

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

EFEITO DO TIPO DE POLIPROPILENO E DAS CONDIÇÕES DE
PROCESSAMENTO NA FORMAÇÃO E PROPRIEDADES DE COMPÓSITOS
COM ARGILA ORGANOFÍLICA

Tatianny Soares Alves

CAMPINA GRANDE
OUTUBRO/2012

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

**EFEITO DO TIPO DE POLIPROPILENO E DAS CONDIÇÕES DE
PROCESSAMENTO NA FORMAÇÃO E PROPRIEDADES DE COMPÓSITOS
COM ARGILA ORGANOFÍLICA**

Tatianny Soares Alves

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

Orientador: Prof^a Dr^a. Laura Hecker de Carvalho

Co-orientador: Prof. Dr. Eduardo Luis Canedo

CAMPINA GRANDE
OUTUBRO/2012

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

A474e Alves, Tatianny Soares.

Efeito do tipo de polipropileno e das condições de processamento na formação e propriedades de compósitos com argila organofílica / Tatianny Soares Alves. – Campina Grande, 2012.

207 p. : il. color.

Referências

Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

Orientadores: Prof^a. Dr^a. Laura Hecker de Carvalho e Prof. Dr. Eduardo Luis Canedo.

1. Polipropileno. 2. Copolímeros Propileno-Etileno. 3. Nanocompósitos. 4. Montmorilonita. 5. Processamento. I. Título.

CDU 620.1(043)

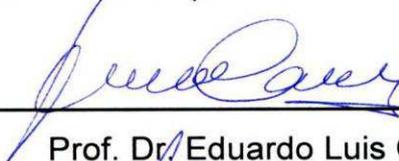
**EFEITO DO TIPO DE POLIPROPILENO E DAS CONDIÇÕES DE
PROCESSAMENTO NA FORMAÇÃO E PROPRIEDADES DE COMPÓSITOS
COM ARGILA ORGANOFÍLICA**

Tatianny Soares Alves

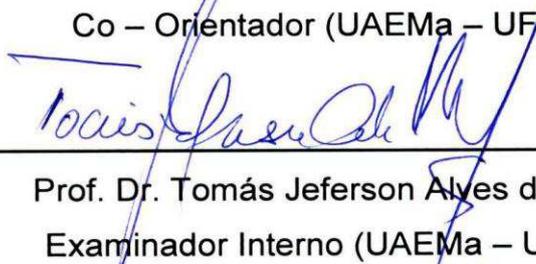
Tese aprovada em 31 de outubro de 2012, pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:



Prof^a. Dr^a. Laura Hecker de Carvalho
Orientadora (UAEMa – UFCG)



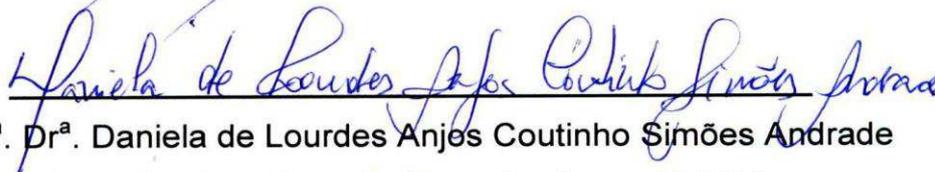
Prof. Dr. Eduardo Luis Canedo
Co – Orientador (UAEMa – UFCG)



Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo
Examinador Interno (UAEMa – UFCG)



Prof. Dr. Marcelo Silveira Rabello
Examinador Interno (UAEMa – UFCG)



Prof^a. Dr^a. Daniela de Lourdes Anjes Coutinho Simões Andrade
Examinadora Externa (Pesquisadora – UFCG)



Prof. Dr. Kássio André Lacerda
Examinador Externo (Pesquisador – UFMG)

DEDICATÓRIA

Ao Bom Jesus, Virgem Maria e demais amores.

VITAE DO CANDIDATO

- Engenheira de Materiais pela UFCG (2008)
- Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFCG (2010)
- Professora Assistente do Curso de Engenharia de Produção da UFPI

AGRADECIMENTOS

A Deus, 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 e protegendo.

À minha família, o apoio e força para que este sonho se realizasse. Em especial a minha irmã Taiza, meu sobrinho Arthur e a minha maior riqueza, minha MÃE.

Às minhas tias Inácia (*in memoriam*), que sabiamente dizia: “*Tudo na vida tem a impressão digital de Deus*”, e Salomé, agradeço o carinho e as importantes palavras de incentivo.

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

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

Aos Professores Tomás Jeferson, Daniela de Lourdes, Kássio Lacerda e Marcelo Rabello, por terem aceitado o convite para participação na banca examinadora e pelas valiosas contribuições.

Ao Dr Kássio Lacerda e à Eng. Pâmela Cipriano, pelos testes reológicos realizados na UFMG, e ao Dr. Pankaj Agrawal pelos testes reológicos realizados na UFCG.

À Doutoranda Daniella Cibele, pelos ensaios de DSC.

A Júlia Campos, Técnica do Laboratório de Nanotecnologia do CETENE, pelas caracterizações por microscopia eletrônica de transmissão.

À Marcia, secretária do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, pela atenção que sempre me dispensou.

A Clarissa Coussirat, Goretti Coutinho e Addhyel Jr. pela fundamental ajuda na realização das exaustivas etapas laboratoriais e pelas boas risadas.

Aos amigos, pelo companheirismo e carinho durante esta caminhada: Marina, Divânia, Wilma, Izabelle, Brunno, Rômulo, Kaline, Dayanne, Milla, Sr. Fernandes, Tânia (*in memoriam*) e em especial a Renata pela amizade verdadeira e presença fiel nos momentos mais difíceis.

A Maria Canedo, pelo carinho e imensa atenção.

A Sérgio, meu anjo da guarda, pela força e por todas as vezes que me socorreu no laboratório.

A Braskem, pelo fornecimento dos polímeros.

A Empresa CONVIP, pela doação do aditivo erucamida.

À Universidade Federal de Campina Grande, pela formação durante a graduação e pós-graduação.

Ao Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados da Universidade Federal do Piauí pela realização das caracterizações por difração de raios X e testes de inflamabilidade.

Ao Laboratório de Caracterização de Materiais da UFCG pelos ensaios mecânicos e caracterizações por microscopia eletrônica de varredura.

Aos Técnicos André Tavares e Noilton Ferreira, do Laboratório de Metrologia do Centro de Educação Profissional Prof. Stênio Lopes, pelas medições dos rotores do misturador interno.

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

Efeito do Tipo de Polipropileno e das Condições de Processamento na Formação e Propriedades de Compósitos com Argila Organofílica

RESUMO

Foram preparados compósitos de polipropileno homopolímero e copolímeros randômico e heterofásico, com 5%, em peso, de argila organofílica comercial, polipropileno enxertado com anidrido maleico como agente compatibilizante em teores de 5 e 15%, e erucamida como agente co-intercalante em teores de 0,5 e 1,0%, por meio do processo de intercalação no estado fundido, empregando diferentes equipamentos e condições de processamento. Os compósitos foram processados em misturador interno e extrusora dupla rosca corrotacional com dois perfis de rosca e sob diferentes velocidades, e posteriormente caracterizados através das propriedades mecânicas, morfologia e teste de inflamabilidade. Os resultados de difração de raios X indicaram que o tipo de matriz polimérica afeta a dispersão da argila no sistema, sendo observada a formação de estruturas intercaladas, em especial quando o agente co-intercalante foi empregado. A microscopia eletrônica de transmissão mostrou a incipiente esfoliação da argila organofílica. O comportamento mecânico dos compósitos obtidos foi superior ao da matriz polimérica, com exceção da resistência ao impacto, que apresentou reduções, em especial os compósitos a base de copolímero heterofásico. Ciclos de reprocessamento não afetaram significativamente as propriedades mecânicas dos compósitos. O teste de inflamabilidade indicou aumento da velocidade de queima e a formação de uma camada carbonácea evitando gotejamento da amostra. Variações do método processamento indicaram que a argila sofre o processo de expansão de suas lamelas devido à presença do compatibilizante e do co-intercalante principalmente durante a preparação de concentrados no misturador interno, independente do processamento posterior. A modelagem do misturador e a simulação da extrusora de dupla rosca com um software comercial correlacionaram satisfatoriamente os resultados experimentais.

Palavras-chave: polipropileno, copolímeros propileno-etileno, compósitos, montmorilonita, processamento.

Effect of Polypropylene Type and Processing Conditions on the Formation and Properties of Composites with Organoclay

ABSTRACT

Composites of polypropylene, homopolymer and random and impact copolymers, with 5% by weight of a commercial organo-montmorillonite, 5% to 15% maleated polypropylene as compatibilizing agent, and erucamide as co-intercalant in concentrations of 0.5% to 1.0% were prepared by melt intercalation, using different equipments and processing conditions. Composites were processed in an internal mixer and in a corotating twin-screw extruder with two screw configurations of different mixing intensity and two different screw speeds. The materials structure was characterized, mechanical properties determined and a flammability test performed. X-ray diffraction results showed that matrix identity affected dispersion; intercalated nanostructures were observed, particularly when the co-intercalant was compounded into the system. Transmission electron microscopy showed incipient exfoliation of the organoclay. Results showed also that the load affects the impact strength of the copolymer systems. Tensile behavior of the composites was higher than that of the neat matrices. Reprocessing did not affect the mechanical properties. The flammability test indicated an increase in the burning speed of the composites, with the formation of a protective, clay-rich char layer, which hinders the test sample dropping. Variations in the mixing protocol suggest that expansion process of the clay depends mostly on the compatibilization and co-intercalant during masterbatch compounding in the internal mixer, being relatively insensitive to further processing. Mixer modeling and twin-screw extruder process simulation with commercial software satisfactorily correlated experimental results.

Keywords: polypropylene, propylene-ethylene copolymers, nanocomposites, montmorillonite, processing.

PUBLICAÇÕES

Congressos:

T. S. Alves, M. G. Coutinho, A. L. Pontes Jr, L. H. Carvalho, E. L. Canedo. Efeito dos ciclos de reprocessamento nas propriedades mecânicas de nanocompósitos de polipropileno heterofásico e organo-montmorilonita. 20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Joinville, Brasil, 2012.

Tatianny S. Alves, Maria Goretti Coutinho, Addhyel L. Pontes Jr, Laura H. Carvalho, Eduardo L. Canedo. Mechanical properties of polypropylene copolymers/organoclay nanocompósitos. 19th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials, Moscou, Russia, 2012.

Tatianny Soares Alves, Renata Barbosa, Maria Goretti Coutinho, Laura Hecker de Carvalho, Eduardo Luis Canedo. Flammability of compatibilized propylene homopolymer and random copolymer/organoclay nanocompósitos. XXI International Materials Research Congress, Cancun, Mexico, 2012.

Tatianny Soares Alves, Renata Barbosa, Clarissa Coussirat Angrizani, Laura Hecker de Carvalho, Eduardo Luis Canedo. Effect of compatibilizer on mechanical properties of propylene homo and copolymer/organoclay nanocompósitos. PPS Americas Conference, Ontario, Canada, 2012.

T. S. Alves, C. C. Angrizani, L. H. Carvalho, E. L. Canedo. Mechanical properties of polypropylene random copolymer/organoclay nanocomposites. Brazilian MRS Meeting, Florianópolis, Brasil, 2012.

Periódicos:

Tatianny Soares Alves, Renata Barbosa, Clarissa Coussirat Angrizani, Maria Goretti Coutinho, Laura Hecker de Carvalho, Eduardo Luis Canedo. Efeito do co-intercalante *cis*-13-docosenamida na morfologia e propriedades mecânicas de compósitos polipropileno/argila organofílica. *Artigo submetido à Revista Polímeros Ciência e Tecnologia em outubro de 2012.*

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	i
RESUMO.....	iii
ABSTRACT	iv
PUBLICAÇÕES	v
SUMÁRIO.....	vi
LISTA DE TABELAS.....	ix
LISTA DE FIGURAS.....	xii
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xxiv
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	5
2.1. Polipropileno	5
2.1.1. Polimorfismo do polipropileno	9
2.1.2. Copolímeros de etileno-propileno.....	12
2.1.3. Mercado do polipropileno.....	14
2.1.4. Copolímero enxertado com anidrido maleico	15
2.2. Montmorilonita	17
2.2.1. Organofilização	22
2.3. Nanocompósitos poliméricos	27
2.4. Processamento de polímeros.....	35
2.4.1. Misturador interno	38
2.4.2. Extrusora dupla rosca	42
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ESPECÍFICA.....	57
4. MATERIAIS E MÉTODOS	81
4.1. Materiais	81
4.1.1. Matrizes poliméricas	81

4.1.2. Carga.....	81
4.1.3. Compatibilizante e agente co-intercalante.....	81
4.2. Métodos.....	82
4.2.1. Preparação dos compósitos.....	82
4.2.2. Injeção de corpos de prova.....	88
4.2.3. Reciclagem dos compósitos.....	88
4.2.4. Caracterização das matrizes e compósitos.....	88
4.2.4.1. Caracterização térmica.....	88
4.2.4.2. Caracterização reológica.....	89
4.2.4.3. Difração de raios X (DRX).....	90
4.2.4.4. Microscopia óptica (MO).....	90
4.2.4.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	90
4.2.4.6. Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	91
4.2.4.7. Propriedades mecânicas.....	91
4.2.4.8. Teste de inflamabilidade horizontal.....	91
4.2.4.9. Modelagem do misturador e simulação da extrusora.....	92
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	94
5.1. Processamento.....	94
5.1.1. Processamento no misturador interno.....	94
5.1.2. Processamento na extrusora dupla rosca.....	105
5.1.3. Comparação entre o processamento no misturador e na extrusora dupla rosca.....	111
5.2. Caracterização térmica e reológica.....	113
5.2.1. Caracterização térmica (DSC).....	113
5.2.2. Caracterização reológica.....	120
5.3. Efeito da incorporação de erucamida, da configuração da rosca e das condições de processamento na estrutura e propriedades dos compósitos...	128
5.3.1. Compósitos processados com rosca de configuração padrão.....	128
5.3.2. Compósitos processados com rosca de configuração modificada.....	143

5.4. Efeito dos ciclos de extrusão nas propriedades mecânicas das matrizes e compósitos	148
5.5. Efeito dos métodos de preparação na estrutura e propriedades dos compósitos	151
5.6. Teste de inflamabilidade	158
5.7. Modelagem e simulação	163
5.7.1. Geometria do misturador interno e da extrusora dupla rosca	163
5.7.2. Modelagem do misturador interno.....	167
5.7.3. Simulação da extrusora dupla rosca	174
6. CONCLUSÕES	186
7. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS.....	188
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	189
ANEXOS.....	205

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Propriedades do polipropileno isotático	7
Tabela 2.2 – Propriedades mecânicas típicas dos polipropilenos	14
Tabela 2.3 – Características de alguns PP- <i>g</i> -MA comerciais.....	17
Tabela 2.4 – Constantes de Hamaker.....	26
Tabela 2.5 – Espessura do espaço interlamelar	26
Tabela 4.1 – Composição química aproximada do modificador orgânico.....	81
Tabela 4.2 – Composição dos concentrados e compósitos (% em massa)....	83
Tabela 4.3 – Formulação dos compósitos.....	84
Tabela 4.4 – Configuração das roscas.....	86
Tabela 5.1 – Torque e energia específica para o processamento de blendas.....	98
Tabela 5.2 – Torque e energia específica para o processamento de compósitos	100
Tabela 5.3 – Torque e temperatura para o processamento das matrizes	103
Tabela 5.4 – Processamento das matrizes puras com a rosca padrão (R1) ..	107
Tabela 5.5 – Processamento dos compósitos sem erucamida com a rosca padrão (R1).....	108
Tabela 5.6 – Processamento dos compósitos com erucamida com a rosca padrão (R1).....	109
Tabela 5.7 – Processamento dos compósitos com a rosca modificada (R2)..	109

Tabela 5.8 – Misturador interno e extrusora dupla rosca: parâmetros geométricos	112
Tabela 5.9 – Misturador interno e extrusora dupla rosca: taxas de cisalhamento (s^{-1}).....	112
Tabela 5.10 – Resultados do DSC: Matrizes de PP	117
Tabela 5.11 – Resultados do DSC: PP- <i>g</i> -MA	120
Tabela 5.12 – Viscosidade (em Pa·s) como função da taxa de cisalhamento (em s^{-1}) (valores corrigidos).....	122
Tabela 5.13 – Parâmetros da lei da potência para estimar a viscosidade dos polipropilenos como função da temperatura e da taxa de cisalhamento..	124
Tabela 5.14 – Frequência e módulo no cruzamento	125
Tabela 5.15 – Coeficientes da correlação polinomial da viscosidade.....	126
Tabela 5.16 – Picos de reflexão e distância interplanar basal $d_{(001)}$ dos compósitos	131
Tabela 5.17 – Propriedades mecânicas das blendas PP/PP- <i>g</i> -MA.....	137
Tabela 5.18 – Picos de reflexão e distâncias basais dos compósitos processados com a configuração da rosca R2	143
Tabela 5.19 – Propriedades mecânicas dos compósitos processados sob diferentes configurações e velocidades de rosca.....	147
Tabela 5.20 – Picos de reflexão e distância interplanar basal (d_{001}) dos compósitos obtidos sob diferentes rotas	153
Tabela 5.21 – Velocidade de queima dos compósitos	160

Tabela 5.22 – Cálculo do raio equivalente dos rotores no misturador interno.....	172
Tabela 5.23 – Taxa de cisalhamento no misturador interno para um fluido com índice da lei da potência $n = 0,33$ de acordo com o modelo proposto (em s^{-1}).....	173
Tabela 5.24 – Resultados da simulação com rosca padrão (R1)	177
Tabela 5.25 – Resultados da simulação com rosca modificada (R2)	178
Tabela 5.26 – Comparação da energia específica prevista pela simulação com os resultados experimentais.....	179
Tabela A1 – Propriedades mecânicas dos compósitos processado em extrusora de dupla rosca com a configuração padrão.....	206
Tabela A2 – Propriedades mecânicas dos compósitos submetidos a cinco ciclos de extrusão com a configuração padrão	207
Tabela A3 – Picos de reflexão e distância interplanar basal (d_{001}) dos compósitos submetidos a cinco ciclos de extrusão com a configuração padrão	207

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Reação da polimerização do propileno	5
Figura 2.2 – Tipos de adição de uma unidade estrutural a uma cadeia de PP: (a) adição regular “cabeça-cauda” e (b) adição irregular “cabeça-cabeça”	6
Figura 2.3 – Estrutura dos isômeros do polipropileno: (a) isotático, (b) sindiotático	6
Figura 2.4 – Conformação em hélice da cadeia de polipropileno isotático	9
Figura 2.5 – Difratoograma de raios X ilustrando o polimorfismo do polipropileno com suas formas cristalinas α , β e γ	10
Figura 2.6 – Estruturas das cadeias de polipropileno: (a) em lamelas e (b) em esferulitos	11
Figura 2.7 – Estrutura química do anidrido maleico	16
Figura 2.8 – Estrutura típica do PP- <i>g</i> -MA.....	16
Figura 2.9 – Camadas constituintes da esmectita: folha tetraédrica (acima) e folha octaédrica (abaixo).....	18
Figura 2.10 – Estrutura da montmorilonita (MMT), mostrando uma camada tripla (acima), a folha tetraédrica superior de outra camada (em baixo) e a galeria ou espaço entre camadas ocupado por cátions inorgânicos hidratados (Na^+ , Ca^{2+} , etc).....	20
Figura 2.11 – Três exemplos de cátions orgânicos utilizados na organofilização da montmorilonita.....	23

Figura 2.12 – Modificação química da argila: (a) argila natural e (b) argila organofílica	24
Figura 2.13 – Tipos de estruturas dos nanocompósitos	28
Figura 2.14 – Possível mecanismo de interação do PP- <i>g</i> -MA e a montmorilonita (cinza): (a) ataque nucleofílico (vermelho); (b) abertura do anel do MA; (c) formação de uma ligação de ponte de hidrogênio entre a carboxila do PP- <i>g</i> -MA e o íon O ⁻ da folha tetraédrica da montmorilonita	31
Figura 2.15 – Estágios da preparação de um nanocompósito PP/MMT por intercalação no estado fundido, de acordo com esquema (hipotético) clássico	32
Figura 2.16 – Possíveis mecanismos de nanodispersão de um tactóide suspenso na matriz fundida sob o efeito das forças de atrito viscoso durante o processamento. As setas vermelhas correspondem às forças de cisalhamento (a-c) e extensão (d).....	34
Figura 2.17 – Deformação de um elemento material em escoamento de cisalhamento (a) e em escoamento extensional (b)	36
Figura 2.18 – Esquema de um misturador interno	39
Figura 2.19 – Tipos de rotores utilizados em misturadores internos em escala de laboratório	39
Figura 2.20 – Esquema do comportamento torque-tempo no misturador interno processando um polímero semicristalino mostrando as quatro etapas do processo de acordo com Shih & Wetzel	41
Figura 2.21 – Esquema do posicionamento transversal das roscas em extrusoras dupla rosca	42

Figura 2.22 – Esquema do posicionamento axial das roscas em extrusoras roscas duplas completamente interpenetrantes	43
Figura 2.23 – Corte de uma extrusora dupla rosca corrotacional genérica ilustrando a nomenclatura das diferentes partes da rosca e das zonas na câmara de processamento	44
Figura 2.24 – Efeito autolimpante: o vértice P da rosca 2 raspa a face BC (vermelho) do filete na rosca 1	45
Figura 2.25 – Elementos modulares para extrusora de dupla rosca corrotacional: (a) elemento de passo longo; (b) elemento de passo curto; (c) elemento restritivo	46
Figura 2.26 – Blocos de malaxagem convencionais de dois filetes para extrusoras de dupla rosca corrotacional: (a) arraste positivo (offset angular: $+45^\circ$); (b) arraste negativo (offset angular: -45°); sem arraste (neutro, offset angular: $\pm 90^\circ$).....	46
Figura 2.27 – Elementos de mistura não convencionais para extrusoras de dupla rosca corrotacionais: (a) bloco de malaxagem com discos estreitos; (b) elemento de transporte com filetes ranhurados tipo SME; (c) elemento de transporte com filetes ranhurados tipo ZME (passo negativo da hélice do filete, positivo das ranhuras)	47
Figura 2.28 – Ciclo do canal para uma rosca de dois filetes. Desenhado com intervalos de 45°	48
Figura 2.29 – Mudanças cíclicas da forma e tamanho do canal em uma extrusora com roscas de dois filetes	49
Figura 2.30 – Metade do ciclo de uma câmara de disco em um bloco de malaxagem	50

Figura 2.31 - Modelo das câmaras de disco (discos bilobulares com três câmaras por disco), mostrando as conexões entre discos sucessivos pelo canal principal (azul) e secundário (vermelho); as conexões através do gap disco-barril dentro do mesmo disco se mostram em verde	52
Figura 2.32 – <i>Splash screen</i> do programa WinTXS, versão 3	55
Figura 2.33 – Perfis axiais da temperatura média do material na câmara de processamento previstos por WinTXS para três valores da velocidade de rotação das roscas. Simulação da preparação de um compósito PP/CaCO ₃ na extrusora de dupla rosca corrotacional Coperion ZSK-30	56
Figura 4.1 – Estrutura química da Erucamida	82
Figura 4.2 – Perfil da rosca padrão R1 (a) e da rosca modificada R2 (b)	85
Figura 4.3 – Elemento de mistura tipo ZME	85
Figura 4.4 – Aparato para a realização do ensaio de inflamabilidade horizontal	92
Figura 5.1 – Torque versus tempo para o processamento de dois concentrados de PP- <i>g</i> -MA/argila organofílica/erucamida no misturador interno operado a 60 rpm e 190°C	94
Figura 5.2 – Temperatura versus tempo para o processamento de dois concentrados de PP- <i>g</i> -MA/argila organofílica/erucamida no misturador interno operado a 60 rpm e 190°C	95
Figura 5.3 – Torque nominal versus temperatura para tempos maiores que 4 min	96
Figura 5.4 – Torque versus tempo para o processamento de blendas de PP homo e copolímeros com PP- <i>g</i> -MA no misturador interno operado a 60 rpm e 190°C	97

Figura 5.5 – Temperatura versus tempo para o processamento de blendas de PP homo e copolímeros com PP- <i>g</i> -MA no misturador interno operado a 60 rpm e 190°C.....	97
Figura 5.6 – Torque versus tempo para o processamento de compósitos de homopolímero (PPH 301), 5 (a) e 15% (b) de PP- <i>g</i> -MA (PB3200) e 5% de argila organofílica (C20A) no misturador interno a 60, 120 e 180 rpm e 190°C	99
Figura 5.7 – Temperatura versus tempo para o processamento de compósitos de homopolímero (PPH 301), 5 (a) e 15% (b) de PP- <i>g</i> -MA (PB3200) e 5% de argila organofílica (C20A) no misturador interno a 60, 120 e 180 rpm e 190°C.....	99
Figura 5.8 – Torque versus tempo para o processamento de polipropileno homo (a) e copolímero randômico(b) e heterofásico (c) no misturador interno a 30, 60, 120 e 180 rpm e 190°C	101
Figura 5.9 – Temperatura versus tempo para o processamento de polipropileno homo (a) e copolímero randômico(b) e heterofásico (c) no misturador interno a 30, 60, 120 e 180 rpm e 190°C.....	102
Figura 5.10 – Torque e temperatura na zona IV versus velocidade de rotação dos rotores.....	104
Figura 5.11 – Energia específica aos 7 e 14 min de processamento como função da velocidade de rotação dos rotores.....	104
Figura 5.12 – Torque versus tempo na extrusora de dupla rosca processando as matrizes puras (a) e os compósitos com 5% de PP- <i>g</i> -MA/5% de argila/0.5% de erucamida (b).....	106

Figura 5.13 – Efeito da composição dos compósitos e da velocidade de rotação das roscas na energia mecânica específica fornecida ao material durante o processamento na extrusora dupla rosca com a configuração de rosca padrão.....	110
Figura 5.14 – Efeito da configuração da rosca na energia mecânica específica fornecida ao material durante o processamento na extrusora dupla rosca a 240 rpm	111
Figura 5.15 – Fluxo de energia como função do tempo desde o início do teste das matrizes de polipropileno.....	114
Figura 5.16 – Fração fundida durante o aquecimento (a) e fração cristalizada durante o resfriamento (b), como funções da temperatura, para as matrizes de polipropileno	115
Figura 5.17 – Taxa de fusão (a) e cristalização (b) como funções do tempo, para as matrizes de polipropileno.....	116
Figura 5.18 – Fluxo de energia como função do tempo desde o início do teste para o compatibilizante PP- <i>g</i> -MA (Polybond 3200)	119
Figura 5.19 – Fração fundida durante o aquecimento e fração cristalizada durante o resfriamento (a) e taxa de fusão e de cristalização (b) para o compatibilizante PP- <i>g</i> -MA.....	119
Figura 5.20 – Viscosidade dos diferentes polipropilenos sob três temperaturas como função da taxa de cisalhamento	122
Figura 5.21 – Superposição da viscosidades (a) e plot de Arrhenius (b) para o PPH 301	123
Figura 5.22 – Módulos em cisalhamento para o PPH 301 a 190°C.....	125
Figura 5.23 – Viscosidade das três matrizes de PP a 190°C	126

Figura 5.24 – DRX dos compósitos a base de homopolímero processados com a configuração de rosca R1 sob diferentes velocidades.....	128
Figura 5.25 – DRX dos compósitos a base de copolímero randômico processados com a configuração de rosca R1 sob diferentes velocidades....	128
Figura 5.26 – DRX dos compósitos a base de copolímero heterofásico processados com a configuração de rosca R1 sob diferentes velocidades....	129
Figura 5.27 – DRX do agente co-intercalante (erucamida) e das matrizes poliméricas.	129
Figura 5.28 – Módulo de elasticidade dos compósitos a base de homopolímero processados com a configuração de rosca R1 sob diferentes velocidades.....	132
Figura 5.29 – Módulo de elasticidade dos compósitos a base de copolímero randômico processados com a configuração de rosca R1 sob diferentes velocidades.	132
Figura 5.30 – Módulo de elasticidade dos compósitos a base de copolímero heterofásico processados com a configuração de rosca R1 sob diferentes velocidades.	133
Figura 5.31 – Resistência à tração dos compósitos a base de homopolímero processados com a configuração de rosca R1 sob diferentes velocidades.	133
Figura 5.32 – Resistência à tração dos compósitos a base de copolímero randômico processados com a configuração de rosca R1 sob diferentes velocidades.....	133
Figura 5.33 – Resistência à tração dos compósitos a base de copolímero heterofásico processados com a configuração de rosca R1 sob diferentes velocidades.....	134

Figura 5.34 – Resistência ao impacto dos compósitos a base de homopolímero processados com a configuração de rosca R1 sob diferentes velocidades.....	134
Figura 5.35 – Resistência ao impacto dos compósitos a base de copolímero randômico processados com a configuração de rosca R1 sob diferentes velocidades.	134
Figura 5.36 – Resistência ao impacto dos compósitos a base de copolímero heterofásico processados com a configuração de rosca R1 sob diferentes velocidades.	135
Figura 5.37 – DRX dos compósitos a base de copolímeros randômico (a) e heterofásico (b).....	136
Figura 5.38 – Micrografia de MEV dos compósitos a base de homopolímero processados sob velocidade de 240 rpm: (a) HP/05M/5A; (b) HP/05M/5A/½E e (c) HP/15M/5A/1E.	139
Figura 5.39 – Micrografia de MEV dos compósitos a base de copolímero heterofásico processados sob velocidade de 240 rpm: (a) matriz polimérica; (b) CP/05M/5A; (c) CP/05M/5A/½E e (d) CP/15M/5A/1E.	140
Figura 5.40 – Esquema da mudança morfológica em compósitos a base de copolímero heterofásico com aumento do teor de compatibilizante e co-intercalante.	141
Figura 5.41 – Fotomicrografias de MET dos compósitos a base de homopolímero: (a) HP/05M/5A/½E e (b) HP/15M/5A/1E.....	141
Figura 5.42 – Fotomicrografias de MET dos compósitos a base de copolímero estatístico: (a) RP/05M/5A/½E e (b) RP/15M/5A/1E.....	142

Figura 5.43 – Fotomicrografias de MET dos compósitos a base de copolímero heterofásico: (a) CP/05M/5A/1/2E e (b) CP/15M/5A/1E.....	142
Figura 5.44 – DRX dos compósitos processados com a configuração de rosca R2 sob diferentes velocidades.	144
Figura 5.45 – Módulo de elasticidade das matrizes e dos compósitos com 5% PP- <i>g</i> -MA/5% Cloisite 20A/0,5% erucamida processados com a configuração de rosca R2 sob diferentes velocidades	145
Figura 5.46 – Resistência à tração das matrizes e dos compósitos com 5% PP- <i>g</i> -MA/ 5% Cloisite 20A/0,5% erucamida processados com a configuração de rosca R2 sob diferentes velocidades..	145
Figura 5.47 – Resistência ao impacto das matrizes e dos compósitos com 5% PP- <i>g</i> -MA/5% Cloisite 20A/0,5% erucamida processados com a configuração de rosca R2 sob diferentes velocidades.	146
Figura 5.48 – Módulo de elasticidade das matrizes e dos compósitos com 5% PP- <i>g</i> -MA/5% Cloisite 20A processados 1, 3 e 5 vezes com a configuração de rosca R1.	148
Figura 5.49 – Resistência à tração das matrizes e dos compósitos com 5% PP- <i>g</i> -MA/ 5% Cloisite 20A processados 1, 3 e 5 vezes com a configuração de rosca R1.	148
Figura 5.50 – Resistência ao impacto das matrizes e dos compósitos com 5% PP- <i>g</i> -MA/5% Cloisite 20A processados 1, 3 e 5 vezes com a configuração de rosca R1.	149
Figura 5.51 – Efeito do reprocessamento na estrutura de compósitos com 5% PP- <i>g</i> -MA/ 5% Cloisite 20A com a configuração de rosca R1.	151

Figura 5.52 – DRX dos concentrados processados em misturador interno e dos compósitos preparados em extrusora com a configuração de rosca R1 operada a 240 rpm e moldados por injeção.....	152
Figura 5.53 – Micrografias ampliadas 40X dos concentrados K3 (a) e K4 (b).....	153
Figura 5.54 – Micrografias ampliadas 40X dos compósitos HP/05M/5A/1/2E (a) e HP/15M/5A/1E (b), ambos processados por injeção direta.	154
Figura 5.55 – Micrografias ampliadas 40X dos compósitos HP/05M/5A/1/2E (a) e HP/15M/5A/1E (b), ambos processados por extrtrusão/injeção	154
Figura 5.56 – Micrografias ampliadas 40X dos compósitos CP/05M/5A/1/2E (a) e CP/15M/5A/1E (b), ambos processados por injeção direta.	154
Figura 5.57 – Micrografias ampliadas 40X dos compósitos CP/05M/5A/1/2E (a) e CP/15M/5A/1E (b), ambos processados por extrtrusão/injeção	155
Figura 5.58 – Módulo de elasticidade e resistência à tração da matriz e dos compósitos a base de homopolímero extrusados/injetados e preparados por injeção direta.	157
Figura 5.59 – Módulo de elasticidade e resistência à tração da matriz e dos compósitos a base de copolímero heterofásico extrusados/injetados e preparados por injeção direta	157
Figura 5.60 – Teste de inflamabilidade horizontal: (a) matriz de polipropileno homopolímero (PPH 301); (b) matriz de copolímero estatístico (RP 347) e (c) matriz de copolímero heterofásico (CP 284R).	158
Figura 5.61 – Teste de inflamabilidade horizontal dos compósitos a base de homopolímero processados sob velocidade de rosca de 240rpm: (a) HP/05M/5A; (b) RP/05M/5A e (c) CP/05M/5A.....	158

Figura 5.62 – Teste de inflamabilidade horizontal da amostra do sistema HP/5M/5A processado sob velocidade de rosca de 240rpm nas etapas intermediária (a); (b) final e (c) após a interrupção do teste de inflamabilidade horizontal	159
Figura 5.63 – Amostra resultante do teste de inflamabilidade UL 94 HB e Micrografia de MEV do corpo de prova com argila e 5% de agente compatibilizante	162
Figura 5.64 – Seção transversal da câmara de processamento (a) e de um rotor (b) do misturador interno utilizado neste trabalho mostrando as dimensões críticas	163
Figura 5.65 – Superfície de um rotor do misturador interno desenvolvida na direção tangencial, mostrando a disposição axial das asas	165
Figura 5.66 – Seção transversal do barril (a) e de uma rosca (b) da extrusora dupla rosca utilizada neste trabalho, mostrando as dimensões críticas	165
Figura 5.67 – Seção transversal do misturador modelo	168
Figura 5.68 – Representação logarítmica da energia dissipada no misturador interno na zona IV versus a velocidade de rotação das roscas para as matrizes de polipropileno	170
Figura 5.69 – Resolução gráfica das Eqs.(5.42)-(5.43)	171
Figura 5.70 – WinTXS: tela de configuração das roscas (exemplo)	176
Figura 5.71 – WinTXS: tela das condições operacionais (exemplo).....	176

Figura 5.72 – Perfis axiais da fração de sólidos poliméricos (a), pressão (b), temperatura média (c), potência dissipada [acumulada] (d), fluxo de calor transferido ao barril [acumulado] (e), e viscosidade do fundido (f), para a simulação do processo das três matrizes de PP na rosca padrão (R1) a 240 rpm.....	182
Figura 5.73 – Perfis axiais da fração de sólidos poliméricos (a), pressão (b) e temperatura média (c) para a simulação do processo do PPH 301 na rosca padrão (R1) a 240 e 480 rpm	184
Figura 5.74 – Perfil axial de pressão para a simulação do processamento de PPH 301 na rosca modificada (R2) a 240 e 480 rpm	184

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Símbolos:

A	Constante de Hamaker (J)
c	Taxa de fusão/cristalização (min^{-1})
\hat{c}	Calor específico ($\text{J/g}^\circ\text{C}$)
$d_{(001)}$	Distância interplanar basal (nm)
D_b	Diâmetro do barril/câmara de processamento (mm)
e_0	Espessura do filete (mm)
E	Energia (J)
E_0	Calor latente de mudança de fase (mJ)
\hat{E}	Energia específica (J/g)
f	Fator de enchimento (adimensional)
f	Fator de correção (adimensional)
G	Vazão mássica (kg/h)
G'	Módulo de armazenamento em cisalhamento (kPa)
G''	Módulo de armazenamento em cisalhamento (kPa)
h	Distância entre camadas (nm)
H_{eq}	Profundidade do canal equivalente (mm)
H_{max}	Profundidade do canal (mm)
I	Intensidade de corrente elétrica (A)
J	Fluxo de energia no DSC (mW)
J_0	Linha de base no DSC (mW)
k_s	Número de canais em paralelo (adimensional)
L	Comprimento (mm)
L'	Comprimento equivalente do misturador (mm)
L_c	Distância entre eixos (mm)
m	Massa (g)
m	Número de camadas em um tactóide (adimensional)
m	Consistência (Pas^n)

m_0	Consistência à temperatura de referência (Pas ⁿ)
m_S	Massa de amostra no DSC (mg)
M	Massa molar (kg/mol)
N	Velocidade de rotação (rpm)
n	Índice de pseudoplasticidade - lei da potência (adimensional)
n_F	Número de filetes/asas (adimensional)
Q_V	Vazão volumétrica (cm ³ /s)
R_b	Raio do barril/câmara de processamento (mm)
t	Tempo (s)
\bar{t}	Tempo de residência médio (s)
T	Temperatura (°C)
T_m°	Temperatura de fusão no equilíbrio (°C)
T_g	Temperatura de transição vítrea (°C)
V	Velocidade de queima (mm/s)
V_F	Volume livre (cm ³)
w	Fração mássica (adimensional)
W	Potência (W)
x	Fração fundida/cristalizada (adimensional)
X_c	Cristalinidade (adimensional)
Z	Torque (Nm)
β	Coefficiente de Arrhenius da viscosidade (K ⁻¹)
$\dot{\gamma}$	Taxa de cisalhamento (s ⁻¹)
$\dot{\gamma}_{ap}$	Taxa de cisalhamento aparente (s ⁻¹)
$\dot{\gamma}_{1/2}$	Taxa de cisalhamento médio (s ⁻¹)
δ_c	Espessura do gap rosca-rosca (mm)
δ_F	Espessura do gap rosca-barril (mm)
ΔE	Diferença de energia dissipada (kJ)
ΔH	Calor latente específico de fusão/cristalização (J/g)
ΔH_m°	Calor latente de fusão do polímero 100% cristalino (J/g)
η	Viscosidade (Pas)

η^*	Viscosidade complexa (Pas)
η_0	Viscosidade limite a baixas taxas de cisalhamento (Pas)
η_{ap}	Viscosidade aparente (Pas)
θ	Ângulo (graus ou radianos)
Θ	Temperatura (K)
Θ_0	Temperatura de referência (K)
ϕ	Taxa de aquecimento/resfriamento (°C/min)
ϕ_0	Ângulo do filete (radianos)
λ	Comprimento de onda (nm)
λ_0	Tempo de relaxação (s)
ρ	Densidade (g/cm ³)
τ	Tempo medido desde o início do evento no DSC (min)
τ	Tensão de atrito viscoso (Pa)
ω	Frequência de oscilação (s ⁻¹)

Abreviaturas:

ASTM	American Society of Testing and Materials
CETENE	Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste
CP	PP copolímero heterofásico
CTC	Capacidade de troca de cátions
DMA	Análise dinâmico mecânico
DRX	Difração de raios X
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
E	Erucamida
EFM	Extensional flow mixer (misturador de fluxo extensional)
EOC	Copolímero de etileno e octeno
EPR	Elastômero de etileno-propileno
EVOH	Copolímero de etileno-co-octeno
FTIR	Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier

HP	PP homopolímero
K	Concentrado
KB	Kneading block (bloco de malaxagem)
L/D	Razão entre comprimento e diâmetro da câmara
M	PP enxertado com anidrido maleico
MA	Anidrido maleico
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MFR	Melt flow rate (índice de fluidez)
MMT	Montmorilonita
MO	Microscopia óptica
OMMT	Organomontmorilonita (MMT organofilizada)
PA	Poliamida
PE	Poliétileno
PET	Politereftalato de etila
PHB	Poli-hidroxibutirato
PP	Polipropileno
PP- <i>g</i> -MA	PP enxertado com anidrido maleico
PS	Poliestireno
PVC	Policloreto de vinila
RP	PP copolímero randômico
SE	Screw element (elemento de rosca de transporte)
SEI	Specific energy input (energia meânica específica)
TG	Termogravimetria
UAEMa	Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais
UFCG	Universidade Federal de Campina Grande
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
UFPI	Universidade Federal do Piauí
UL	Underwriters Laboratories
ZME	Elemento de mistura de filetes rasgados

1. INTRODUÇÃO

Nanocompósitos poliméricos formam uma classe de materiais compósitos onde a fase dispersa apresenta dimensões nanométricas. Dentre as cargas utilizadas, as argilas bentoníticas despertam um grande interesse por conterem silicatos em camadas, serem abundantes e de baixo custo e apresentarem elevada área superficial, capacidade de expansão e de troca catiônica. Essas cargas, quando incorporadas a polímeros em concentrações muito inferiores às utilizadas em compósitos convencionais, que chegam a conter níveis de carga 10 a 30 vezes maior, podem gerar compósitos com maior estabilidade térmica, propriedades mecânicas e de resistência à chama, ainda apresentando transparência. Essas características, junto com o desempenho superior ao das matrizes poliméricas puras, favorecem sua utilização em setores onde baixa massa específica e/ou transparência são importantes. Os nanocompósitos poliméricos termoplásticos reforçados com bentonita são utilizados na indústria automotiva, de embalagens, de tintas, alimentícia, entre outras (Alexandre & Dubois, 2000; Ray & Okamoto, 2003).

A interação entre polímeros apolares como o polipropileno e argila natural não é boa, uma vez que a superfície das argilas bentoníticas é altamente polar (hidrofílica), enquanto as cadeias do polipropileno são hidrofóbicas, tornando necessária a modificação química dessas argilas por meio de uma reação de organofilização, onde cátions “trocáveis” nas galerias entre as camadas do argilomineral são substituídos por cátions orgânicos. Sais de amônio ou fosfônio quaternários são geralmente utilizados para este fim. Esta modificação promove maior interação polímero-argila, favorecendo a dispersão das camadas da argila na matriz polimérica e melhorando as propriedades finais dos nanocompósitos obtidos (Utracki, 2004; Bhattacharya *et al.*, 2008).

O processo de dispersão da carga argilosa em escala nanométrica por mistura no estado fundido, pode ser visualizado em dois estágios básicos: a *intercalação* das cadeias poliméricas nas galerias entre as camadas do argilomineral, e a *esfoliação* dos agregados ou tactóides para obter camadas

minerais individuais dispersas na matriz polimérica, condição esta a mais desejada por proporcionar o maior efeito reforçante da carga. Em alguns sistemas de nanocompósitos poliméricos, a interação polímero-argila obtida pela organofilização da argila ainda não é suficientemente intensa para que sistemas esfoliados sejam obtidos. Nestes casos, agentes compatibilizantes são utilizados para promover uma interação mais forte entre a argila e o polímero. Polipropileno enxertado com anidrido maleico tem sido utilizado para este fim (Pascual *et al.*, 2009). Ainda com o objetivo de melhorar a interação entre polímero e argila, estudos recentes têm avaliado a co-intercalação de moléculas orgânicas polares (por exemplo: amidas) na formação de nanocompósitos de polipropileno (Ratnayake *et al.*, 2009; Haworth & Rattnayake, 2011).

A dispersão da argila na matriz polimérica e as propriedades dos nanocompósitos, obtidos por mistura no estado fundido, dependem de interações específicas polímero-argila, mas também são fortemente influenciadas pelo equipamento utilizado e pelas condições de processamento, tais como perfil e velocidade da rosca, temperatura do fundido, bem como pelas características do polímero como sua viscosidade, massa molecular e distribuição de massa molar. Estas variáveis afetam tanto a cinética de intercalação das cadeias de polímero para o interior das lamelas quanto a viscosidade do fundido, que altera o nível de deformação e as tensões sofridas pelo polímero durante o processamento (Rauwendaal, 2001; Tadmor & Gogos, 2006; Osswald & Hernández-Ortiz, 2006; Manas-Zloczower, 2009).

A extrusora de dupla rosca corrotacional é o equipamento padrão utilizado pela indústria de processamento de polímeros para a preparação de blendas e compósitos convencionais devido à flexibilidade de seu desenho modular e sua capacidade de fornecer um elevado grau de mistura intensiva e extensiva. Outros equipamentos contínuos (misturadores e extrusoras de dupla rosca contrarrotacional, etc.) são utilizados em escala industrial em casos particulares (compósitos de PVC, processamento reativo, devolatilização, etc.).

O presente trabalho pretende ampliar o escopo deste tipo de estudo que vem sendo desenvolvido na UAEMa/UFCG. Para tanto, foram projetadas diferentes configurações de rosca na extrusora de dupla rosca corrotacional, com elementos específicos para dispersão de nanocargas. Estas ações permitiram o desenvolvimento de um estudo mais sistemático sobre os efeitos da formulação, configuração de rosca, e condições de processamento no desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos, tendo como carga uma argila comercial organofilizada.

Apesar do processo de mistura por meio da extrusão ser a mais comum das práticas industriais e também estratégia preferencial para a preparação de nanocompósitos poliméricos, grande parte da literatura científica tem sido voltada para o estudo da modificação química da argila, tipo e teor de compatibilizantes, de forma a maximizar a compatibilidade entre argila e matriz polimérica.

No estudo realizado anteriormente, Alves (2010) preparou compósitos com argila natural e organofilizada sob várias condições de processamento, com o objetivo de avaliar o efeito dos parâmetros de processo e o tipo de extrusora na formação de nanocompósitos de polipropileno/ bentonita. Os resultados indicaram que o grau de dispersão das lamelas da argila depende da afinidade entre polímero e nanocarga, estrutura e características reológicas do polímero, como também das condições de processamento como taxa de cisalhamento, tempo de residência e configuração do dispositivo de mistura.

