR, Z.; GOGOS, C. G. **Principles of polymer processing**. New York: John Wiley and Sons, 2. ed., 2006.

TADMOR, Z. Number of Passage Distribution Functions. In: MANAS-ZLOCZOWER, I. **Mixing and Compounding of Polymers. Theory and Practice**. 2. ed. Hanser, 2009, p.241 – 250.

TJONG, S. C. Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. **Materials Science and Engineering**, v. 53, p. 73 – 197, 2006.

TOOD, D. B. **Plastics Compounding: Equipment and Processing**. München: Carl Hanser Verlag, 1998.

TUCKER, C. Mixing of Miscible Liquids. In MANAS-ZLOCZOWER, I. **Mixing and Compounding of Polymers. Theory and Practice**. 2. ed. Hanser, 2009, p. 41 – 182.

UTRACKI, L. A. History of commercial polymer alloys and blends (from a perspective of the patent literature). **Polymer Engineering and Science**, v. 35, p. 2-17, 1992.

VAIA, R. A.; TEUKOLSKY, R. K.; GIANNELIS, E. P. Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates. **Chemical Materials**, v.6, p. 1017-1022, 1994.

VALSAMIS, L. N., CANEDO, E. L., Mixing, Devolatilization, and Reactive Processing in the Farrel Continuous Mixer. **International Polymer Processing**, v. 4, p. 247-254,1989.

VERMOGEN, A.; MASENELLI-VARLOT, K.; SEGUELA, R.; DUCHET RUMEAU, J.; BOUCARD, S.; PRELE, P.; Evaluation of the Structure and Dispersion in Polymer-Layered Silicate Nanocomposites. **Macromolecules**, v. 38, p. 9661- 9669, 2005

XANTHOS, M., ZHU, L., Effects of process conditions and mixing protocols on structure of extruded polypropylene nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 93, p. 1891-1899, 2004.

ZANINI, A. E. **Purificação e Organofilização de Argilas Bentonitas para Uso em Nanocompósitos Poliméricos**. Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, 2008.

WANG, D.; WILKIE, A. In – Situ Blending To Prepare Polystyrene-Clay and Polypropylene-Clay Nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 80, p.171-182, 2003.

WANG, K.; LIANG, S., DU, R.; ZHANG, Q.; FU. Q. The interplay of thermodynamics and shear on the dispersion of polymer nanocomposite. **Polymer**. v. 45, p. 7953-7960, 2004.

YUAN, Q.; MISRA, R. D. K. Impact fracture behavior of Clay-reinforced polypropylene nanocomposites. **Polymer**, v. 47, p. 4421 - 4433 , 2006.