Na presente pesquisa, com base nesses resultados anteriores, foram propostos novos estudos que auxiliem o entendimento da influência das condições de processamento nas propriedades de nanocompósitos a base de polipropileno homopolímero e de copolímeros propileno/etileno. A seleção dessas condições de processo não é tarefa fácil, porém, espera-se que o presente trabalho amplie, difunda e contribua para uma melhor compreensão dos efeitos do processamento nas propriedades e morfologia dos compósitos investigados.

O objetivo do presente trabalho é estabelecer as condições de processamento adequadas para obtenção de nanocompósitos à base de polipropileno e argila organofílica e especificamente avaliar o efeito da configuração e da velocidade de rotação da rosca, utilizando extrusora dupla rosca corrotacional, no desenvolvimento de nanocompósitos de polipropileno homopolímero e copolímeros randômico e heterofásico, argila bentonítica comercial organofilizada, polipropileno enxertado com anidrido maleico como agente compatibilizante e erucamida como co-intercalante, e avaliar os efeitos dos ciclos de reprocessamento sobre a dispersão e propriedades mecânicas. Para avaliar e monitorar o processamento foi realizada a modelagem do misturador interno e utilizado um software de simulação de processo para extrusoras de dupla rosca.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Polipropileno

O polipropileno (PP) é um polímero linear obtido a partir de reações de poliadição do monômero propeno (ou propileno), com catalisadores do tipo Ziegler – Natta, cuja reação simplificada é apresentada na Figura 2.1.

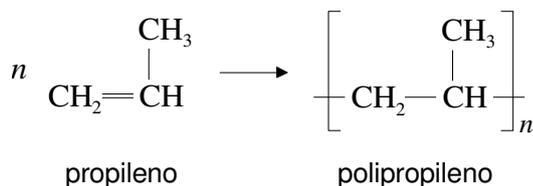


Figura 2.1 – Reação de polimerização do propileno.

Nos polipropilenos comerciais o grau de polimerização n varia, em geral, entre 5.000 e 20.000. A unidade estrutural do polipropileno, com massa molar de 42,05 g/mol, contém um carbono primário, um carbono secundário e outro terciário, sendo este o mais reativo dos três.

Desde a sua introdução no mercado em 1957, o polipropileno tornou-se uma das mais importantes resinas termoplásticas devido ao bom balanço de propriedades físicas e químicas, sob temperatura ambiente, e leveza, apresentando densidade de 0,9 g/cm³, conferindo a esse polímero grande versatilidade de aplicações (Barlow, 2003).

O polipropileno apresenta variações de regularidade e simetria no arranjo dos grupos laterais ligados a cadeia principal, (Mark, 2007). Arranjos do tipo cabeça - cauda são encontrados quando os grupos laterais estão ligados alternadamente aos átomos de carbono na cadeia principal (Figura 2.2a). A configuração do tipo cabeça - a - cabeça é caracterizada pela ligação dos grupos laterais a carbonos adjacentes na cadeia (Figura 2.2b). Para a maioria dos polímeros a configuração cabeça - cauda é a mais comum, como consequência da repulsão que ocorre entre os grupos laterais na configuração cabeça - cabeça.

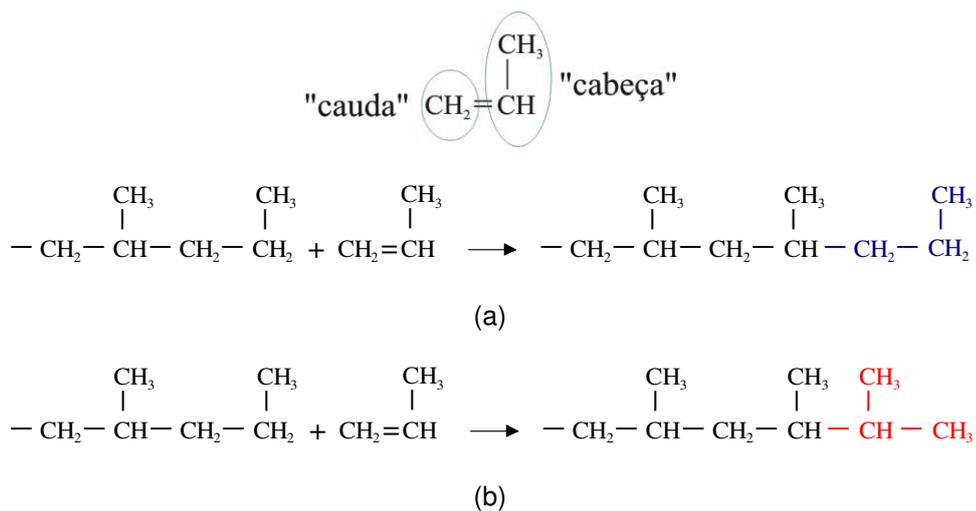


Figura 2.2 – Tipos de adição de uma unidade estrutural a uma cadeia de PP: (a) adição regular “cabeça-cauda” e (b) adição irregular “cabeça-cabeça”.

A configuração espacial do polipropileno comercial é do tipo isotático sendo seu grau de cristalinidade determinado principalmente pela taticidade da cadeia (Moore, 1996). Se os grupos metila tiverem a mesma configuração em relação à cadeia principal o polímero é classificado como isotático; se apresentarem configuração alternada o polímero é dito sindiotático e quando não há padrão repetitivo em longas distâncias o polímero é considerado atático. As estruturas isotáticas e sindiotáticas (Figura 2.3) são capazes de cristalizar, ao contrário da estrutura atática, atingindo índices de cristalinidade entre 40 e 70% para o PP isotático.

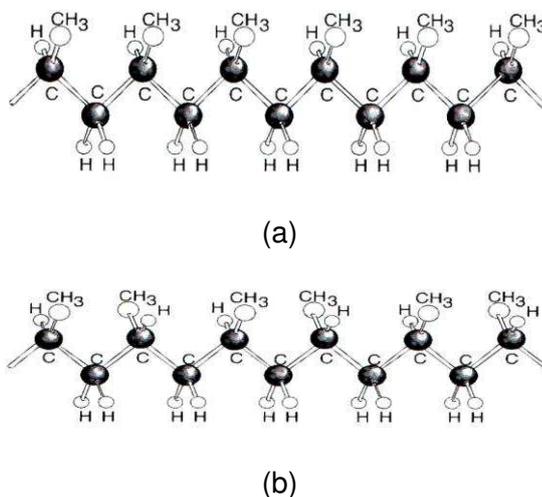


Figura 2.3 – Estrutura dos isômeros do polipropileno: (a) isotático e (b) sindiotático

As propriedades gerais do polipropileno isotático são apresentadas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Propriedades do polipropileno isotático

Propriedade	Valor
Temperatura de transição vítrea (T_g)	-3,2°C
Temperatura de equilíbrio de fusão (T_m^0)	187,5°C
Densidade a 25°C, cristalino (ρ_c^0)	0,938 g/cm ³
amorfo (ρ_a^0)	0,852 g/cm ³
Calor específico a 25°C, cristalino (\hat{c}_c^0)	1,189 J/g°C
amorfo (\hat{c}_a^0)	2,094 J/g°C
Calor latente fusão (ΔH_m^0)*	206,8 J/g

* polímero 100% cristalino, na temperatura de equilíbrio de fusão
Fonte: Bai *et al.*, 1999

Com temperatura de transição vítrea inferior à temperatura ambiente, o polipropileno isotático apresenta-se como um polímero heterogêneo, com regiões cristalinas ligadas por regiões amorfas.

Na indústria, as diferentes variedades (*grades*) de PP são caracterizadas basicamente por dois parâmetros de fácil determinação experimental: a densidade e o índice de fluidez. Estes parâmetros estão relacionados com duas propriedades fundamentais do polímero: a cristalinidade e a massa molar, respectivamente.

O PP sólido, a temperatura ambiente, pode ser considerado como uma dispersão de cristais em uma matriz amorfa. Nessas condições, o volume específico do PP pode ser considerado como a soma das contribuições das duas fases presentes:

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1-X_c}{\rho_a} + \frac{X_c}{\rho_c} \quad (2.1)$$

onde ρ é a densidade do PP semi-cristalino, ρ_a e ρ_c são as densidades do PP completamente amorfo e completamente cristalino, respectivamente, e X_c é a

cristalinidade (fração mássica do PP cristalino). A partir da equação (2.1) obtém-se:

$$X_c = \frac{\rho_c}{\rho} \left(\frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \right) \quad (2.2)$$

que expressa a cristalinidade em termos da densidade. Sendo as densidades do PP amorfo e cristalino independentes da massa molar, a equação 2.2 permite avaliar, de maneira aproximada, a cristalinidade de uma amostra de polipropileno, conhecendo apenas a sua densidade (Van Krevelen, 1990).

O índice de fluidez corresponde à taxa de escoamento do polímero fundido (*melt flow rate, MFR*) através de um capilar, sendo expressa em dg/min (ou g/10 min), e depende da viscosidade do fundido. Como a viscosidade depende da massa molar do polímero, o índice de fluidez pode ser considerado um indicativo da massa molar. Wasserman & Graessley (1996) obtiveram a seguinte relação entre a viscosidade, no limite de baixas taxas de cisalhamento η_0 (em kPas), e a massa molar M (em kg/mol) para o propileno isotático monodisperso a 190°C:

$$\eta_0 = 33,6 \cdot 10^{-6} M^{3,6} \quad (2.3)$$

A equação 2.3 é válida apenas para polímeros de massa molar superior a um valor crítico, de forma a assegurar o efetivo “emaranhamento” (*entanglement*) das cadeias de polímero. Para o caso do PP, o valor crítico é de aproximadamente 8 kg/mol (Dealy & Larson, 2006). Para os casos em que a massa molar apresenta um valor inferior ao crítico, a viscosidade é diretamente proporcional a massa molar:

$$\eta_0 = KM \quad (2.4)$$

O índice de fluidez é inversamente proporcional à viscosidade aparente. Porém, a taxa de cisalhamento em que essa viscosidade é avaliada também é inversamente proporcional à viscosidade. Devido à pseudoplasticidade do PP fundido, expressões como a equação 2.3 não podem ser diretamente utilizadas para relacionar o índice de fluidez com a massa molar. Uma correlação

empírica desenvolvida com dados para PP comerciais (Bai *et al.*, 1999), resultou em uma outra expressão:

$$MFR = 40 \cdot 10^9 M_w^{-4,3} \quad (2.5)$$

onde MFR é índice de fluidez em dg/min (ASTM D1238 na condição 230°C/2,16 kg) e M_w é a massa molar média ponderal em kg/mol.

2.1.1. Polimorfismo do polipropileno

Devido às forças de repulsão que atuam entre os grupos metila, a conformação de cadeia do polipropileno isotático assume a forma helicoidal na forma α do estado sólido cristalino, com cada unidade de propileno torcida em relação a unidade vizinha e simetria ternária. Ou seja, são necessárias três unidades de repetição para completar uma volta da hélice, como ilustrado na Figura 2.4 (Schultz, 2001).

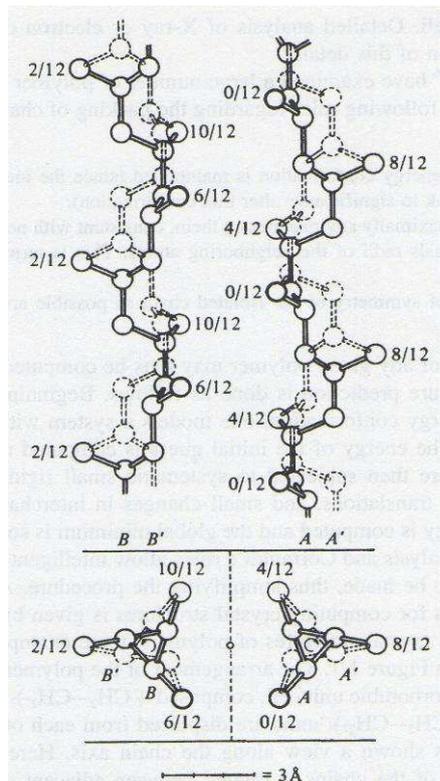


Figura 2.4 – Conformação em hélice da cadeia de polipropileno isotático. (Adaptado de Schultz, 2001).

O polipropileno, por ser um material polimórfico, tem suas propriedades mecânicas e térmicas dependentes de sua estrutura cristalina. A formação das diversas fases depende das condições de cristalização, sendo as formas mais comuns a α , β e γ (Moore, 1996). A Figura 2.5 mostra os difratogramas de raios X correspondentes às estruturas cristalinas mais comuns do polipropileno.

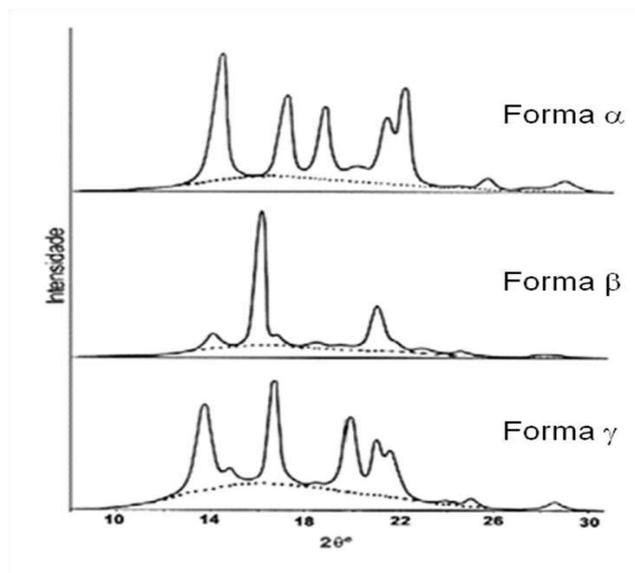


Figura 2.5 - Difratograma de raios X ilustrando o polimorfismo do polipropileno com suas formas cristalinas α , β e γ . (Adaptado de Foresta, 2001).

O polipropileno isotático, correspondendo entre 90 e 95% dos homopolímeros de propileno comerciais, apresentando quatro formas cristalinas: a monoclínica (α), hexagonal (β), triclínica (γ) e esméctica (S_m) (Kissel *et al.*, 2003). A ocorrência destas formas depende de muitos fatores, dentre os quais, os mais importantes são os tratamentos térmicos aos quais as amostras são submetidas, o peso molecular e o grau de isotaticidade (Moore, 1996). Nos processos de injeção têm-se preferencialmente o desenvolvimento das formas α e β , sendo α a fase em maior quantidade durante a cristalização do PP. A presença das fases α e β influenciam as propriedades mecânicas do polipropileno, sendo observadas mudanças na resistência ao impacto. Normalmente a formação da fase β se dá nas partes mais internas da peça, apresentando maior tenacidade, resistência térmica e menor rigidez. Já a fase γ tem sua formação induzida pela presença de cadeias curtas, da adição de

comonômeros (etileno, 1-buteno ou 1-hexeno), mas principalmente em PP de baixo peso molecular, degradado, ou em amostras cristalizadas sob alta pressão com densidade por volta de $0,954 \text{ g/cm}^3$.

As macromoléculas de polipropileno empacotam-se em uma ordem tridimensional, formando lamelas com tamanhos que dependem das condições de cristalização. Estas ainda alcançam maiores graus de organização com a formação de agregados cristalinos conhecidos como esferulitos (Figura 2.6).

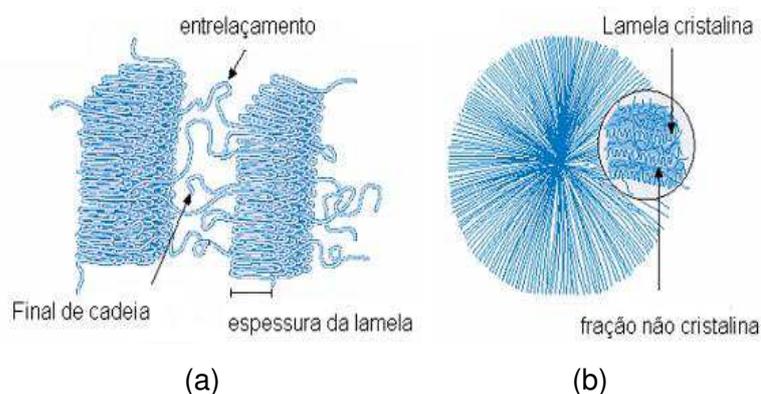


Figura 2.6 – Estruturas das cadeias de polipropileno: (a) em lamelas e (b) em esferulitos. (Adaptado de Lieberman & Barbe, 1989).

A razão de resfriamento do polipropileno isotático afeta o número e o tamanho dos esferulitos. Portanto, o crescimento destes deve ser controlado para a obtenção das propriedades desejadas. Sob resfriamento lento é formada uma pequena quantidade de núcleos, resultando em pequena quantidade de grandes esferulitos. Para resfriamentos rápidos, uma grande quantidade de núcleos é formada, resultando em uma grande quantidade de pequenos esferulitos (Vittoria, 1989). As propriedades ópticas e mecânicas dependem do tamanho e do número dos esferulitos, que podem ser modificados pela introdução de agentes nucleantes, que agem como núcleos de cristalização de polímeros.

Em condições de resfriamento rápido, o polímero pode apresentar uma fase vítrea, também conhecida como estado mesomórfico que corresponde a uma ordem intermediária entre o estado cristalino e o amorfo (Kissel *et al.*, 2003).

2.1.2. Copolímeros de etileno-propileno

Para determinadas aplicações de engenharia, propriedades como transparência, flexibilidade e elevada resistência ao impacto sob baixas temperaturas não são atendidas pelo polipropileno homopolímero. Uma das alternativas para modificação de estrutura e propriedades do polipropileno é a inserção de diferentes monômeros na cadeia, através do processo de copolimerização. O monômero mais utilizado com o objetivo de elevar a resistência ao impacto do polipropileno é o etileno (Kissel *et al.*, 2003).

Copolímero randômico de polipropileno

A inserção do comonômero etileno no polipropileno promove a mudança da direção do crescimento das cadeias durante a cristalização, atuando como defeitos cristalinos na estrutura, destruindo sua estereorregularidade e reduzindo cristalinidade e temperatura de fusão do polipropileno, como também aumentando a transparência e o brilho (Kissel *et al.*, 2003).

O polipropileno copolímero randômico consiste em um copolímero de propileno com pequenas quantidades de comonômero etileno adicionadas de forma aleatória ao longo da cadeia do PP (Moore, 1996). Os copolímeros randômicos de etileno, normalmente, possuem teor de etileno variando entre 1 a 8%.

Os fatores que governam as propriedades do copolímero randômico são os mesmo do polipropileno homopolímero: taticidade, distribuição da massa molar, além do teor de comonômero. A presença do comonômero reduz o módulo de elasticidade e aumenta a resistência ao impacto. A principal razão para o uso do comonômero é melhorar a transparência ótica (Kissel *et al.*, 2003).

Copolímero heterofásico de polipropileno

O aumento do teor de etileno na cadeia durante a polimerização leva a formação de uma fase borrachosa de etileno-propileno (EPR) dispersa numa

matriz de polipropileno. O polipropileno, normalmente um homopolímero, é produzido em uma primeira fase, seguido da copolimerização do etileno com o excesso de monômero propileno, na qual é formada a fração de borracha de etileno-propileno ou EPR (*ethylene-propylene rubber*), dispersa na matriz do PP homopolímero (Kissel, 2003). O conteúdo de etileno na fase elastomérica é da ordem de 40 a 65%, resultando em um material com um teor global de etileno de 6 a 15%. A principal razão para o desenvolvimento do PP heterofásico foi aumentar a resistência ao impacto à baixa temperatura. A introdução de um componente elastomérico, aumenta a resistência ao impacto da matriz de PP homopolímero e reduz a rigidez, dureza e resistência a tração.

A presença de borracha EPR como fase dispersa, reduz a rigidez do material por causa da fácil deformabilidade das partículas de borracha. A resistência ao impacto é aumentada uma vez que a trinca em propagação ao atingir uma partícula de borracha, tem suas tensões espalhadas em diversas direções, sendo parte dessa energia mecânica dispersa como deformação elástica da borracha (Bramuzzo, 1989).

As características do EPR que influenciam o desempenho do PP heterofásico são a quantidade da fração borrachosa, tamanho médio das partículas e massa molar do EPR. As principais aplicações do polipropileno heterofásico são em processos de injeção, onde a transparência não é uma exigência.

A inserção de etileno nas cadeias de polipropileno gera defeitos, pois o comonômero interrompe a seqüência isotática da estrutura. Assim somente os segmentos de cadeia entre estes “defeitos” são passíveis de cristalização. Quanto maior a quantidade de comonômero, menor o tamanho dos segmentos cristalizáveis, menor a espessura da lamela e, conseqüentemente, menores as temperaturas de fusão e cristalização do copolímero. Além da diferença na faixa de temperatura de fusão, quando comparado ao homopolímero, um copolímero de polipropileno também pode apresentar múltiplos picos endotérmicos durante a fusão, devido à fusão dos cristais de diferentes formas (polimorfismo), efeitos de reorganização (fusão, recristalização e nova fusão),

fusão de populações morfológicas da mesma forma cristalográfica, mas que diferem em tamanho e perfeição.

A Tabela 2.2 apresenta o efeito da presença do etileno sobre algumas propriedades.

Tabela 2.2 – Propriedades mecânicas típicas dos polipropilenos

Propriedades	Homopolímero	Copolímero Randômico	Copolímero Heterofásico
Índice de Fluidez (dg/min)	0,5-100	1-50	1-50
Módulo Elástico (GPa)	1,5-1,9	0,8-1,2	0,8-1,2
Resistência ao Impacto (J/m)	30-70	40-80	120-680

Índice de fluidez ASTM D1238 (230°C/2,16 kg); Módulo elástico ASTM D790 (flexão)
Resistência ao impacto ASTM D256 (Izod entalhado). Fonte: Bai *et al.*, 1999

2.1.3. Mercado do polipropileno

O polipropileno ocupa o segundo lugar no consumo mundial de resinas plásticas (só superada pelos polietilenos), com uma produção de 46×10^6 toneladas no ano em 2010, sendo esperada uma produção superior a 50 milhões de toneladas em 2015. O PP contribui aproximadamente 20% da produção total de plásticos no mundo.

A empresa brasileira Braskem é o quinto produtor em nível mundial (o primeiro nas Américas), com uma capacidade de 3×10^6 toneladas por ano de PP, com fábricas em Camaçari (BA), Duque de Caxias (RJ), Paulínia (SP), Triunfo (RS) no Brasil, além de plantas nos Estados Unidos (Pennsylvania, West Virginia, Texas) e na Alemanha (Albus, 2010, Braskem, 2012).

O PP é utilizado na produção de fibras (para carpetes), filmes, tubos extrusados, peças moldadas por injeção e sopro, etc. Os mercados de embalagens de alimentos e produtos medicinais são especialmente interessantes para os novos *grades* de PP. O polipropileno é a resina base para compósitos convencionais reforçados com fibra de vidro, talco, mica, etc, e para blendas tenacificadas com elastômeros. Uma das aplicações de maior

crescimento é no mercado automotivo. Estima-se que, em média, cada carro contém 60 kg de PP, principalmente na forma de compósitos moldados no interior e exterior do veículo. Dentre os compósitos que fazem diferença nesse mercado estão os *nanocompósitos com carga de silicatos em camadas*. Uma publicação recente cita:

“Os nanocompósitos PP/argila permitiram a produção de peças com uma superfície fosca, que previamente só era possível obter com recobrimento de laca. Uma comparação direta entre as peças laqueadas e moldadas a partir de nanocompósitos poliméricos revela que estas últimas possuem uma significativa vantagem em termos de custo, além de facilitar a montagem e o cumprimento das metas de sustentabilidade” (Albus, 2010).

O polipropileno é uma das resinas termoplásticas de maior importância no mundo e no Brasil, sendo especialmente apropriada para o desenvolvimento de nanocompósitos.

2.1.4. Copolímero enxertado com anidrido maleico

Maior interação entre polímero e carga pode ser alcançada com o uso de agentes compatibilizantes que atuam na região interfacial facilitando a transferência de tensões entre carga e matriz de maneira eficiente (Xanthos, 2009). O uso de agentes compatibilizantes torna-se necessário em muitas ocasiões, particularmente nos casos em que a polaridade da carga e da matriz são diferentes, como acontece com as cargas hidrofílicas (argilas) dispersas em matrizes hidrofóbicas (poliolefinas). Esses agentes são compostos baseados em poliolefinas modificadas com anidrido maleico, ácido acrílico, silanos, metacrilato de glicidila entre outras, além do uso de copolímeros aleatórios ou em bloco (Xanthos, 2009).

O monômero mais utilizado na funcionalização do polipropileno é o anidrido cíclico do ácido dibutenoico (ácido maleico) ou anidrido maleico (MA); Figura 2.7.

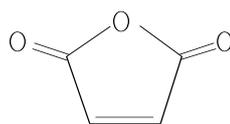


Figura 2.7 – Estrutura química do anidrido maleico

O MA diminui a tensão interfacial, melhorando a adesão entre as fases e a dispersão das partículas na matriz polimérica. A estrutura do monômero anidrido maleico inclui ligações conjugadas C=C e C=O que podem participar de reações químicas, juntas ou separadamente, e estão sujeitas à reação de abertura do anel.

O polipropileno enxertado com anidrido maleico (PP-*g*-MA) é usualmente preparado pela extrusão reativa de PP e MA na presença de peróxidos. O mecanismo de radicais livres postulado para essa reação pode originar diversas espécies químicas. Uma possibilidade consistente com os resultados obtidos, aponta para a adição de uma molécula de MA em um carbono terciário do PP, seguida, pela cisão β do PP enxertado (Roberts & Constable, 2003). O resultado é uma unidade de MA adicionada no extremo da cadeia, como ilustra a Figura 2.8, e a diminuição da massa molar do PP-*g*-MA em relação à massa molar do PP.

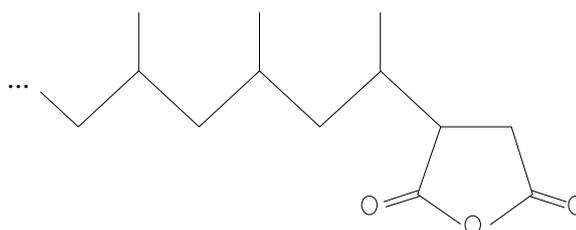


Figura 2.8 – Estrutura típica do PP-*g*-MA

A tendência de redução da massa molar pode ser visualizada comparando *grades* de PP-*g*-MA disponíveis comercialmente, com diferentes massa molar (M) e fração mássica de MA (w) (Chemtura Brasil, 2012). O número de unidades estruturais de anidrido maleico (n_{MA}) e propileno (n_P) por molécula de PP-*g*-MA pode ser avaliados como:

$$n_{MA} = \frac{wM}{M_1} \quad (2.6)$$

$$n_P = \frac{(1-w)M}{M_0} \quad (2.7)$$

onde $M_0 = 42,05$ g/mol é a massa molar da unidade estrutural de propileno e $M_1 = 99,02$ g/mol é a massa molar da unidade estrutural de MA. A Tabela 2.3 apresenta a relação entre massa molar e teor de MA.

Tabela 2.3 – Características de alguns PP-*g*-MA comerciais

PP- <i>g</i> -MA	<i>MFR</i> * (dg/min)	<i>M</i> (kg/mol)	<i>w</i> (%)	n_{MA}	(n_{MA}/n_P) ×1000
Polybond 3001	5	108,4	0,1	1,1	0,5
Polybond 3150	50	56,6	0,5	2,9	2,2
Polybond 3200	250	51,5	1,0	5,3	4,4

**MFR* ASTM D1238 (230°C / 2,16 kg). Fonte: Chemtura Brasil, 2012

Observa-se que o aumento da fração de MA (*w*) no copolímero está sempre associada à diminuição da massa molar (*M*) e conseqüente aumento do índice de fluidez do PP-*g*-MA. Quanto maior o percentual de MA e menor a massa molar do PP-*g*-MA, maior será a interação com a argila e menor será a interação com a matriz, pois os grupos MA são imiscíveis com a matriz apolar (Perrin-Sarazin, 2005). Para maximizar as interações argila/ matriz, é necessário que o PP-*g*-MA apresente uma quantidade intermediária de grupos MA suficiente para garantir uma boa compatibilização e peso molecular semelhante ao da matriz polimérica para não prejudicar as propriedades mecânicas. Muitas vezes o equilíbrio entre o conteúdo de MA, e a massa molar do copolímero não pode ser atingido com os PP-*g*-MA disponíveis no mercado.

2.2. Montmorilonita

A montmorilonita (MMT) é um argilomineral do grupo das esmectitas, sendo o principal componente da argila bentonítica, podendo ainda ser

acompanhada de outros minerais argilosos como a caulinita, ou não argilosos como o quartzo, matéria orgânica na forma de ácidos húmicos, etc. Em geral o termo “argila” é aplicado tanto à bentonita (rocha) quanto à montmorilonita (mineral) (Utracki, 2004; Murray, 2007).

As esmectitas são aluminossilicatos hidratados e pertencem a categoria de silicatos ou filossilicatos, com estrutura cristalina em camadas, tendo importantes propriedades relacionadas a essa configuração lamelar. Cada uma das camadas é formada por uma folha central de alumina hidratada ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) com estrutura octaédrica, entre duas folhas de sílica (SiO_2) com estrutura tetraédrica unidas por íons O^{2-} e OH^- comuns aos planos entre as folhas. O ordenamento das camadas se dá através de interações do tipo Van der Waals (Figura 2.9). (Utracki, 2004; Murray, 2007)

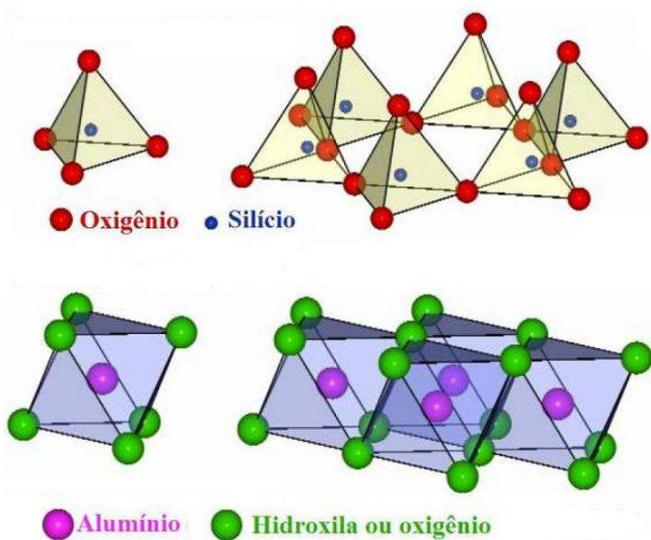


Figura 2.9 – Camadas constituintes da esmectita: folha tetraédrica (acima) e folha octaédrica (abaixo). (Adaptado de Carastan, 2007).

As forças eletrostáticas que mantêm a estrutura cristalina de uma camada (ligações iônicas) são bastante fortes, resultando em um alto ponto de fusão da montmorilonita: 1450°C . Entretanto, as forças de Van der Waals que ligam as camadas umas as outras são fracas, permitindo separar as camadas com relativa facilidade, levando a expansão do mineral quando imerso em líquidos polares como água e alcoóis, que se intercalam nas galerias entre

camadas, promovendo uma possível esfoliação ou delaminação do mineral, resultando na dispersão de camadas individuais. Com elevada área superficial específica, resultante da estrutura em camadas, as esmectitas apresentam capacidade de absorver (ou adsorver) substâncias polares, característica esta determinante em múltiplas aplicações (Murray, 2007).

A esmectita “ideal” apresenta célula unitária de fórmula química $\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$, podendo ser escrita como $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A água na fórmula está presente na forma de água constitutiva como íons HO^- na estrutura cristalina do mineral e não na forma de água molecular. A perda desta água resulta no colapso irreversível da estrutura e destruição do mineral. A massa molar da célula unitária da esmectita é $M_1 = 720$ g/mol com composição expressa como 66,7% de SiO_2 (sílica), 28,3% de Al_2O_3 (alumina) e 5% de H_2O (água). Na literatura é comum discutir as estruturas cristalinas em termos de meia-célula unitária (*half unit cell* ou *huc*), $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ e $M_{1/2} = 360$ g/mol, para a esmectita ideal.

As esmectitas sofrem um processo de substituição isomórfica *in natura*, onde alguns íons são substituídos por outros de tamanho semelhante, sem alteração da estrutura cristalina das camadas. Quando existe diferença entre a carga dos íons substituintes e a carga dos íons originais, surge um desbalanceamento de cargas nas camadas gerando um potencial negativo na superfície da argila, sendo esse desbalanceamento compensado pela presença de cátions livres (hidratados) no espaço interlamelar, aumentando sua espessura.

O aumento da distância entre camadas enfraquece ainda mais as forças coesivas do mineral. Argilas dispersas em água facilitam a troca dos cátions interlamelares por outros presentes no meio (Figura 2.10).

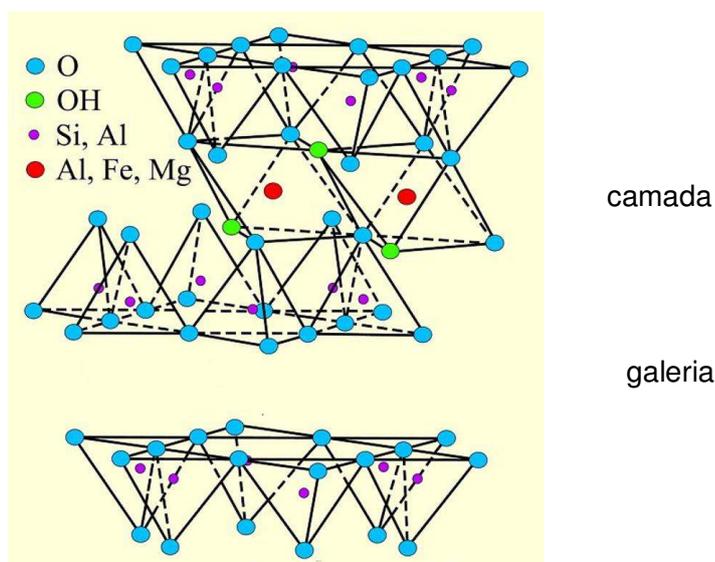


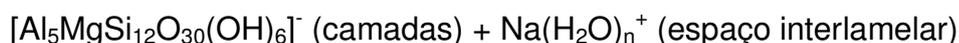
Figura 2.10 – Estrutura da montmorilonita (MMT), mostrando uma camada tripla (acima), a folha tetraédrica superior de outra camada (em baixo) e a galeria ou espaço entre camadas ocupado por cátions inorgânicos hidratados (Na^+ , Ca^{2+} , etc). (Adaptado de Murray, 2007).

O tipo e o grau das substituições isomórficas definem os diferentes minerais esmectíticos. A montmorilonita, em particular, é uma esmectita onde uma quantidade significativa de íons Al^{3+} das subcamadas octaédricas é substituído por íons Mg^{2+} . Em menor grau, ainda é possível observar trocas do Al^{3+} por Fe^{3+} ou Fe^{2+} nas camadas octaédricas e de Si^{4+} por Al^{3+} nas camadas tetraédricas. Geralmente, os cátions hidratados localizados nas galerias são usualmente Ca^{2+} e/ou Na^+ . De acordo com o cátion predominante, as montmorilonitas podem ser classificadas como cálcicas ou sódicas, podendo apresentar na estrutura cristalina outros íons em pequenas proporções como Ti^{4+} e Zn^{2+} , e cátions hidratados, K^+ e Mg^{2+} , nas galerias. O nível destas substituições atípicas é característico da jazida onde a argila foi beneficiada (Ray & Okamoto, 2003; Utracki, 2004; Utracki *et al.*, 2011).

A maioria das montmorilonitas naturais são predominantemente cálcicas, sendo à forma sódica a mais utilizada para as aplicações como nanocargas em compósitos poliméricos. A montmorilonita cálcica pode ser transformada em sódica por reações de troca catiônica realizadas em soluções aquosas de carbonato de sódio (Na_2CO_3), gerando carbonato de cálcio (CaCO_3) com baixa solubilidade em água a temperatura ambiente (1,3 mg por

100 mL de água a 20°C). Parte do CaCO₃ gerado durante o processamento é retido como impureza.

Utracki (2004) define montmorilonita sódica como uma esmectita com substituição do Al³⁺ por Mg²⁺ nas camadas e a incorporação de um cátion Na⁺ (hidratado) no espaço interlamelar por cada 3 meias-células unitárias:



O peso-fórmula correspondente é 1101 g sem a água de hidratação e 1155 g com a mínima quantidade de água de hidratação. Uma molécula por cada meia célula unitária, que corresponde ao material seco a 150°C.

A carga elétrica gerada pelas substituições isomórficas nas camadas da MMT é medida pela capacidade de troca catiônica (CTC), expressa em miliequivalentes por grama de MMT (ou equivalentes por 100 g de MMT). A CTC da montmorilonita sem a água de hidratação corresponde a 0,91 meq/g ou 0,87 meq/g com a mínima quantidade de água de hidratação. Estes valores correspondem a densidades de carga de 0,3 a 0,6 cargas por meia-célula unitária (Chen *et al.*, 1974; Christidis, 2008).

Ainda de acordo com Utracki (2004), a célula unitária é aproximadamente cúbica. A espessura de uma camada ou lamela é de 0,66 nm e a área ocupada por uma célula unitária corresponde a 0,458 nm². A distância interplanar basal (d_{001}) ou distância entre camadas na montmorilonita natural (hidratada) varia de 1,2 a 1,4 nm. A distância aumenta em condições higroscópicas e diminui para 0,96-0,98 nm quando a montmorilonita é seca a 150°C. A partir da distância interplanar é possível avaliar a altura das galerias, $h = d_{001} - 0,66$ nm, que depende do grau de hidratação ou intercalação da amostra.

A MMT apresenta-se na forma de plaquetas ou tactóides, discos de forma irregular formados pelo empilhamento de camadas, com diâmetros da ordem de 300 a 600 nm e número variável de camadas. A distância interplanar basal é determinada experimentalmente por difração de raios X, através do

ângulo θ em que a radiação é desviada pela rede cristalina, utilizando-se a lei de Bragg:

$$d_{(001)} = \frac{\lambda}{\sin 2\theta} \quad (2.8)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação.

O número de camadas m que formam uma plaqueta pode ser relacionada (aproximadamente) com a largura do pico de difração:

$$m \approx 1 + \frac{1,8}{\Delta\theta_{1/2}} \quad (2.9)$$

onde $\Delta\theta_{1/2}$ é a largura do pico medida à metade da altura e expressa em radianos (Cullity & Stock, 2001 *apud* Utracki, 2004; Silva *et al.*, 2009).

Em compósitos, tanto a distância interplanar quanto o número de camadas e a forma dos tactóides podem ser avaliados por microscopia eletrônica de transmissão (Morgan & Gilman, 2003).

2.2.1. Organofilização

A montmorilonita pode apresentar-se como intercalada ou eventualmente esfoliada em meios como a água, soluções aquosas ou solventes orgânicos fortemente polares. Em meios apolares ou fracamente polares, como a maioria das resinas poliméricas fundidas, as interações entre as camadas da argila são superiores as interações entre as camadas da argila e da matriz, dificultando a intercalação da matriz entre as camadas da argila e impedindo sua completa esfoliação.

A forma mais utilizada para promover afinidade entre a carga inorgânica e as matrizes apolares é através da modificação química da argila por reações de troca de cátions inorgânicos hidratados por cátions orgânicos do tipo fosfônio, amônio, anilina, imidazol, entre outros (Ray & Okamoto, 2003). O produto obtido é um híbrido orgânico-inorgânico, com maior distância interplanar basal comumente chamado de montmorilonita organofílica ou

organo-montmorilonita. A Figura 2.11 ilustra a estrutura de cátions orgânicos utilizados na organofilização da montmorilonita (Utracki, 2004).

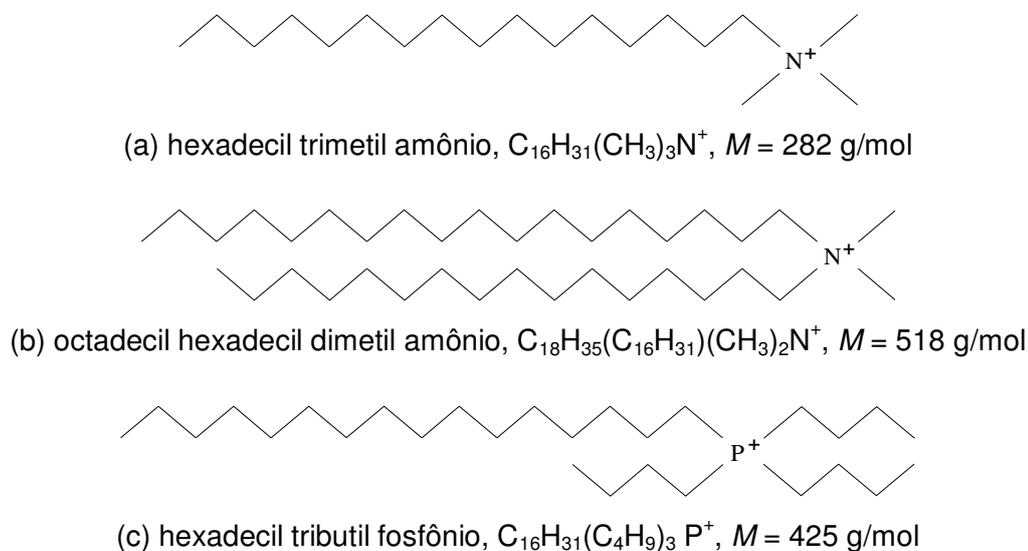
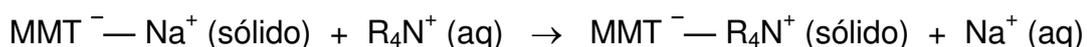


Figura 2.11 – Três exemplos de cátions orgânicos utilizados na organofilização da montmorilonita.

Os itens (a) e (c) da figura correspondem as estruturas dos sais utilizados pelo grupo de pesquisa Nanopol da UAEMA/UFCG; o item (b) corresponde ao agente organofilizante utilizado na preparação da Cloisite 20A, utilizada no presente trabalho. Os cátions são usualmente utilizados na forma de cloretos (Cl^- , $M = 35,5$ g/mol) ou brometos (Br^- , $M = 79,9$ g/mol).

O processo de organofilização (troca catiônica) é realizado com a argila em uma solução aquosa do sal orgânico (Figura 2.12), onde ocorre a seguinte reação:



Na Figura 2.12 a cor cinza corresponde às camadas cristalinas da argila carregadas negativamente; o azul escuro refere-se aos cátions inorgânicos (Na^+); o azul claro a água; amarelo/laranja aos cátions orgânicos (R_4N^+) com a “cabeça” carregada positivamente e “cauda” hidrofóbica.

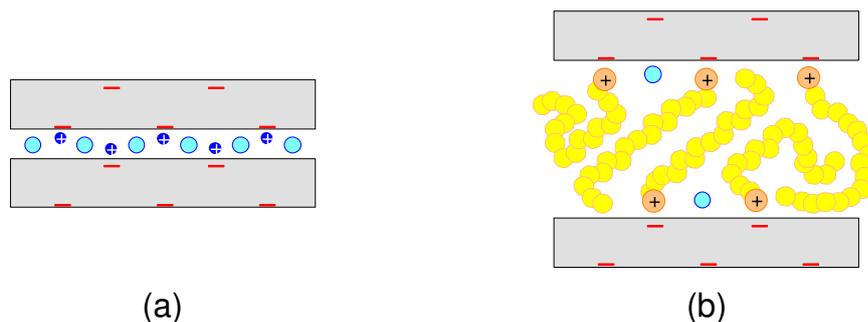


Figura 2.12 – Modificação química da argila: (a) argila natural e (b) argila organofílica.

A reação é reversível; sendo usualmente utilizado excesso de sal orgânico para assegurar a completa conversão. Estudos realizados por Silva *et al.* (2009) e Leite *et al.* (2010) indicaram que as condições de preparação, como por exemplo, a concentração da solução aquosa, afetam significativamente a estrutura da OMMT obtida que, por sua vez, afeta a qualidade dos nanocompósitos que podem ser preparados a partir da mesma.

A organofilização é realizada basicamente com dois objetivos:

- (a) Introduzir cátions orgânicos nas galerias tornando os espaços entre as camadas da MMT menos hidrofílicos do que na MMT prístina (*in natura*), facilitando a intercalação de substâncias apolares ou pouco polares compatíveis com os grupos orgânicos apolares do agente organofilizante.
- (b) Afastar as camadas da argila e aumentar a distância interplanar devido a ocupação dos cátions orgânicos volumosos em substituição aos inorgânicos (Vaia *et al.*, 1994).

Como ilustração dessa expansão, temos o exemplo do cátion Na^+ com diâmetro de 0,10 nm, que aumenta para 0,35 nm quando completamente hidratado e o cátion hexadecil trimetil amônio que quando completamente estendido tem um comprimento de 3,5 nm e uma espessura de 0,40 nm (Israelachvili, 1991). Ambos, a princípio, são alojados no espaço interlamelar correspondente 1,5 células unitárias, com uma área de $0,68 \times 1,02 \text{ nm}^2$ (Utracki, 2004). A altura das galerias na MMT prístina (0,57 nm) acomoda facilmente o Na^+ hidratado; o cátion orgânico requer um aumento substancial do espaço

disponível (a altura das galerias na Cloisite 20A é 1,81 nm, 3,2 vezes que na MMT) (Vaia *et al.*, 1994; Bhattacharya *et al.*, 2008).

Os dois objetivos mencionados têm um propósito comum: enfraquecer as interações entre as camadas de argila.

Durante o processamento dos nanocompósitos poliméricos pelo método de intercalação no estado fundido, as forças de atrito viscoso desenvolvidas no equipamento (misturador ou extrusora) devem superar as forças atrativas que mantêm as camadas unidas de forma a separar as mesmas e permitir a intercalação da matriz polimérica.

As forças atrativas entre camadas (forças de Van der Waals) dependem tanto da distância entre elas quanto da natureza (polaridade) do meio que ocupa o espaço interlamelar. A energia de interação, E (atração), por unidade de área entre duas placas sólidas planas e paralelas (modelo aproximado da MMT), separadas por uma distância h é:

$$E = \frac{A}{12\pi h^2} \quad (2.10)$$

onde A é um parâmetro que depende da natureza das placas e do meio que preenche o espaço entre as mesmas, conhecido como constante de *Hamaker*. Para o caso de duas placas do mesmo material (1) imersas em um meio diferente (2), o parâmetro binário A pode ser expresso em termos das constantes de *Hamaker* correspondente a cada material:

$$A = \left(\sqrt{A_1} - \sqrt{A_2} \right)^2 \quad (2.11)$$

A equação 2.10 mostra que a interação entre as camadas de argila pode ser enfraquecida quando a constante de Hamaker é diminuída ou quando a distância entre as camadas é aumentada.

As Tabelas 2.4 e 2.5 mostram, respectivamente, alguns valores da constante de *Hamaker* e da distância basal entre camadas para a MMT sódica prístina e para a argila Cloisite 20A.

Tabela 2.4 – Constantes de Hamaker

Material	$A \times 10^{20}$ (J)
Água	3,7
<i>n</i> -Hexadecano (C ₁₆ H ₃₄)	5,1
Brometo de dimetil-dihexadecil-amônio	5,8
MMT prístina	7,8

Brometo de dimetil dihexadecil amônio é um sal orgânico similar ao organofilizante utilizado na Cloisite 20A; o hexadecano é representativo de uma poliolefina (polietileno, polipropileno). Fonte: Israelachvili, 1991; Bhattacharya *et al.*, 2008.

Tabela 2.5 – Espessura do espaço interlamelar

Material	d_{001} (nm)	h
MMT prístina	1,23	0,57
Cloisite 20A	2,47	1,81

d_{001} = distância interplanar basal, h = espessura das galerias; avaliadas tomando como base a espessura de uma camada tripla igual a 0,66 nm (Utracki, 2004). Fonte: Bhattacharya *et al.*, 2008.

Para a Cloisite 20A, a mudança do meio no espaço interlamelar (do cátion Na⁺ hidratado para o cátion dimetil-dialquil-amônio) diminui a energia de interação entre as camadas para 18% de seu valor inicial.

Os sais quaternários de amônio apresentam baixa estabilidade térmica, podendo sofrer degradação durante processamento realizado a temperaturas acima de 200°C. Na literatura há relatos de que os produtos oriundos da decomposição dos agentes organofilizantes podem catalisar a degradação das matrizes poliméricas e que a utilização desses agentes em excesso compromete a estabilidade térmica dos nanocompósitos (Leszczynska *et al.*, 2007).

2.3. Nanocompósitos poliméricos

Nanocompósitos são definidos como materiais onde a fase dispersa tem dimensões, em uma de suas direções características, da ordem de 1 nm (10^{-9} m). Os nanocompósitos apresentam, em baixos teores de carga (1-5%), propriedades equivalentes ou ainda superiores às exibidas por compósitos convencionais preparados com teores de carga bem mais elevados (20-50%). Nesta subseção serão discutidos apenas os nanocompósitos a base de resina polimérica (em particular, termoplástica) e carga do tipo silicato em camadas (em particular, do tipo das esmectitas).

Nanocompósitos poliméricos semelhantes aos discutidos neste trabalho são conhecidos na literatura técnica desde a década de 50. Porém, apenas a partir de sua introdução em escala industrial em 1985 pelo grupo do Toyota Research Center, no Japão, ocorreu uma maior divulgação e aumento do interesse por esta linha de pesquisa.

As cargas minerais utilizadas como reforço, em geral, apresentam densidades mais elevadas que as matrizes poliméricas e como resultado, os compósitos convencionais, com teores de carga elevados, possuem densidades maiores que as dos nanocompósitos poliméricos, com teores de carga reduzidos. Por outro lado, o tamanho de partícula das nanocargas, quando esfoliadas, é muito menor que o comprimento de onda da luz visível (~ 500 nm); conseqüentemente, a eventual transparência da matriz polimérica não é afetada pela nanocarga. Estas características fazem dos nanocompósitos materiais atrativos para segmentos da indústria onde massa específica (indústria automobilística) ou transparência (embalagens para alimentos) são propriedades críticas. Além disso, os nanocompósitos podem melhorar o desempenho dos materiais em termos de suas propriedades mecânicas, de barreira, estabilidade térmica e resistência à chama. A melhora nessas propriedades pode ser atribuída à maior área de contato carga/matriz.

Basicamente, três tipos de estrutura de compósitos argila/polímero podem ser geradas dependendo do grau de interação entre a carga e a matriz, e das condições de processamento:

- (a) *Microcompósitos*. Como consequência da fraca interação polímero/argila, o polímero não penetra nas lamelas da argila e a carga permanece aglomerada. Suas propriedades são semelhantes às dos compósitos convencionais com o mesmo teor de carga.
- (b) *Nanocompósitos intercalados*. Nesta estrutura o polímero interage com a argila e penetra entre as suas camadas, aumentando a distância interlamelar, mas sem destruir seu empilhamento, implicando em uma estrutura ordenada, com alternância entre cadeias poliméricas e lamelas de argila.
- (c) *Nanocompósitos esfoliados*. Neste caso as cadeias poliméricas penetram entre as lamelas da argila e destroem 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, proporcionando o máximo de reforço (Ray & Okamoto, 2003; Dennis *et al.*, 2001).

A Figura 2.13 ilustra esquematicamente as estruturas dos três tipos de compósitos mencionados.

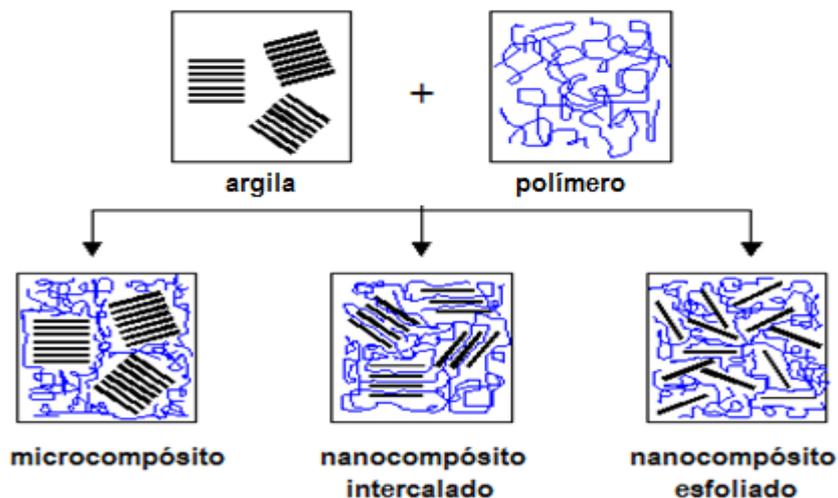


Figura 2.13 - Tipos de estruturas dos nanocompósitos.

Nanocompósitos poliméricos podem ser obtidos principalmente por três métodos: intercalação em solução, polimerização *in situ* e intercalação no

estado fundido. No método de intercalação em solução polímero e argila são dispersos em solvente orgânico, onde o polímero é absorvido nas camadas expandidas do silicato. Com a evaporação do solvente as camadas do silicato reorganizam-se formando uma estrutura intercalada. No método de polimerização *in situ* o 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 & Okamoto, 2003). Na técnica de intercalação no estado fundido a argila é dispersa diretamente no polímero fundido, com o objetivo de que este penetre nas suas galerias. Este método é mais vantajoso para produção industrial em larga escala, devido ao baixo custo, ausência de solventes e do uso de equipamentos de processamento convencionais, o que favorece a elevada produtividade. As tensões de atrito viscoso desenvolvidas na câmara de processamento auxiliam a dispersão da argila, inicialmente ocorrendo a quebra das partículas, formando pilhas (tactóides) que se dispersam na matriz. A transferência de tensões do polímero para esses tactóides leva à formação de empilhamentos menores e, por fim, à separação das camadas individuais (esfoliação), como consequência da ação das forças hidrodinâmicas e/ou difusão das cadeias poliméricas nas galerias da argila. Esta última etapa depende do tempo de processamento, reologia da dispersão e da afinidade entre o polímero e argila comparada com a afinidade entre as camadas de argila. Esta foi a técnica utilizada no presente trabalho.

Os silicatos em camadas são cargas fortemente hidrofílicas, como explanado anteriormente, que necessitam de tratamento químico para interagir com a maioria das matrizes poliméricas orgânicas, sejam estas polares ou apolares. A organofilização é o tratamento prévio da argila, onde os cátions inorgânicos livres ou “troçáveis” presentes nas galerias do silicato são substituídos por cátions orgânicos que, além de balancear a carga negativa na estrutura cristalina do mineral, possuem volumosos grupos hidrofóbicos (isto é, organofílicos).

No caso de matrizes apolares, como as poliolefinas, a modificação orgânica da argila não é suficiente para permitir a nanodispersão da carga.

Faz-se então necessário, introduzir agentes compatibilizantes, geralmente copolímeros com grupos polares que são solúveis na matriz à temperatura de processamento e interagem com a argila através dos grupos polares (Ray & Okamoto, 2003). No presente estudo, em que a matriz será o polipropileno, o agente compatibilizante típico é o copolímero de polipropileno enxertado com anidrido maleico.

Para o caso dos nanocompósitos de PP/MMT compatibilizados com PP - *g*-MA, os grupos carbonila do anidrido maleico (e os grupos carboxila resultantes da abertura do anel) interagem quimicamente com os grupos OH e os íons O⁻ da estrutura cristalina da argila, como mostra a Figura 2.14 (Dumont *et al.*, 2007; Araújo *et al.*, 2012). As características específicas do PP-*g*-MA utilizado, podem ter uma influência fundamental no processo de nanodispersão. Por exemplo, Perrin-Sarazin *et al.* (2005) mostraram que compatibilizantes de baixa massa molar e alto conteúdo de anidrido maleico intercalam-se mais facilmente nas galerias da argila, mas não favorecem a esfoliação da mesma na matriz de PP. O PP-*g*-MA com massa molar mais elevada, ainda que com menor teor de MA resulta em compósitos com menor grau de intercalação, mas que favorecem a posterior esfoliação dos tactóides.

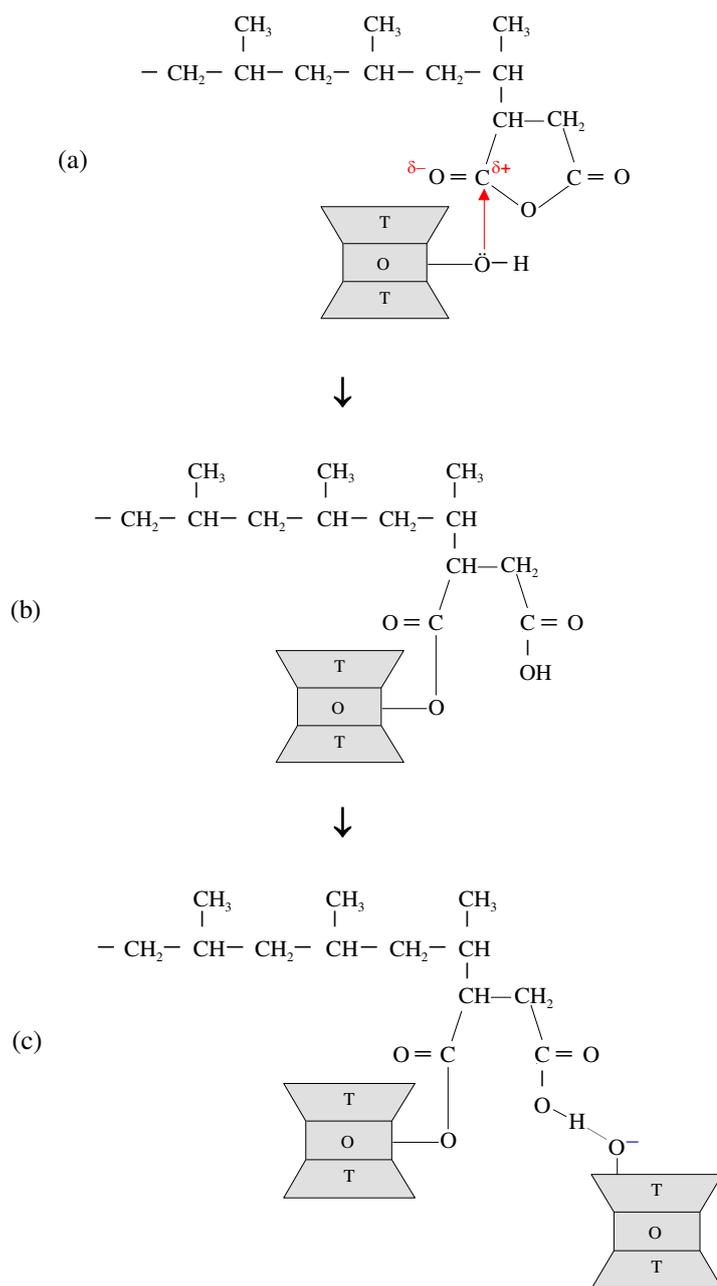


Figura 2.14 – Possível mecanismo de interação do PP-*g*-MA e a montmorilonita (cinza): (a) ataque nucleofílico (vermelho); (b) abertura do anel do MA; (c) formação de uma ligação de ponte de hidrogênio entre a carboxila do PP-*g*-MA e o íon O⁻ da folha tetraédrica da montmorilonita. Fonte: Araújo *et al.* (2012).

A preparação de nanocompósitos poliméricos de matrizes apolares tem sido descrita em três estágios sucessivos (Kawasumi *et al.*, 1997). O caso particular de nanocompósitos de PP/MMT, onde a MMT é modificada

organicamente com um sal de amônio quaternário e o PP é compatibilizado com PP-*g*-MA:

- Primeiro estágio: organofilização da montmorilonita com um sal de amônio quaternário para obter OMMT.
- Segundo estágio: preparação de um concentrado da OMMT com agente compatibilizante PP-*g*-MA para obter um nanocompósito intercalado.
- Terceiro estágio: diluição do concentrado com a matriz de PP para obter (eventualmente) um nanocompósito esfoliado.

O esquema de preparação dos nanocompósitos é ilustrado na Figura 2.15.

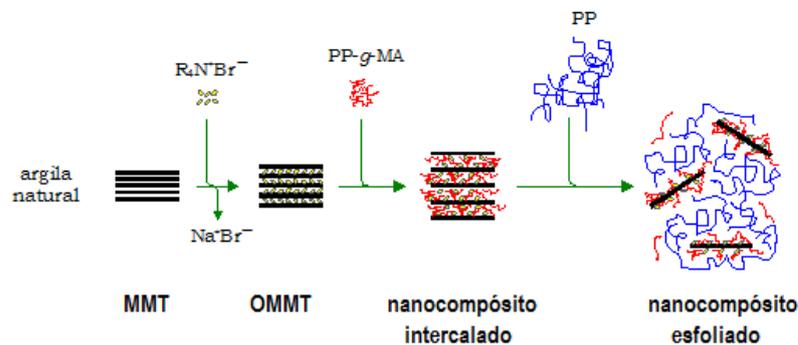


Figura 2.15 – Estágios da preparação de um nanocompósito PP/MMT por intercalação no estado fundido, de acordo com esquema (hipotético) clássico. (Adaptado de Kawasumi *et al.*, 1997).

Para o caso de uma organomontmorilonita (OMMT) comercial, o esquema é reduzido a dois estágios (intercalação do PP-*g*-MA e esfoliação do concentrado na matriz de PP), que muitas vezes são realizados de forma conjunta, em um estágio único de processamento (Dennis *et al.*, 2001) ou alimentando os insumos sucessivamente no mesmo equipamento (Zhu & Xanthos, 2004).

Ainda que o esquema anterior seja frequentemente utilizado como modelo, na prática o produto final é raramente um nanocompósito completamente esfoliado, mas uma mistura de compósitos intercalados e esfoliados. A literatura sobre o processamento de nanocompósitos PP/MMT nas últimas duas décadas, relata os esforços dos pesquisadores em obter um

maior grau de esfoliação, manipulando a formulação (diferentes tipos e teores de OMMT, diferente tipo e teor de agente compatibilizante) e as condições de processamento.

No estudo da preparação de nanocompósitos poliméricos é necessário distinguir os fatores termodinâmicos, que determinam as condições em que um material nanoestruturado é estável (isto é, se sua formação é termodinamicamente favorável) dos fatores cinéticos, que estabelecem a taxa de formação da nanoestrutura em determinadas condições de processamento.

A cinética da intercalação de um tactóide pela matriz polimérica fundida foi estudada como processo difusivo (difusão da matriz polimérica no espaço interlamelar ou a difusão das camadas cristalinas da argila na matriz polimérica). A correlação de resultados experimentais com modelos simples (difusão unidimensional, cinética de primeira ordem, etc.) permite avaliar a difusividade do polímero nas galerias. Vaia *et al.* (1995) e Vaia & Giannelis (1997) estudaram a difusão em nanocompósitos de poliestireno (PS)/argila organofílica; Wu *et al.* (2006) avaliaram o sistema polibutileno tereftalato (PBT)/argila organofílica, e Li *et al.* (2003) estudaram o sistema PP-*g*-MA/OMMT. Difusividades entre 10^{-11} e 10^{-13} cm²/s foram obtidas, da mesma ordem de magnitude que os coeficientes de autodifusão dos polímeros, o que sugere que presença do tactóide não gera uma barreira específica à mobilidade das macromoléculas.

Para o sistema PP-*g*-MA/OMMT foi estimada uma difusividade $D = 1,10 \times 10^{-12}$ cm²/s a 230°C e uma energia de ativação para a difusão de 84 kJ/mol (Li *et al.*, 2003). Cabe assinalar que o processo difusivo é relativamente lento, ainda em escala nanométrica; por exemplo, intercalar um tactóide “pequeno” (disco de 300 nm de diâmetro) leva aproximadamente 7,5 min para uma difusividade de $1,0 \times 10^{-12}$ cm²/s.

A dispersão da argila, isto é a redução da espessura dos tactóides ou do número de camada por tactóide, e, em última instância, sua *esfoliação*, depende do balanço entre as forças externas que atuam sobre as camadas de argila e que tendem a separar as mesmas, e as forças internas (coesivas) que

tendem a manter as camadas unidas. No caso do processamento no estado fundido, as forças externas correspondem às tensões de atrito viscoso transmitidas ao tactóide pela matriz.

As forças de atrito viscoso desenvolvidas durante o processamento dependem da natureza e composição do polímero fundido, de sua viscosidade e dos padrões de escoamento no equipamento utilizado, que determinam a intensidade das mesmas, como função da geometria do equipamento e do tempo. A situação é extremamente complexa e só é possível a modelagem aproximada de subsistemas simplificados. A Figura 2.16 mostra algumas situações que podem levar, seja a esfoliação de uma camada de argila (*peeling*), seja à quebra do tactóide e formação de dois tactóides menores.

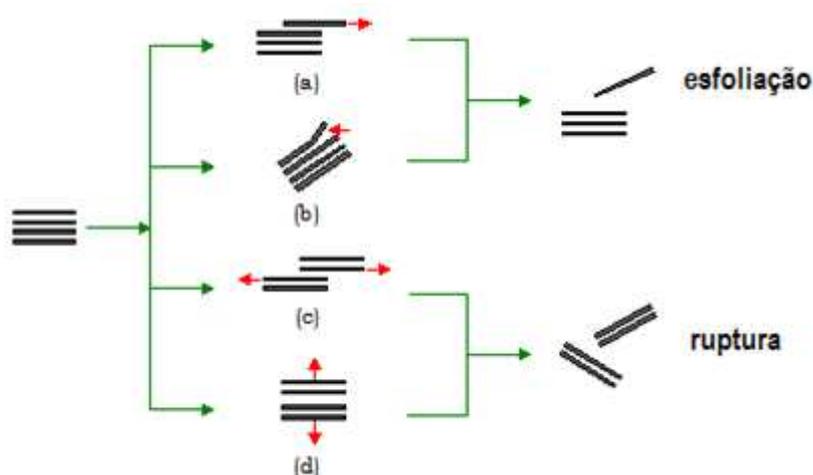


Figura 2.16 – Possíveis mecanismos de nanodispersão de um tactóide suspenso na matriz fundida sob o efeito das forças de atrito viscoso durante o processamento. As setas vermelhas correspondem às forças de cisalhamento (a-c) e extensão (d).

Os mecanismos de dispersão de aglomerados em geral têm sido estudados a partir do trabalho pioneiro de Zehev Tadmor (1976). Manas-Zloczower & Fekete (2009) apresentam um sumário dessa área de pesquisa. Exemplos de aplicação desses conceitos à nanodispersão de argilas encontram-se em Wang *et al.* (2001), Bousmina (2006), Borse & Kamal (2006), Jiang & Huang (2011) e outros. Um sumário da matéria encontra-se em Reyna-Valencia e Bousmina (2009) e nos capítulo 3 de Bhattacharya *et al.* (2008).

2.4. Processamento de polímeros

O processamento de polímeros tem sido definido como “o conjunto de operações as quais são submetidos os sistemas poliméricos para incrementar sua utilidade” (McKelvey, 1962). Essas operações envolvem não só a formação de peças, filmes, fibras, etc., mas a mistura de polímeros com aditivos sólidos ou líquidos, incluindo outros polímeros (formação de blendas) e reforços sólidos (formação de compósitos). Durante o processamento são formadas as estruturas a nível molecular e supra-molecular que determinam as propriedades do material (Tadmor & Gogos, 2006).

A dispersão de cargas em termoplásticos é conduzida geralmente no estado fundido. Durante o processo de mistura são desenvolvidas tensões de atrito viscoso no fluido polimérico, que são transferidas à carga. Estas forças quebram as partículas de carga, sendo o mecanismo de dispersão realizado em vários estágios (Manrich, 2005):

- As partículas de carga são encapsuladas ou completamente envolvidas pelo polímero fundido;
- As forças de coesão que mantém as partículas unidas são superadas pela tensão imposta pelo fluido polimérico, provocando a ruptura das mesmas;
- Os fragmentos resultantes são separados e distribuídos na matriz polimérica;

Na mistura de sistemas heterogêneos é conveniente distinguir dois processos paralelos: a mistura intensiva ou dispersiva, responsável pela subdivisão das fases (quebra das partículas sólidas ou das gotas líquidas da carga), e a mistura extensiva ou distributiva, responsável pela homogeneização do material.

Em regimes de escoamento laminar, predominantes nos equipamentos para o processamento de materiais 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. Isto envolve taxas de deformação e tempos de residência elevados, sendo a deformação total o produto da taxa e do tempo.

Por outro lado, a mistura intensiva requer elevadas tensões de deformação, o que envolve taxas de deformação e viscosidades elevadas. Porém, altas taxas de deformação e tempos de residência elevados implicam em alta dissipação viscosa e devido à baixa condutividade térmica dos polímeros torna-se difícil transferir a energia dissipada para fora do sistema, resultando no aumento da temperatura do material. Elevadas temperaturas diminuem a viscosidade do fundido e aumentam as taxas de degradação do polímero e/ou da carga. Além disso, a elevação da dissipação de energia provoca o aumento da energia mecânica requerida para o processamento.

Processar adequadamente polímeros e seus compósitos depende, dentre outras coisas, do balanço entre alto grau de mistura e baixo nível de degradação. Este balanço pode ser atingido através da otimização da configuração do equipamento e da seleção de condições de processamento apropriadas ao sistema que se deseja processar (Reyna-Valencia & Bousmina, 2009).

As deformações dos elementos materiais durante o escoamento de fluidos viscosos podem ser classificadas em dois tipos: deformações extensionais e deformações de cisalhamento (Figura 2.17). Deformações do tipo extensional são mais eficientes tanto para a mistura distributiva quanto para a mistura dispersiva (Erwin, 1991; Tucker, 2009).

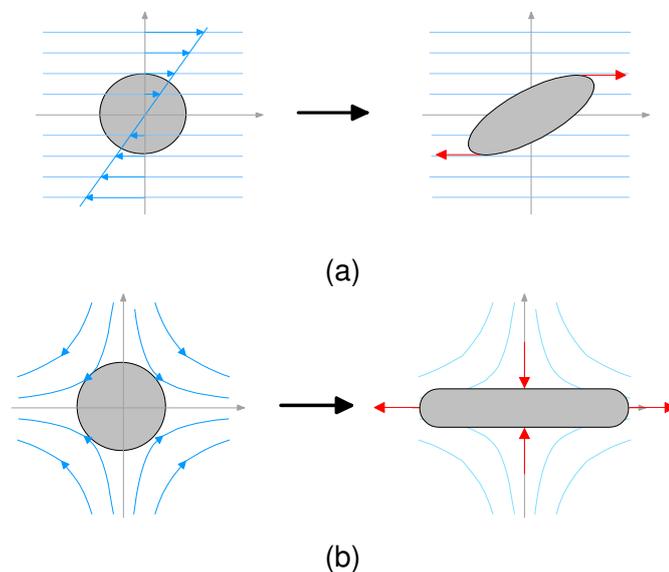


Figura 2.17 – Deformação de um elemento material em escoamento de cisalhamento (a) e em escoamento extensional (b). Fonte: Canedo, 2010.

Nos equipamentos de processamento mais utilizados na preparação de compósitos (misturadores internos, extrusoras, etc) é mais fácil estabelecer e manter escoamentos de cisalhamento do que escoamentos extensionais. A eficiência do cisalhamento aumenta significativamente (aproximando-se à dos escoamentos extensionais) quando estágios de deformação são alternados com estágios de reordenamento (randomização) dos elementos materiais (Tadmor, 2009). Essa alternância é estabelecida na abertura entre os rotores dos misturadores internos contrarrotacionais, nas seções de mistura das extrusoras monorosca e nos blocos de malaxagem das extrusoras de dupla rosca corrotacionais. Isso permite obter um elevado grau de mistura utilizando taxas de cisalhamento e tempos de residência moderados. Desta forma, equipamentos que gerem padrões de escoamento com componentes extensionais significativos, ainda que seja predominante o cisalhamento, são melhores misturadores. Matrizes que apresentam componentes elásticos em sua reologia podem facilitar o processo de mistura. A eficiência dos processos de mistura e a morfologia formada, dependem também de fatores específicos do material: estado físico, propriedades da carga, estrutura molecular da matriz, interações específicas carga-matriz, etc. (Canedo & Valsamis, 1994).

A dispersão de algumas cargas minerais requer a aplicação de forças elevadas para separar os aglomerados, sendo estas forças geradas pelo atrito viscoso no polímero fundido em temperaturas próximas ao ponto de fusão. Nesses casos, a mistura dispersiva ocorre mais intensamente durante o estágio de fusão (Manas-Zloczower & Feke, 2009). O caso particular da *nanodispersão* (dispersão em escala nanométrica) dos silicatos em camadas em matrizes poliméricas fundidas é afetado pelos mecanismos de intercalação e esfoliação discutidos na seção anterior. (Dennis *et al.*, 2001; Reyna-Valencia & Bousmina, 2009).

Apesar de o processo de mistura por extrusão ser o mais comum das práticas industriais e também estratégia preferencial para a preparação de nanocompósitos poliméricos, grande parte da literatura científica tem sido voltada para o estudo da modificação química da argila, tipo e teor de

compatibilizantes empregados, de forma a maximizar as interações entre a argila e a matriz polimérica.

Os nanocompósitos podem ser preparados, via técnica de intercalação no estado fundido, através de uma variedade de dispositivos que geram deformações e tensões de cisalhamento. Entre os equipamentos utilizados preferencialmente, os misturadores internos com rotores contrarrotacionais e as extrusoras modulares de dupla rosca corrotacionais completamente entrelaçadas, têm mostrado uma maior flexibilidade e eficiência na dispersão da argila (Alves, 2010).

2.4.1. Misturador interno

O misturador interno é um equipamento utilizado para o processamento descontínuo (em batelada), sendo principalmente utilizado na indústria para o processamento de borracha. Por trabalhar em quantidades de pequena escala, o misturador interno é o equipamento adequado para o desenvolvimento e avaliação de compósitos e blendas poliméricas em laboratório (Manas-Zloczower, 1991; Valsamis *et. al.*, 1997; Inoue, 2009).

O misturador interno é formado por uma câmara com seção transversal na forma do número 8 e comprimento 2 a 4 vezes o diâmetro da meia-câmara. Dentro de cada meia-câmara é centralizado um rotor com asas que raspam as paredes da câmara. Geralmente os rotores estão posicionados separadamente e giram em sentido contrário, tratando-se de um equipamento contrarrotacional tangencial (não entrelaçado), como mostra a Figura 2.18.

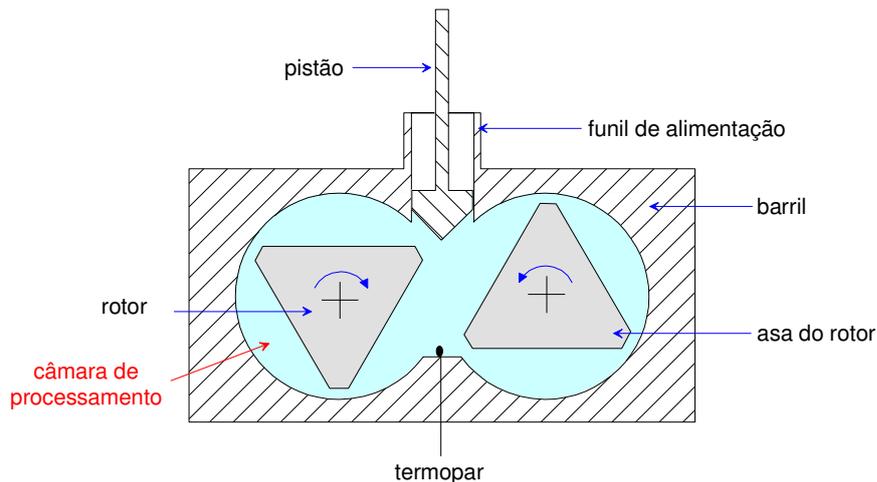


Figura 2.18 – Esquema de um misturador interno.

O desenho dos rotores (número, perfil e distribuição das asas) é característico de cada modelo. Os misturadores em escala de laboratório possuem rotores intercambiáveis. Modelos de alta intensidade de mistura com três asas por rotor (tipo *roller*), reduzindo o volume livre na câmara de processamento são apropriados para a dispersão de cargas minerais. Modelos de baixa intensidade, com uma asa por rotor e maior volume livre (tipo *sigma*) podem ser utilizados para a mistura distributiva de fibras vegetais (Figura 2.19).

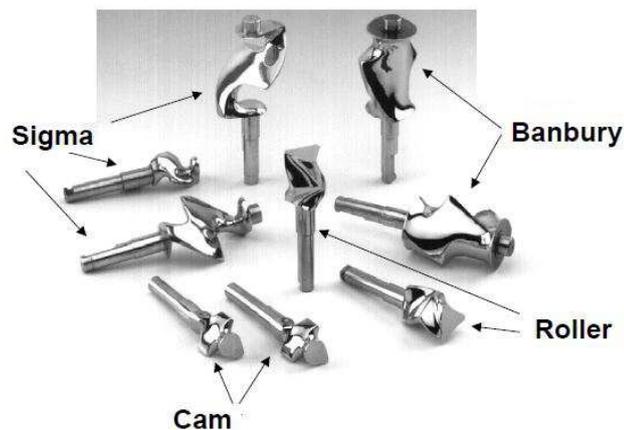


Figura 2.19 – Tipos de rotores utilizados em misturadores internos em escala de laboratório. Fonte: Manual do Haake Rheomix 600.

Os misturadores internos são equipamentos versáteis permitindo uma grande liberdade na escolha das condições operacionais: *temperatura*

(controlada através de um sistema de aquecimento elétrico e resfriamento pneumático da câmara de processamento), *pressão* (controlada – dentro de certos limites – pela posição do pistão que fecha a câmara de processamento), *fator de enchimento* da câmara de mistura, de acordo com o volume da batelada nas condições de processamento, e *velocidade de rotação* que pode ser programada em função do tempo. O *protocolo de alimentação* (momento em que cada insumo é adicionado) e o *tempo de processamento* são estabelecidos arbitrariamente pelo operador, de acordo com as necessidades do processo.

O sistema de controle do misturador monitora o torque nos rotores e a temperatura no interior da câmara de processamento em função do tempo e fornece a informação em forma gráfica e numérica (os misturadores internos em escala de laboratório são conhecidos como “reômetros de torque”, ainda que sua utilidade na medição das propriedades reológicas do material processado seja bastante limitada). Integrando o torque em função do tempo é possível avaliar a energia mecânica dissipada no material durante o processo:

$$\hat{E} = \frac{2\pi}{m} \int_0^t N(t')Z(t')dt' \quad (2.12)$$

onde Z é o torque total e N é a velocidade dos rotores; t é o tempo de processamento, m é a massa de material na câmara de processamento. Se o torque é medido em N·m, a massa em gramas, o tempo em segundos, e a velocidade de rotação em voltas por segundo, a energia específica \hat{E} fica expressa em J/g = kJ/kg. Uma unidade bastante comum na literatura técnica é kWh/kg (1 kJ/kg = 3600 kWh/kg).

A energia específica assim avaliada é a variável de processo utilizada neste trabalho para quantificar o processamento no misturador interno. A energia específica é uma característica do processamento imposto no material, independente do tamanho do equipamento, que permite comparar processos contínuos e descontínuos. Outras variáveis de processo inacessíveis à determinação experimental direta (tensões e taxas de deformação na câmara

de processamento, etc.) podem ser estimadas em forma aproximada utilizando modelos globais (Costa *et al.*, 2008).

Shih & Wetzel (2009) avaliaram o processamento de blendas e compósitos de matriz polimérica semicristalina em misturadores internos e observaram quatro etapas distintas sendo desenvolvidas ao longo do tempo, como ilustrado no gráfico de torque versus tempo (Figura 2.20):

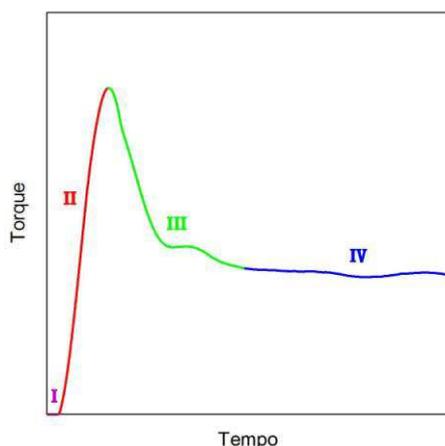


Figura 2.20 – Esquema do comportamento torque-tempo no misturador interno processando um polímero semicristalino mostrando as quatro etapas do processo de acordo com Shih & Wetzel (2009).

- I: Torque desprezível: escoamento das partículas sólidas elásticas.
- II: Aumento súbito do torque: deformação plástica das partículas sólidas poliméricas.
- III: Queda gradual do torque: fusão do polímero.
- IV: Torque aproximadamente constante: escoamento viscoso do polímero fundido.

Este comportamento foi verificado experimentalmente pela observação do processo em um misturador de laboratório com câmara de processamento transparente. A divisão em etapas será utilizada no capítulo 5 (Resultados e Discussão) para identificar o estágio de processamento dos materiais no misturador interno.

Existe uma extensa literatura sobre a modelagem matemática do processo de mistura em misturadores internos utilizando métodos numéricos avançados; a revisão de Yang & Manas-Zloczower (2009) sumariza o estudo da arte sobre o tema. Goodrich & Porter (1967), Bousmina *et al.* (1999) apresentaram modelos do misturador interno como reômetro; Yang *et al.* (1995) e Canedo & Valsamis (2009) consideraram padrões de escoamento, taxas de deformação, tensões de atrito viscoso, etc. como as variáveis relevantes para o processo de mistura.

2.4.2. Extrusora 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. (Rauwendaal, 2001). Neste tipo de extrusora, duas roscas giram lado a lado dentro de um barril e são classificadas quanto ao posicionamento destas como completa ou parcialmente interpenetrantes, tangenciais e independentes, como mostrado na Figura 2.21.

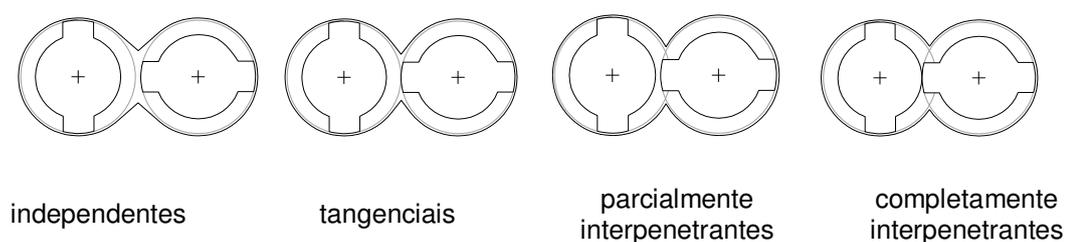


Figura 2.21 – Esquema do posicionamento transversal das roscas em extrusoras dupla rosca. Fonte: Canedo, 2010.

Nas extrusoras dupla rosca completamente interpenetrantes as roscas estão dispostas de forma que o filete de uma rosca se encaixa no canal da outra, podendo apresentar características auto-limpantes. Este mecanismo reduz a probabilidade de estagnação e degradação do polímero. Em relação ao sentido de rotação, as extrusoras de dupla rosca são ainda classificadas como

corrotacionais, quando as roscas giram no mesmo sentido e contrarrotacionais quando giram em sentidos opostos, como ilustrado na Figura 2.22.

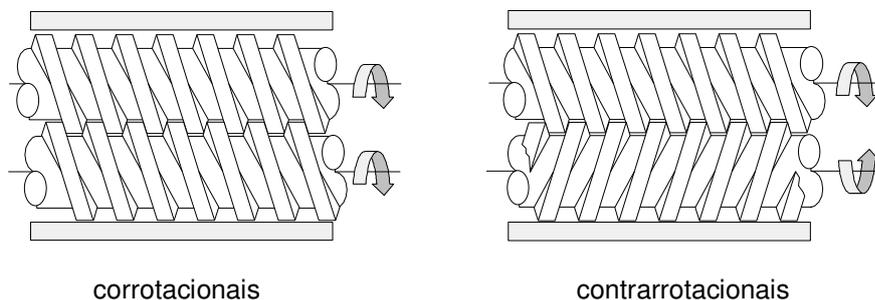


Figura 2.22 – Esquema do posicionamento axial das roscas em extrusoras roscas duplas completamente interpenetrantes. Fonte: Canedo, 2010.

No caso da extrusora corrotacional completamente interpenetrante, o material é empurrado para frente, alternando de uma rosca para outra e de um canal para outro, permitindo um transporte mais eficiente, quando comparado ao das extrusoras de rosca única. Além disso, a ação de mistura na extrusora de rosca dupla é mais intensa, já que na região de entrelaçamento das roscas, boa parte do fluxo do fundido polimérico é dividido e transferido de um canal da rosca para o 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.

Outra característica interessante das extrusoras de dupla rosca corrotacionais disponíveis no mercado é o caráter modular da rosca e do barril, que permite a montagem de um número elevado de diferentes configurações a partir de uma limitada variedade de componentes. O barril pode ser composto por seções específicas para a alimentação de insumos sólidos, injeção de aditivos líquidos, degasagem, etc; e as roscas formadas por elementos de transporte ou mistura.

As extrusoras contrarrotacionais interpenetrantes (completamente) são amplamente utilizadas na indústria para o processamento de materiais termoplásticos de fácil degradação (como formulações de PVC) e também na preparação de compósitos, em sistemas que requerem a remoção de solventes voláteis (desvolatilização) e para processamento reativo. Esses equipamentos

também são utilizados como misturadores contínuos, na preparação de compósitos em escala de laboratório. Porém, as extrusoras corrotacionais completamente interpenetrantes transformaram-se no equipamento de escolha, tanto na indústria quanto no laboratório, para muitas aplicações que envolvem o processamento de materiais de elevada viscosidade. Na indústria de processamento de polímeros este é o equipamento preferencial para a preparação de blendas e compósitos, para degasagem e devolatilização, para processamento reativo, etc. (Dreiblatt & Eise, 1991; White, 1991; White, 2003; Kohlgrüber, 2008; Anderson, 2009; Sakai, 2009).

Na câmara de processamento das 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 (Figura 2.23) 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. Os filetes têm pontas e faces (uma ativa – que empurra o material – e outra passiva) e as pontas dos filetes definem vértices (ativo, passivo) na interseção com as faces.

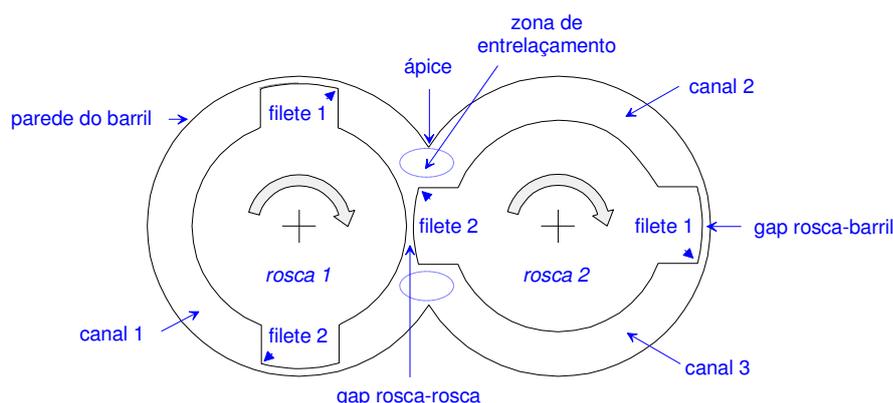


Figura 2.23 – Corte de uma extrusora dupla rosca corrotacional genérica ilustrando a nomenclatura das diferentes partes da rosca e das zonas na câmara de processamento. Fonte: Canedo, 2010.

Nas *extrusoras corrotacionais interpenetrantes* os filetes dividem a câmara de processamento em vários canais paralelos conectados unicamente através dos *gaps* entre a ponta dos filetes e barril e entre as duas roscas. Os

canais helicoidais ficam abertos na direção axial (ao longo da extrusora), mas isolados uns dos outros. A seção normal dos canais varia periodicamente enquanto os filetes atingem a zona de entrelaçamento entre as duas roscas. Essa característica é a chave do excelente desempenho destas extrusoras como misturadores contínuos, como será discutido mais adiante. Uma grande variedade de desenhos para elementos de mistura modulares estão disponíveis para interconectar os canais e aumentar a mistura através e ao longo da câmara de processamento (Canedo, 2010).

Em todas as extrusoras, incluindo as monoroscas, os filetes “raspam” ou “limpam” a superfície interna do barril enquanto giram. Como a maioria dos líquidos (desde a água e os solventes de baixa massa molar até os polímeros fundidos de alta viscosidade) adere às superfícies sólidas em contato com eles, a limpeza impede a formação de espessas camadas de material estagnado na superfície do barril. O material nessas condições não seria bem misturado e, por estar exposto a temperaturas mais elevadas por um período de tempo acima do tempo médio de residência, sofreria degradação. Ainda que a superfície do barril seja limpa pela rotação dos filetes, camadas estagnadas de material acumulam-se na superfície das roscas. Porém, uma das características mais interessantes das extrusoras completamente interpenetrante é a possibilidade de uma rosca limpar a superfície da outra.

Com o desenho apropriado dos filetes, as extrusoras de dupla rosca corrotacionais entrelaçadas podem ser feitas completamente auto-limpantes, com os vértices dos filetes de uma rosca raspando as faces dos filetes da outra rosca e vice-versa (Figura 2.24). Após uma volta de rosca, a superfície das duas roscas são completamente raspadas (limpas).

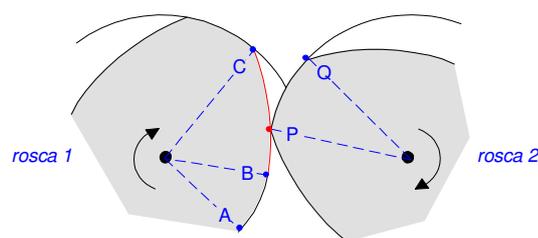


Figura 2.24 – Efeito autolimpante: o vértice **P** da rosca 2 raspa a face **BC** (vermelho) do filete na rosca 1. Fonte: Canedo, 2010.

Elementos de rosca

Os elementos de transporte estão disponíveis em grande variedade de comprimentos e passos de rosca, incluindo elementos restritivos, com passo reverso (Figura 2.25 a-c).

O elemento auto-limpante padrão para mistura é o bloco de discos de malaxagem. O número e a espessura dos discos, e o deslocamento angular entre os mesmos, permitem a montagem de blocos com diversas características de transporte e mistura (Figura 2.26a-c e Figura 2.27a).

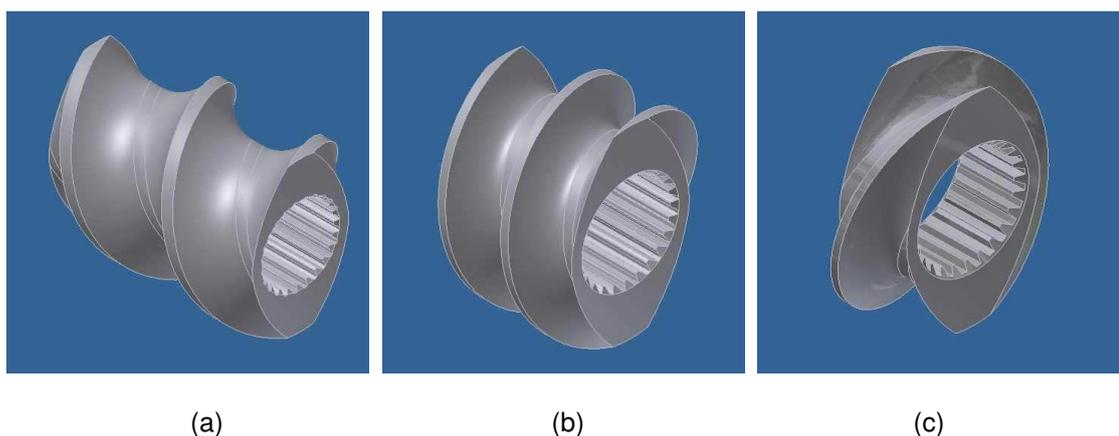


Figura 2.25 – Elementos modulares para extrusora de dupla rosca corrotacional: (a) elemento de passo longo; (b) elemento de passo curto; (c) elemento restritivo. Cortesia de Metalúrgica Escarpa, Novo Hamburgo RS.

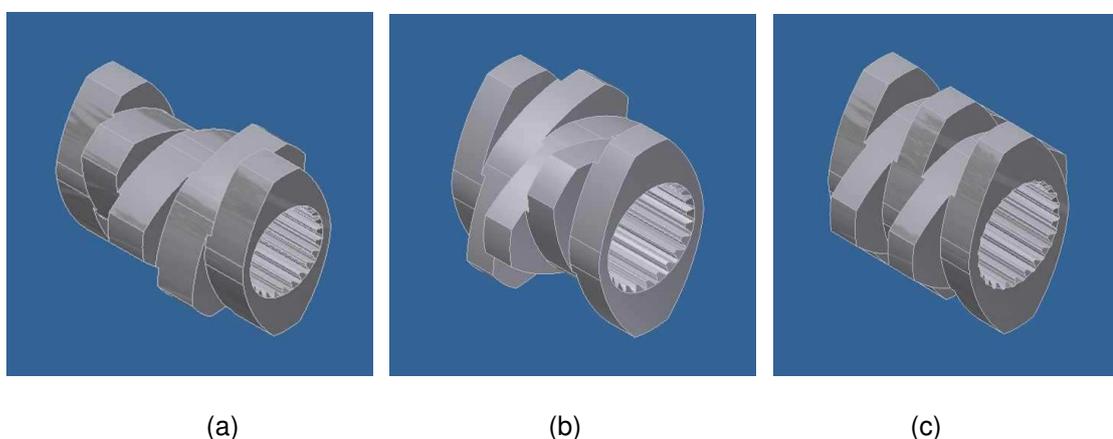


Figura 2.26 – Blocos de malaxagem convencionais de dois filetes para extrusoras de dupla rosca corrotacional: (a) arraste positivo (offset angular: $+45^\circ$); (b) arraste negativo (offset angular: -45°); sem arraste (neutro, offset angular: $\pm 90^\circ$). Cortesia de Metalúrgica Escarpa, Novo Hamburgo RS.

Para a mistura distributiva e/ou mistura dispersiva de baixa intensidade (como é o caso, por exemplo, da dispersão de fibras vegetais em matrizes poliméricas fundidas), elementos especiais que reduzem o caráter completamente auto-limpante da rosca, em benefício de uma ação mais suave que misture sem afetar a integridade física das cargas (Figura 2.27b-c).

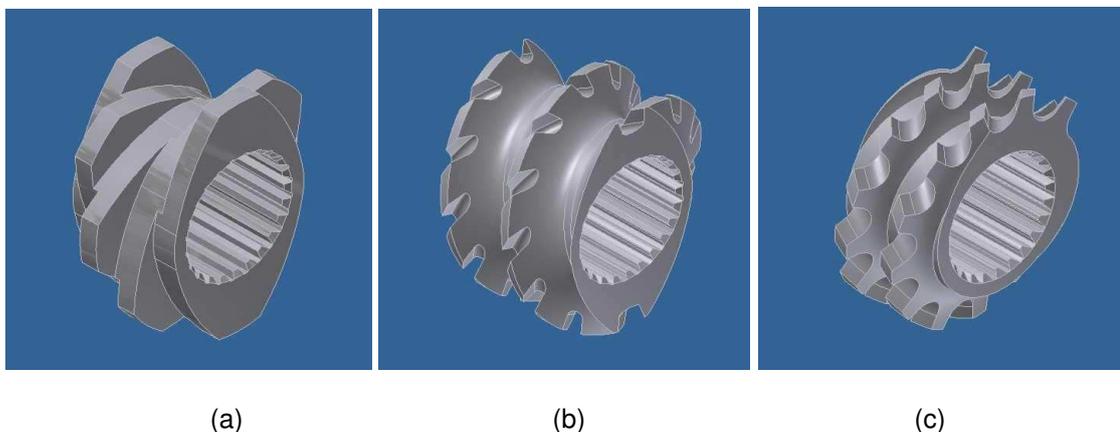


Figura 2.27 – Elementos de mistura não convencionais para extrusoras de dupla rosca corrotacionais: (a) bloco de malaxagem com discos estreitos; (b) elemento de transporte com filetes ranhurados tipo SME; (c) elemento de transporte com filetes ranhurados tipo ZME (passo negativo da hélice do filete, positivo das ranhuras). Cortesia de Metalúrgica Escarpa, Novo Hamburgo RS.

Padrões de escoamento na extrusora dupla rosca

A câmara de processamento de uma extrusora de dupla rosca corrotacional interpenetrante, com roscas de $n_F = 2$ filetes helicoidais, fica dividida em $2n_F - 1 = 3$ canais paralelos. Os canais estão completamente abertos na direção axial, mas isolados uns dos outros e conectados apenas através dos gaps. Porém, os canais da extrusora de dupla rosca, em contraste com os canais da extrusora monorosca, não são uniformes. Em roscas com mais de um filete, a posição, a forma, a área transversal, e o padrão de interconexões do canal muda periodicamente ao longo da extrusora, seguindo o caminho helicoidal ao redor das duas roscas (Figura 2.28).

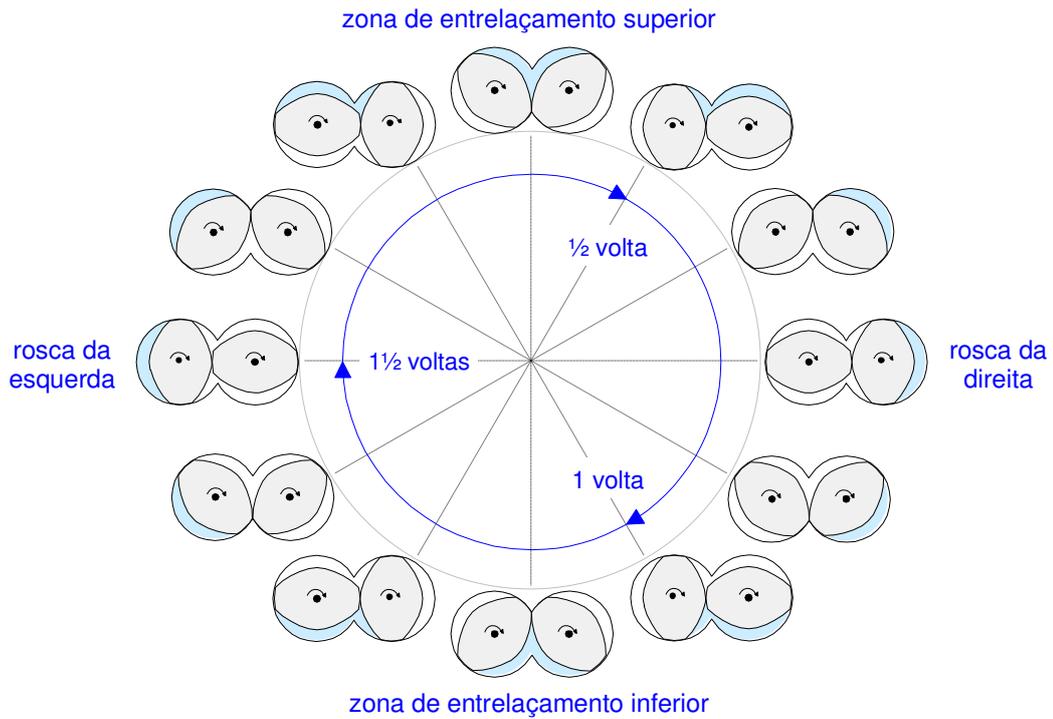


Figura 2.28 – Ciclo do canal para uma rosca de dois filetes. Desenhado com intervalos de 45°. Fonte: Canedo, 2010.

Durante um ciclo completo cada canal passa da rosca da esquerda para a rosca da direita através da zona de entrelaçamento superior, e novamente da rosca da direita para a rosca da esquerda através da zona de entrelaçamento inferior. A forma e a área transversal do canal permanecem constantes nos estágios de rosca, onde o canal gira ao redor dos eixos correspondentes, mas tanto a forma quanto a área transversal mudam enquanto o canal percorre a zona de entrelaçamento sob a influência das duas roscas ao mesmo tempo. Nos estágios de entrelaçamento a área do canal aumenta, atinge o máximo, e diminui, seguindo um ciclo de expansão e compressão (Figura 2.29).

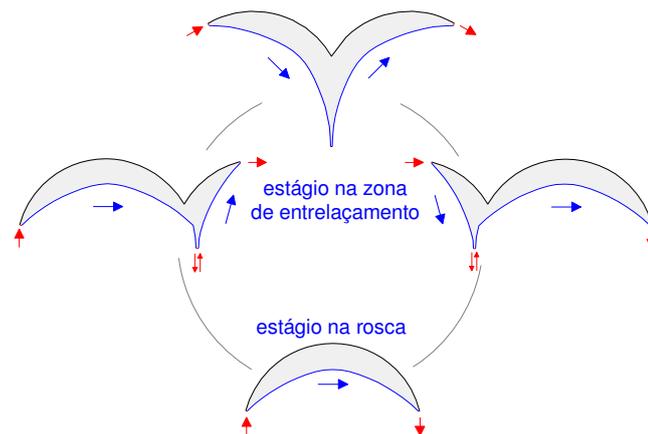


Figura 2.29 – Mudanças cíclicas da forma e tamanho do canal em uma extrusora com roscas de dois filetes. Fonte: Canedo, 2010.

O ciclo do canal em blocos de malaxagem tem características semelhantes ao ciclo do canal nos elementos de transporte. Em particular, observam-se os mesmos estágios de rosca e de entrelaçamento e os mesmos processos de compressão e expansão na zona de entrelaçamento. A seção transversal de um disco de malaxagem é idêntica à seção transversal de um elemento de transporte, formada por $2n_F - 1$ *canais parcialmente bloqueados*. Os filetes segmentados formados pelas pontas dos lóbulos sucessivos definem dois canais através do bloco: um canal maior ou *canal principal* que determina a direção de arraste do bloco, e um canal menor ou *canal secundário* na direção oposta. “Maior” e “menor” fazem referência à largura dos canais. Ao todo, têm-se k_S canais principais e k_S canais secundários. Esta descrição é atribuída a Loomans (Todd, 1998).

O material na câmara de processamento de um disco de malaxagem está submetido a um movimento cíclico enquanto passa de uma rosca para outra através da zona de entrelaçamento. O processo é semelhante ao que acontece nos elementos de transporte: são definidos os estágios de rosca e de entrelaçamento e pode-se observar os processos de compressão e expansão na zona de entrelaçamento, com a correspondente mudança de tamanho e forma das câmaras de disco. A Figura 2.30 ilustra o que acontece a uma câmara de disco durante o meio-ciclo do canal: a evolução da seção

transversal em intervalos de 15° de rotação da rosca. A extensão do meio-ciclo ($1.5\pi = 270^\circ$) é válida para todos os discos bilobulares.

As diferenças entre o ciclo do canal nos elementos de transporte e o ciclo da câmara nos blocos de malaxagem originam-se no fato de os canais dos elementos de transporte estão completamente abertos ao longo da extrusora, e as câmaras de disco estão parcialmente fechadas, limitadas a um disco na direção axial. Porém, as câmaras do disco não estão completamente fechadas, mas interconectadas com as câmaras de dois discos vizinhos, através das aberturas dos canais (principal e secundário).

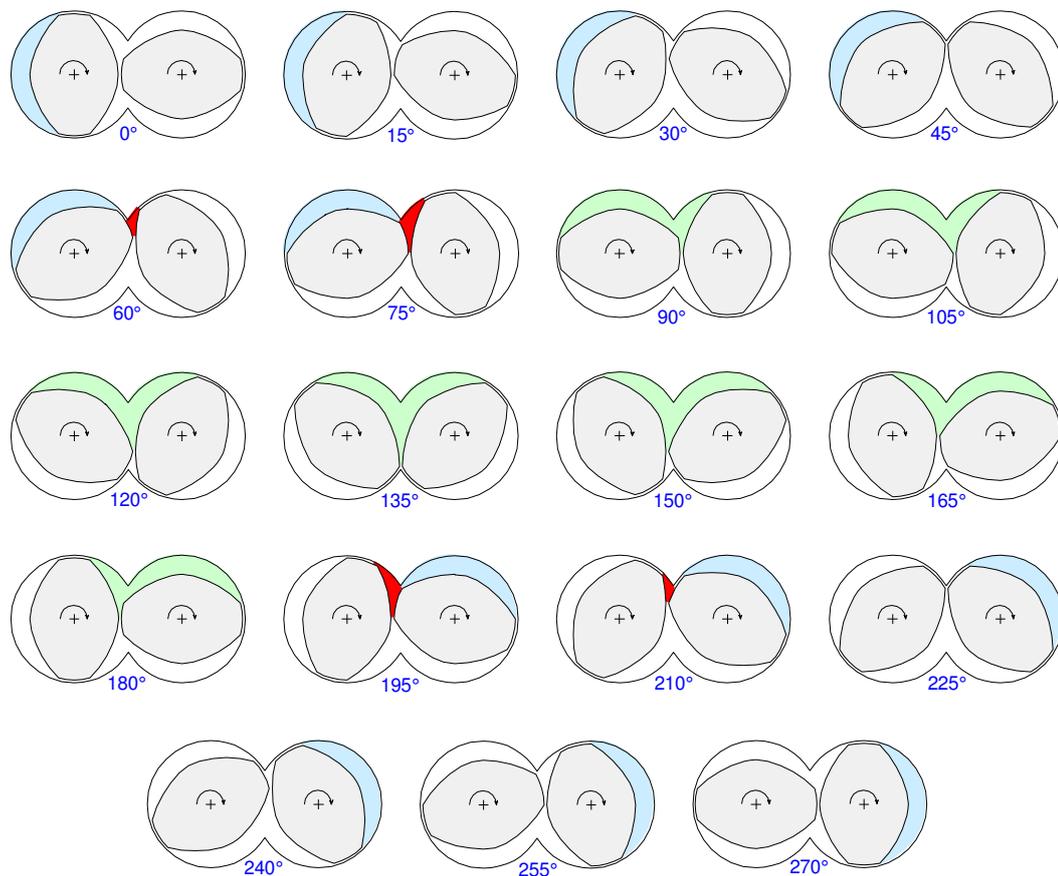


Figura 2.30 – Metade do ciclo de uma câmara de disco em um bloco de malaxagem. Fonte: Canedo, 2010.

Na Figura 2.30 é possível observar:

- (1) O movimento da câmara, sem mudar a forma ou o tamanho, durante o *estágio de rosca* (azul), na rosca da esquerda ($0^\circ \rightarrow 45^\circ$).
- (2) A formação do *quarto bolso* (vermelho), em paralelo com o movimento da câmara nos últimos passos do estágio da rosca ($45^\circ \rightarrow 75^\circ$).
- (3) Incorporação (instantânea) do quarto bolso à câmara do disco, que aumenta de tamanho e muda sua forma (75°).
- (4) O movimento da câmara durante o *estágio de entrelaçamento* (verde), com significativas mudanças de forma e tamanho ($75^\circ \rightarrow 195^\circ$); *sub-estágio de expansão* ($75^\circ \rightarrow 135^\circ$) onde o volume da câmara do disco aumenta gradualmente, e *sub-estágio de compressão* ($135^\circ \rightarrow 195^\circ$) onde o volume da câmara do disco diminui gradualmente.
- (5) Separação (instantânea) do quarto bolso (vermelho) da câmara do disco, que diminui de tamanho e muda de forma (195°), adquirindo a forma e tamanho característicos do estágio de rosca.
- (6) O movimento da câmara, sem mudar a forma ou o tamanho, durante o *estágio de rosca* (azul pálido), na rosca da direita ($195^\circ \rightarrow 270^\circ$).
- (7) O colapso do *quarto bolso* (vermelho), em paralelo com o movimento da câmara nos primeiros passos do estágio da rosca ($195^\circ \rightarrow 225^\circ$).

A Figura 2.31 mostra esquematicamente o padrão de interconexões entre as câmaras de dois discos de malaxagem sucessivos.

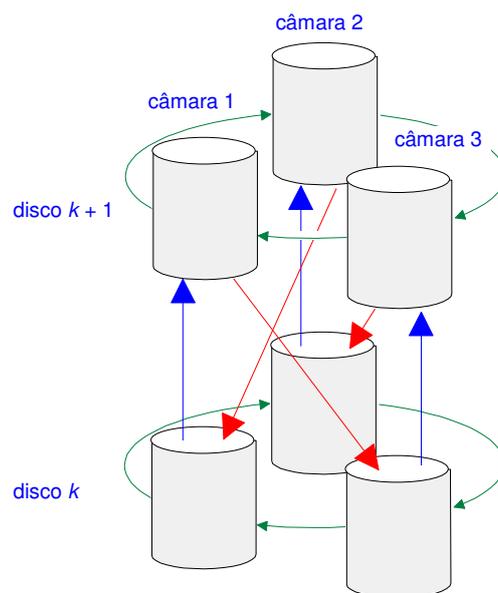


Figura 2.31 - Modelo das câmaras de disco (discos bilobulares com três câmaras por disco), mostrando as conexões entre discos sucessivos pelo canal principal (azul) e secundário (vermelho); as conexões através do gap disco-barril dentro do mesmo disco se mostram em verde. Fonte: Canedo (1997).

Configuração das roscas e condições de processamento

A sequência de seções de barril e elementos de rosca (a *configuração* da extrusora) para cada processo é estabelecida com base nos requisitos específicos do processo e leva em consideração os estágios a serem implementados: alimentação e transporte de sólidos, fusão/amolecimento do polímero, mistura e homogeneização das cargas, pressurização, etc. (Tadmor, 2006; Canedo, 1997).

As características geométricas das extrusoras de dupla rosca são definidas através de vários parâmetros: o diâmetro (máximo) da rosca, o fator de forma (razão entre o diâmetro máximo e mínimo da rosca, que determina o volume livre na câmara de processamento), e o comprimento da rosca (expresso geralmente em diâmetros, o “L/D” da máquina). A velocidade de rotação máxima das roscas e potência do motor são os principais parâmetros técnicos. A potência é frequentemente especificada como o torque disponível por eixo.

As extrusoras operam em estado estacionário e, portanto, pressões, temperatura, fluxos, etc. são independentes do tempo. Para operar a extrusora é necessário estabelecer *condições operacionais*, escolhidas de acordo com os requisitos específicos do processo:

- *Perfil de temperatura do barril*: o barril está dividido em zonas independentes de controle de temperatura (usualmente cada seção corresponde a uma zona); o operador seleciona uma temperatura para cada zona e o sistema de aquecimento (elétrico)/resfriamento (usualmente hidráulico) mantém aproximadamente a temperatura da parede interna da câmara de processamento no valor selecionado durante o processamento. Cabe assinalar que essa temperatura *não* é a temperatura do material dentro da câmara de processamento.
- *Velocidade de rotação das roscas* (rpm).
- *Vazão mássica*: contrariamente ao que acontece nas extrusoras monorosca, as extrusoras de dupla rosca são invariavelmente operadas a taxas de alimentação inferiores à máxima. A vazão (taxa de entrada e saída de material, iguais em estado estacionário) é uma condição que deve ser estabelecida pelo operador, dentro das limitações (*janela de operação*) do processo. Para configurações com múltiplos pontos de alimentação é conveniente tomar a vazão à saída da extrusora (*output rate*) como condição operacional principal, e definir o protocolo de alimentação (distribuição da taxa alimentação entre as portas disponíveis) como outra condição de operação.

Uma série de variáveis de processo podem ser medidas durante o processamento. Em equipamentos apropriadamente instrumentados, pressões e temperaturas no interior da câmara de processamento e/ou do cabeçote são variáveis de processo acessíveis. A temperatura de descarga do material pode ser medida manualmente. Porém, a variável acessível mais importante é a potência mecânica dissipada no material. Sendo a potência uma grandeza extensiva, é comum utilizar a energia específica (potência dividida pela vazão

mássica), expressa em kJ/kg ou kWh/kg. A energia específica está relacionada ao torque e a velocidade rotação da rosca:

$$\hat{E} = \frac{W}{G} = \frac{4\pi ZN}{G} \quad (2.13)$$

onde \hat{E} é a energia específica, G é a vazão mássica, Z é o torque por eixo e N é a velocidade de rotação da rosca (em voltas por unidade de tempo). A energia específica é – em primeira aproximação – uma característica do processamento imposto no material, que permite comparar processos contínuos e descontínuos.

Outras variáveis de processo, de importância crítica no estudo dos efeitos do processamento na estrutura e desempenho do material, são inacessíveis à determinação experimental. Tal é o caso dos perfis de enchimento, pressão, temperatura, etc. ao longo da extrusora, das taxas de deformação e tensões impostas no material durante sua passagem pela extrusora, dentre outras. Estas variáveis de processo podem ser estimadas através da simulação do processo.

Simulação de processo na extrusora dupla rosca

Um dos objetivos maiores da Ciência e Engenharia de Materiais é relacionar as propriedades do material com a estrutura a nível microscópico, e a estrutura com o processamento.

O primeiro elo da cadeia (relação processamento/estrutura) é o foco dessa pesquisa. Ainda não é possível prever quantitativamente as características requeridas pelo processo para obter a estrutura desejada, mas obviamente o caminho para se atingir o objetivo final passa pelo estudo detalhado dos processos.

Pacotes de software comerciais estão disponíveis no mercado para a simulação numérica global (isto é, de ponta a ponta) do processo em extrusoras de dupla rosca corrotacionais (Markarian, 2002; Markarian, 2005). Dentre eles destaca-se o *Twin-Screw Extruder Simulator* (WinTXS) (Fig. 2.32),

agora em sua versão 3 para o sistema operacional Windows XP e Windows 7 (Canedo, 1999), amplamente utilizado e extensamente validado (Kohlgrüber, 2008) pela indústria de processamento de polímeros e outros segmentos que utilizam extrusoras de dupla rosca, como a indústria farmacêutica e de processamento de alimentos, na América, Europa e Ásia (Markarian, 2005). Ainda que mais amplamente utilizado em pesquisa e desenvolvimento industrial, o software de simulação *global*, ao contrário da simulação computacional limitada a regiões específicas da câmara de processamento, não tem sido muito utilizado na pesquisa acadêmica.



Figura 2.32 – Splash screen do programa WinTXS, versão 3.

Como a maioria de seus congêneres, o WinTXS requer que as características geométricas e técnicas da extrusora a ser simulada sejam incorporadas pelo fornecedor, porém, os parâmetros dos materiais do sistema a ser simulado devem ser introduzidos pelo usuário. O software permite a configuração gráfica do barril e da rosca modulares (opcionalmente do cabeçote, filtros, matriz, etc.), a seleção das condições operacionais e de modelos de processo alternativos a ser utilizados (por exemplo, para modelar a transferência de calor entre a câmara de processamento e o barril). Uma vez que a simulação é concluída, os resultados são apresentados em forma de tabelas e gráficos. WinTXS fornece perfis axiais de pressão, temperatura, etc. estimativas dos principais parâmetros de mistura e da distribuição de tempo de residência na extrusora, entre outros resultados (Canedo, 2009; Dreiblatt & Canedo, 2012). A Figura 2.33 mostra um típico output de WinTXS.

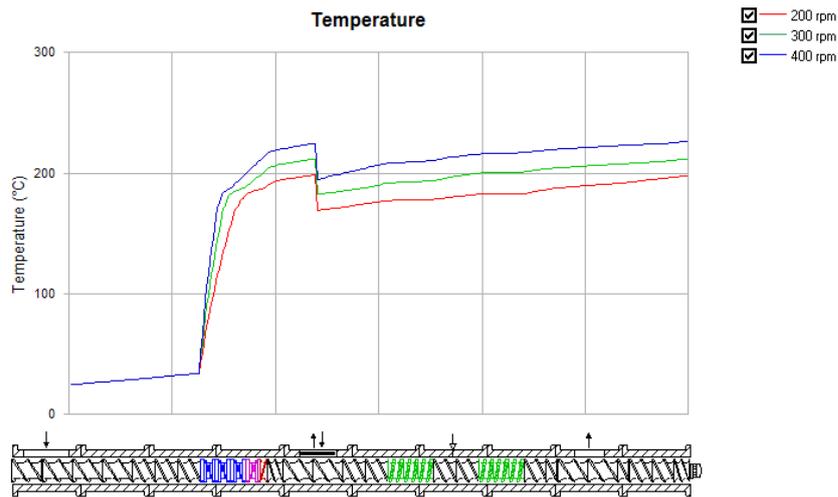


Figura 2.33 – Perfis axiais da temperatura média do material na câmara de processamento previstos por WinTXS para três valores da velocidade de rotação das roscas. Simulação da preparação de um composto PP/CaCO₃ na extrusora de dupla rosca corrotacional Coperion ZSK-30.

Dois tipos de modelos matemáticos são utilizados para a simulação numérica de processos em extrusoras de dupla rosca:

(a) Modelos bi ou tridimensionais (2D/3D), que permitem obter resultados detalhados (perfis radiais e tangenciais de velocidade e temperatura, etc) mas ficam limitados a seções da extrusora onde esse tipo de modelagem pode ser desenvolvido em condições operacionais limitadas. Os procedimentos utilizados neste tipo de simulação estão baseados nas técnicas da mecânica de fluidos computacional (*computational fluid dynamics* ou CFD). Os fundamentos são expostos em monografias especializadas (Tucker, 1989) e em alguns textos de processamento de polímeros (Osswald & Hernández-Ortiz, 2006). Este tipo de simulação é utilizado principalmente em pesquisas científicas.

(b) Modelos unidimensionais (1D) fornecem resultados aproximados, mas permitem simular o *processo global* na extrusora, do funil de alimentação à descarga da matriz, em sistemas de maior interesse tecnológico (blendas, compósitos) e condições operacionais realistas. Este tipo de simulação é amplamente utilizado na indústria e é geralmente implementada em pacotes de software comerciais.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ESPECÍFICA

Neste capítulo é apresentada uma revisão dos principais trabalhos publicados sobre o efeito do processamento no estado fundido em nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita. Além disso, detalhes interessantes referentes ao processamento podem ser obtidos em trabalhos cuja ênfase está nos efeitos da formulação (diferentes *grades* de PP, diferentes organofilizantes ou agentes compatibilizantes, etc.). Ocasionalmente serão analisados trabalhos sobre o processamento no estado fundido de nanocompósitos com outras matrizes (PA, PE, etc.).

O panorama da pesquisa acadêmica nesta área no Brasil é discutido por Anadão *et al.*, 2011, onde um dos pontos levantados foi a necessidade de se intensificar as pesquisas sobre os processos de intercalação e esfoliação, maximizando a uniformidade das nanodispersões; pontos estes associados às formulações e às condições de processamento.

Os nanocompósitos poliméricos são conhecidos desde 1950, tendo um maior interesse surgido nos meios acadêmicos e industriais quando um grupo de pesquisadores do Toyota Research Center, no Japão, ao final da década de 80, desenvolveu nanocompósitos com carga de argilas esmectíticas pelo método de polimerização *in situ* dos monômeros correspondentes. No início da década de 90, o mesmo grupo, associado a outros pesquisadores, reportaram a preparação nanocompósitos de nylon e outros polímeros polares pelo método de intercalação no estado fundido (Ray & Okamoto, 2003; Okamoto, 2007).

Nanocompósitos com blendas incluindo a matriz apolar de polipropileno foram preparados pela primeira vez em 1996 (Furuchi *et al.*, 1996; Oya, 2000). Okada e colaboradores, no Toyota Research Center (Kawasumi *et al.*, 1997; Kato *et al.*, 1997; Hasegawa *et al.*, 1998) obtiveram nanocompósitos de polipropileno com silicatos em camadas organofilizados utilizando o copolímero enxertado de propileno e anidrido maleico como agente compatibilizante. Estes pesquisadores enunciaram o paradigma metodológico-interpretativo, que ainda prevalece, sobre a preparação de nanocompósitos PP/PP-*g*-MA/OMMT: intercalação do compatibilizante (PP-*g*-MA) nas galerias da argila organofílica

(OMMT), seguido da esfoliação (parcial) da estrutura intercalada assim gerada na matriz polimérica (PP).

A partir desse momento muitos trabalhos foram publicados explorando teórica e experimentalmente o efeito do tipo de matriz polimérica e argila, organofilizantes e compatibilizantes, equipamentos de processo e condições de processamento, na estrutura e propriedades dos nanocompósitos PP/MMT. Referências da literatura abordando o conjunto das tecnologias disponíveis para preparação de nanocompósitos incluem Manias *et al.* (2001), Jayaraman & Kumar (2006) e Lee *et al.* (2007).

O primeiro trabalho dedicado *especificamente* ao efeito do processamento sobre a estrutura dos nanocompósitos poliméricos preparados pelo método de intercalação no estado fundido foi desenvolvido por um grupo de pesquisadores liderados por J. L. White da Universidade de Akron e D. R. Paul da Universidade do Texas em Austin (Dennis *et al.*, 2001). Neste trabalho foi avaliado o efeito do processamento no grau de nanodispersão (intercalação/esfoliação) de duas OMMT (Cloisite 15A e Cloisite 30B) em matriz de PA6, processados em extrusoras monorosca, dupla rosca corrotacional (duas configurações de rosca, caracterizadas como de baixa e média intensidade de mistura), extrusoras dupla rosca contrarrotacional entrelaçada (três configurações de rosca, caracterizadas como de baixa, média e alta intensidade de mistura) e extrusora de dupla rosca contrarrotacional não-entrelaçada (também com três configurações de rosca, caracterizadas como de baixa, média e alta intensidade de mistura); para um total de oito diferentes geometrias. As condições operacionais foram mantidas constantes para todas as extrusoras de dupla rosca: 5 kg/h para diâmetro de rosca nominal de 30 mm, 200 rpm e 240°C; e a extrusora monorosca foi operada a 40 rpm. A distribuição de tempos de residência (RTD) foi avaliada, o grau de nanodispersão foi determinado pelo deslocamento e a área do pico principal por DRX e pelo número de plaquetas observadas através de imagens de MET. Os resultados mostraram que a melhor dispersão foi obtida para as extrusoras dupla rosca contrarrotacionais com roscas de intensidade média; resultados intermediários foram obtidos com a extrusora de dupla rosca corrotacional e o

menor grau de dispersão foi observado nas amostras processadas na extrusora monorosca. Os autores discutiram os resultados em termos do tempo de residência médio, da amplitude da RTD, e do nível de cisalhamento. O aumento do tempo de residência melhorou a esfoliação, mas foram observados valores intermediários para o grau de mistura distributiva (associado à amplitude da RTD) e dispersiva (associado ao tipo de rosca utilizado): excessiva mistura intensiva e extensiva resultou em uma pobre dispersão na escala nanométrica. Os autores sugeriram que cisalhamento intenso é requerido para iniciar o processo e separar os aglomerados de argila em tactóides, mas um tempo de residência razoável, em um ambiente com moderada intensidade, é necessário para completar a intercalação da matriz e a esfoliação dos tactóides.

Trabalhos publicados entre 2004 e 2007

Wang *et al.* (2004) estudaram o efeito do cisalhamento na intercalação e esfoliação de compósitos de PP e 5% OMMT compatibilizados com 10% PP-*g*-MA preparados por injeção direta. Um dispositivo especial de “injeção dinâmica” no molde DPIM (*dynamic packing injection molding*) permitiu impor uma deformação de cisalhamento oscilatória durante a solidificação. Difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e transmissão foram utilizadas na caracterização dos nanocompósitos. Foram observadas morfologias diferenciadas ao longo de distintos pontos das amostras. Na superfície (pele) dos corpos de prova foi verificada a orientação nas cadeias do PP com intercalação entre as camadas da argila e no núcleo dos corpos de prova foi identificada uma estrutura com maior nível de esfoliação da argila. Os autores avaliaram a resistência ao impacto dos compósitos obtidos, verificando aumentos de 100 a 300% da resistência no material injetado “dinamicamente” em relação à matriz pura e para o material injetado “estaticamente” (procedimento usual na moldagem por injeção) a resistência ao impacto não sofreu mudanças significativas com a adição da argila.

Zhu & Xanthos (2004) estudaram o efeito do tipo de argila organofílica e das condições de processamento na estrutura de nanocompósitos PP/PP-*g*-MA/OMMT, preparados por intercalação no estado fundido em extrusora de dupla rosca corrotacional. Polipropileno homopolímero (índice de fluidez 6 dg/min, 190°C/2,16kg), dois tipos de OMMT (Cloisite 15A e Cloisite 30B) e compatibilizante PP-*g*-MA Polybond 3200 (índice de fluidez 115 dg/min, 190°C/2,16kg), na proporção 90:5:5 foram utilizados na preparação dos nanocompósitos. Duas configurações de rosca foram utilizadas, caracterizadas pelo número e tipo de blocos de malaxagem e elementos restritivos, como de alta e baixa intensidade de mistura (maior ou menor tempo de residência nas zonas com elevado nível de cisalhamento). Dois procedimentos de mistura foram testados: a) preparação de um concentrado PP-*g*-MA/OMMT na proporção 1:1 na rosca de alta intensidade, seguido de diluição com PP ou na rosca de alta ou de baixa intensidade e b) extrusão direta em ambas as roscas. Em cada caso duas velocidades de rotação das roscas foram testadas: 100 e 300 rpm. A estrutura dos nanocompósitos obtidos foi caracterizada por difração de raios X, índice de fluidez e ensaios reológicos. Em geral, maior grau de esfoliação foi obtido nos compósitos obtidos pelo procedimento em duas etapas: preparação de concentrado e posterior diluição. Os autores concluíram que o tempo de residência foi o fator dominante para a produção de nanocompósitos, porém, um elevado nível de cisalhamento por longo tempo resultou em nanocompósitos com menor grau de esfoliação.

Wiboon Lertwimolnum e Bruno Vergnes do CEMEF (França) publicaram uma série de trabalhos entre 2005 e 2007 onde avaliaram o efeito do teor de compatibilizante e das condições de processamento na estrutura e nas propriedades de nanocompósitos de PP/OMMT/PP-*g*-MA, preparados por intercalação no estado fundido em misturador interno e em extrusora de dupla rosca corrotacional. Devido à importância destas contribuições, as condições experimentais e os resultados são apresentados em detalhe a seguir. Em todos os casos a matriz foi um homopolímero de propileno com índice de fluidez 6 dg/min (230°C/2,16 kg) e temperatura de fusão de 164°C; o compatibilizante utilizado foi o PP-*g*-MA com 1% MA com índice de fluidez 10 dg/min

(190°C/0,325 kg) e temperatura de fusão de 161°C e a argila organofílica Cloisite 20A (a mesma utilizada no presente trabalho) na concentração de 5% em peso.

No primeiro trabalho, Lertwimolnum & Vergnes (2005) estudaram o efeito da concentração de compatibilizante, processando misturas com teores variando de 0 a 40%, em misturador interno (Haake Rheomix 600) operado a 100 rpm e 180°C por 10 min, com um fator de enchimento de 80%. Difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão foram as técnicas utilizadas para verificar a morfologia dos nanocompósitos obtidos. O aumento no teor de compatibilizante promoveu a diminuição do tamanho dos agregados de argila e o moderado aumento da distância entre as camadas da OMMT. Teores de compatibilizante maiores que 25% resultaram no alargamento e na diminuição da intensidade dos picos observados nos difratogramas. Claras indicações de esfoliação parcial foram observadas nas micrografias (MET) a 100.000x.

Ensaio reológico foram conduzidos em reômetro de placas paralelas em modo oscilatório no intervalo de frequências entre 0,1 e 100 s⁻¹. O módulo da viscosidade complexa foi correlacionado em termos da frequência de oscilação através de um modelo reológico que envolve uma tensão de escoamento. Os autores verificaram que a tensão de escoamento mostrou ser mais sensível ao grau de esfoliação da argila, observado por microscopia. Nas condições dos testes, para teores de PP-*g*-MA entre 10% e 25%, foi observado um aumento súbito na tensão de escoamento (de zero ao valor máximo) atribuída à incipiente esfoliação da organo-montmorilonita. A tensão de escoamento à frequência de 1 s⁻¹ tem sido proposta em trabalhos posteriores como uma medida quantitativa do grau de esfoliação para este e outros nanocompósitos poliméricos (Vergnes, 2011).

Para estudar o efeito das condições de processamento, nanocompósitos com percentual de 5% de OMMT, e proporções de 15:80 e 30:65 de PP-*g*-MA: PP, foram preparados no mesmo misturador interno, variando a velocidade de rotação dos rotores entre 10 e 150 rpm e o tempo de mistura entre 5 e 30 min; temperaturas de processamento de 180°C e 200°C foram testadas. Os autores

observaram um efeito pouco significativo das condições de processamento na distância interplanar basal (associada ao grau de intercalação); porém, especialmente no caso da velocidade de rotação dos rotores, o efeito das condições de processamento na tensão de escoamento (associada ao grau de esfoliação) foi maior.

No segundo e terceiro trabalhos Lertwimolnum & Vergnes (2005 e 2006), com base nos resultados obtidos na tese de Lertwimolnum, 2006, prepararam nanocompósitos com 15% PP-*g*-MA e 5% OMMT em extrusora de dupla rosca corrotacional Clextral BC45 de 50 mm de diâmetro e 24 L/D. O efeito da configuração da rosca e das condições operacionais foi estudado. Três configurações de rosca foram testadas, contendo diferentes tipos de blocos de malaxagem divididos em 3 ou 4 seções de mistura (seqüências adjacentes de discos de malaxagem). A “intensidade” dos perfis de rosca foi estimada com base à soma do comprimento (em diâmetros) dos blocos de malaxagem inseridos na rosca. Os autores empregaram roscas com 4D, 6D e 8D em discos de malaxagem (a rosca padrão utilizado no presente trabalho contém 9,6D em discos de malaxagem). Taxas de alimentação entre 5 e 30 kg/h e velocidade de rotação das roscas entre 100 e 300 rpm foram analisadas; a temperatura do barril foi mantida em 180°C exceto na primeira zona (80°C). A técnica de “extração das roscas” foi utilizada para estudar o grau de intercalação/esfoliação ao longo da extrusora através de DRX, MET e ensaios reológicos. As características termo-mecânicas do processo foram simuladas com o software comercial *Ludovic* (semelhante ao *WinTXS* utilizado no presente trabalho).

Os autores observaram uma microestrutura intercalada e parcialmente esfoliada. O grau de intercalação, medido pela distancia interplanar basal da argila, mostrou-se independente das condições de processamento. O grau de esfoliação, medido pela tensão de escoamento nos testes reológicos, foi inversamente proporcional à “vazão específica” G/N (taxa de alimentação dividida pela velocidade de rotação) e maior para as configurações de roscas de menor intensidade. Exceto para as taxas de alimentação mais baixas, o grau de intercalação/esfoliação não variou significativamente ao longo da

extrusora; os autores concluíram que a microestrutura é formada basicamente durante o processo de fusão, e que o processamento do fundido pouco influencia à nanodispersão da carga.

Yeh Wang e colaboradores da Universidade Tunghai (Taiwan) publicaram outra série de trabalhos entre 2004 e 2006 (Wang *et al.*, 2004; 2005; 2006), onde consideraram o efeito da massa molar de PP-*g*-MA, do teor de argila organofílica e das condições de processamento na estrutura e nas propriedades de nanocompósitos de PP/OMMT. O PP-*g*-MA foi utilizado como compatibilizante. Os compósitos foram preparados por intercalação no estado fundido em misturador interno e em extrusora de dupla rosca.

Um homopolímero de propileno com índice de fluidez 2 dg/min (190°C/2,16 kg) e ponto de fusão 165°C, e quatro *grades* de PP-*g*-MA (dentre os quais o Polybond 3200 utilizado no presente trabalho) com diferentes massas molares (entre 9 e 330 kg/mol) e quantidades de MA (entre 0,5 e 4%) foram utilizados, junto com a montmorilonita organofílica comercial Nanomer I-30P. Um estabilizante térmico foi adicionado aos polipropilenos para evitar sua degradação durante o processamento. Os equipamentos testados foram o misturador Brabender Plasticorder PL2000 operado a 100 rpm por 15 min com temperatura variando entre 140°C e 210°C, de acordo com a formulação, e a extrusora de dupla rosca corrotacional SinoAlloy PSM-30, de 31 mm de diâmetro e 45 L/D, com uma configuração de rosca de alta intensidade (17D em blocos de malaxagem divididos em 3 seções de mistura, além de um elemento de mistura intensiva tipo *Schaufel* de 2D) operando a 200 rpm com uma taxa de alimentação de 3,5 kg/h. A temperatura do barril foi mantida entre 165°C e 180°C. Uma ampla gama de formulações foi estudada: desde compósitos PP-*g*-MA/OMMT com 10 a 50% de argila processados no misturador interno até compósitos PP/PP-*g*-MA/OMMT com 15% de compatibilizante e 5% de argila processados na extrusora de dupla rosca. Neste último caso, dois procedimentos de alimentação foram utilizados: (a) alimentação de todos os insumos na porta principal (no extremo a montante da rosca) e (b) alimentação dividida, PP-*g*-MA/OMMT na porta principal e PP na porta secundária com alimentador lateral (equivalente à preparação de um

concentrado na primeira metade da extrusora e a diluição do concentrado com a matriz de PP na segunda metade da extrusora). Os compósitos foram caracterizados por difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão, termogravimetria, análise dinâmico-mecânico (DMA), ensaios reológicos, e propriedades mecânicas em tensão e impacto. Em geral, o maior grau de esfoliação foi obtido em sistemas compatibilizados com o PP-*g*-MA de maior massa molar e moderada quantidade de MA. O aumento no teor de compatibilizante resultou em maior esfoliação, mas comprometeu as propriedades mecânicas do compósito.

Ton-That *et al.* (2004) preparam nanocompósitos PP/PP-*g*-MA/OMMT utilizando duas OMMT (com maior e menor saturação do modificador orgânico) e dois tipos de PP-*g*-MA (com elevada massa molar e baixo conteúdo de MA e com baixa massa molar e elevada quantidade de MA) pelo método de intercalação no estado fundido em extrusora de dupla rosca corrotacional. Dois procedimentos foram testados neste trabalho: preparação de um concentrado PP/OMMT e posterior diluição com PP e PP-*g*-MA de forma a ser obtido um compósito com 4% de PP-*g*-MA e 2% OMMT; e mistura direta dos três componentes na concentração final. Os nanocompósitos foram caracterizados por difração de raios X, espectroscopia na região do infravermelho, termogravimetria e análise dinâmico-mecânica. As propriedades mecânicas (tração, flexão, impacto) foram determinadas em corpos de prova moldados por injeção. Ainda que nanocompósitos intercalados tenham sido obtidos em todos os casos, as formulações com OMMT com maior saturação e PP-*g*-MA com maior massa molar resultaram em um grau de esfoliação mais elevado e na melhora significativa das propriedades mecânicas em relação à matriz de PP. Os autores não observaram diferenças significativas entre os nanocompósitos preparados por diferentes procedimentos de mistura.

Na continuação do trabalho anterior, utilizando os mesmos materiais e métodos, Perrin-Sarazin *et al.* (2005) estudaram a dispersão da OMMT em teor de 2% e a cristalinidade do PP em nanocompósitos com 4% de PP-*g*-MA de diferentes massas molares (9,1 e 330 kg/mol). A dispersão da argila foi estudada por difração de raios X e por microscopia eletrônica de varredura e de

transmissão. O PP-*g*-MA com menor massa molar deu origem a nanocompósitos intercalados mais uniformes, mas sem esfoliação aparente; o PP-*g*-MA com maior massa molar resultou na dispersão menos uniforme da OMMT, mas com sinais de incipiente esfoliação. A cristalinidade do PP foi estudada por calorimetria exploratória diferencial. Menores temperaturas e taxas de cristalização foram observadas nos nanocompósitos com partículas mais esfoliadas de OMMT. A difração de raios X em ângulos maiores detectou a presença da fase α do PP cristalino, possivelmente induzida pela OMMT.

Utracki *et al.* (2006) prepararam nanocompósitos de OMMT com PA6 e PP/PP-*g*-MA, em extrusora monorosca e dupla rosca corrotacional utilizando um misturador estático no extremo da extrusora antes da matriz, para impor uma deformação extensional no material fundido. A preparação dos compósitos foi realizada em duas etapas: concentrado e diluição, para obter produtos com 10% PP-*g*-MA e teores de OMMT variando de 2 a 4%. Duas versões do *extensional flow mixer* (EFM) descritas por Luciani & Utracki (1996), foram utilizadas com diferentes configurações e sob diferentes condições de processamento. Os nanocompósitos foram caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão e difração de raios X e a partir dos resultados destes testes, o grau de esfoliação foi quantitativamente estimado. As propriedades mecânicas (tração, flexão, impacto) foram determinadas nos compósitos moldados por injeção. Os resultados, interpretados em termos de mecanismos de intercalação e esfoliação, mostraram a eficiência do EFM na formação de compósitos parcialmente esfoliados no sistema PP/PP-*g*-MA/OMMT (e completamente esfoliados no sistema PA6/OMMT), sendo melhores resultados obtidos com a extrusora monorosca.

Na sequência do trabalho anterior, Takihishi *et al.* (2006) testaram novas variantes do *extensional flow mixer* (EFM) para a preparação de nanocompósitos poliméricos pelo método de intercalação/esfoliação no estado fundido em extrusora monorosca. Ainda que apresentados resultados para o sistema PP/PP-*g*-MA/OMMT, o trabalho foi centrado em compósitos de PA6/OMMT. Procedimentos para avaliar o grau de esfoliação baseados nos resultados de difração de raios X, a relação entre propriedades mecânicas e

grau de esfoliação, a degradação dos cátions orgânicos utilizados na OMMT em função das condições de processamento, etc. foram discutidos em termos gerais. Os autores concluíram que o processamento de nanocompósitos em extrusora monorosca com o novo dispositivo EFM-N leva a formação de nanocompósitos PA6/OMMT com propriedades superiores aos produzidos comercialmente pela polimerização *in situ* da ϵ -caprolactama.

Completando a série de publicações de Utracki e colaboradores sobre o assunto, Li *et al.* (2007) estudaram o efeito do processamento na estrutura de nanocompósitos PP/PP-*g*-MA/OMMT, utilizando um homopolímero de propileno de massa molar 250 kg/mol (PP), Polybond 3150 como compatibilizante (PP-*g*-MA) e Cloisite 20A como nanocarga (OMMT). Para o processamento foi utilizada uma extrusora de dupla rosca corrotacional (34 mm de diâmetro, 40 L/D) e uma extrusora monorosca (63 mm de diâmetro, 24 L/D, com elementos de mistura extensiva tipo Dray no extremo da rosca). A extrusora monorosca foi utilizada com ou sem a versão otimizada do *extensional flow mixer* (EFM). Em todos os casos foram utilizadas as mesmas condições operacionais: 200°C, 200 rpm, 5 kg/h. Dois tipos de processamento foram testados: (a) procedimento em duas etapas, consistindo na preparação de um concentrado em extrusora de dupla rosca, seguido da diluição com a matriz pura, obtendo compósitos com 4% PP-*g*-MA e 2% OMMT, por meio de extrusora de dupla rosca, monorosca ou monorosca com o EFM; (b) procedimento em uma etapa, em que a formulação final foi preparada diretamente nos três equipamentos mencionados anteriormente. Difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, calorimetria exploratória diferencial e ensaios mecânicos em tração, flexão e impacto foram utilizados para caracterizar os compósitos obtidos. Os autores discutiram os resultados em termos da interação entre a difusão do compatibilizante nas galerias da argila, a degradação do cátion orgânico na OMMT e a esfoliação mecânica dos tactóides pelas forças de atrito viscoso. A influência da intensidade de mistura e do tempo de residência nos mecanismos de intercalação/esfoliação foi discutida em detalhe. Verificou-se que o procedimento em duas etapas proporcionou maior grau de

intercalação/esfoliação, e que o segundo passo (diluição) pouco afetou a estrutura dos nanocompósitos. No procedimento em uma etapa, a escolha do equipamento utilizado afetou significativamente os resultados, mostrando o melhor desempenho da extrusora monorosca com EFM.

Ratnayake & Haworth (2006) e Ratnayake *et. al.* (2009) consideraram o efeito de um co-intercalante polar de baixa massa molar, 13-*cis*-docosenamida (erucamida), na estrutura e propriedades de nanocompósitos PP/PP-*g*-MA/OMMT. Um polipropileno comercial com índice de fluidez 2 dg/min (230°C/2,16 kg), Polybond 3200 (PP-*g*-MA), Cloisite 15A (OMMT) e erucamida foram processados em misturador interno (Haake Rheomix 600) a 185°C e 100 rpm por 6 min, para obter compósitos com percentuais variando de 2 a 6% de PP-*g*-MA, 2 a 6% de OMMT, e entre 0,5 e 1,5% de erucamida. Difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão e termogravimetria foram as técnicas utilizadas para caracterizar os nanocompósitos; tensão superficial e índice de fluidez também foram determinados. Os resultados obtidos mostraram que a erucamida intercalou nas galerias da argila durante o processamento e que não ocorreu migração da erucamida para a superfície. Na presença do compatibilizante padrão (PP-*g*-MA) a erucamida aumentou significativamente a distância interplanar basal da OMMT e os níveis de intercalação e esfoliação. A estabilidade térmica dos nanocompósitos também foi superior. A utilização do co-intercalante polar de baixa massa molar em pequenas quantidades permitiu obter os mesmos resultados com teores menores de compatibilizante. Posteriormente, Haworth & Ratnayake (2011) apresentaram um completo estudo reológico dos nanocompósitos PP/PP-*g*-MA/OMMT/erucamida, incluindo módulos elásticos, viscosidade em cisalhamento e viscosidade extensional.

Treece *et al.* (2007) estudaram a preparação de nanocompósitos PP/PP-*g*-MA/OMMT com diferentes teores de argila e compatibilizante, utilizando uma extrusoras dupla rosca em modo corrotacional e contrarrotacional (Leistritz ZSE-27, diâmetro de 27 mm , 52 L/D). Um homopolímero de índice de fluidez 12 dg/min (230°C/2,16 kg), o Polybond 3150 (PP-*g*-MA) e Cloisite 15A (OMMT) foram processados utilizando dois métodos diferentes: (a) procedimento em

duas etapas, consistindo na preparação de um concentrado de PP-*g*-MA/OMMT na proporção 3:1 em extrusora de dupla rosca corrotacional operada a 210°C e 200 rpm com uma taxa de alimentação de 2,5 kg/h, seguido da diluição com a matriz de PP para obter compósitos com 1%, 3% e 5% de argila organofílica utilizando a extrusoras de dupla rosca co e contrarrotacional operadas a 190°C e 300 rpm com uma taxa de alimentação de 10 kg/hm; (b) procedimento em uma etapa, em que a formulação final foi preparada diretamente sob as mesmas condições da processamento da primeira etapa. Difração raios X e testes reológicos foram utilizados para caracterizar a estrutura dos nanocompósitos obtidos. Como em outros trabalhos discutidos nesta seção, o processamento em duas etapas resultou em maior grau de intercalação/ esfoliação. Para os compósitos com 1 e 3% OMMT (3 e 9% PP-*g*-MA) a diluição em extrusora contrarrotacional favoreceu a nanodispersão; para os compósitos com 5% OMMT (15% PP-*g*-MA) o modo de rotação teve pouco efeito no grau de mistura.

Kim et al. (2007) estudaram o efeito do fator de enchimento na preparação de nanocompósitos de alumina (Al₂O₃) em PET em misturador interno (Rheomix 600 com rotores de alta intensidade); 2,5% em massa de nanopartículas de alumina (diâmetro médio 48 nm) foram adicionadas ao PET fundido, com o mixer operando a 275°C e 30 rpm por 5 minutos após a adição da carga. Fatores de enchimento nas condições de processamento (PET fundido) entre 60 a 80% foram testados. Diversas técnicas foram utilizadas para avaliar a distribuição de tamanhos das partículas de carga nos nanocompósitos. O fator de enchimento de 70% resultou no menor tamanho médio de partícula. Outras formas de definir a “melhor” nanodispersão, sugerem que fatores de enchimento mais elevados sejam empregados.

Trabalhos publicados entre 2008 e 2012

Bellucci et al. (2008) estudaram o efeito da estrutura química do surfactante utilizado para organofilizar a argila na morfologia dos nanocompósitos PP/PP-*g*-MA/OMMT. Com esse propósito, foram preparadas OMMTs com misturas variadas de surfactantes com uma e duas longas

cadeias alquílicas. Isto é, $R(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$ e $R_2(\text{CH}_3)_2\text{N}^+$, com radicais R lineares de 16 ou 18 átomos de carbono foram utilizadas para preparar os compósitos. Diversas técnicas, incluindo difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e transmissão, termogravimetria e ensaios reológicos, foram utilizadas para caracterizar os compósitos. Os autores observaram que a intercalação de polímero, PP-*g*-MA e/ou PP, na OMMT depende do balanço entre dois fatores competitivos e de efeito oposto: a distância entre as camadas de argila que será maior quanto maior for o volume do cátion orgânico, e o recobrimento superficial da argila com o agente organofilizante, isto é, a fração da capacidade de troca catiônica teórica efetivamente realizada durante a preparação da OMMT que será maior quanto menor for o volume do cátion orgânico.

Chrissopoulou *et al.* (2008) estudaram o efeito da relação entre compatibilizante e argila organofílica e do processamento na estrutura de nanocompósitos PP/PP-*g*-MA/OMMT. Diversas técnicas de caracterização foram utilizadas, incluindo difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e transmissão, calorimetria exploratória diferencial e termogravimetria. Segundo os autores a formação de nanocompósitos esfoliados de matrizes apolares (como é o caso do PP) requer a prévia esfoliação da OMMT no compatibilizante (e não somente a intercalação do compatibilizante nas galerias da argila, como indica o paradigma interpretativo discutido na seção 2.3). Ainda de acordo com os autores, o nível de esfoliação dos nanocompósitos depende da razão (mássica) φ de compatibilizante e argila organofílica. Em misturas diretas, uma razão PP-*g*-MA:OMMT igual ou maior que 9 é necessária para obter completa esfoliação. Valores menores de φ podem resultar em compósitos completamente esfoliados se um procedimento em duas etapas é utilizado, diluindo um concentrado PP-*g*-MA/OMMT previamente preparado com $\varphi \geq 9$, na matriz de PP. Utilizando amostras de OMMT preparadas com o mesmo agente organofilizante, mas com diferentes valores da distância interlamelar, os autores alertaram sobre o efeito deletério do excesso de surfactante na OMMT tanto sobre o processo de mistura quanto sobre as propriedades finais do nanocompósito. O trabalho discute também o

efeito do grau de esfoliação da OMMT na estrutura cristalina do PP (o equilíbrio entre as formas α e β).

Rohlman *et al.* (2008) estudaram o efeito de diferentes argilas organofílicas na estrutura dos nanocompósitos PP/PP-*g*-MA/OMMT preparados pelo método de intercalação no estado fundido. Polipropileno isotático de massa molar 330 kg/mol e Polybond 3200, como compatibilizante, foram utilizados com seis diferentes OMMT (Cloisite 10A, 15A, 30B, 93A, Nanomer I-44 e uma montmorilonita purificada e organofilizada pelos autores com cloreto de octadecil amônio) para processar compósitos contendo 5% OMMT e 15% PP-*g*-MA em um misturador interno de laboratório (15 min a 185°C e 50 rpm). A estrutura dos nanocompósitos foi verificada por difração de raios X, microscopia, análise térmica e testes reológicos. Em geral, algumas diferenças marcantes foram observadas: os nanocompósitos preparados com Cloisite 15A, 93A e Nanomer I-44 apresentaram boa intercalação e incipiente esfoliação, mas aqueles preparados com Cloisite 10A ou 30B mostram o colapso das camadas do silicato e completa ausência de esfoliação.

Méderic *et al.* (2009) estudaram a dependência da estrutura e das propriedades reológicas de nanocompósitos PA12/OMMT preparados em misturador interno. O grau de esfoliação de nanocompósitos com 2,5% Cloisite 30B processados a diferentes velocidades e tempos, foi caracterizado por difração de raios X. Os difratogramas indicaram que o aumento da energia dissipada no misturador levou a formação de estruturas mais esfoliadas. Diversas propriedades reológicas (módulos, viscosidade, etc) mostraram-se dependentes da energia específica dissipada no misturador, para energias menores que um valor crítico (500 kJ/kg no sistema analisado), e independentes da energia específica acima desse valor.

Tarapow *et al.* (2009) estudaram o efeito da formulação e das condições de processamento de nanocompósitos PP/PP-*g*-MA/OMMT preparados pelo método de intercalação no estado fundido. Polipropileno sindiotático de índice de fluidez 3,4 dg/min (230°C/2,16 kg) e Epolene E43 como compatibilizante foram utilizados com Cloisite 10A e 30B para processar compósitos contendo

0,5 a 5% OMMT e 10% PP-*g*-MA em misturador interno a 180°C; a velocidade de rotação das roscas foi variada entre 50 e 300 rpm; tempos de mistura de 5 ou 10 min foram utilizados. Difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e transmissão, calorimetria exploratória diferencial foram as técnicas utilizadas para caracterizar a estrutura dos compósitos preparados, junto às propriedades mecânicas (tração e impacto). A análise das estruturas mostrou claros sinais de intercalação, mas mínima esfoliação. O módulo de elasticidade apresentou aumentos de acordo com o teor de OMMT, mas a resistência à tração e ao impacto não foram significativamente afetadas, exceto nos compósitos com Cloisite C10A. As condições de processamento não tiveram maior efeito sobre as propriedades mecânicas.

Wang *et al.* (2009) analisaram a relaxação mecânica do PP-*g*-MA em nanocompósitos preparados com os materiais e métodos discutidos anteriormente e caracterizados por difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão. De acordo com os resultados, além da intercalação no estado fundido em misturador interno, que resultou na esfoliação parcial da argila, nanocompósitos completamente esfoliados foram sintetizados por sonicação de uma suspensão de argila em PP-*g*-MA/xileno e posterior evaporação do solvente. O módulo elástico e as transições α (cristalina) e β (vítrea) foram estudadas por análise dinâmico-mecânica (DMA). O aumento do grau de esfoliação levou a um moderado deslocamento da transição β para menores temperaturas e da transição α para maiores temperaturas.

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% (em peso), 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 foram

preparados filmes por extrusão balão. Os resultados mostraram influência do tipo de tensoativo empregado, de sua polaridade e 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 2,37nm e de 1,3 nm 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.

Morelli *et al.* (2010) estudaram a estrutura de nanocompósitos de PP (homopolímero com índice de fluidez 3,5 dg/min) e argila Cloisite 20A em concentrações entre 1,5 e 7,5% (em peso), utilizando PP-*g*-MA como compatibilizante, pelo método de intercalação no estado fundido. O processamento foi realizado em extrusora de dupla rosca corrotacional. Os materiais obtidos foram caracterizados por difração de raios X, espectroscopia na região do infravermelho. A permeação ao vapor d'água de filmes dos nanocompósitos foi determinada. Os resultados de difração de raios X e da espectroscopia indicaram a formação de nanocompósitos com estruturas provavelmente esfoliadas e/ou intercaladas para as concentrações de 1,5 e 2,5% de argila organofílica. Uma acentuada diminuição da permeabilidade ao vapor de água foi observada nessas condições.

Tabuani *et al.* (2011) avaliaram a influência da adição de nanocargas com diferentes estruturas na cristalinidade, nas propriedades mecânicas, térmicas e de resistência a chama de compósitos a base de polipropileno. Os nanocompósitos foram preparados em extrusora dupla rosca corrotacional sob temperatura de 200°C e velocidade de rosca de 230rpm, conteúdo percentuais em peso de 5% (sepiolita e boemita), 7,7% (Cloisite 20A) e 10% (hidrotalcita) de nanocargas, sendo utilizadas sem modificação química a sepiolita e a boemita. Os nanocompósitos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, difração de raios X, calorimetria exploratória

diferencial, teste do calorímetro de cone e propriedades mecânicas. Os autores observaram que as características das cargas influenciaram as propriedades dos nanocompósitos. Dentre as cargas avaliadas, a Cloisite 20A e a sepiolita promoveram aumento no módulo de elasticidade, o que foi atribuído à elevada razão de aspecto das cargas, enquanto a hidrotalcita e a boemita tiveram pouca influência sobre esta propriedade possivelmente devido às características de baixa resistência das cargas e da elevada flexibilidade de suas camadas. Elevadas reduções foram observadas para o alongamento, sendo um efeito menos prejudicial obtido com a hidrotalcita, possivelmente por ação plastificante. A incorporação de nanocargas aumentou a resistência à chama dos nanocompositos, com exceção da boemita, tendo a Cloisite 20A e a hidrotalcita desempenhos semelhantes. Todas as cargas elevaram a estabilidade térmica dos sistemas, com melhores desempenhos observados para a Cloisite 20A e a sepiolita.

Balakrishan *et al.* (2011) compararam o desempenho de uma argila organofílica comercial (Nanomer I30P) e uma argila oriunda da Malásia, modificada em laboratório com o octadecilamina, nas propriedades térmicas e mecânicas de compósitos de polipropileno e agente compatibilizante PP-*g*-MA. Os compósitos, com percentuais de argila variando de 2 a 8% (em peso) e 10% de compatibilizante, foram preparados em extrusora monorosca sob temperatura de 230°C e velocidade de rosca de 50 rpm, e caracterizados por difração de raios X, calorimetria exploratória diferencial, termogravimetria, espectroscopia do infravermelho e microscopia eletrônica de transmissão. Os resultados de infravermelho indicaram que a modificação da argila foi eficiente, mostrando bandas características do modificador orgânico. Por difração de raios X, os autores observaram que todos os compósitos com argila não modificada, ainda que contendo compatibilizante, não apresentaram aumentos na distância basal. Com a modificação química, os picos de difração referentes à argila desapareceram, sendo relatado pelos autores como uma eficiente intercalação e não como esfoliação. Para a argila comercial foi observado o deslocamento do pico referente a $d_{(001)}$ para ângulos menores. Os autores atribuíram esse resultado a reações entre os cátions do surfactante e os grupos

MA do agente compatibilizante. As propriedades mecânicas de tensão e flexão aumentaram com a incorporação da nanocargas, sendo melhores resultados observados para a resistência a tração dos nanocompósitos preparados com argila modificada, enquanto a resistência ao impacto foi reduzida. Também foi observado o aumento da estabilidade térmica dos nanocompósitos quando o teor de 2% de argila foi utilizado. Aumentos na temperatura de cristalização e do percentual de cristalinidade foram maiores quando incorporadas argilas organofilizadas, comercial ou preparada em laboratório. Diante dos resultados os autores concluíram que a argila modificada mostrou desempenho similar a argila comercial Nanomer.

Chafidz *et al.* (2011) prepararam compósitos de polipropileno com diferentes concentrações de argila (5,10 e 15%) a partir da diluição de um concentrado comercial (Nanomax) contendo PP-*g*-MA como agente compatibilizante e avaliaram as propriedades mecânicas, térmicas e microestrutura formada. O concentrado foi diluído em extrusora dupla rosca corrotacional, contendo elementos dispersivos, a 170 rpm. Os compósitos foram caracterizados por calorimetria exploratória diferencial, microscopia eletrônica de varredura, análise dinâmico-mecânica e propriedades mecânicas. As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostraram boa dispersão da carga, mesmo em teores elevados. Ainda por varredura foi possível estimar que apenas 5% das áreas analisadas continham partículas na faixa de tamanhos detectável, indicando que as demais partículas estariam em escala nanométrica. A análise térmica indicou que não houve variação na temperatura de fusão quando incorporado o concentrado ao polipropileno e maiores percentuais de cristalinidade foram obtidos com o menor teor de argila (5%), mas em geral os compósitos apresentam-se mais estáveis. Maiores valores de módulo de elasticidade foram obtidos para os compósitos com elevados teores de argila, sendo observado comportamento inverso para a resistência ao impacto. Análise dinâmico-mecânica indicou aumento do módulo de armazenamento com a concentração de argila.

Szustakiewicz *et al.* (2011) avaliaram a inflamabilidade de nanocompósitos de polipropileno/ argila organofílica, na forma de concentrado

comercial e agente compatibilizante e compararam o desempenho com os nanocompósitos preparados com aditivo anti-chama comercial a base de polifosfato. Os nanocompósitos foram preparados em extrusora dupla rosca corrotacional com velocidade de rosca de 275 rpm e temperatura de 190°C. O teor de argila e PP-*g*-MA foram, respectivamente, de 5 e 20%. Os nanocompósitos ainda foram avaliados por difração de raios X, propriedades mecânicas e inflamabilidade através dos testes do calorímetro do cone e índice de limite de oxigênio. Os difratogramas de raios X indicaram a formação de estruturas intercaladas para todos os compósitos e redução na intensidade dos picos de difração para os compósitos a base de aditivo antichama. O módulo de elasticidade dos compósitos aumentou com a adição de nanocargas com compatibilizantes, sendo menores valores obtidos com aditivo antichama. Comportamento contrário foi observado para a resistência a tração. Os testes de inflamabilidade mostraram que os compósitos a base de argila organofílica e compatibilizante tiveram reduzido o tempo necessário para ignição do nanocompósito quando comparado a matriz, enquanto os índices de limite de oxigênio foram maiores para os nanocompósitos quando comparados a matriz pura e menores taxas de perda de massa para o sistema contendo aditivo antichama comercial.

Morales *et al.* (2012) estudaram a estrutura e as propriedades térmicas e mecânicas de nanocompósitos de PP (homopolímero com índice de fluidez 35 dg/min), Closite 20A e PP-*g*-MA como agente compatibilizante. Concentrações de argila organofílica de 2,5, 5, e 7,5 % foram utilizadas. O processamento foi conduzido em uma extrusora de dupla rosca corrotacional. O nível de nanodispersão foi caracterizado por difração de raios X, verificando-se que morfologias intercaladas e parcialmente esfoliadas foram obtidas. As propriedades mecânicas em tração foram avaliadas e apresentaram um moderado aumento do módulo elástico e da resistência com o aumento do nível de carga.

Bagheri-Kazemabad *et al* (2012) investigaram o efeito dos compatibilizantes PP-*g*-MA (polipropileno exertado com anidrido maleico) e EOC-*g*-MA (polietileno-co-octeno exertado com anidrido maleico) na morfologia

e propriedades de nanocompósitos de PP copolímero de etileno-co-octeno/argila organofílica processados em extrusora dupla rosca sob 200 rpm. Blendas de PP/EOC, PP/EOC/PP-*g*-MA, PP/EOC/EOC-*g*-MA e nanocompositos de PP/ Cloisite 20A ,PP/PP-*g*-MA/Cloisite 20A, EOC/ Cloisite 20A, EOC/EOC-*g*-MA/ Cloisite 20A, PP/EOC/Cloisite 20A, PP/EOC/EOC-*g*-MA/ Cloisite 20A e PP/EOC/PP-*g*-MA/ Cloisite 20A, contendo 4% de argila e agente compatibilizante foram preparadas e caracterizadas por microscopias eletrônica de varredura e de transmissão, propriedades mecânicas e comportamento reológico. Os resultados indicaram a formação de estruturas intercaladas dispersas na fase EOC dos sistemas de PP/EOC/Cloisite 20A, resultando em melhores propriedades mecânicas, em especial quando agentes compatibilizantes foram introduzidos. A presença de compatibilizante levou a uma melhor dispersão da argila, sendo observada a migração da carga para a matriz de polipropileno com a presença do PP-*g*-MA. Os autores observaram ainda a redução das partículas de borracha com a presença da argila. Aumentos na viscosidade complexa e no módulo de armazenamento também foram relatados.

Pesquisa acadêmica na UAEMa/UFCG

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 e 2009), Filho (2004), Leite (2005), Paz (2008), Barbosa (2009), Rodrigues (2006 e 2009) e Alves (2010).

Andrade (2003) investigou a formação de nanocompósitos de Polipropileno (PP)/bentonita através da técnica de intercalação por fusão em extrusora dupla rosca contrarrotacional acoplada Haake TW100. 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 observadas 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/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 Haake Rheomix 600. 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 compósitos de PET/argila natural e organofilizada e, PET/argila comercial (Cloisite 30B), através da técnica de intercalação por fusão. Foram preparados concentrados de polímero/ argila proporção 1:1 em um misturador interno Haake Rheomix 600 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, que o foi atribuído a não difusão das cadeias poliméricas para o interior da argila. A análise térmica indicou uma maior estabilidade para os compósitos preparados com argila organofílica.

Rodrigues (2006) preparou nanocompósitos de polipropileno/bentonita e polipropileno/compatibilizante/bentonita pelo método de intercalação por fusão usando-se argila purificada e não purificada. Os resultados de granulometria e

análise química da argila mostraram que o processo de purificação da carga foi eficiente em retirar as frações mais grosseiras e em eliminar alguns minerais acessórios. Os resultados de FTIR e DRX mostraram que o sal quaternário de amônio Dodigen[®] foi incorporado à argila confirmando a organofilização. As análises mostraram que ocorreu a formação de nanocompósitos parcialmente intercalado para os sistemas PP/compatibilizante/bentonita. Os resultados revelaram também que houve uma melhoria acentuada em algumas propriedades mecânicas tais como: alongamento na ruptura e tenacidade.

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 Haake Rheomix 600, 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 favoreceu 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 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 diminuiu o “tan δ ” 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 que 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) a viscosidade da matriz, concentração e tipo de argila bentonita e concentração de PP-g-MA tiveram pouca influência na obtenção de nanocompósitos e nas propriedades em geral.

Andrade (2009) estudou o efeito do método de obtenção de argilas organofílicas, o efeito do tipo e teor de argila organofílica e do tipo e do teor de compatibilizante nas propriedades de filmes de polipropileno. A argila utilizada foi a Argel posteriormente purificada e organofilizada com sal quaternário de amônio. As argilas foram caracterizadas por difração de raios X, espectroscopia de infravermelho e análise termogravimétrica. Os resultados indicaram que os nanocompósitos processados por 10 min em misturador interno apresentaram maiores valores de d_{001} e uma estrutura mais

desordenada. O teor de compatibilizante utilizado afetou na morfologia dos nanocompósitos, sendo obtidas estruturas mais desordenadas quando utilizados 15, 24 e 34% em massa de PP-*g*-MA. Quanto ao tipo de compatibilizante, a autora observou mudanças na morfologia dos nanocompósitos: com a utilização do PP-*g*-MA, os nanocompósitos mostraram predominância de estrutura esfoliada, enquanto para copolímero de álcool vinil etileno (EVOH), houve a predominância de estrutura intercalada. Os filmes dos nanocompósitos compatibilizados com EVOH, ao contrário dos compatibilizados com PP-*g*-MA, tiveram uma aparência frágil e quebradiça. Ainda segundo a autora, filmes de nanocompósitos PP/PP-*g*-MA/argila organofílica podem ser promissores para utilização futura no mercado de embalagens.

Alves (2010) avaliou o efeito das condições de processamento na formação e propriedades mecânicas de compósitos a base de três tipos de polipropileno com diferentes viscosidades (índices de fluidez entre 3, 5 e 40 dg/min) ,e argila natural e organofílica (1% em peso) em extrusoras monorosca e dupla rosca co e contrarrotacional. Concentrados de PP e argila foram preparados em misturador interno Rheomix 600, com câmara apresentando volume de 69 cm³, 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. Os resultados de difração de raios X e da microscopia óptica indicaram que as condições de processamento e a viscosidade da matriz afetaram 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 comportamento mecânico dos nanocompósitos obtidos com argila organofílica foi ligeiramente superior ao da matriz polimérica.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

4.1.1. Matrizes poliméricas

Foram utilizados três polipropilenos fornecidos pela Braskem: homopolímero PPH301 (IF = 10), copolímero estatístico (randômico) RP347 (IF = 10) e copolímero heterofásico (de impacto) CP284R (IF = 14). Os índices de fluidez citados correspondem ao fluxo de fundido (MFR) em dg/min medidos a 230°C com um peso de 2,16 kg em plastômetro padronizado de acordo com a norma ASTM D1238, conforme fichas técnicas do fabricante, em anexo.

4.1.2. Carga

Foi utilizada como carga a montmorilonita organicamente modificada, Cloisite 20A, fornecida pela Southern Clay Products. Segundo dados do fabricante, em anexo, trata-se de uma montmorilonita com capacidade de troca catiônica de 0,95 meq/g argila, modificada com cloreto de amônio quaternário contendo dois grupos metila e os outros dois oriundos, predominantemente, de ácidos graxos saturados de cadeia linear de 18 átomos de carbono apresentando distância basal de 2,42nm. A Tabela 4.1 apresenta a composição percentual de hidrocarbonetos do modificador orgânico, segundo dados da ficha técnica do fabricante, em anexo.

Tabela 4.1 – Composição química aproximada do modificador orgânico

Cadeias de hidrocarbonetos alifáticos (HT)	%
C ₁₈ H ₃₇	65
C ₁₆ H ₃₃	30
C ₁₄ H ₂₉	5

4.1.3. Compatibilizante e agente co-intercalante

O polipropileno funcionalizado (enxertado de propileno e anidrido maleico) fornecido pela Chemtura, sob o nome comercial de Polybond 3200,

com 1,0% de anidrido maleico (nominal) e índice de fluidez de 115 dg/min (ASTM D1238, 190°C/2,16Kg), conforme ficha do fabricante em anexo, foi utilizado como agente compatibilizante em teores de 5 e 15%.

Outro aditivo testado como co-intercalante foi a *cis*-13-docosenamida ($C_{22}H_{43}NO$, massa molar $M = 337,6$ g/mol), de nome comercial Armoslip E Powder, comumente chamada de erucamida, fornecida pela AkzoNobel, cuja estrutura química é apresentada na Figura 4.1. Outras informações técnicas encontram-se em anexo.

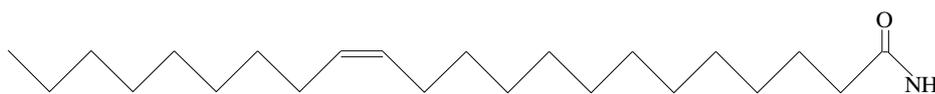


Figura 4.1 – Estrutura química da Erucamida

A erucamida é amplamente utilizada na indústria de processamento de polímeros como lubrificante. No presente estudo foi utilizada como co-intercalante, de acordo com Ratnayake *et al.*(2009).

4.2. Métodos

4.2.1. Preparação dos compósitos

Três métodos de processamento foram empregados:

Processamento no misturador interno:

No primeiro procedimento, concentrados contendo PP-*g*-MA (Polybond 3200), argila organofílica (Cloisite 20A) e erucamida foram preparados em misturador interno. A formulação dos concentrados foi determinada de modo que todos os compósitos com os teores de compatibilizante, co-intercalante e carga desejados, pudessem ser obtidos por diluição dos mesmos com as matrizes de polipropileno (homo e copolímeros) em etapa posterior realizada em extrusora de dupla rosca corrotacional. A Tabela 4.2 mostra a composição dos concentrados e dos compósitos resultantes, assim como a razão de diluição (proporção concentrado: matriz na alimentação da extrusora).

Tabela 4.2 - Composição de concentrados e compósitos (% em massa)

Código	Concentrado (%)			Razão de diluição (K:P)	Compósito (%)			
	M	A	E		P	M	A	E
K1	50,0	50,0	0	1:10	90,0	5,0	5,0	0
K2	75,0	25,0	0	1:5	80,0	15,0	5,0	0
K3	47,6	47,6	4,8	1:9,6	89,5	5,0	5,0	0,5
K4	71,4	23,8	4,8	1:4,8	79,0	15,0	5,0	1,0

K: concentrado – P: matriz de polipropileno (homo ou copolímero) – M: compatibilizante Polybond 3200 – A: argila organofílica Cloisite 20A – E: erucamida

Os concentrados foram preparados no misturador interno Haake Rheomix 3000 com rotores de alta intensidade (tipo “roller”). Em todos os casos o misturador foi operado à velocidade de 60 rpm por 7 minutos, com a parede da câmara de processamento mantida a 190°C. A velocidade dos rotores foi verificada experimentalmente, comprovando-se que um rotor se move à velocidade nominal e o outro a uma velocidade igual a 0,66 vezes a velocidade nominal. A massa total de cada batelada foi de 200g. A câmara de processamento do Rheomix 3000 com rotores “roller” tem um volume livre de 310 cm³. Levando em consideração a densidade dos insumos, o fator de enchimento pode ser estimado entre 65 e 75% a 190°C. Durante a preparação dos concentrados foram coletados dados referentes ao torque e à temperatura no interior da câmara de processamento para posterior avaliação.

Além dos concentrados, matrizes puras, blendas da matriz com o compatibilizante e compósitos foram processados no misturador interno sob diferentes condições de processamento (velocidade dos rotores - 30, 60, 120 e 180 rpm - e tempo de processamento) para obtenção de dados necessários para a modelagem do equipamento e determinação das condições adequadas para preparação dos concentrados.

Processamento em extrusora de dupla rosca corrotacional:

A partir dos quatro concentrados obtidos em misturador interno, foram preparadas doze formulações para posterior processamento em extrusora dupla rosca corrotacional seguido de moldagem por injeção, utilizando os três tipos de resina-base (PP) e tendo 5% como percentual fixo de argila e variações dos teores de compatibilizante e co-intercalante:

- 90% PP(matriz) / 5% Polybond 3200 / 5% Cloisite 20A
- 80% PP(matriz) / 15% Polybond 3200 / 5% Cloisite 20A
- 89,5% PP(matriz) / 5% Polybond 3200 / 5% Cloisite 20A / 0,5% erucamida
- 79% PP(matriz) / 15% Polybond 3200 / 5% Cloisite 20A / 1,0% erucamida

Blendas de PP/ 5% Polybond 3200 e PP/ 15% Polybond 3200 foram preparadas de forma a melhor compreender os efeitos do compatibilizante no processamento em misturador interno e sobre as propriedades mecânicas.

Os códigos das respectivas formulações são apresentados na Tabela 4.3. O mesmo código será utilizado para composições preparadas por meio dos demais métodos de mistura.

Tabela 4.3 – Formulação dos compósitos

Sistema	Polímero	Argila	Compatibilizante/Co-intercalante	
			PP- <i>g</i> -MA	Erucamida
HP/05M/5A	PPH 301	5%	5%	0
HP/15M/5A	PPH 301	5%	15%	0
HP/05M/5A/½E	PPH 301	5%	5%	0,5%
HP/15M/5A/1E	PPH 301	5%	15%	1,0%
RP/05M/5A	RP 347	5%	5%	0
RP/15M/5A	RP 347	5%	15%	0
RP/05M/5A/½E	RP 347	5%	5%	0,5%
RP/15M/5A/1E	RP 347	5%	15%	1,0%
CP/05M/5A	CP 284R	5%	5%	0
CP/15M/5A	CP 284R	5%	15%	0
CP/05M/5A/½E	CP 284R	5%	5%	0,5%
CP/15M/5A/1E	CP 284R	5%	15%	1,0%

Os compósitos foram preparados em extrusora de dupla rosca corrotacional modular, marca NZ, modelo SJ-20, com diâmetro de 22 mm, L/D = 38, e fator de forma 1,48. Duas configurações de rosca foram utilizadas:

- Rosca R1 com duas seções de mistura intensiva formadas por blocos de malaxagem.
- Rosca R2 com uma seção de mistura intensiva formada por blocos de malaxagem e uma seção de mistura extensiva formada por elementos de tipo ZME (Figura 4.3). A configuração de rosca 2 foi utilizada na preparação de compósitos selecionados com base nas propriedades mecânicas obtidas quando os mesmos foram processados com a configuração de rosca padrão R1.

As configurações das roscas são ilustradas na Figura 4.2 e a composição dos elementos (denominados segundo padrão no estilo Werner & Pfleiderer) é apresentada na Tabela 4.4.

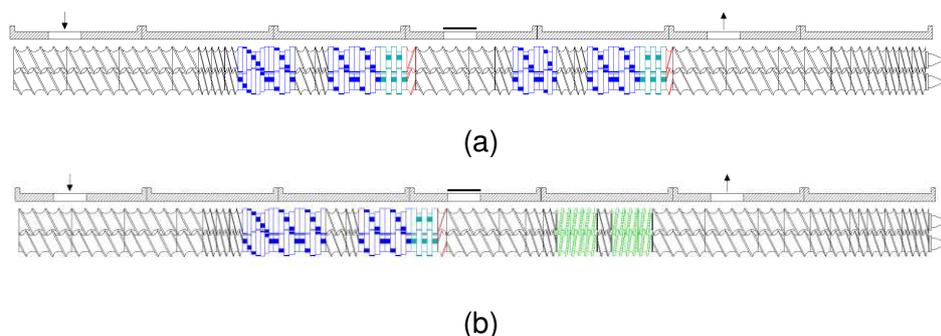


Figura 4.2 - Perfil da rosca padrão R1 (a) e da rosca modificada R2 (b). Diagramas exportados do Software WinTXS, versão 3



Figura 4.3 – Elemento de mistura tipo ZME. Cortesia de Metalúrgica Escarpa, Novo Hamburgo RS.

Tabela 4.4 – Configuração das roscas
(fundo escuro: seções de mistura)

Rosca Padrão		Rosca Modificada
3 × SE 24/48 SE 24/24 3 × SE 12/12		3 × SE 24/48 SE 24/24 3 × SE 12/12
KB 30/7/28 KB 45/5/24 SE 18/18 SE 12/12 2 × KB 45/5/24 KB 90/5/24 SE 12/6 LH		KB 30/7/28 KB 45/5/24 SE 18/18 SE 12/12 2 × KB 45/5/24 KB 90/5/24 SE 12/6 LH
SE 24/48 SE 24/24 SE 16/16		SE 24/48 SE 24/24 SE 16/16 SE 12/12
KB 45/5/24 KB 60/4/16 SE 16/16 SE 12/12 2 × KB 45/5/24 KB 90/5/24 SE 12/6 LH		3 × ZME 6/12 2 × SE 12/12 3 × ZME 6/12
2 × SE 24/48 2 × SE 24/24 SE 18/18 2 × SE 16/16 3 × SE 12/12		2 × SE 24/48 2 × SE 24/24 2 × SE 18/18 2 × SE 16/8 2 × SE 16/16 2 × SE 12/12

Os elementos SE (*screw element*) x/y são destinados ao transporte de material, com passo x mm e comprimento y mm; KB (*kneading block*) $x/n/y$ são os blocos de malaxagem com n discos, deslocamento angular entre discos de x° e comprimento total y mm; LH (*left handed*) corresponde a elementos com passo reverso.

Para efeito de comparação, as matrizes de polipropileno puro também foram extrusadas sob as mesmas condições operacionais dos compósitos:

- Vazão de alimentação: 11,0 kg/h
- Velocidade das roscas: 240 e 480 rpm
- Perfil de temperatura do barril: 160 na primeira zona e 200°C nas demais

Durante o processo de extrusão dos compósitos, foram coletados a cada 5 segundos, valores de corrente elétrica informados no painel do equipamento. Seis amostras de material foram coletadas durante o processamento para determinação da vazão mássica. Estes dados foram utilizados para cálculo da potência mecânica dissipada na câmara de processamento da extrusora, torque e energia específica.

Processamento direto em injetora:

Com o objetivo de avaliar o efeito do procedimento de mistura na dispersão da nanocarga e nas propriedades finais dos compósitos, foram escolhidas duas matrizes: homopolímero e copolímero heterofásico, com propriedades mecânicas distintas. A preparação deu-se inicialmente por tamboreamento sendo obtidas as respectivas composições:

- HP/05M/5A/½E
- HP/15M/5A/1E
- CP/05M/5A/½E
- CP/15M/5A/1E

Em seguida as composições foram alimentadas diretamente na injetora e preparadas sob as mesmas condições operacionais utilizadas para os demais compósitos preparados via extrusão seguida de injeção, como descrito no item seguinte.

4.2.2. Injeção de corpos de prova

Os compósitos obtidos sob diferentes rotas foram moldados em injetora FLUIDMEC na forma de corpos de prova para ensaios de tração, impacto e inflamabilidade, segundo as dimensões preconizadas pelas normas ASTM D 638, ASTM D 256 e UL-94HB, respectivamente. A temperatura de injeção foi de 200°C, em todas as zonas, com tempo de resfriamento de 25 segundos e temperatura do molde de 20°C.

Todas as etapas referentes ao processamento dos compósitos foram realizados no Laboratório de Processamento de Polímeros da UFCG.

4.2.3. Reciclagem dos compósitos

Para avaliar os efeitos da reciclagem na morfologia e propriedades mecânicas, alguns compósitos foram selecionados, com base nos resultados das propriedades mecânicas e difração de raios X, e submetidos a ciclos de reprocessamento em extrusora dupla rosca corrotacional com perfil de rosca 1 sob velocidade de 240 rpm, de acordo com os resultados obtidos. Foram realizados cinco ciclos consecutivos de extrusão, sendo coletados 2 kg de material referentes aos ciclos 1, 3 e 5, e os respectivos compósitos foram posteriormente injetados. Os ciclos de extrusão são indicados em legendas na forma de um número seguido da letra x.

4.2.4. Caracterização das matrizes e compósitos

4.2.4.1. Caracterização térmica

As propriedades térmicas das três matrizes de PP utilizadas, homopolímero PPH 301, copolímero randômico RP 347 e copolímero heterofásico CP 384R e do compatibilizante PP-g-MA (Polybond 3200), foram avaliadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC) a partir de amostras dos insumos tal como recebidos, com massas entre 5 e 6 mg. O ensaio foi conduzido em equipamento da TA Instruments, modelo DSC Q20, do DEM/UFCG. O fluxo de energia trocado entre a amostra e a vizinhança foi

determinado sob atmosfera de nitrogênio, utilizando um programa de temperatura em três estágios:

- (a) aquecimento de -50°C até 240°C
- (b) resfriamento de 240°C até -50°C
- (c) re-aquecimento de -50°C até 240°C

Os dados obtidos no primeiro aquecimento foram utilizados para a realização da simulação do processo.

4.2.4.2. Caracterização reológica

As matrizes de polipropileno foram caracterizadas por meio de testes de reometria capilar, para elevadas taxas de deformação, e reometria oscilatória em pequena amplitude, para taxas de deformação moderadas. Os testes foram realizados para fornecer os dados necessários para a simulação do processo.

Reometria capilar

As viscosidades dos três polipropilenos, utilizados tal como recebidos, foram determinadas em função da taxa de cisalhamento, no intervalo de 500 a 5000 s^{-1} , e da temperatura, a 200 , 230 e 260°C , utilizando um reômetro capilar marca CEAST, modelo SM-20, com matriz de 1 mm de diâmetro e 30 mm de comprimento. Os testes foram realizados no Laboratório de Engenharia de Polímeros e Compósitos (LEPCOM) da UFMG, sob coordenação do Prof. Dr. Rodrigo L. Oréfice.

Reometria oscilatória

Os módulos de armazenamento e perda dos três polipropilenos utilizados, foram determinados em função da frequência de oscilação no intervalo de $0,63$ a 630 s^{-1} em reômetro de placas paralelas de marca Anton Parr, modelo Physica MCR 301, com placas de 25 mm de diâmetro e distância entre placas de 1 mm. As determinações foram conduzidas a 190°C com uma deformação máxima de 10% (ângulo de deflexão máxima: $0,46^{\circ}$), no Laboratório de Caracterização de Materiais da UFCG.

4.2.4.3. Difração de raios X (DRX)

A distância interplanar basal da argila e dos compósitos foi avaliada por meio da difração de raios X utilizando equipamento da marca Shimadzu, modelo XRD 6000. A fonte da radiação incidente foi $\text{Cu}_{K\alpha}$ com comprimento de onda de 0,154 nm. Os dados foram coletados em uma velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$ e faixa angular (2θ) de $1,5^\circ$ a 10° , para avaliar o nível de intercalação do polímero nas lamelas da argila. Outra faixa angular entre $1,5^\circ$ e 40° foi empregada para avaliação das fases cristalinas das matrizes e de alguns compósitos. As análises foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados, do Centro de Ciências da Natureza/UFPI.

4.2.4.4. Microscopia óptica (MO)

A técnica de microscopia óptica foi utilizada como método preliminar de observação do grau de dispersão da carga nas matrizes de polipropileno e do efeito do tipo de protocolo utilizado para processamento. Corpos de prova injetados foram utilizados para a realização das análises. Foi utilizado um microscópio trinocular da Lederer & Avancini, operando no modo de transmissão. As análises foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados, do Centro de Ciências da Natureza/UFPI.

4.2.4.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As superfícies de fratura dos compósitos após ensaio de tração foram observadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV). As amostras foram recobertas por uma fina camada de ouro, utilizando voltagem de aceleração do feixe de elétron de 15 kV, em equipamento Shimadzu modelo SSX-550. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais/UFCG.

4.2.4.6. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão foi utilizada para avaliar o grau de intercalação/esfoliação das partículas de argila na formação de nanocompósitos. O microscópio eletrônico de transmissão utilizado foi da marca FEI, modelo Morgagni 268D, pertencente ao CETENE operando a uma voltagem de aceleração de 120 kV. As amostras foram retiradas do centro do corpo de prova de tração e preparadas através da redução de área pelo procedimento do “trimming”, em forma trapezoidal com área de aproximadamente 0,5 mm².

4.2.4.7. Propriedades mecânicas

Ensaio de tração

Os ensaios de tração foram realizados segundo a norma ASTM D 638, em uma máquina de ensaios mecânicos de marca Lloyd, modelo LR 10K, com velocidade de deslocamento da garra de 50 mm/min. Os testes foram conduzidos à temperatura ambiente e os resultados foram reportados como média de 10 corpos de prova do tipo I.

Ensaio de impacto

Os ensaios de resistência ao impacto IZOD foram realizados conforme a norma ASTM D 256 em aparelho da marca Ceast modelo Resil 5.5, operando com martelo de 2,75 J. As amostras foram entalhadas com profundidade do entalhe de 2,5 mm antes de serem submetidos ao impacto. Os resultados médios de 10 corpos de prova foram reportados.

Todos os testes mecânicos foram realizados no Laboratório de Caracterização de Materiais da UFCG.

4.2.4.8. Teste de inflamabilidade horizontal

Os testes de queima na posição horizontal visam determinar a taxa de queima (mm/min) dos materiais, de acordo com a norma UL - 94HB. O

esquema simplificado do teste é ilustrado na Figura 4.4. O cálculo da velocidade de queima é realizado através da seguinte equação:

$$V = \frac{60L}{t} \quad (4.1)$$

onde V é a taxa de queima em mm/min, L é o comprimento danificado no corpo de prova (75 mm), em mm, e t o tempo em segundos. Para a realização dos ensaios foram utilizados corpos de prova injetados com dimensões de 125 ± 5 mm x 12,75 mm x 3,0 mm.

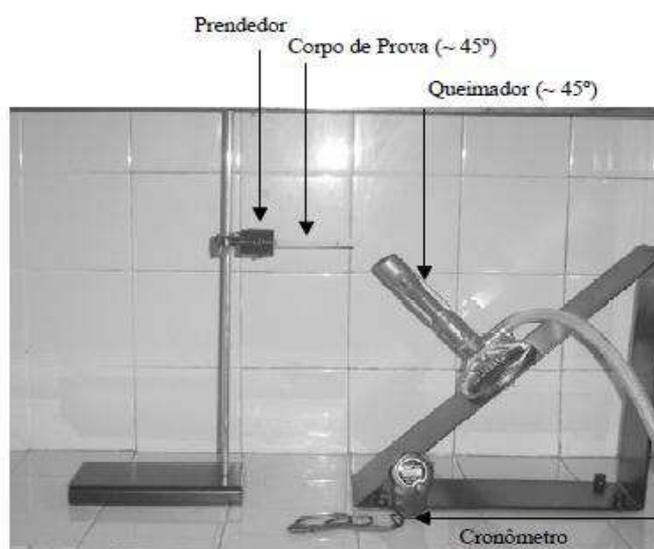


Figura 4.4 – Aparato para a realização do ensaio de inflamabilidade horizontal. (Barbosa, 2009)

4.2.4.9. Modelagem do misturador e simulação da extrusora

A modelagem e a simulação dos equipamentos de processo requer o conhecimento da geometria da câmara de processamento, das propriedades físicas e parâmetros materiais do sistema simulado, em um amplo intervalo de temperaturas. As dimensões dos rotores foram determinadas por meio de um equipamento de Medição por Coordenada da Mitutoyo, modelo QM – Measure 353. As medições foram realizadas no Laboratório de Metrologia do Centro de Educação Profissional Prof. Stênio Lopes – SENAI, Campina Grande. Dada a ausência de informações por parte dos produtores de resinas poliméricas, as

propriedades dos materiais mais importantes para a simulação do processamento das matrizes poliméricas (viscosidade, cristalinidade) foram medidas de acordo com os procedimentos descritos nas seções 4.2.4.1 e 4.2.4.2. Outras propriedades físicas do polipropileno, menos dependentes do *grade* do material (densidade, calor específico, etc.) foram estimadas com base a dados disponíveis em *handbooks* e obras de referência (Van Krevelen, 1990; Bai *et al.*, 1999).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Processamento

5.1.1. Processamento no misturador interno

Processamento dos concentrados

As Figuras 5.1 e 5.2 ilustram, respectivamente, o comportamento do torque e da temperatura versus tempo para o processamento dos concentrados K3 (PP-*g*-MA/argila/erucamida na proporção ponderal 1:1:0,1) e K4 (PP-*g*-MA/argila/erucamida na proporção ponderal 3:1:0,2), no misturador interno sob as condições operacionais discutidas na seção 4.2.1 (60 rpm a 190°C). Sete bateladas idênticas para cada concentrado são apresentadas. Os resultados obtidos para o processamento dos concentrados K1 e K2 são semelhantes.

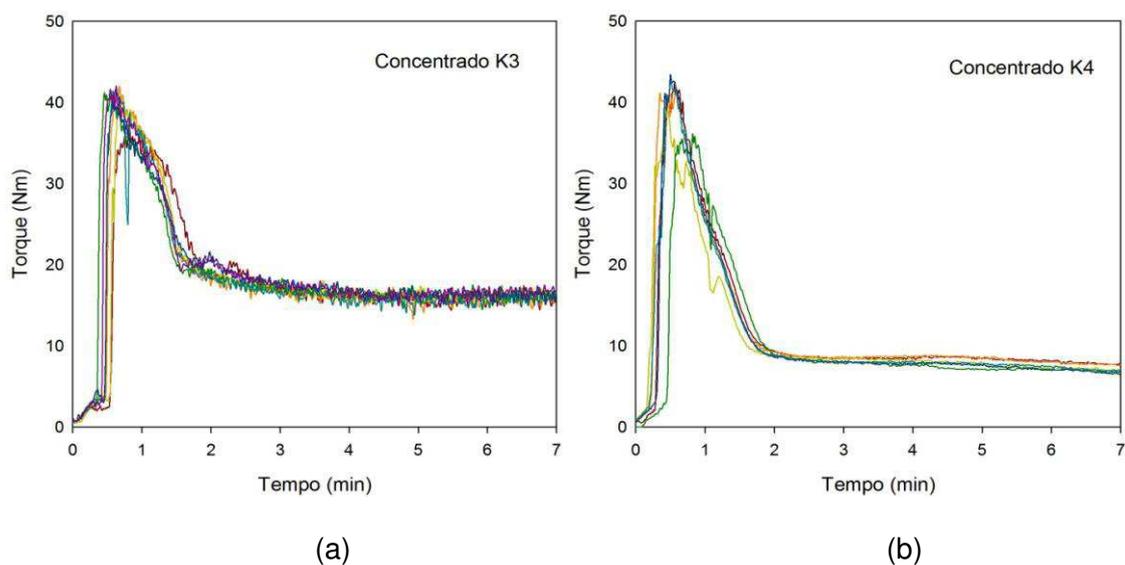


Figura 5.1 – Torque versus tempo para o processamento de dois concentrados de PP-*g*-MA/argila organofílica/erucamida no misturador interno operado a 60 rpm e 190°C.

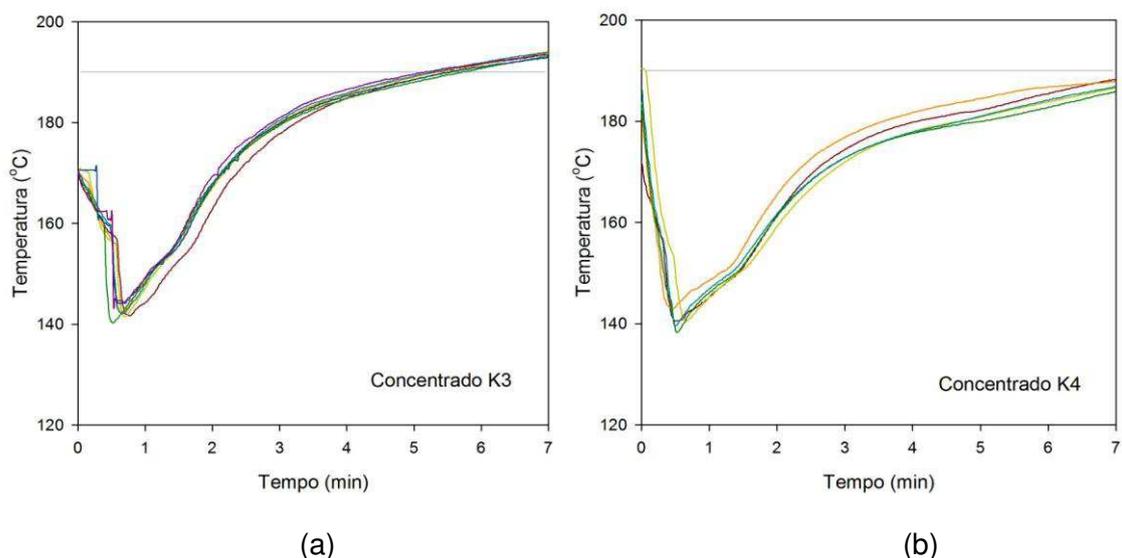


Figura 5.2 – Temperatura versus tempo para o processamento de dois concentrados de PP-*g*-MA/argila organofílica/erucamida no misturador interno operado a 60 rpm e 190°C. A linha cinza marca a temperatura (fixa) da parede da câmara de processamento.

Para o concentrado K3 o torque atinge um patamar para tempos de processamento $t > 4$ min no valor de $Z = 16,0 \pm 0,2$ Nm. Nessas condições a temperatura no interior da câmara de processamento é $T = 190 \pm 2^\circ\text{C}$. A energia mecânica específica dissipada no material, avaliada de acordo com a equação (2.12), chega a $E = 240 \pm 6$ kJ/kg aos 7 minutos de processamento.

Já o concentrado K4, com maior percentual de compatibilizante e erucamida, exibe um comportamento diferente. O torque não apresentou a tendência de atingir um patamar constante durante o tempo de processamento, tendo diminuído para tempos $t > 4$ min ao passo que a temperatura aumenta conforme observado através da relação empírica:

$$Z = 7,5 - 0,095(T - 185) \quad (5.1)$$

para Z em Nm e T em $^\circ\text{C}$, (Figura 5.3b). Porém, a variação é bastante pequena, aproximadamente 1 Nm por 10°C de aumento da temperatura. A energia mecânica específica fornecida ao material no final do processamento (7 min) é $E = 158 \pm 7$ kJ/kg.

O torque no quarto estágio (escoamento do fundido) é proporcional à viscosidade média do material (Tadmor & Gogos, 2006). Desconsiderando o

baixo teor da erucamida, o concentrado K3 contém 50% de carga mineral versus 25% de carga no concentrado K4; implicando em torques duas vezes maiores. A baixa energia mecânica e a variação do torque com a temperatura sugerem que os 75% de PP-*g*-MA presentes no concentrado K4 pode não ter fundido completamente.

A Figura 5.3 ilustra em detalhes o comportamento do torque versus temperatura para tempo $t > 4$ min, de diferentes bateladas, para os concentrados K3 e K4, onde é possível observar a variação do torque com a temperatura. Para facilitar a visualização foram representados apenas valores medidos com intervalos de 5 s, sendo a taxa de amostragem do software do equipamento um ponto por segundo. A linha preta representa o torque médio.

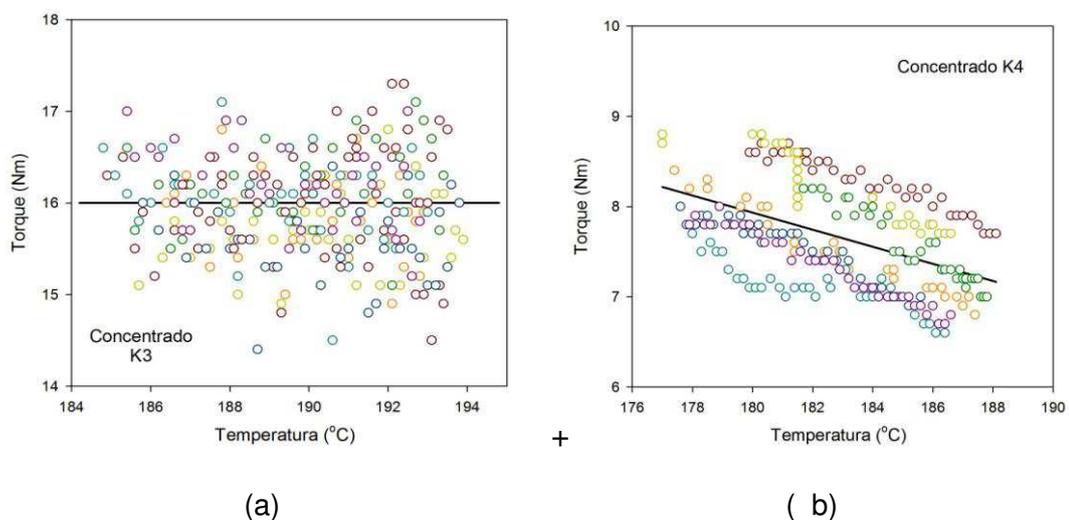


Figura 5.3 – Torque nominal versus temperatura para tempos maiores que 4 min.

De acordo com o fabricante do instrumento a reprodutibilidade das medições do torque é $\pm 0,6$ Nm. Diferenças de torque menores que 1,2 Nm não são, portanto, significativas e, nesse sentido, a variação do torque para $t > 4$ min no concentrado K4 está no limite de significância. A *temperatura do interior da câmara de processamento*, reportada pelo software do equipamento, resulta de medições com um termopar inserido na zona entre os dois rotores; essa temperatura *não é* a temperatura média do material na câmara de processamento e, na presença de gradientes de temperatura no material, os valores cotados têm apenas valor comparativo.

Processamento de blendas

As Figuras 5.4 e 5.5 ilustram respectivamente, o comportamento do torque e da temperatura versus tempo, para o processamento de blendas das diferentes matrizes: homopolímero (PPH 301), copolímero randômico (RP 347) e heterofásico (CP 284R) com 5% e 15% de PP-*g*-MA (PB3200) no misturador interno sob as condições operacionais apresentadas na seção 4.2.1 (60 rpm a 190°C). A linha cinza marca a temperatura (fixa) da parede da câmara de processamento (Figura 5.5).

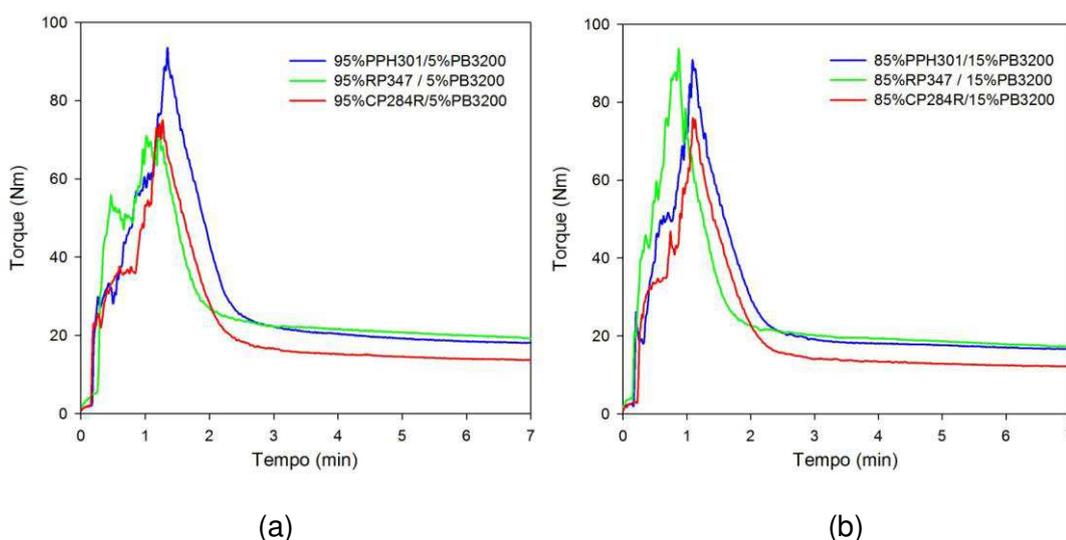


Figura 5.4 – Torque versus tempo para o processamento de blendas de PP homo e copolímeros com PP-*g*-MA no misturador interno operado a 60 rpm e 190°C.

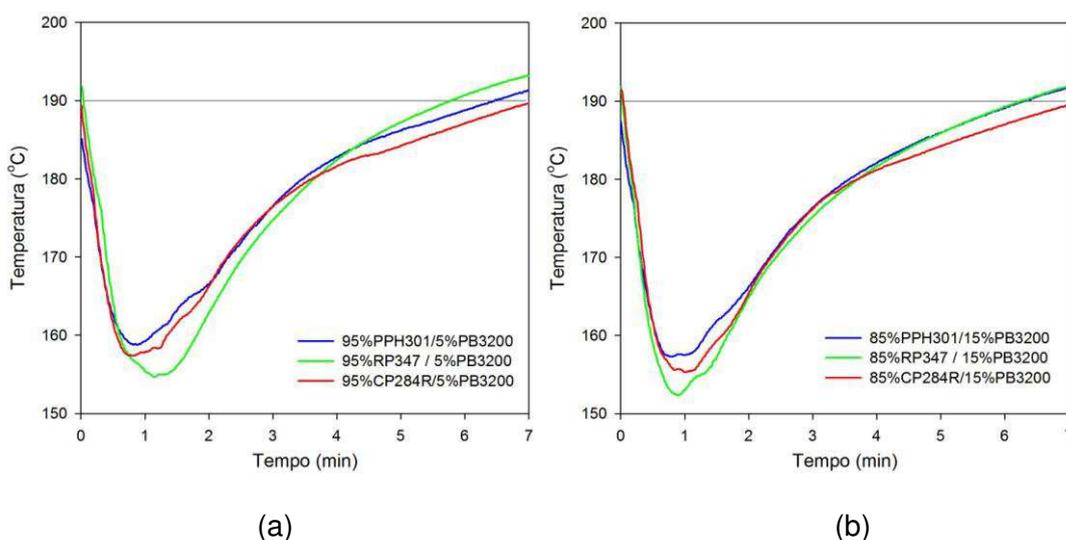


Figura 5.5 – Temperatura versus tempo para o processamento de blendas de PP homo e copolímeros com PP-*g*-MA no misturador interno operado a 60 rpm e 190°C.

É possível observar que torque e temperatura não atingem valores constantes durante o tempo de processamento, mas após 4 minutos (estágio IV) a dependência do torque com a temperatura é aproximadamente linear. O torque neste estágio final e a energia mecânica dissipada por unidade de massa assumem valores semelhantes para as blendas a base de homopolímero e copolímero randômico, sendo moderadamente superiores aos valores correspondentes para o copolímero heterofásico. Em geral, torques e energias específicas dissipadas nas blendas com 5% de PP-*g*-MA são superiores aos valores correspondentes às blendas com 15% de PP-*g*-MA, o que era esperado uma vez que temos, para as blendas com maior percentual de compatibilizante, um componente de elevado índice de fluidez promovendo a queda da viscosidade das misturas, conforme detalhado na Tabela 5.1 que apresenta alguns resultados numéricos. Resultados semelhantes foram relatados por Lertwimolnun (2006) ao estudar blendas de polipropileno homopolímero e compatibilizante PP-*g*-MA em diferentes percentuais.

Tabela 5.1 - Torque e energia específica para o processamento de blendas.

Blenda	Z a 185°C (Nm)	$-dZ/dT$ ($t > 4$ min) (Nm/°C)	E ($t = 7$ min) (J/g)
95 HP/5 M	19,6	0,28	388
95 RP/5 M	21,1	0,21	367
95 CP/5 M	14,4	0,20	228
85 HP/15 M	17,8	0,16	349
85 RP/15 M	18,9	0,21	349
85 CP/15 M	12,8	0,15	333

t : tempo – T : temperatura – Z : torque – E : energia mecânica específica

Processamento dos compósitos

As Figuras 5.6 e 5.7 ilustram respectivamente, o comportamento do torque e da temperatura versus tempo, para o processamento de compósitos de homopolímero (PPH 301), com 5% de argila organofílica (Cloisite 20A) e 5 ou 15% de agente compatibilizante PP-*g*-MA (PB3200), no misturador interno

operado a 60, 120 e 180 rpm e temperatura da parede da câmara de processamento mantida a 190°C. A linha cinza marca a temperatura (fixa) da parede da câmara de processamento(Figura 5.7).

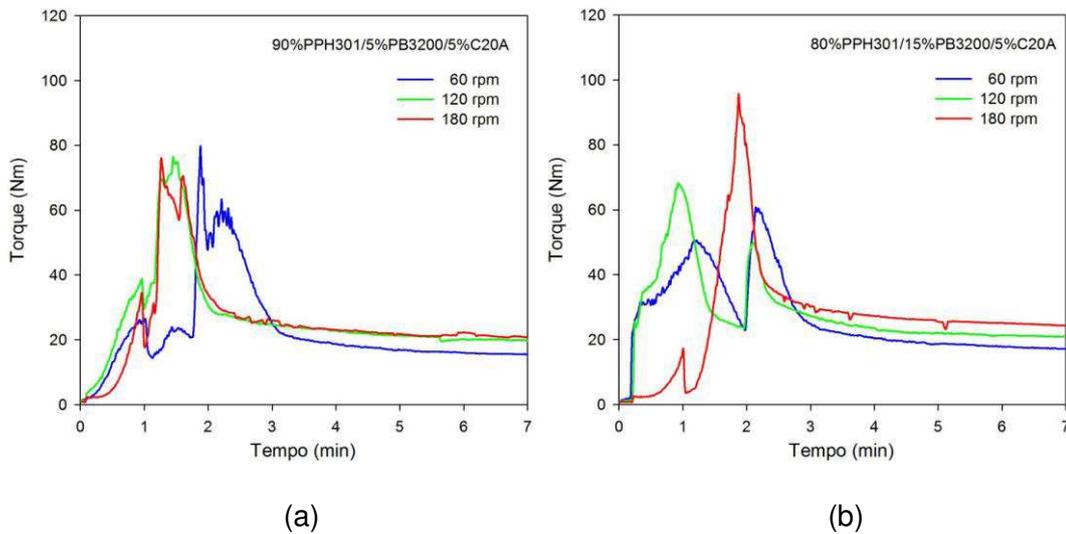


Figura 5.6 – Torque versus tempo para o processamento de compósitos de homopolímero (PPH 301), 5 (a) e 15% (b) de PP-*g*-MA (PB3200) e 5% de argila organofílica (C20A) no misturador interno a 60, 120 e 180 rpm e 190°C.

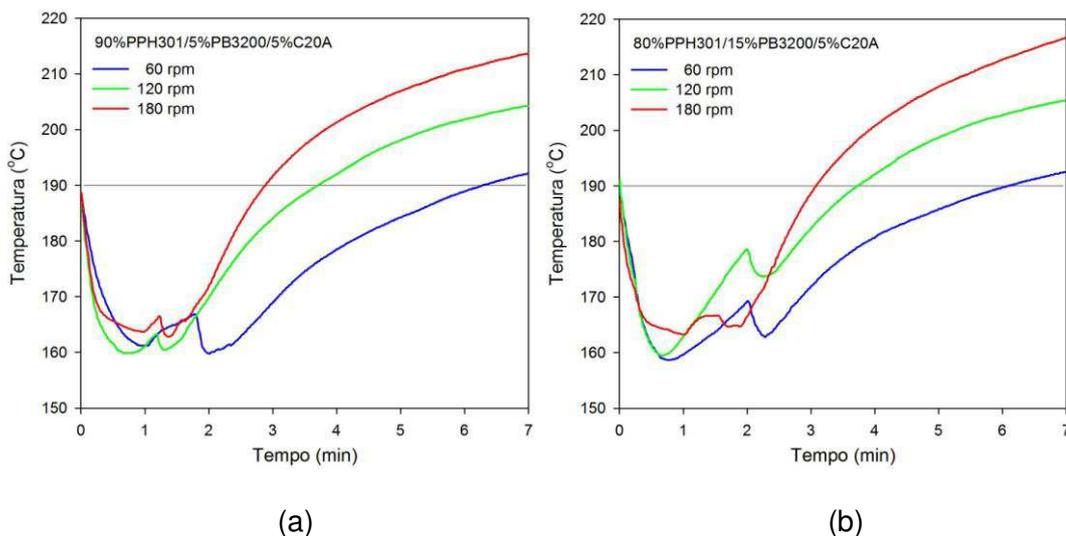


Figura 5.7 – Temperatura versus tempo para o processamento de compósitos de homopolímero (PPH 301), 5 (a) e 15% (b) de PP-*g*-MA (PB3200) e 5% de argila organofílica (C20A) no misturador interno a 60, 120 e 180 rpm e 190°C.

Como observado para o caso das blendas, torque e temperatura não atingiram valores constantes durante o tempo de processamento, mas após 4 minutos (estágio IV) a dependência do torque com a temperatura mostrou-se aproximadamente linear. A temperatura após o estágio IV (4 minutos) é fortemente dependente da taxa de cisalhamento e determinada pela velocidade de rotação dos rotores (rpm). Os picos duplos no torque e temperatura nos estágios II-III do processo refletem a alimentação dos insumos em duas etapas: primeiro os polímeros (matriz e compatibilizante em forma de pellets, pré-misturados) e depois a argila em pó. Os resultados de torque e energia específica reduzem com o aumento do teor de compatibilizante e são consistentes com as viscosidades das matrizes e teor de carga mineral, conforme detalhado na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Torque e energia específica para o processamento de compósitos.

Compósito	RPM	Z a 195°C* (Nm)	$-dZ/dT$ ($t > 4$ min) (Nm/°C)	E ($t = 7$ min) (kJ/kg)
90HP/05M/5A	60	16,5	0,26	351
	120	22,5	0,16	733
	180	28,0	0,17	1059
80HP/15M/5A	60	14,7	0,22	297
	120	22,0	0,24	696
	180	23,8	0,15	1000

t : tempo – T : temperatura – Z : torque – E : energia mecânica específica

* extrapolado

Processamento das matrizes

Com o objetivo de adquirir dados necessários para ajustar a modelagem matemática do misturador interno a ser apresentado na seção 5.7.2, testes de processamento com as matrizes puras de homopolímero (PPH 301) e copolímeros randômico (RP 347) e heterofásico (CP 284R) foram conduzidos sob velocidades de rotação de 30, 60, 120 e 180 rpm, por 15 min, com a

temperatura da câmara de processamento mantida a 190°C. As Figuras 5.8 e 5.9 mostram o torque e a temperatura versus tempo, respectivamente, e a Tabela 5.3 apresenta os valores numéricos.

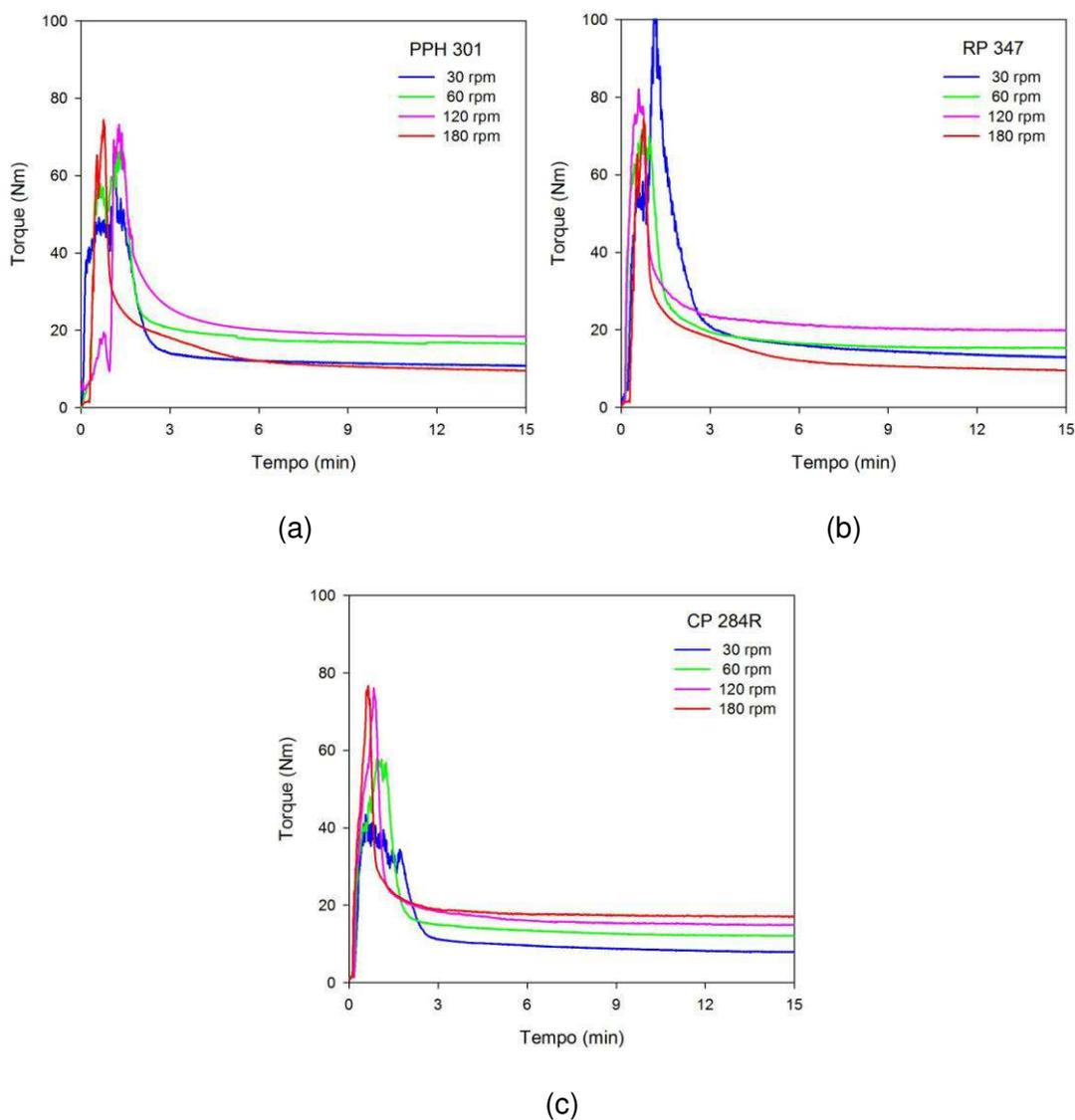
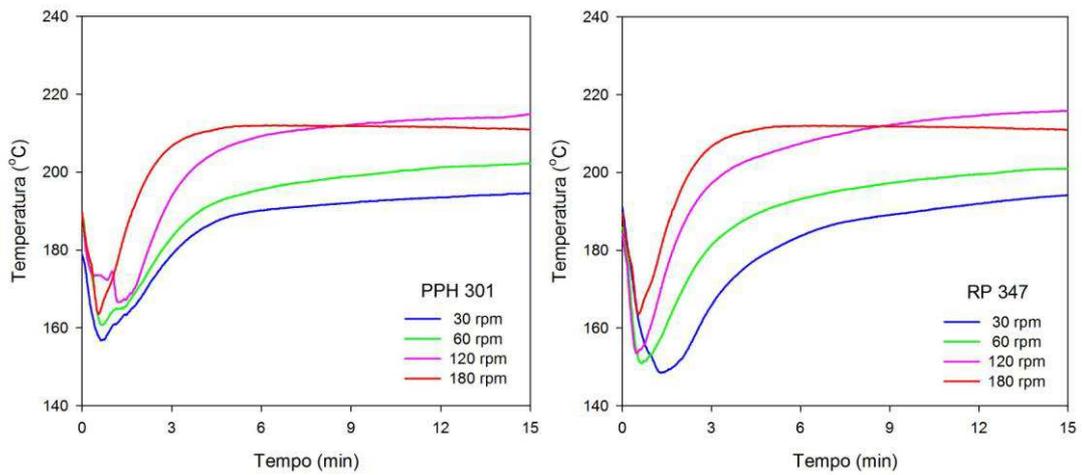
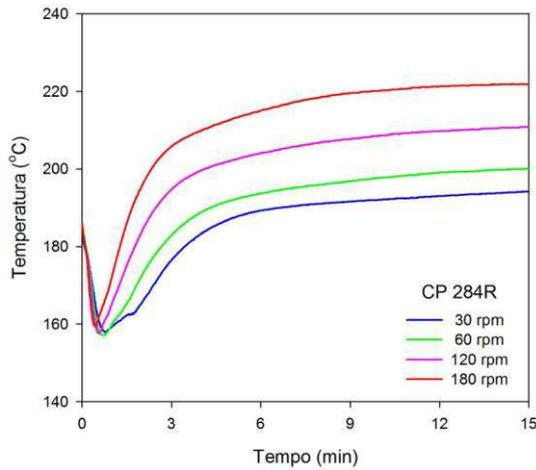


Figura 5.8 – Torque versus tempo para o processamento de polipropileno homo (a) e copolímero randômico (b) e heterofásico (c) no misturador interno a 30, 60, 120 e 180 rpm e 190°C.



(a)

(b)



(c)

Figura 5.9 – Temperatura versus tempo para o processamento de polipropileno homo (a) e copolímero randômico (b) e heterofásico (c) no misturador interno a 30, 60, 120 e 180 rpm e 190°C.

Tabela 5.3 - Torque e temperatura para o processamento das matrizes.

Matriz	N (rpm)	<i>t</i> = 7 min			<i>t</i> = 14 min		
		<i>T</i> (°C)	<i>Z</i> (Nm)	<i>E</i> (kJ/kg)	<i>T</i> (°C)	<i>Z</i> (Nm)	<i>E</i> (kJ/kg)
PPH 301	30	191	11,8	140	194	10,9	216
	60	197	17,2	340	202	16,6	562
	120	211	19,6	677	214	18,5	1163
	180	212	11,4	767	211	9,7	1178
RP 347	30	186	15,4	190	194	13,0	283
	60	195	16,1	330	201	15,3	535
	120	209	20,9	741	216	19,9	1275
	180	212	11,4	767	211	9,7	1178
CP 284R	30	190	9,3	108	194	8,0	164
	60	195	13,2	267	200	12,2	431
	120	206	15,6	582	211	14,9	986
	180	217	17,6	888	222	17,1	1575

N: velocidade de rotação dos rotores – *t*: tempo – *T*: temperatura – *Z*: torque

E: energia mecânica específica

Observa-se que o comportamento das matrizes de homopolímero e copolímero randômico são semelhantes, atingindo um patamar de temperatura constante na zona IV quando processados a 180 rpm, com valores de torque e temperatura nessa zona muito parecidos para velocidades de rotação de 120 e 180 rpm. Para a matriz de copolímero heterofásico torque e temperatura não atingiram valores constantes na zona IV, ainda depois de 15 min de processamento. Porém, tanto o torque quanto a temperatura aumentam regularmente com a velocidade de rotação dos rotores.

Estas observações são melhor visualizadas nos gráficos de torque e temperatura para tempos entre 7 e 14 min como funções da velocidade de rotação, apresentados na Figura 5.10, e nas curvas de energia específica (para tempos de 7 e 14 min de processamento) como função da velocidade de rotação dos rotores, apresentados na Figura 5.11. Torque, temperatura e

energia específica são aproximadamente iguais para o homopolímero e para o copolímero randômico, atingindo um máximo para um valor intermediário da velocidade de rotação. Comportamento contrário foi observado para a matriz de copolímero heterofásico, sendo torque, temperatura e energia específica funções crescentes, com dependência linear da velocidade de rotação dos rotores.

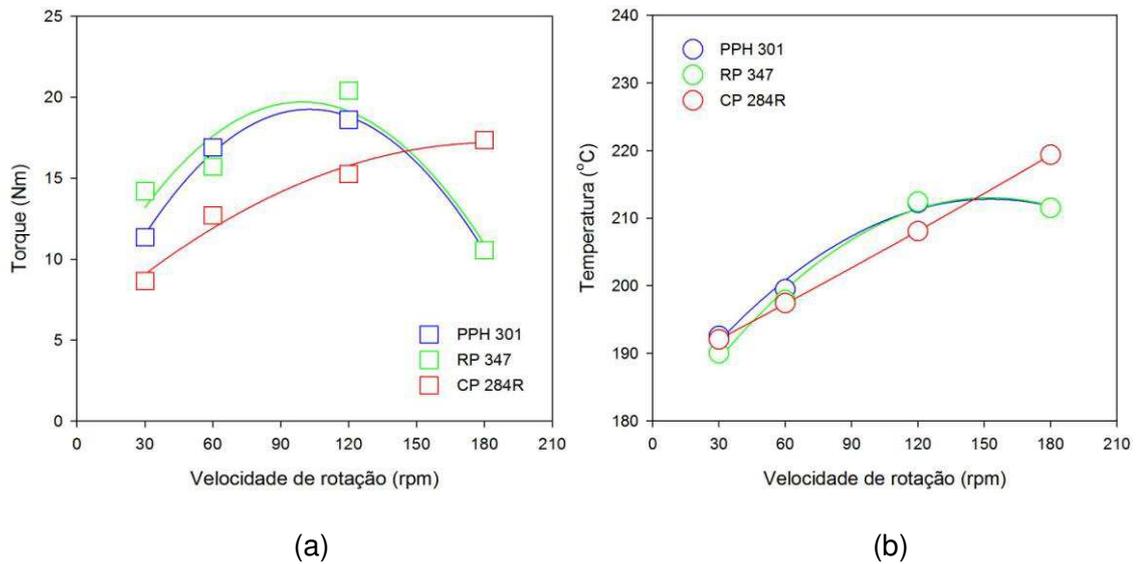


Figura 5.10 – Torque e temperatura na zona IV versus velocidade de rotação dos rotores.

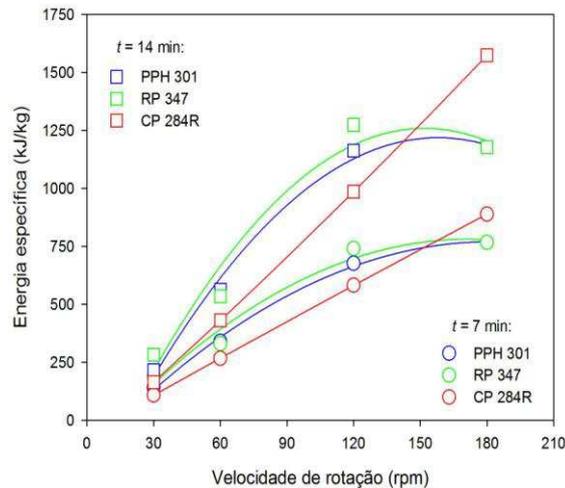


Figura 5.11 – Energia específica aos 7 e 14 min de processamento como função da velocidade de rotação dos rotores.

A energia necessária para elevar a temperatura do PP (homo ou copolímero) desde a temperatura ambiente (25°C) até 190°C, isto é, a entalpia específica do polímero, é da ordem de 350 kJ/kg, e aumenta em aproximadamente 25 KJ/kg por cada 10°C de aumento da temperatura (estes valores foram estimados a partir dos calores específicos do PP sólido e fundido, tomados de Bai *et al.* (1999), e dos pontos de fusão e calores latentes determinados como descrito na seção 4.2.4.1. Valores da energia mecânica específica maiores que a entalpia do PP indicam que um excesso de energia mecânica foi dissipada durante o processamento, sendo transferida para o exterior através das paredes da câmara de processamento.

Ao analisar a energia mecânica dissipada durante o processamento da matriz de PPH 301 sob velocidades de rotação de rotores iguais ou maiores que 120 rpm por um intervalo de 15 minutos, observa-se que esta atinge 1170 kJ/kg, dos quais apenas 400 kJ/kg são utilizados para aquecer o material até os 210°C de temperatura medidos na câmara de processamento. Os 770 kJ/kg dissipados em excesso, além de elevar desnecessariamente o consumo de energia mecânica, indicam que o material foi submetido a elevadas taxas de cisalhamento durante muito tempo, sendo estas condições favoráveis a degradação do polímero, mesmo podendo conduzir a um maior grau de mistura. Os resultados obtidos justificam *a posteriori* a escolha das condições de processamento utilizadas neste trabalho (60 rpm por 7 min). Comportamentos semelhantes foram observados para as matrizes de copolímeros.

5.1.2. Processamento na extrusora dupla rosca

Como descrito na seção 4.2.1, duas configurações da rosca, R1 e R2, e duas velocidade de rotação, 240 e 480 rpm, foram testadas. A temperatura do barril for mantida fixa em 200°C (exceto na primeira zona de alimentação) e a taxa de alimentação (vazão mássica) em (aproximadamente) 11 kg/h.

A temperatura real da parede do barril apresentada no painel de controle da extrusora oscilou em torno de $T = 200 \pm 5^\circ\text{C}$ durante o desenvolvimento dos

testes. A vazão mássica foi medida (seis vezes em cada teste) pesando o material extrusado em um curto intervalo de tempo (10 s), obtendo-se o valor $G = 11,2 \pm 0,3$ kg/h (média de todos os testes em todas as condições de processamento). O torque fornecido as roscas foi estimado através de medições da intensidade de corrente elétrica no motor, apresentadas no painel da extrusora. O torque total (isto é, fornecido às duas roscas) em relação ao torque máximo disponível, $Z_{max} = 43$ Nm, foi avaliado como:

$$\frac{Z}{Z_{max}} = \frac{I}{I_{max}} \quad (5.2)$$

onde Z é o torque, I é intensidade de corrente medida (ou “amperagem”) e $I_{max} = 11,8$ A é a intensidade máxima admissível. Os valores foram coletados cada 5 s durante 5 min para todos os testes.

A Figura 5.12 ilustra as curvas de torque relativo em função do tempo. O torque médio e sua variação foram estimados para todos os testes, sendo observados torques entre 50 e 70% do torque máximo, dependendo da composição e das condições de processamento, com faixa de incerteza de $\pm 0,3\%$.

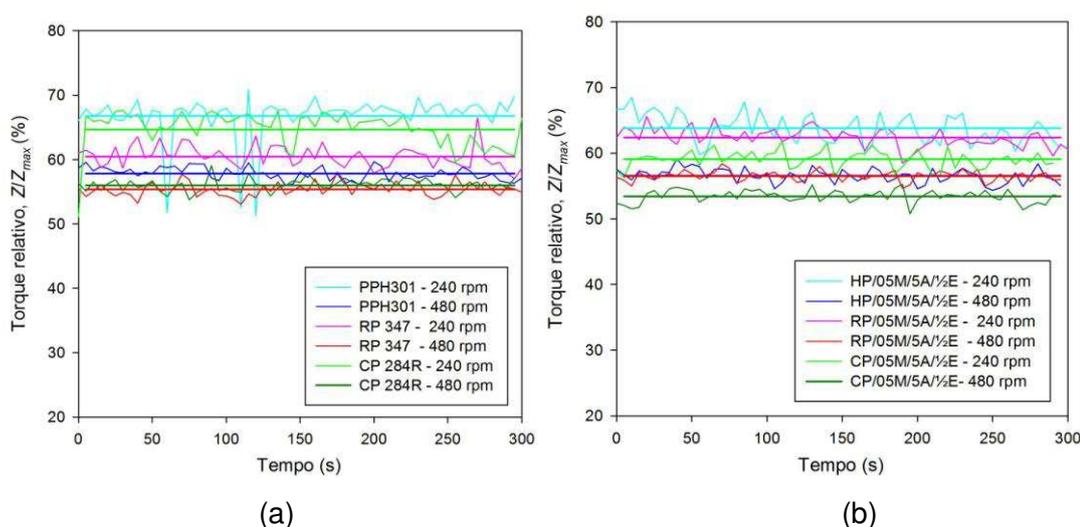


Figura 5.12 – Torque versus tempo na extrusora de dupla rosca processando as matrizes puras (a) e os compósitos com 5% de PP-g-MA/5% de argila/0.5% de erucamida (b).

Devido às limitações instrumentais do equipamento de processo utilizado, a única variável dependente que pode ser avaliada para caracterizar o processo é a potência mecânica dissipada W , obtida a partir do torque Z fornecido as roscas:

$$W = 2\pi NZ \quad (5.3)$$

onde N é a velocidade de rotação das roscas (rpm). A variável obtida dividindo a potência pela vazão mássica é a energia mecânica específica. No caso presente, em que a vazão é constante, a energia específica é diretamente proporcional à potência. As Tabelas 5.4 a 5.7 apresentam os resultados obtidos.

Tabela 5.4 – Processamento das matrizes puras com a rosca padrão (R1)

Matriz	N (rpm)	G (kg/ h)	Z/Z_{max} (%)	W (kW)	E (kW/kg)
PPH 301	240	11,1 ± 0,1	66,8 ± 0,9	1,476 ± 0,021	480 ± 13
PPH 301	480	10,6 ± 0,3	57,8 ± 0,2	2,555 ± 0,011	867 ± 29
RP 347	240	10,1 ± 0,8	60,5 ± 0,4	1,336 ± 0,009	474 ± 41
RP 347	480	11,2 ± 0,3	55,4 ± 0,3	2,446 ± 0,012	788 ± 22
CP 284R	240	11,2 ± 0,2	64,6 ± 0,7	1,428 ± 0,015	458 ± 12
CP 284R	480	11,2 ± 0,7	56,0 ± 0,2	2,476 ± 0,011	792 ± 52

N : velocidade de rotação das roscas – G : vazão mássica – Z : torque – W : potência mecânica dissipada – E : energia mecânica específica

Tabela 5.5 – Processamento dos compósitos sem erucamida com a rosca padrão (R1).

Código	<i>N</i> (rpm)	<i>G</i> (kg/ h)	<i>Z/Z_{max}</i> (%)	<i>W</i> (kW)	<i>E</i> (kW/kg)
HP/05M/5A	240	10,8 ± 0,2	64,3 ± 0,4	1,421 ± 0,009	475 ± 13
HP/05M/5A	480	11,2 ± 0,3	57,2 ± 0,3	2,527 ± 0,015	816 ± 28
RP/05M/5A	240	10,8 ± 0,4	66,1 ± 0,4	1,459 ± 0,008	486 ± 19
RP/05M/5A	480	11,6 ± 0,2	58,0 ± 0,3	2,561 ± 0,012	793 ± 16
CP/05M/5A	240	10,7 ± 0,5	61,1 ± 0,3	1,350 ± 0,007	454 ± 22
CP/05M/5A	480	11,1 ± 0,6	54,8 ± 0,3	2,421 ± 0,012	782 ± 43
HP/15M/5A	240	11,5 ± 0,2	62,5 ± 0,4	1,381 ± 0,008	432 ± 11
HP/15M/5A	480	11,1 ± 0,4	56,7 ± 0,4	2,505 ± 0,016	813 ± 32
RP/15M/5A	240	11,3 ± 0,2	61,7 ± 0,5	1,362 ± 0,010	432 ± 12
RP/15M/5A	480	11,2 ± 0,4	56,5 ± 0,3	2,497 ± 0,011	802 ± 29
CP/15M/5A	240	11,2 ± 0,5	61,1 ± 0,4	1,349 ± 0,009	434 ± 23
CP/15M/5A	480	11,2 ± 0,5	54,6 ± 0,3	2,411 ± 0,015	774 ± 38

N: velocidade de rotação das roscas – *G*: vazão mássica – *Z*: torque – *W*: potência mecânica dissipada – *E*: energia mecânica específica

Tabela 5.6 – Processamento dos compósitos com erucamida com a rosca padrão (R1)

Código	<i>N</i> (rpm)	<i>G</i> (kg/ h)	<i>Z/Z_{max}</i> (%)	<i>W</i> (kW)	<i>E</i> (kW/kg)
HP/05M/5A/½E	240	11,5 ± 0,3	63,7 ± 0,6	1,407 ± 0,012	440 ± 13
HP/05M/5A/½E	480	11,5 ± 0,2	56,7 ± 0,3	2,505 ± 0,013	782 ± 18
RP/05M/5A/½E	240	11,6 ± 0,2	62,4 ± 0,4	1,378 ± 0,008	429 ± 10
RP/05M/5A/½E	480	11,1 ± 0,4	56,6 ± 0,2	2,501 ± 0,009	813 ± 34
CP/05M/5A/½E	240	11,3 ± 0,6	59,2 ± 0,3	1,309 ± 0,007	416 ± 23
CP/05M/5A/½E	480	11,3 ± 0,6	53,5 ± 0,2	2,363 ± 0,011	755 ± 42
HP/15M/5A/1E	240	10,7 ± 0,2	59,2 ± 0,4	1,309 ± 0,009	441 ± 13
HP/15M/5A/1E	480	10,8 ± 0,2	53,3 ± 0,3	2,355 ± 0,014	786 ± 20
RP/15M/5A/1E	240	11,7 ± 0,3	56,7 ± 0,3	1,252 ± 0,007	387 ± 12
RP/15M/5A/1E	480	10,9 ± 0,6	55,5 ± 0,3	2,451 ± 0,015	807 ± 52
CP/15M/5A/1E	240	11,3 ± 0,5	56,8 ± 0,4	1,254 ± 0,008	399 ± 18
CP/15M/5A/1E	480	10,9 ± 0,7	51,4 ± 0,2	2,271 ± 0,010	752 ± 55

N: velocidade de rotação das roscas – *G*: vazão mássica – *Z*: torque – *W*: potência mecânica dissipada – *E*: energia mecânica específica

Tabela 5.7 – Processamento dos compósitos com a rosca modificada (R2)

Código	<i>N</i> (rpm)	<i>G</i> (kg/ h)	<i>Z/Z_{max}</i> (%)	<i>W</i> (kW)	<i>E</i> (kW/kg)
HP/05M/5A/½E	240	11,6 ± 0,5	67,6 ± 0,5	1,493 ± 0,012	464 ± 22
HP/05M/5A/½E	480	11,7 ± 0,2	59,4 ± 0,4	2,627 ± 0,018	811 ± 21
RP/05M/5A/½E	240	10,8 ± 0,4	69,7 ± 0,4	1,541 ± 0,010	514 ± 20
RP/05M/5A/½E	480	11,6 ± 0,2	60,2 ± 0,2	2,660 ± 0,011	824 ± 16
CP/05M/5A/½E	240	10,7 ± 0,5	61,1 ± 0,3	1,351 ± 0,007	454 ± 21
CP/05M/5A/½E	480	11,1 ± 0,6	56,4 ± 0,2	2,490 ± 0,010	805 ± 44

N: velocidade de rotação das roscas – *G*: vazão mássica – *Z*: torque – *W*: potência mecânica dissipada – *E*: energia mecânica específica

A energia específica dissipada na extrusora configurada com a rosca padrão mostrou-se independente do teor de compatibilizante (PP-*g*-MA) e da presença ou ausência de co-intercalante (erucamida). Durante o processamento foram dissipados 450 ± 50 kJ/kg a 240 rpm e 800 ± 25 kJ/kg a 480 rpm, implicando em aumentos de 78%, aproximadamente, para a potência e a energia específica, sendo duplicada a velocidade. A Figura 5.13 ilustra esses comportamentos. As mesmas tendências foram observadas para todos os compósitos.

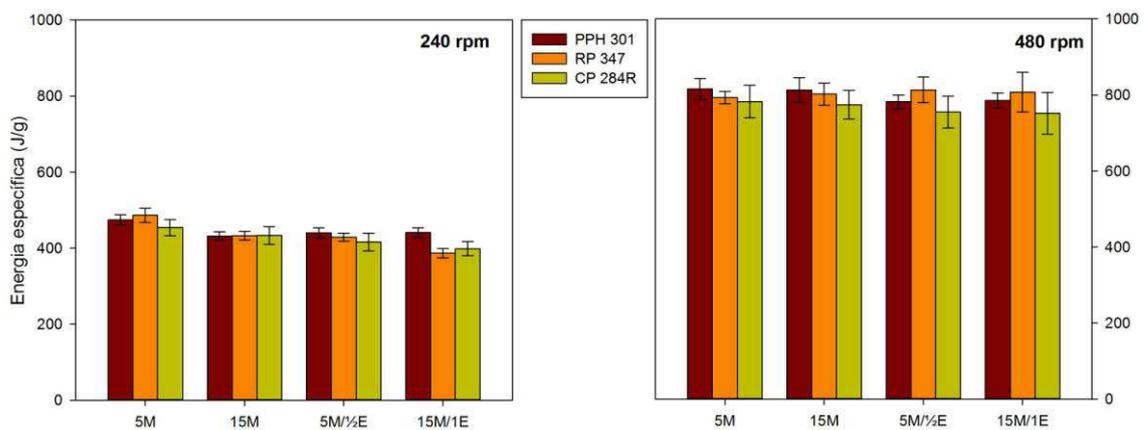


Figura 5.13 – Efeito da composição dos compósitos e da velocidade de rotação das roscas na energia mecânica específica fornecida ao material durante o processamento na extrusora dupla rosca com a configuração de rosca padrão.

Para o processamento a 240 rpm (Figura 5.14).com configuração de rosca modificada nota-se um pequeno incremento na energia específica em relação ao processamento com a configuração de rosca padrão, mas o incremento deixa de ser significativo a 480 rpm, como observado com os dados apresentados nas Tabelas 5.6 e 5.7.

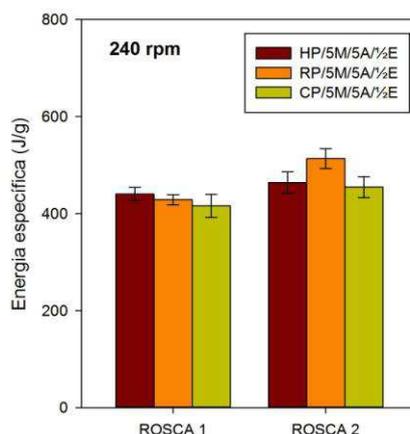


Figura 5.14 – Efeito da configuração da rosca na energia mecânica específica fornecida ao material durante o processamento na extrusora dupla rosca a 240 rpm.

5.1.3. Comparação entre o processamento no misturador e na extrusora dupla rosca

Até o ponto onde é possível comparar o processamento em equipamentos tão diferentes como o misturador interno (descontínuo) e a extrusora de dupla rosca (contínuo), pode-se afirmar que nos dois equipamentos o processamento é, do ponto de vista da energia mecânica, aproximadamente equivalente.

A energia mecânica específica é amplamente utilizada na prática industrial como medida da “intensidade” do processamento (Todd, 1998; Kohlgrüber, 2008). Porém, a energia específica não leva em consideração as taxas de deformação, tensões e gradientes de temperatura às quais o material é submetido durante o processamento, nem as trocas de energia térmica. É possível que o material seja aquecido no misturador interno através das paredes da câmara de processamento, mas seja resfriado na extrusora através da parede do barril, sendo as trocas de energia térmica difíceis de estimar (Shih & Wetzel, 2009).

Para facilitar a comparação do processamento nos equipamentos utilizados neste trabalho alguns parâmetros geométricos importantes do misturador interno (Haake Rheomix 3000) e da extrusora de dupla rosca (NZ

SJ-20) são apresentados na Tabela 5.8 (a geometria dos rotores/rosca é discutida em detalhe na seção 5.7.1).

Tabela 5.8 – Misturador interno e extrusora dupla rosca: parâmetros geométricos

Parâmetro	Misturador	Extrusora
D_b (mm)	66,5	22,0
H_{MAX} (mm)	13,2	4,2
δ_F (mm)	3,4	0,2
V_F (cm ³)	310	284

D_b : diâmetro da meia-câmara de processamento, H_{MAX} : profundidade máxima do canal, δ_F : espessura do gap entre a parede da câmara e a ponta da asa/filete, V_F : volume livre da câmara de processamento.

As taxas de cisalhamento *típicas* desenvolvidas no canal (taxa mínima) e no gap (taxa máxima) podem ser avaliadas em termos da velocidade de rotação N dos rotores/rosca:

$$\dot{\gamma}_{min} \approx \frac{\pi N D_b}{H_{max}} \quad (5.4a)$$

$$\dot{\gamma}_{max} \approx \frac{\pi N D_b}{\delta_F} \quad (5.4b)$$

Valores para velocidades de rotação comumente utilizadas são apresentadas na Tabela 5.9.

Tabela 5.9 – Misturador interno e extrusora dupla rosca: taxas de cisalhamento (s⁻¹)

Misturador			Extrusora		
N	$\dot{\gamma}_{MIN}$	$\dot{\gamma}_{MAX}$	N	$\dot{\gamma}_{MIN}$	$\dot{\gamma}_{MAX}$
30 rpm	6	30	60 rpm	17	345
<i>60 rpm</i>	<i>11</i>	<i>60</i>	120 rpm	33	690
120 rpm	22	120	<i>240 rpm</i>	<i>66</i>	<i>1380</i>
180 rpm	33	180	<i>480 rpm</i>	<i>132</i>	<i>2760</i>

(em azul as condições utilizadas neste trabalho para o processamento dos compósitos)

O tempo de residência médio \bar{t} na câmara de processamento da extrusora é definido como:

$$\bar{t} = \frac{fV_F}{Q_V} \quad (5.5)$$

onde f é fator de enchimento médio, V_F é o volume livre da câmara de processamento e Q_V é a vazão volumétrica média. O volume livre da extrusora utilizada foi estimado, com base da geometria do barril e das roscas, em 284 cm³. Assumindo uma densidade média de 0,8 g/cm³ (Zoller & Walsh, 1995) e vazão mássica de 11 kg/h, tem-se $Q_V \approx 2,5$ cm³/s. Para um fator de enchimento de 0,5 o tempo médio de residência resultaria em aproximadamente 1 min (valores mais precisos serão obtidos a partir da simulação do processo, seção 5.7.3). Para o misturador interno o tempo de processamento foi de 7 minutos.

5.2. Caracterização térmica e reológica

5.2.1. Caracterização térmica (DSC)

Matrizes de polipropileno

A Figura 5.15 mostra o fluxo de energia no DSC em função do tempo para as três matrizes de polipropileno utilizadas: homopolímero PPH 301, copolímeros RP 347 e CP 284R. Um evento de fusão (endotérmico) durante o aquecimento e outro de cristalização (exotérmico) durante o resfriamento são claramente identificados em todos os casos.

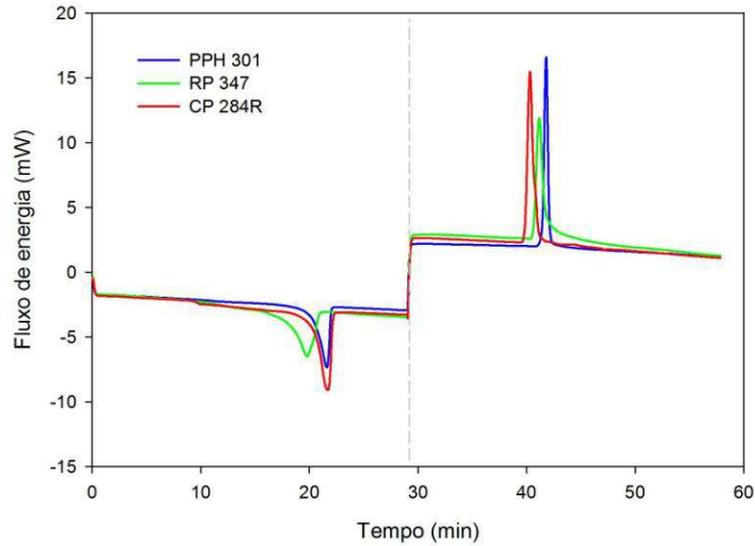


Figura 5.15 – Fluxo de energia como função do tempo desde o início do teste das matrizes de polipropileno. A linha pontilhada separa o estágio de aquecimento ($t < 29,2$ min) do estágio de resfriamento ($t > 29,2$ min).

Os picos de fusão e cristalização foram analisados utilizando software INTEGRAL desenvolvido pelo nosso grupo de pesquisa/ UFCG. A fração fundida (durante a fusão) e a fração cristalizada ou cristalinidade relativa (durante a cristalização) foram avaliadas como funções do tempo como:

$$x(t) = \frac{1}{E_0} \int_{t_1}^t |J(t') - J_0(t')| dt' \quad (5.6)$$

$$E_0 = \int_{t_1}^{t_2} |J(t) - J_0(t)| dt \quad (5.7)$$

onde $J(t)$ é o fluxo de energia (sinal do DSC), $J_0(t)$ é a linha de base virtual durante o evento em questão, E_0 é o calor latente de fusão ou cristalização, e t_1 e t_2 são os tempos inicial e final do evento. O tempo pode ser expresso em relação a tempo inicial t_1 :

$$\tau = t - t_1 \quad (5.8)$$

e x pode ser expressa tanto em termos do tempo de início do evento τ quanto em termos da temperatura T :

$$T = T_1 + \phi\tau \quad (5.9)$$

onde T_1 é a temperatura no início do evento ($\tau = 0$) e $\phi = dT/dt$ é a taxa de aquecimento ou resfriamento (constante); temperatura e tempo não são as duas variáveis independentes.

Os processos de mudança de fase podem ser caracterizados através de diversos parâmetros obtidos a partir das curvas de fluxo de energia ou fração convertida como função do tempo ou da temperatura. Assim, as temperaturas pico de fusão T_{pm} e cristalização T_{pc} podem ser avaliadas, junto com os intervalos de tempo e temperatura requeridos para completar os processos de fusão e cristalização. No caso da fusão, o *ponto de fusão* T_m pode ser definido como a temperatura em que fusão é substancialmente completa (Menczel & Prime, 2009). Para minimizar a incerteza associada com a determinação (visual) do ponto final do evento, tem sido utilizada a temperatura em quem 99% do polímero cristalizável encontra-se fundido. A Figura 5.16 mostra as curvas de $x_m(T)$, fração fundida, e $x_c(T)$, fração cristalizada, para todas as matrizes.

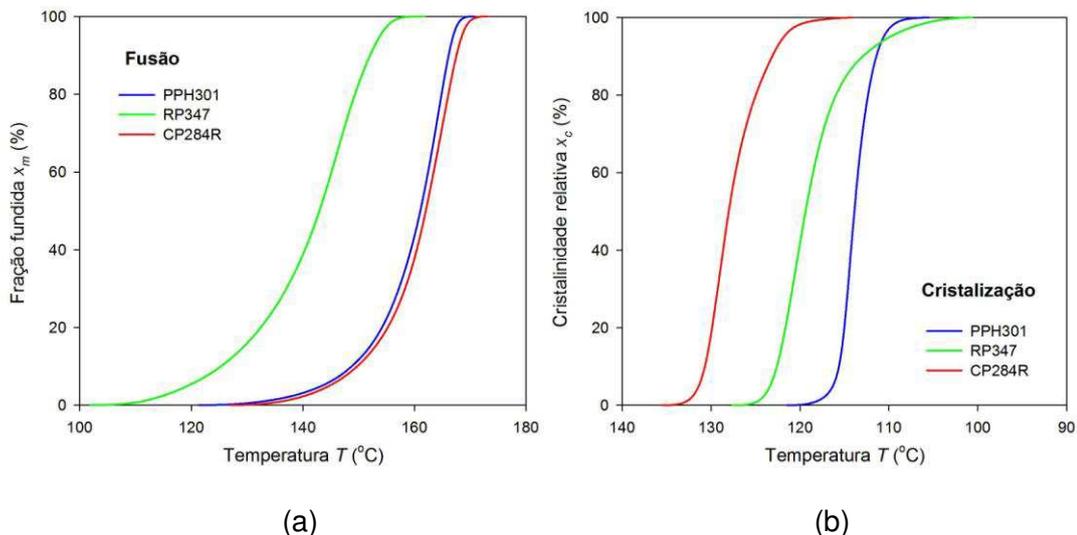


Figura 5.16 – Fração fundida durante o aquecimento (a) e fração cristalizada durante o resfriamento (b), como funções da temperatura, para as matrizes de polipropileno.

Para um estudo mais detalhado é conveniente considerar os picos de fusão e cristalização normalizados: $|J - J_0|/E_0$. Diferenciando a equação 5.6 e levando em consideração que $J(t_1) = J_0(t_1)$, temos:

$$c(t) = \frac{dx}{dt} = \frac{|J(t) - J_0(t)|}{E_0} \quad (5.10)$$

Isto é, o pico normalizado é igual à taxa de transformação (fusão ou cristalização, segundo for o caso). A Figura 5.17 apresenta as taxas de fusão e cristalização como funções do tempo para todas as matrizes.

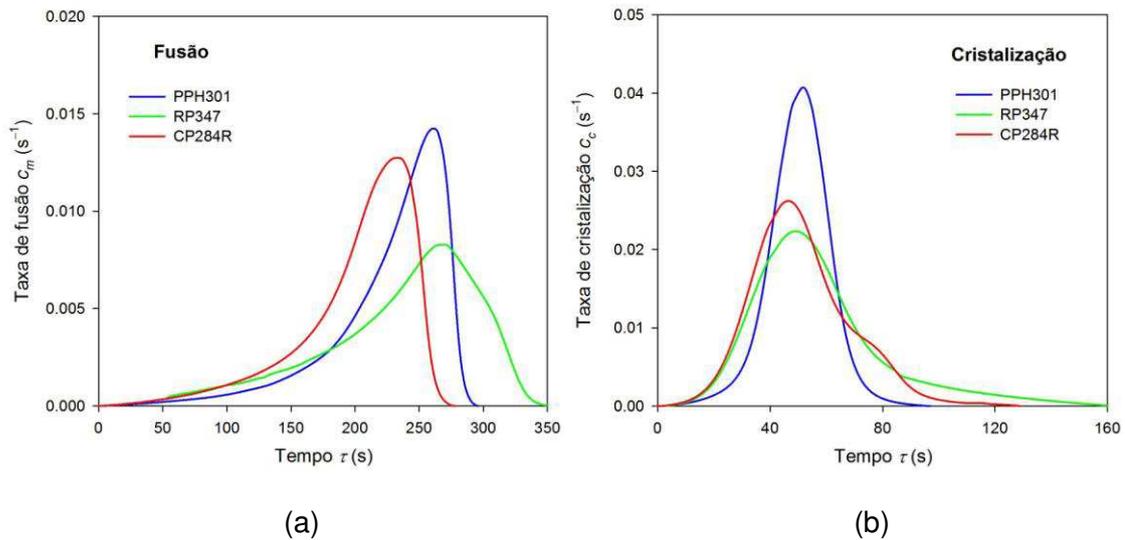


Figura 5.17 – Taxa de fusão (a) e cristalização (b) como funções do tempo, para as matrizes de polipropileno.

A energia absorvida ou liberada durante os processos de mudança de fase é um importante parâmetro, usualmente expresso como o calor latente específico (por unidade de massa) ou entalpia de fusão ΔH_m ou de cristalização ΔH_c segundo o caso:

$$\Delta H = \frac{E_0}{m_S} \quad (5.11)$$

onde m_S é a massa da amostra. A cristalinidade dos materiais como recebidos pode ser estimada a partir dos calores latentes de fusão como:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \quad (5.12)$$

onde ΔH_m^0 é o calor latente de fusão do polímero 100% cristalino. Para o PP este valor pode ser obtido da literatura (Van Krevelen, 1990): $\Delta H_m^0 = 207$ J/g. Cabe assinalar que – na ausência de dados específicos – o mesmo valor de ΔH_m^0 foi utilizado para avaliar a cristalinidade do homopolímero e os copolímeros de polipropileno (incluindo o PP-*g*-MA).

Valores das temperaturas de fusão e de cristalização e outros parâmetros das três matrizes estudadas foram avaliados utilizando os procedimentos discutidos e são apresentadas na Tabela 5.10.

Tabela 5.10 – Resultados do DSC: Matrizes de PP

	PPH 301	RP 347	CP 284R
Intervalo de fusão (°C)	122/171	102/162	127/173
Temperatura pico de fusão (°C)	164,7	146,4	165,5
Ponto de fusão (°C)	169	158	171
Taxa máxima de fusão (min ⁻¹)	0,86	0,50	0,76
Calor latente de fusão (J/g)	64,9	68,8	78,0
Cristalinidade (%)	31	33	38
Intervalo de cristalização (°C)	102/121	101/127	114/135
Temperatura pico de cristalização (°C)	113,6	119,2	128,4
Taxa máxima de cristalização (min ⁻¹)	2,44	1,34	1,57
Calor latente de cristalização (kJ/kg)	71,2	68,2	83,3

Como esperado, a temperatura de fusão do copolímero randômico é significativamente menor que a temperatura de fusão do homopolímero (20°C no caso da temperatura pico, 10°C no caso do ponto de fusão), revelando a imperfeição dos cristais no copolímero (que contém unidades estruturais de etileno distribuídas randomicamente na cadeia de polipropileno) em relação ao homopolímero (com cadeias formadas inteiramente por unidades de propileno). Em contraste, a temperatura de fusão do copolímero heterofásico é

aproximadamente igual a temperatura de fusão do homopolímero (1 a 2°C de diferença), o que pode ser devido ao fato de a fase contínua do copolímero heterofásico (a única cristalizável) ser um homopolímero de propileno (o etileno no copolímero heterofásico se encontra somente na fase dispersa borrachosa, em proporção suficientemente elevada para tornar a mesma não cristalizável).

Porém, a cristalinidade do copolímero randômico é próxima à cristalinidade do homopolímero (que é relativamente baixa, 30%, para este tipo de polímero), e a cristalinidade do copolímero heterofásico é ligeiramente superior à cristalinidade dos outros polipropilenos. Devido a estes resultados, em princípio inesperados, os testes foram repetidos com outras amostras aleatoriamente escolhidas (com amostras tomadas de outro lote desse material) obtendo-se os mesmos resultados dentro da incerteza aceitável para as determinações de cristalinidade por DSC ($\pm 3\%$, de acordo estudos em andamento realizados por Wellen *et al.*, 2012). O fato de a *quantidade* de cristais menos perfeitos (copolímero randômico) ser a mesma que a quantidade de cristais mais perfeitos (homopolímero) não é incomum e tem sido observado em outros compósitos (por exemplo, nos copolímeros de 3-hidroxi-butirato e 3-hidroxi-valerato; Doi, 1990). A maior cristalinidade do CP 284R em relação ao PPH 301 indica que o homopolímero que forma a fase contínua do CP 284R é diferente do PPH 301.

Compatibilizante PP-g-MA

A Figura 5.18 mostra o fluxo de energia bruto no DSC em função do tempo. Um evento de fusão (endotérmico) durante o aquecimento e outro de cristalização (exotérmico) durante o resfriamento são claramente observados.

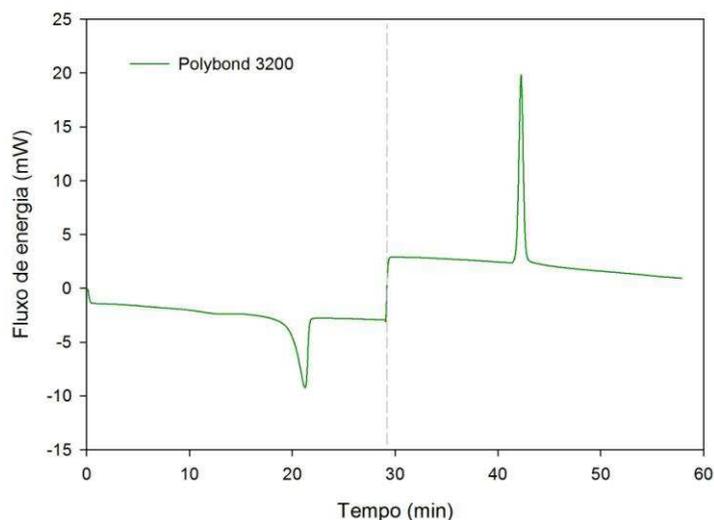


Figura 5.18 – Fluxo de energia como função do tempo desde o início do teste para o compatibilizante PP-*g*-MA (Polybond 3200). A linha pontilhada separa o estágio de aquecimento ($t < 29,2$ min) do estágio de resfriamento ($t > 29,2$ min).

Os picos de fusão e cristalização foram analisados utilizando os mesmos conceitos e ferramentas de software utilizadas para analisar o DSC das matrizes. O comportamento térmico do PP-*g*-MA é semelhante ao das matrizes de PP. A Figura 5.19a mostra as curvas da fração fundida e cristalizada como funções da temperatura e a Figura 5.19b as taxas de fusão e cristalização como funções do tempo para o Polybond 3200.

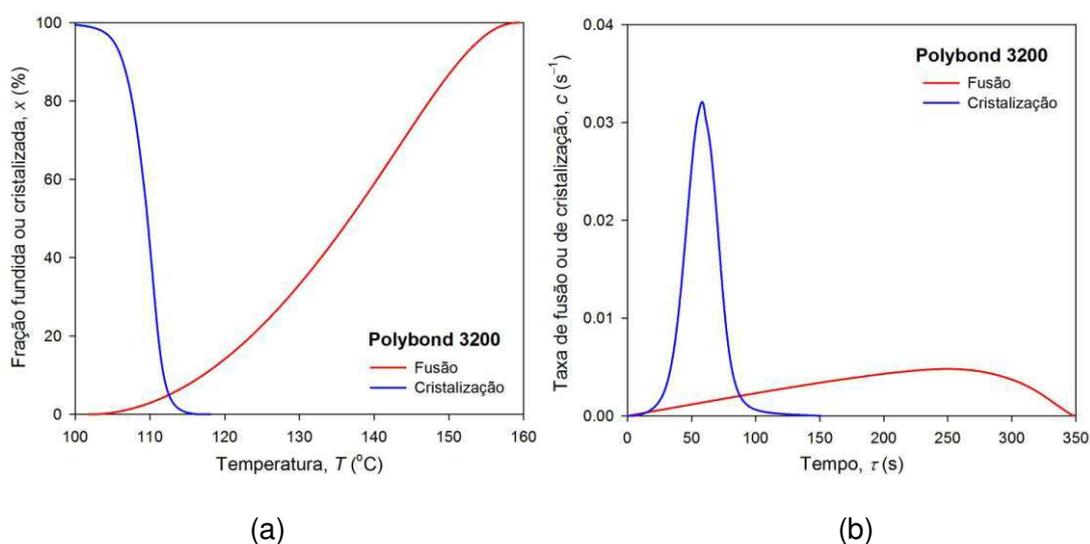


Figura 5.19 – Fração fundida durante o aquecimento e fração cristalizada durante o resfriamento (a) e taxa de fusão e de cristalização (b) para o compatibilizante PP-*g*-MA.

Valores das temperaturas de fusão e cristalização e outros parâmetros do compatibilizante PP-*g*-MA (Polybond 3200) são apresentados na Tabela 5.11. Como corresponde a um copolímero de massa molar moderadamente baixa, o Polybond 3200 funde a temperaturas menores que as das matrizes de PP utilizadas neste trabalho. A cristalinidade é relativamente elevada em relação à cristalinidade observada nas matrizes de PP. O teste de DSC foi repetido, confirmando-se os valores obtidos.

Tabela 5.11 – Resultados do DSC: PP-*g*-MA

	Polybond 3200
Intervalo de fusão (°C)	102/159
Temperatura pico de fusão (°C)	143,0
Ponto de fusão (°C)	157
Taxa máxima de fusão (min ⁻¹)	0,29
Calor latente de fusão (J/g)	120,9
Cristalinidade (%)	58
Intervalo de cristalização (°C)	118/93
Temperatura pico de cristalização (°C)	109,6
Taxa máxima de cristalização (min ⁻¹)	1,93
Calor latente de cristalização (kJ/kg)	90,7

5.2.2. Caracterização reológica

Reometria capilar

A viscosidade aparente dos polipropilenos foi plotada em função da taxa de cisalhamento aparente, revelando que os dados experimentais podiam ser correlacionados pelo modelo reológico de Ostwald – De Waele (lei da potência) para todos os polímeros e temperaturas testadas. Com base nesses gráficos foram determinados valores preliminares do índice da lei da potência para cada material e temperatura.

A taxa de cisalhamento aparente foi corrigida pela pseudoplasticidade do fundido utilizando o procedimento de Schümmer, mais simples que a

tradicional “correção de Rabinowitz” (Schümmer & Worthoff, 1978; Dealy & Wissburn, 1990). O método é baseado na observação de que a viscosidade aparente η_{ap} é igual à viscosidade real η correspondente, não à taxa de cisalhamento aparente $\dot{\gamma}_{ap}$, mas uma taxa de cisalhamento modificada $\dot{\gamma}^*$:

$$\eta(\dot{\gamma}^*) = \eta_{ap}(\dot{\gamma}_{ap}) \quad (5.13a)$$

$$\dot{\gamma}^* = k\dot{\gamma}_{ap} \quad (5.13b)$$

onde o fator de correção k é aproximadamente constante:

$$k \approx 0,82 \quad (5.14)$$

Os efeitos da entrada e saída do capilar (queda de pressão em excesso) são usualmente corrigidos a partir de valores da viscosidade determinados com capilares de diferentes razões diâmetro/comprimento (“correção de Bagley”). Porém, no caso presente esses dados não estiveram disponíveis uma vez que todas as viscosidades foram determinadas com um único capilar. A viscosidade aparente foi corrigida *aproximadamente* com base nos resultados da simulação numérica do escoamento de fluidos não newtonianos que seguem a lei da potência em tubos cilíndricos, disponíveis na literatura (Tanner, 1985):

$$\eta = (1 - f)\eta_{ap} \quad (5.15)$$

$$f = \frac{\Delta p_x}{\Delta p_0} \quad (5.16)$$

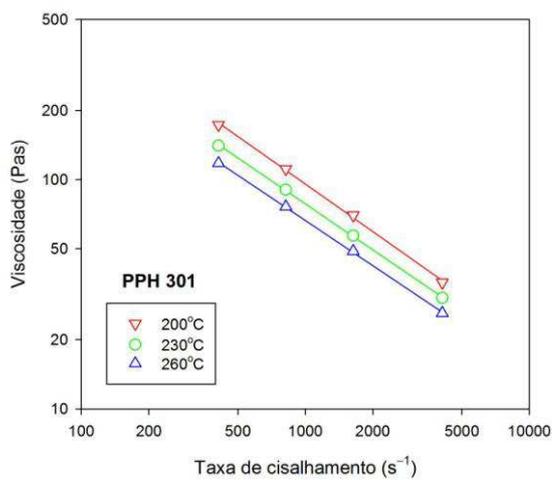
onde Δp_x é a diferença de pressão em excesso sobre a queda de pressão Δp_0 exibida em um capilar sem efeitos de entrada e saída. O fator de correção f resultou, também neste caso, independente do material e da temperatura. O valor:

$$1 - f \approx 0,96 \quad (5.17)$$

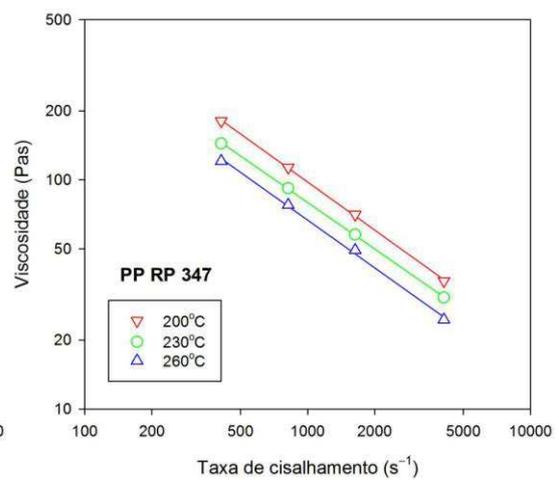
foi utilizado em todos os casos. Os valores corrigidos de viscosidade em função da taxa de cisalhamento são apresentados na Tabela 5.12 e representados graficamente na Figura 5.20.

Tabela 5.12 – Viscosidade (em Pa·s) como função da taxa de cisalhamento (em s⁻¹)
(valores corrigidos)

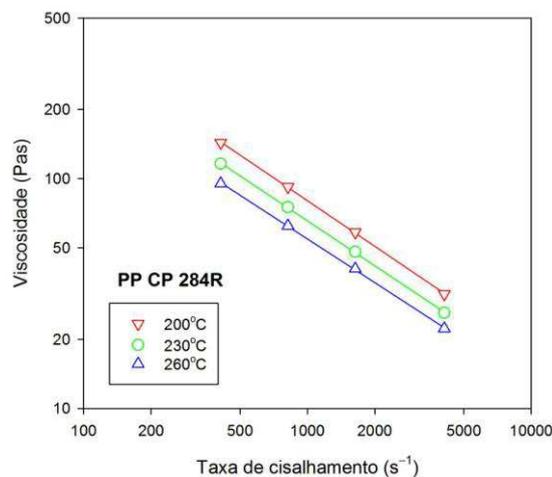
$\dot{\gamma}$	PPH 301			PP RP 347			PP CP 284R		
	200°C	230°C	260°C	200°C	230°C	260°C	200°C	230°C	260°C
409	173,48	140,59	117,88	180,28	143,99	120,72	143,43	116,25	95,29
817	111,40	90,42	76,23	113,10	91,84	77,64	92,12	75,14	62,40
1634	69,87	56,97	48,74	70,58	57,69	49,30	58,53	48,06	40,56
4085	35,60	30,50	26,18	36,23	30,61	24,54	31,46	26,09	22,29



(a)



(b)



(c)

Figura 5.20 – Viscosidade dos diferentes polipropilenos sob três temperaturas como função da taxa de cisalhamento.

A dependência da viscosidade com a taxa de cisalhamento e a temperatura foi modelada com dados corrigidos utilizando-se a lei da potência:

$$\eta = m\dot{\gamma}^{n-1} \quad (5.18)$$

com índice n independente da temperatura e consistência m como função da temperatura na escala absoluta (Θ) do tipo Arrhenius:

$$m = m_0 \exp\{\beta(\Theta^{-1} - \Theta_0^{-1})\} \quad (5.19)$$

onde m_0 é a consistência (numericamente igual à viscosidade a taxa de cisalhamento unitária) à temperatura de referência; $T_0 = 230^\circ\text{C}$ ($\Theta_0 = 503 \text{ K}$) foi escolhida no caso presente; β é o coeficiente de temperatura da viscosidade.

A dependência com a temperatura foi avaliada computando os fatores de deslocamento necessários para superpor as viscosidades medidas a 200 e 260°C com a viscosidade medida a 230°C (temperatura de referência) no diagrama duplo-logarítmico. A lei da potência permite estimar o fator de deslocamento como a média da razão das viscosidades. A consistência à temperatura de referência e o índice da lei da potência são obtidos da regressão linear dos dados superpostos. O plot de Arrhenius (logaritmo do fator de correção *versus* inverso da temperatura absoluta) permite obter o coeficiente de temperatura β . A Figura 5.21 ilustra o procedimento no caso do PPH 301. Os valores numéricos para os demais copolímeros são apresentados na Tabela 5.13.

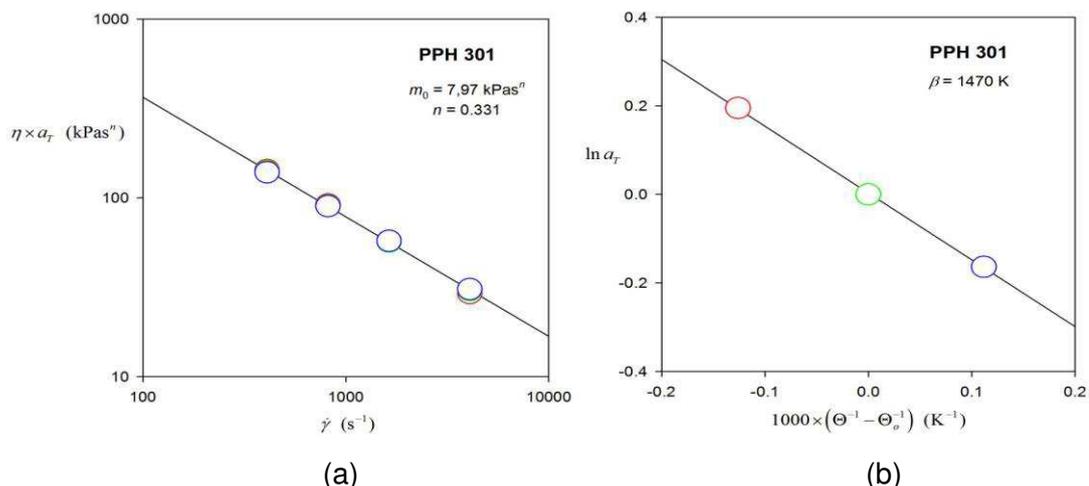


Figura 5.21 – Superposição da viscosidade (a) e plot de Arrhenius (b) para o PPH 301.

Tabela 5.13 – Parâmetros da lei da potência para estimar a viscosidade dos polipropilenos como função da temperatura e da taxa de cisalhamento

Grade	m_0 (kPas ⁿ)	n -	β (K)
PPH 301	7,97	0,331	1470
PP RP 347	8,33	0,327	1565
PP CP 284R	5,82	0,351	1550

$$T_0 = 230^\circ\text{C}$$

Reometria oscilatória

A teoria da viscoelasticidade linear (Carreau, 1997; Dealy & Larson, 2006) permite relacionar módulos em cisalhamento G' e G'' , medidos no teste oscilatório a baixa amplitude, com o módulo da viscosidade complexa η^* e a frequência de oscilação ω :

$$|\eta^*| = \frac{\sqrt{G'^2 + G''^2}}{\omega} \quad (5.20)$$

e a regra de Cox-Merz relaciona aproximadamente o módulo da viscosidade complexa com função da frequência com a viscosidade ordinária η como função da taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$:

$$\eta(\dot{\gamma}) = |\eta^*(\omega)|_{\omega=\dot{\gamma}} \quad (5.21)$$

A Figura 5.22 apresenta os módulos como funções da frequência e a viscosidade como função da taxa de cisalhamento para o PPH 301 a 190°C, obtidos em laboratório. Procedimento semelhante foi realizado para a análise dos copolímeros.

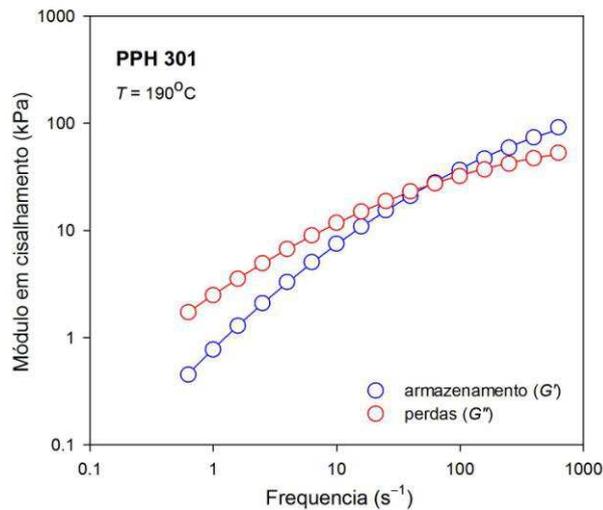


Figura 5.22 – Módulos em cisalhamento para o PPH 301 a 190°C.

A frequência em que a curva de G' versus ω cruza a curva de G'' versus ω , isto é, a *frequência de cruzamento* ω_c em que $G' = G''$, tem sido associada com o tempo de relaxação λ_0 do material:

$$\lambda_0 = \omega_c^{-1} \quad (5.22)$$

A Tabela 5.14 apresenta as frequências de cruzamento e os módulos correspondentes $G_c = G' = G''$ para as três matrizes testadas.

Tabela 5.14 – Frequência e módulo no cruzamento.

Grade	ω_c (s ⁻¹)	G_c (kPa)
PPH 301	54,1	26,3
PP RP 347	52,0	28,7
PP CP 284R	80,9	28,1

$$T_0 = 190^\circ\text{C}$$

A interpretação usual destes parâmetros em escoamentos de cisalhamento com taxa $\dot{\gamma}$ sugerem que para $\dot{\gamma} \ll \omega_c$ o polímero fundido se comporta como um fluido puramente viscoso; para $\dot{\gamma} \gg \omega_c$ os efeitos

viscoelásticos podem ser importantes (Carreau *et al.*, 1997); em escoamento de cisalhamento simples a viscoelasticidade se manifesta através do fenômeno de pseudoplasticidade. No caso presente, sob as taxas de cisalhamento no misturador interno, o escoamento se desenvolve em “regime de transição”. Já na extrusora de dupla rosca o regime é “viscoelástico”.

A viscosidade como função da taxa de cisalhamento é apresentada na Figura 5.23 para as três matrizes de polipropileno:

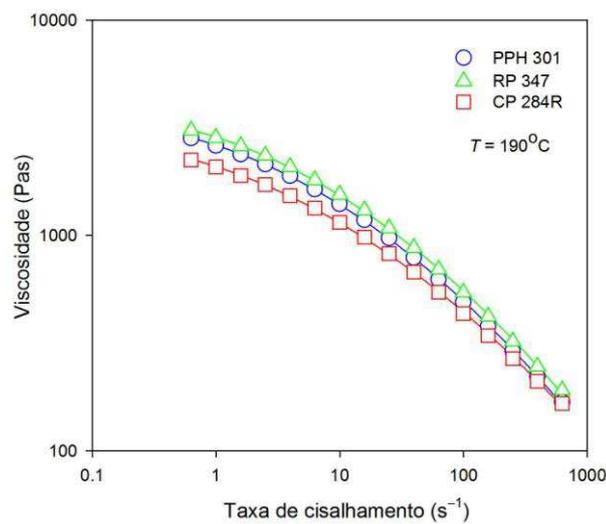


Figura 5.23 – Viscosidade das três matrizes de PP a 190°C.

A viscosidade pode ser correlacionada por um polinômio de segunda ordem:

$$\log \eta = a_0 + a_1 \log \dot{\gamma} + a_{11} (\log \dot{\gamma})^2 \quad (5.23)$$

Os coeficientes da Eq.(5.23) para as três matrizes, com η expressa em kPas e $\dot{\gamma}$ em s^{-1} são apresentados na Tabela 5.15:

Tabela 5.15 – Coeficientes da correlação polinomial da viscosidade.

Grade	a_0	a_1	a_{11}
PPH 301	3,419	-0,191	-0,086
PP RP 347	3,456	-0,185	-0,086
PP CP 284R	3,320	-0,187	-0,076

$$T_0 = 190^\circ\text{C}$$

Para temperaturas diferentes de $T_1 = 190^\circ\text{C}$, assumindo que a dependência da viscosidade com a temperatura obtida no teste de reometria capilar seja aplicável no caso presente, a viscosidade à temperatura T pode ser estimada como:

$$\log \eta = \left[a_0 + a_1 \log \dot{\gamma} + a_{11} (\log \dot{\gamma})^2 \right] \exp \left\{ \beta (\Theta^{-1} - \Theta_1^{-1}) \right\} \quad (5.24)$$

onde Θ e Θ_1 são as temperaturas na escala absoluta e β é o coeficiente de temperatura, $\beta = 1470 \text{ K}$, para o PPH 301 (Tabela 5.13). A equação (5.23) permite estimar no intervalo da taxas de cisalhamento $0,6\text{-}600 \text{ s}^{-1}$ as temperaturas utilizadas no processamento ($190\text{-}270^\circ\text{C}$).

5.3. Efeito da incorporação de erucamida, da configuração da rosca e das condições de processamento na estrutura e propriedades dos compósitos

5.3.1. Compósitos processados com rosca de configuração padrão

Difração de raios X

As Figuras 5.24 a 5.26 ilustram os difratogramas obtidos para os compósitos processados em extrusora com perfil de rosca padrão de alta intensidade de mistura (R1) nas duas velocidades de rotação e para o agente co-intercane e matrizes poliméricas. Na Tabela 5.16 os valores numéricos das reflexões basais e da distância interplanar $d_{(001)}$ são apresentados.

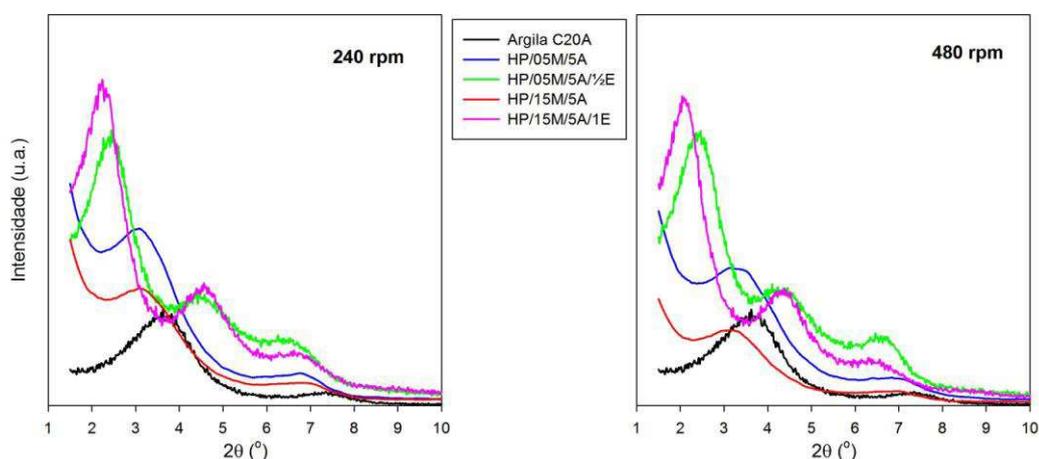


Figura 5.24 – DRX dos compósitos a base de homopolímero processados com a configuração de rosca R1 sob diferentes velocidades.

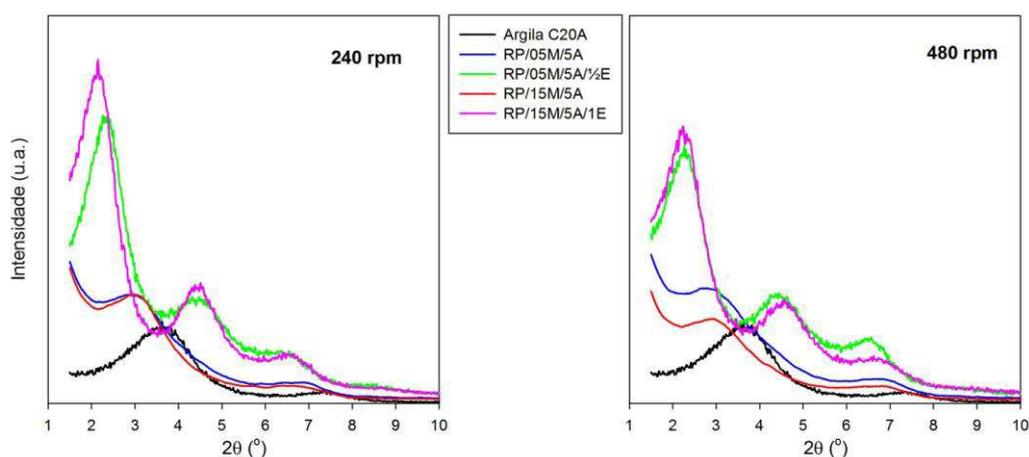


Figura 5.25 – DRX dos compósitos a base de copolímero randômico processados com a configuração de rosca R1 sob diferentes velocidades.

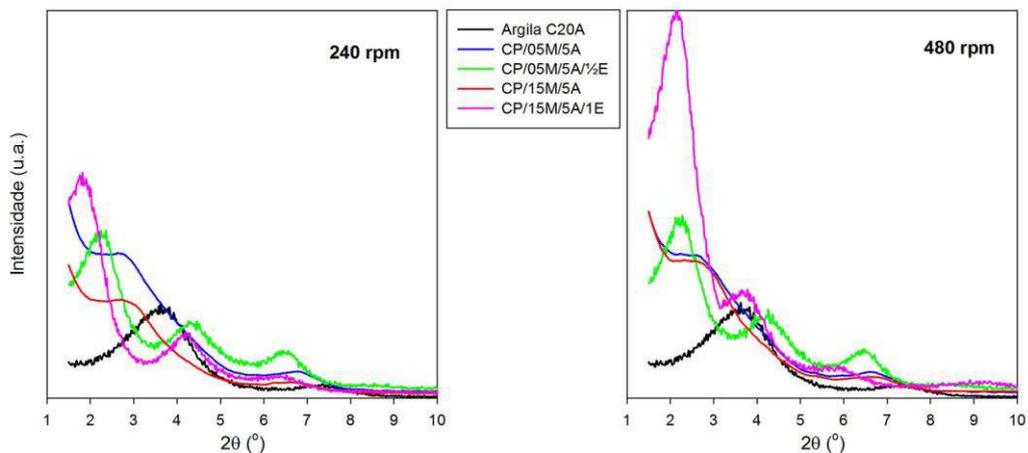


Figura 5.26 – DRX dos compósitos a base de copolímero heterofásico processados com a configuração de rosca R1 sob diferentes velocidades.

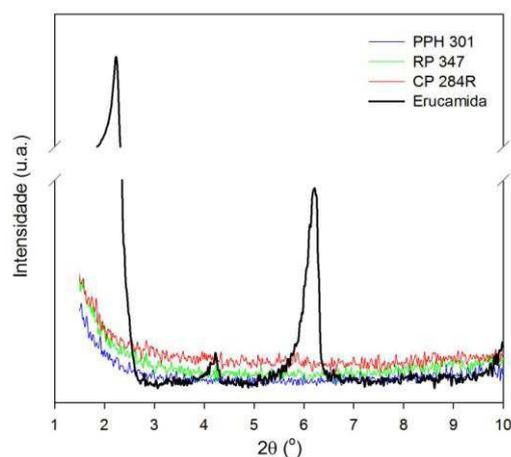


Figura 5.27 – DRX do agente co-intercalante (erucamida) e das matrizes poliméricas.

De uma maneira geral, observa-se para todos os compósitos, que a utilização de agente compatibilizante PP-*g*-MA aumentou a distância interplanar basal dos sistemas, indicando a formação de estruturas intercaladas. Maiores valores foram obtidos para as composições a base de copolímeros, principalmente aquelas com CP 284R onde foram observados aumentos de até 45%. O aumento da velocidade das roscas não promoveu variações significativas na distância basal e nos níveis de intercalação, exceto no caso do copolímero CP 284R. Os resultados sugerem ainda, que o PP-*g*-MA facilitou a delaminação e a dispersão da argila na matriz de polipropileno, mas que em teores elevados o compatibilizante teria produzido um efeito lubrificante durante

o processamento dos sistemas, não favorecendo uma esfoliação da argila. Resultados semelhantes foram observados por Paiva & Morales (2006) e Lee *et al.* (2004) ao avaliarem sistemas formados a base de argila organofílica, polipropileno e agente compatibilizante PP-*g*-MA.

A presença de outro aditivo polar (erucamida), levou ao deslocamento dos picos de difração (001) para ângulos mais baixos, passando de 3,62°, referente a argila pura, para 1,82° referente ao sistema a base de copolímero, acarretando em um considerável aumento da distância interplanar basal, que passou de 2,42 a 4,84 nm. Esse comportamento pode ser atribuído a intercalação das moléculas polares da erucamida, através da formação de pontes de hidrogênio entre o grupo amida (CONH₂) presente no aditivo, com os íons das camadas da argila Ratnayake *et al.* (2009). Em todos os sistemas contendo erucamida em sua composição foram observados os maiores percentuais de aumento na distância basal. Também foi possível observar o aumento na intensidade do pico dos sistemas, em especial para aqueles com maior percentual deste aditivo e o aparecimento de um ombro entre 6 e 7°. O difratograma do co-intercalante apresenta três picos de reflexão: em 2,23; 4,22 e 6,21°, corroborando com os deslocamentos observados para os compósitos a base de erucamida. Aumentos na distância interplanar basal e o aparecimento de um segundo pico e um ombro entre 6 e 7° foram obtidos por Ratnayake *et al.* (2009), para sistemas a base de polipropileno homopolímero, argila organofílica, compatibilizante PP-*g*-MA (Polybond 3200) e erucamida, corroborando com o comportamento observado para os sistemas do presente estudo. A presença de picos ou ombros em ângulos 2θ entre 3° e 8° são interpretados como reflexões de segunda e terceira ordem no plano (001). Ainda segundo os autores, em baixos percentuais, as moléculas de erucamida ficam presas no interior da argila, evitando a migração para a superfície.

A presença da erucamida aumentou significativamente os níveis de intercalação em comparação aos compósitos preparados pelos métodos convencionais contendo apenas PP-*g*-MA.

A técnica de difração de raios X mostra-se insuficiente para uma conclusão mais contundente a respeito da formação de estruturas intercaladas e/ou parcialmente esfoliadas, tornando necessária a investigação por outras técnicas ainda que de forma qualitativa, como por exemplo, microscopia eletrônica de transmissão.

Tabela 5.16 – Picos de reflexão e distância interplanar basal $d_{(001)}$ dos compósitos

Compósitos	N (rpm)	2θ (°)			$d_{(001)}$ (nm)
		1	2	3	
C20A		3,62	7,34	---	2,43
HP/05M/5A	240	3,07	6,82	---	2,87
HP/05M/5A/1/2E	240	2,43	4,39	6,24	3,63
HP/15M/5A	240	3,15	7,04	---	2,80
HP/15M/5A/1E	240	2,24	4,56	6,62	3,94
HP/05M/5A	480	3,16	6,97	---	2,79
HP/05M/5A/1/2E	480	2,46	4,10	6,45	3,59
HP/15M/5A	480	3,19	6,96	---	2,77
HP/15M/5A/1E	480	2,04	4,37	6,29	4,32
RP/05M/5A	240	3,02	6,92	---	2,92
RP/05M/5A/1/2E	240	2,26	4,47	6,55	3,90
RP/15M/5A	240	2,98	6,66	---	2,96
RP/15M/5A/1E	240	2,14	4,50	6,44	4,12
RP/05M/5A	480	2,82	6,81	---	3,13
RP/05M/5A/1/2E	480	2,25	4,44	6,54	3,92
RP/15M/5A	480	2,93	6,84	---	3,01
RP/15M/5A/1E	480	2,23	4,57	6,60	3,96
CP/05M/5A	240	2,70	6,84	---	3,27
CP/05M/5A/1/2E	240	2,24	4,47	6,45	3,94
CP/15M/5A	240	2,90	6,72	---	3,04
CP/15M/5A/1E	240	1,82	4,22	6,36	4,84
CP/05M/5A	480	2,51	6,51	---	3,52
CP/05M/5A/1/2E	480	2,15	4,16	6,35	4,10
CP/15M/5A	480	2,61	6,52	---	3,38
CP/15M/5A/1E	480	2,04	3,67	5,75	4,32

Propriedades mecânicas

As Figuras 5.28 a 5.36 ilustram o comportamento das propriedades mecânicas dos sistemas preparados com a rosca de alta intensidade em função das variações de composição e da velocidade de rotação das roscas. Na Tabela A1, em anexo, os valores das propriedades são apresentados.

De acordo com os resultados obtidos, todos os compósitos avaliados apresentaram aumento no módulo de elasticidade e na resistência a tração e reduções na resistência ao impacto quando da incorporação da argila e do agente compatibilizante. Todas as matrizes avaliadas apresentaram propriedades mecânicas inferiores às informadas pelas fichas técnicas dos fabricantes, em anexo, mas encontram-se na mesma ordem de grandeza.

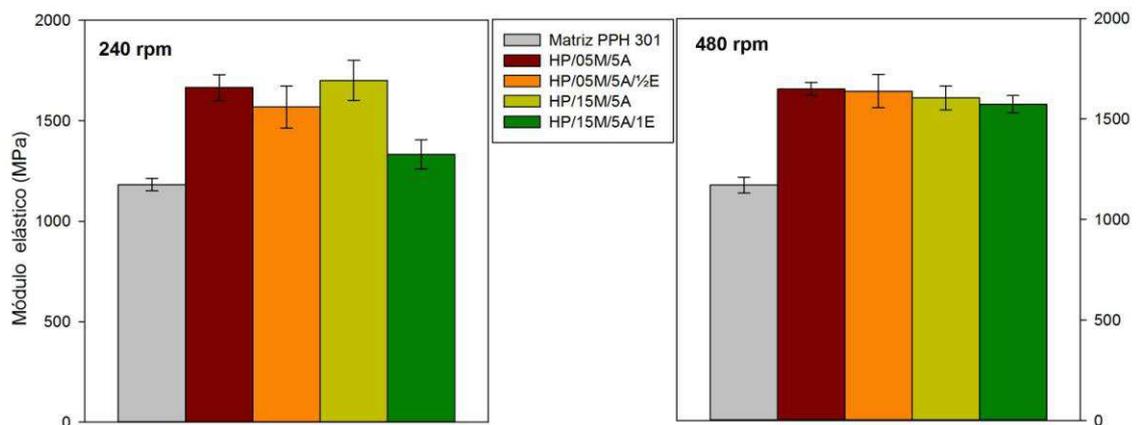


Figura 5.28 – Módulo de elasticidade dos compósitos a base de homopolímero processados com a configuração de rosca R1 sob diferentes velocidades.

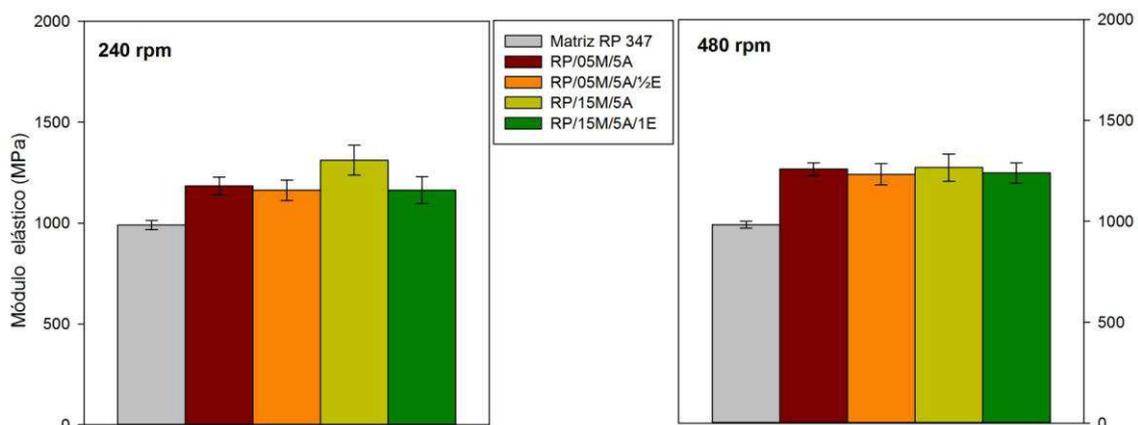


Figura 5.29 – Módulo de elasticidade dos compósitos a base de copolímero randômico processados com a configuração de rosca R1 sob diferentes velocidades.

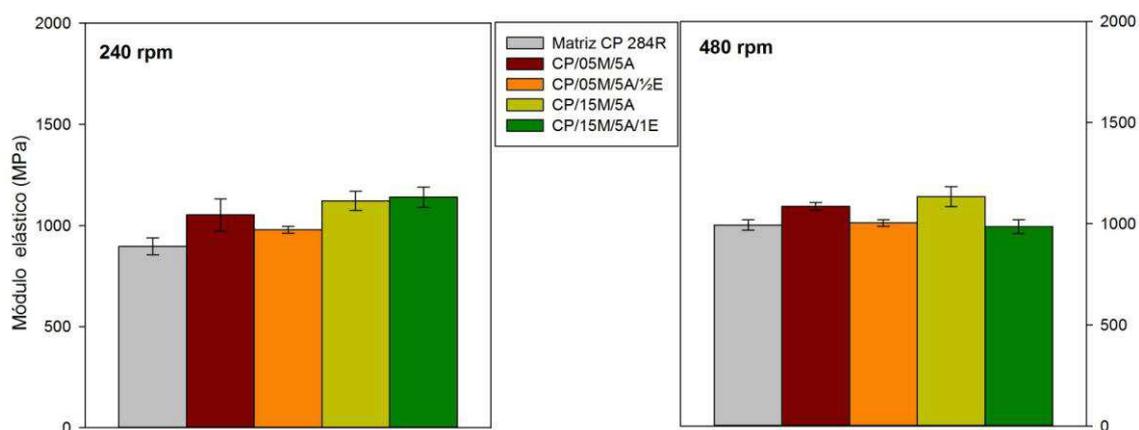


Figura 5.30 – Módulo de elasticidade dos compósitos a base de copolímero heterofásico processados com a configuração de rosca R1 sob diferentes velocidades.

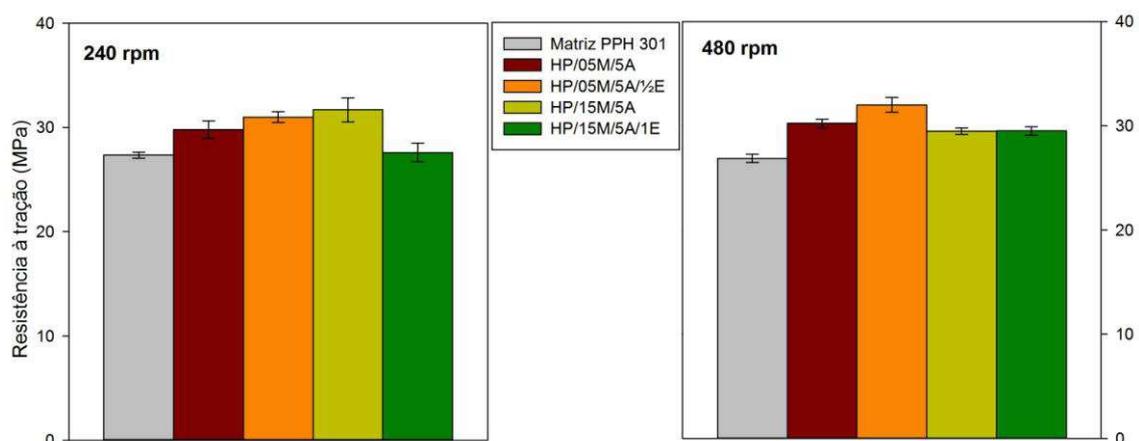


Figura 5.31 – Resistência à tração dos compósitos a base de homopolímero processados com a configuração de rosca R1 sob diferentes velocidades.

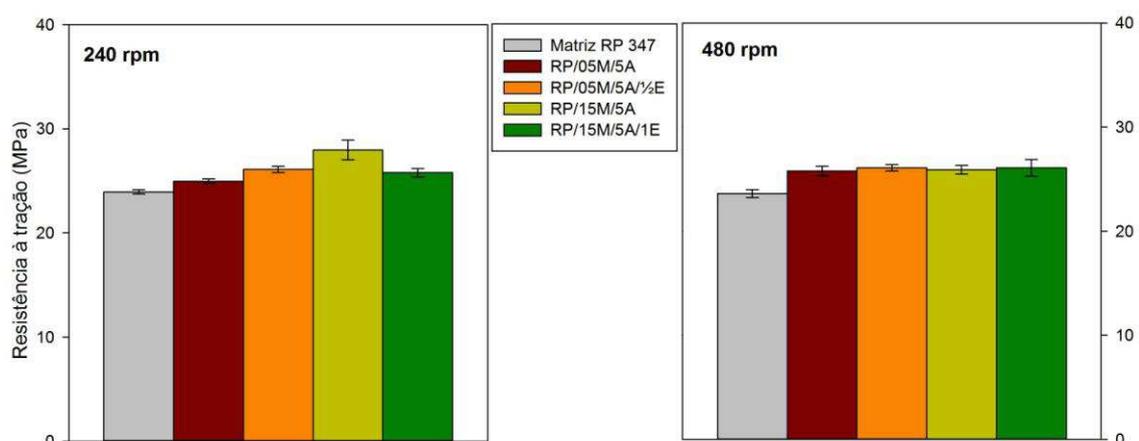


Figura 5.32 – Resistência à tração dos compósitos a base de copolímero randômico processados com a configuração de rosca R1 sob diferentes velocidades.

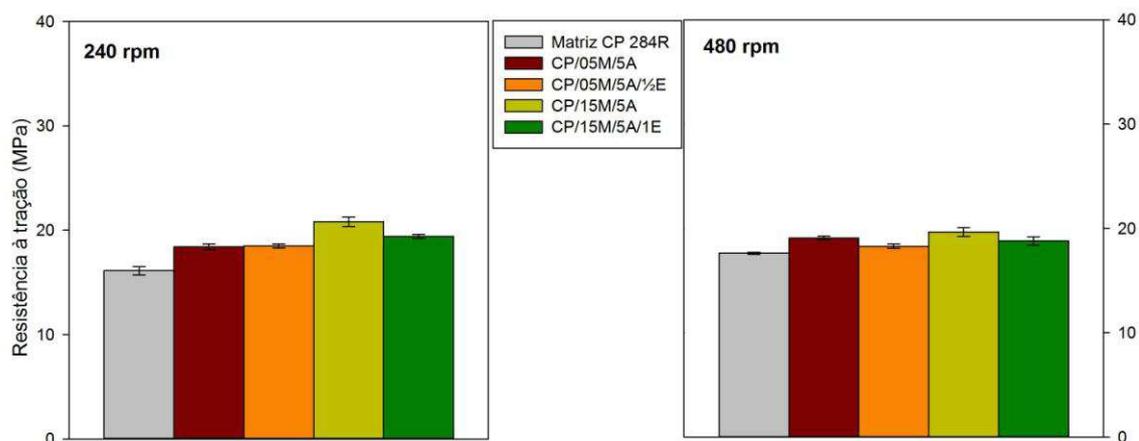


Figura 5.33 – Resistência à tração dos compósitos a base de copolímero heterofásico processados com a configuração de rosca R1 sob diferentes velocidades.

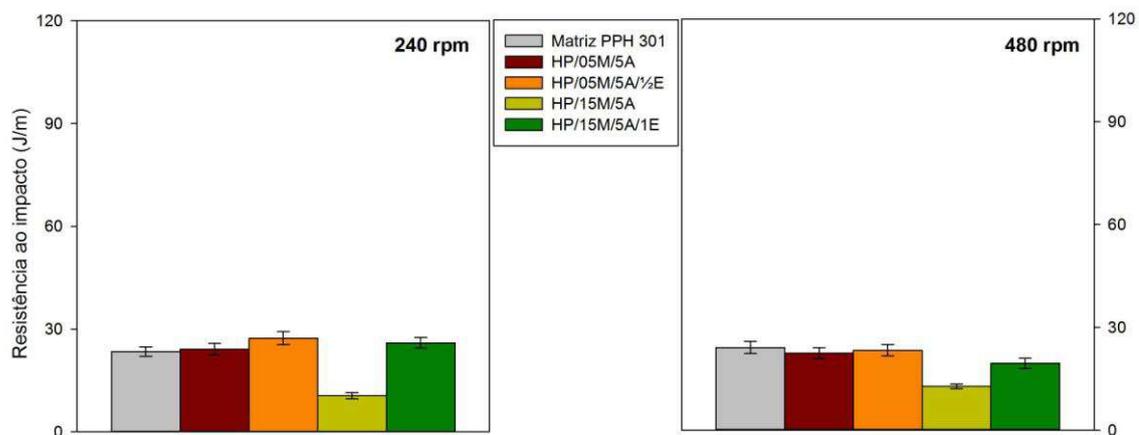


Figura 5.34 – Resistência ao impacto dos compósitos a base de homopolímero processados com a configuração de rosca R1 sob diferentes velocidades.

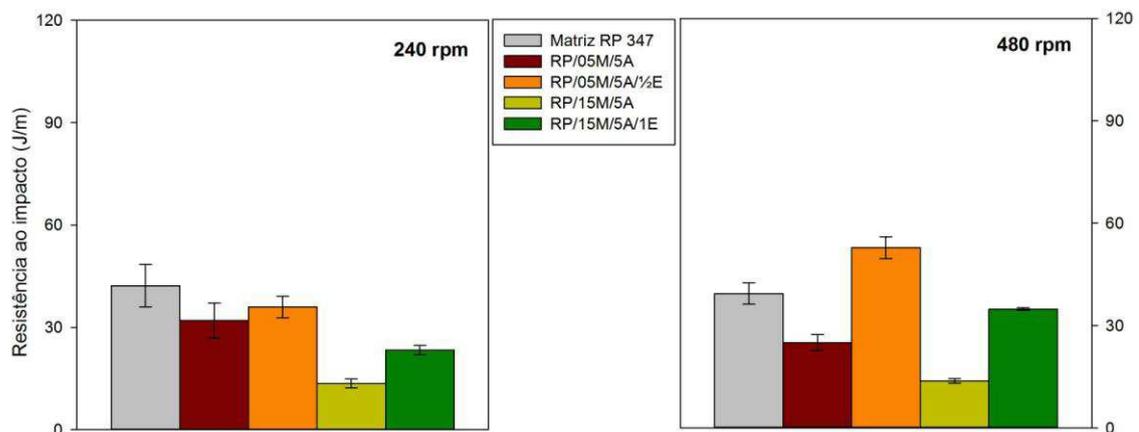


Figura 5.35 – Resistência ao impacto dos compósitos a base de copolímero randômico processados com a configuração de rosca R1 sob diferentes velocidades.

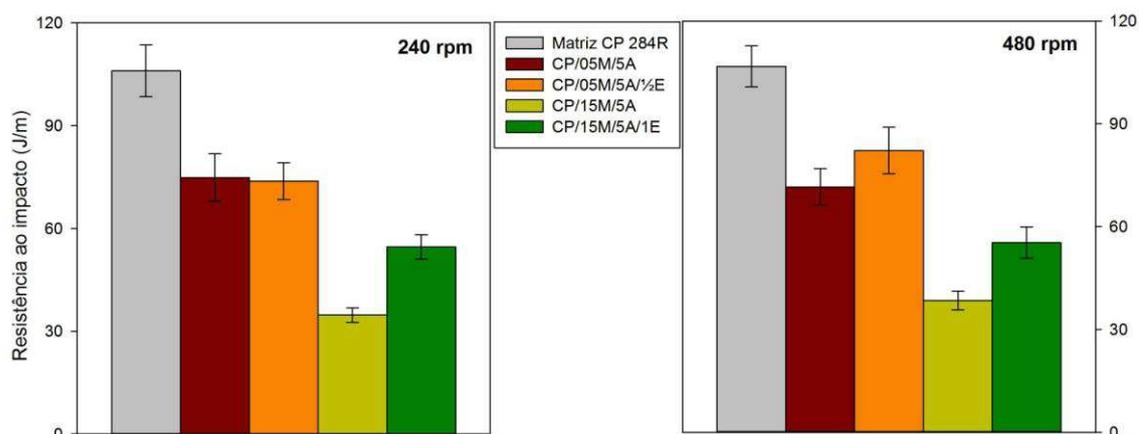


Figura 5.36 – Resistência ao impacto dos compósitos a base de copolímero heterofásico processados com a configuração de rosca R1 sob diferentes velocidades.

A incorporação de argila e do compatibilizante acarretou aumentos do módulo de elasticidade, sendo um efeito mais significativo observado para os compósitos com matriz de homopolímero, com ganhos de até 40%, obtidos com a incorporação de PP-*g*-MA e argila organofílica na proporção 1:1. Os sistemas com matrizes de copolímero apresentaram módulos inferiores, como era esperado devido à presença de uma fase elastomérica. O aumento do percentual de PP-*g*-MA, não promoveu alterações significativas no módulo de elasticidade de todos os sistemas estudados, incrementando em apenas 10% o ganho nesta propriedade com matriz de homopolímero quando comparado ao sistema com 5% de agente compatibilizante. A presença do agente compatibilizante facilitou a ação reforçante da argila por meio de uma maior intercalação na argila como confirmado por difração de raios X. Resultados semelhantes foram obtidos por Paiva & Morales (2006) com sistemas a base de polipropileno homopolímero/argila organofílica/agente compatibilizante PP-*g*-MA.

A resistência à tração também foi afetada pela presença de argila e agente compatibilizante, mas em menor intensidade. Aumentos de 30% foram obtidos para os compósitos contendo maior percentual de compatibilizante, quando comparados as matrizes poliméricas, mas quando avaliados os ganhos dos sistemas contendo menor teor de compatibilizante, essa alteração não se mostrou muito relevante.

Para a resistência ao impacto foram observados maiores valores para a matriz de copolímero CP 284R, devido à presença de partículas elastoméricas dispersas na matriz, que são capazes de controlar o crescimento das microfissuras, aumentando a resistência ao impacto. A resistência ao impacto foi a propriedade mais afetada com o aumento do percentual de compatibilizante, sofrendo reduções superiores a 50% para compósitos processados com a matriz do copolímero CP 284R. Dois fatores podem ter contribuído para a redução da tenacidade dos compósitos, na medida em que o teor de PP-*g*-MA aumentou: baixo peso molecular do compatibilizante e redução da formação da fase β , que apresenta forte relação com a resistência ao impacto, conforme gráficos da Figura 5.37.

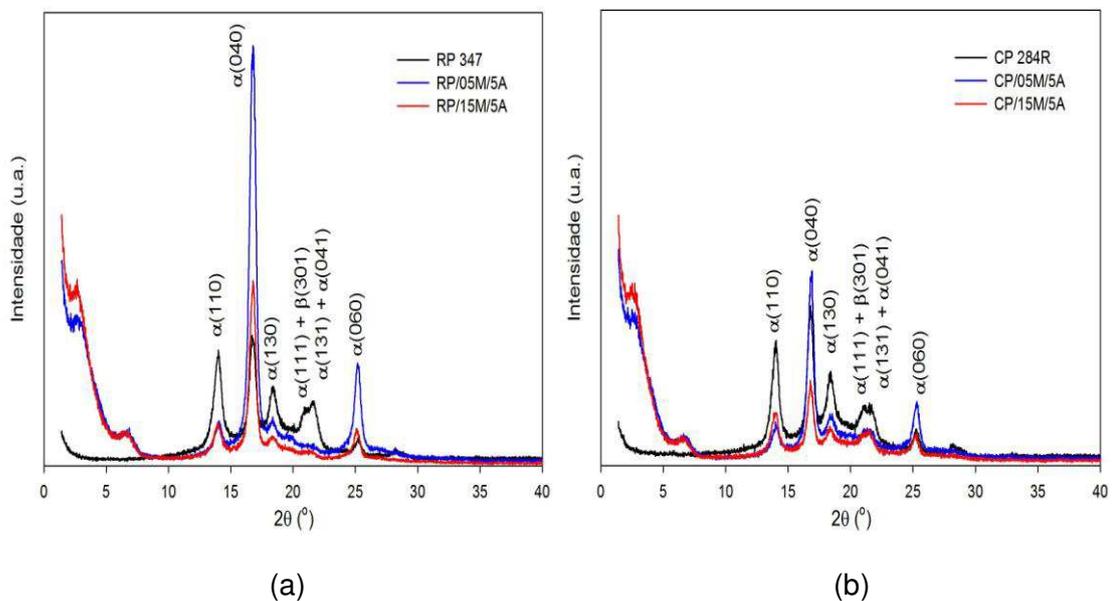


Figura 5.37 – DRX dos compósitos a base de copolímeros randômico (a) e heterofásico (b)

A possível redução de viscosidade, ocorrida devido a maior concentração do compatibilizante, não favoreceu a quebra dos aglomerados de partículas nem maximizou a ação reforçante da carga. Este resultado indica que a resistência ao impacto depende diretamente do percentual de compatibilizante utilizado. Resultados semelhantes foram obtidos por García-López *et al.* (2007) para nanocompósitos a base de polipropileno/argila organofílica e agentes compatibilizantes com diferentes percentuais de anidrido

maleico: Polybond 3200 com 1% de MA e Epolene E-43 com 4% de MA, preparados em extrusora dupla rosca a 250 rpm, ao observarem melhores resultados para teores de compatibilizante entre 5 e 10%.

Na Tabela 5.17 são apresentados os efeitos do aumento do teor de compatibilizante nas propriedades mecânicas das blendas. De acordo com os resultados obtidos, o aumento do percentual de compatibilizante provocou moderadas reduções no módulo de elasticidade das matrizes de copolímero, elevando discretamente a resistência a tração de todas as matrizes. Efeitos mais prejudiciais foram observados para a resistência ao impacto, em especial para a matriz de copolímero heterofásico. Em média, foram observadas reduções de 37% nesta propriedade.

Tabela 5.17– Propriedades mecânicas das blendas PP/PP-*g*-MA

Sistemas	Módulo de elasticidade (MPa)	Resistência à tração (MPa)	Resistência ao impacto (J/m)
PPH 301	1183 ± 31	27,4 ± 0,3	23,4 ± 1,4
HP/05M	1319 ± 36	30,1 ± 0,9	20,2 ± 1,5
HP/15M	1263 ± 36	28,4 ± 0,8	17,7 ± 1,7
RP 347	991 ± 23	23,9 ± 0,2	42,2 ± 6,2
RP/05M	967 ± 55	24,6 ± 0,6	39,6 ± 2,3
RP/15M	968 ± 47	24,4 ± 0,4	29,3 ± 2,3
CP 284R	897 ± 42	16,1 ± 0,4	105,9 ± 7,5
CP/05M	895 ± 43	18,4 ± 0,4	98,7 ± 7,1
CP/15M	875 ± 51	18,3 ± 0,3	78,0 ± 5,3

As propriedades mecânicas, em geral, não sofreram perdas na presença de erucamida, mantendo seus valores, quando comparados aos compósitos contendo apenas PP-*g*-MA, ou discretos aumentos, como observado para a resistência a tração, em especial para o maior percentual do aditivo. Por outro lado, o aumento do percentual de erucamida, associada ao maior teor de agente compatibilizante, promoveu o aumento da resistência ao impacto. Esse comportamento pode ser atribuído a uma melhor dispersão da carga na matriz,

facilitando a transferência de tensões, com melhor absorção da energia de impacto e redução na propagação de microfissuras.

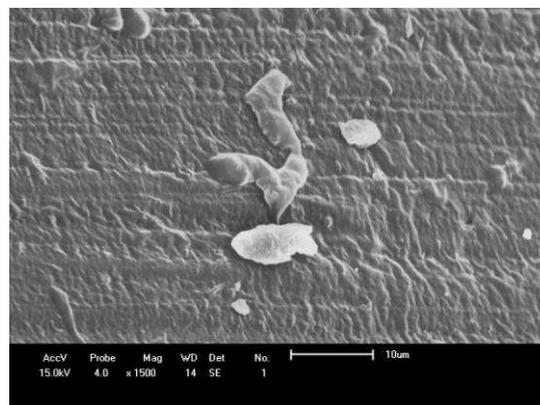
Quanto à velocidade das roscas, o grau de cisalhamento desenvolvido durante o processamento não afetou drasticamente as propriedades mecânicas. Pequenas reduções foram observadas, para todos os compósitos, sendo aqueles compatibilizados com maior percentual de PP-*g*-MA os mais afetados. Os resultados obtidos com agente compatibilizante em teor de 15%, processados sob condições de mistura mais intensivas, sugerem excessivo cisalhamento e que, teores mais baixos, associados a condições adequadas de processamento seriam mais favoráveis. O efeito da erucamida mostrou-se independente das condições de processamento adotadas. Resultados semelhantes foram obtidos por Santos (2011) ao avaliar os efeitos de agentes deslizantes do tipo polar e apolar no desenvolvimento de nanocompósitos de polipropileno.

Microscopia eletrônica de varredura

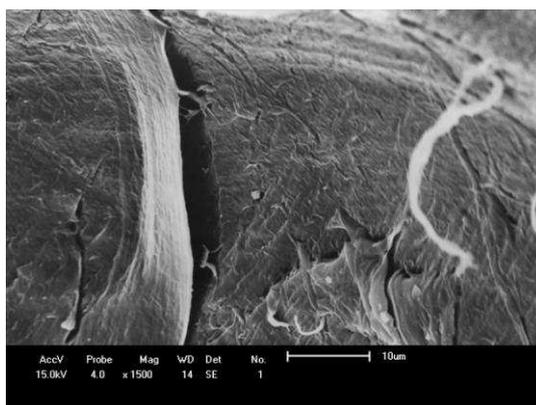
As Figuras 5.38 e 5.39 apresentam as fotomicrografias observadas ilustram a morfologia dos compósitos formados a base de homo e copolímero heterofásico, respectivamente, obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura.



(a)



(b)

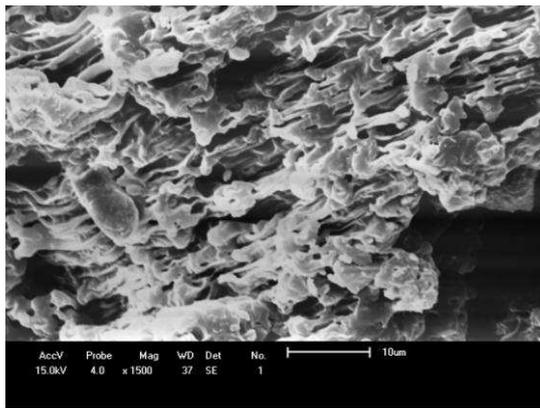


(c)

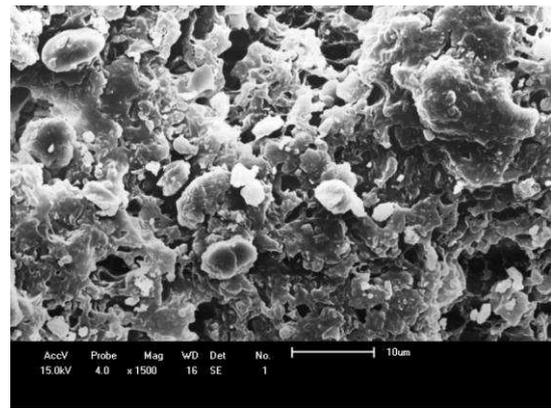
Figura 5.38 – Micrografia de MEV dos compósitos a base de homopolímero processados sob velocidade de 240 rpm: (a) HP/05M/5A; (b) HP/05M/5A/1/2E e (c) HP/15M/5A/1E com aumentos de 1.500x

Através das micrografias, pode-se observar a presença de aglomerados de argila ao longo da superfície para o sistema contendo apenas PP-*g*-MA e também a formação de vazios em resposta a concentração de tensão desenvolvida por estes aglomerados, como foi observado por Bureau *et al* (2006). A erucamida inibiu a formação de vazios, com as superfícies de fratura apresentando um maior grau de deformação quando a erucamida foi adicionada em maior percentual, possivelmente pela facilitação do deslizamento das cadeias poliméricas, também pela presença de agente compatibilizante em maior percentual, levando a níveis maiores de deformação.

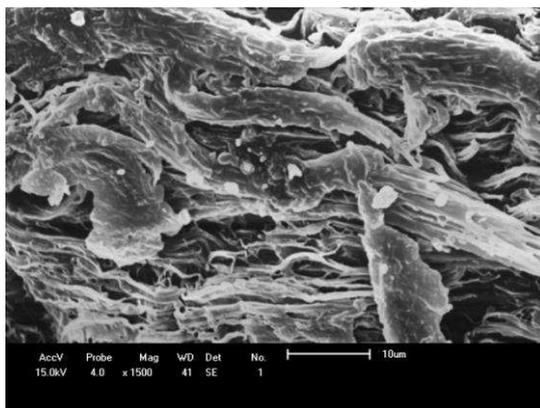
Para os compósitos de copolímero (Fig. 5.39), os aglomerados permaneceram. Porém, com a presença da erucamida, o tamanho desses aglomerados foi reduzido, sendo possível observar uma maior interação entre as partículas do copolímero e a argila, com mudança mais significativa para sistema com proporção 1:1 de PP-*g*-MA/argila, o que refletiu em um aumento do módulo de elasticidade, como observado na Figura 5.30.



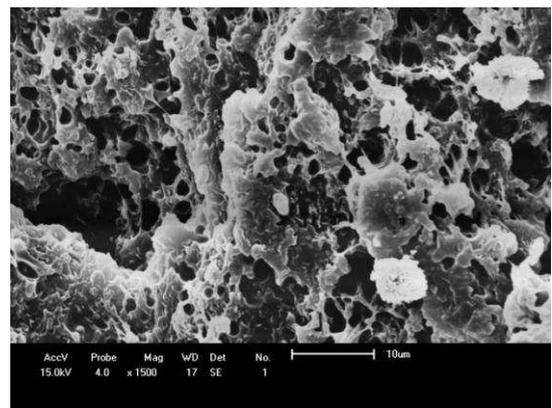
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.39 – Micrografia de MEV dos compósitos a base de copolímero heterofásico processados sob velocidade de 240 rpm: (a) matriz polimérica; (b) CP/05M/5A; (c) CP/05M/5A/1/2E e (d) CP/15M/5A/1E, com aumentos de 1.500x.

A Figura 5.40 ilustra esquematicamente a mudança de morfologia nos compósitos a base de copolímero heterofásico observado com o aumento do teor de erucamida. Com o aumento do percentual de erucamida o grau de interação é maior, afetando a morfologia das partículas de borracha, influenciando no processo de coalescimento.

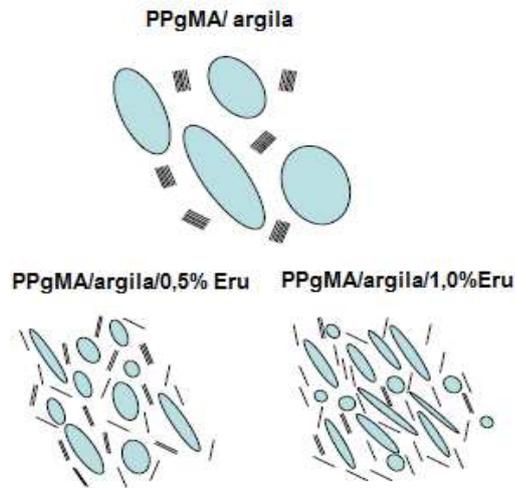


Figura 5.40 – Esquema da mudança morfológica em compósitos a base de copolímero heterofásico com aumento do teor de compatibilizante e co-intercalante. (Adaptado de Kim *et al.*, 2007).

Microscopia eletrônica de transmissão

As Figuras 5.41 a 5.43 apresentam as micrografias dos compósitos PP/M/A/Eru processados sob configuração de rosca padrão a 240 rpm.

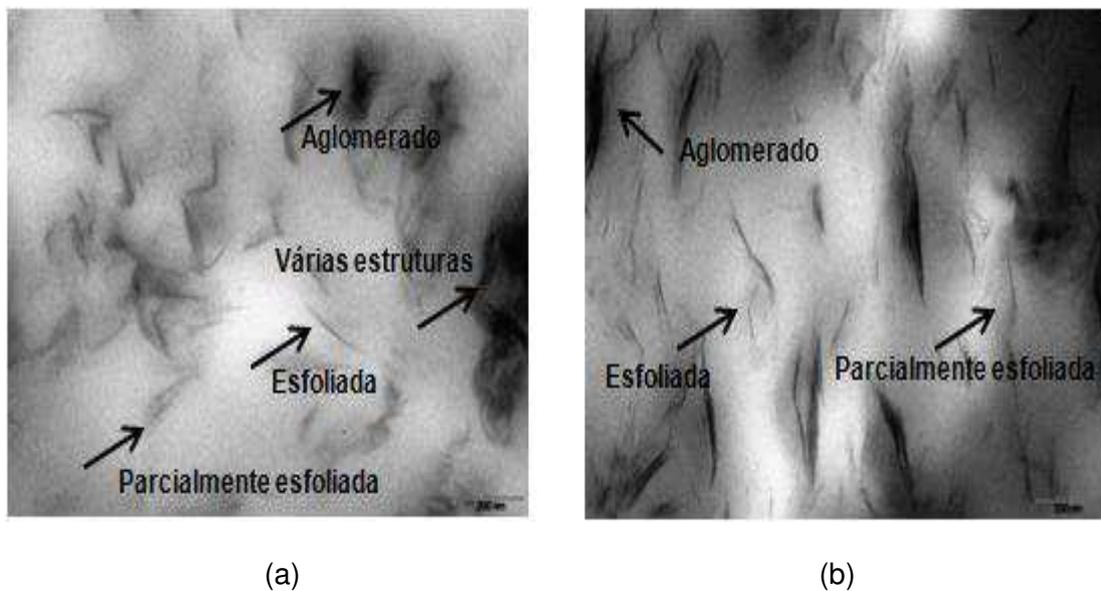


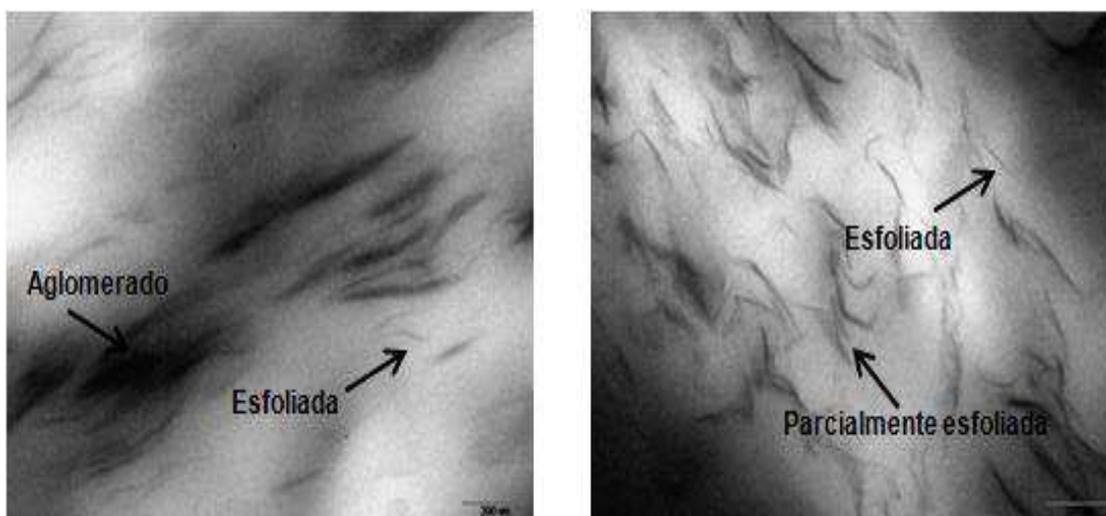
Figura 5.41 - Fotomicrografias de MET dos compósitos a base de homopolímero: (a) HP/05M/5A/1/2E e (b) HP/15M/5A/1E. Aumentos de 56.000 \times .



(a)

(b)

Figura 5.42 - Fotomicrografias de MET dos compósitos a base de copolímero estatístico: (a) RP/05M/5A/1/2E e (b) RP/15M/5A/1E. Aumentos de 56.000 \times .



(a)

(b)

Figura 5.43 - Fotomicrografias de MET dos compósitos a base de copolímero heterofásico : (a) CP/05M/5A/1/2E e (b) CP/15M/5A/1E. Aumentos de 56.000 \times .

A partir das micrografias foi possível observar a formação de vários tipos de estruturas como aglomerados (tactóides) e partículas dispersas na forma de estruturas esfoliadas e parcialmente esfoliadas. O aumento do percentual de agente compatibilizante e co-intercalante levou a redução do tamanho dos aglomerados com a formação de partículas menores tendendo a melhor intercalação do polímero na estrutura e também uma melhor dispersão da

argila, corroborando com os resultados de difração de raios X. Os compósitos a base de copolímero heterofásico apresentaram menor número de aglomerados, com estruturas mais orientadas em baixos teores de compatibilizante e co-intercalante.

5.3.2. Compósitos processados com rosca de configuração modificada

Difração de raios X

Com base nos resultados obtidos das propriedades mecânicas, foram selecionados alguns compósitos para serem processados sob outro perfil de rosca (R2). A Tabela 5.18 e a Figura 5.44 ilustram os efeitos da mudança de configuração da rosca na distância interplanar basal dos compósitos selecionados.

Tabela 5.18 – Picos de reflexão e distâncias basais dos compósitos processados sob configuração da rosca R2

Compósitos	Rosca	N (rpm)	2 θ (°)			d ₍₀₀₁₎ (nm)
			1	2	3	
C20A			3,62	7,34	---	2,43
HP/05M/5A/½E	R1	240	2,14	3,91	6,34	4,12
HP/05M/5A/½E	R2	240	2,14	3,9	6,23	4,12
RP/05M/5A/½E	R1	240	2,26	4,47	6,55	3,90
RP/05M/5A/½E	R2	240	2,34	4,38	6,38	3,77
CP/05M/5A/½E	R1	240	2,24	4,47	6,45	3,94
CP/05M/5A/½E	R2	240	2,10	4,08	6,34	4,20
HP/05M/5A/½E	R1	480	2,46	4,10	6,45	3,59
HP/05M/5A/½E	R2	480	2,41	4,34	6,6	3,66
RP/05M/5A/½E	R1	480	2,25	4,44	6,54	3,92
RP/05M/5A/½E	R2	480	2,28	4,53	6,59	3,87
CP/05M/5A/½E	R1	480	2,15	4,16	6,35	4,10
CP/05M/5A/½E	R2	480	2,28	4,26	6,45	3,87

Os resultados da Tabela 5.18 indicam que houve aumento da distância interplanar basal de todos os compósitos processados com a rosca modificada quando comparados à argila organofílica, e que essa mudança na configuração não interferiu no nível de intercalação dos compósitos e nem na morfologia

desenvolvida pelos mesmos. Esses resultados mostram o domínio do efeito da composição sobre o efeito das condições de processamento como confirmam os resultados de propriedades mecânicas. Resultados semelhantes foram observados por Rodrigues (2009) em sistemas polipropileno/argila organofílica processados sob diferentes condições de processamento (velocidade e perfil de roscas, taxa de alimentação).

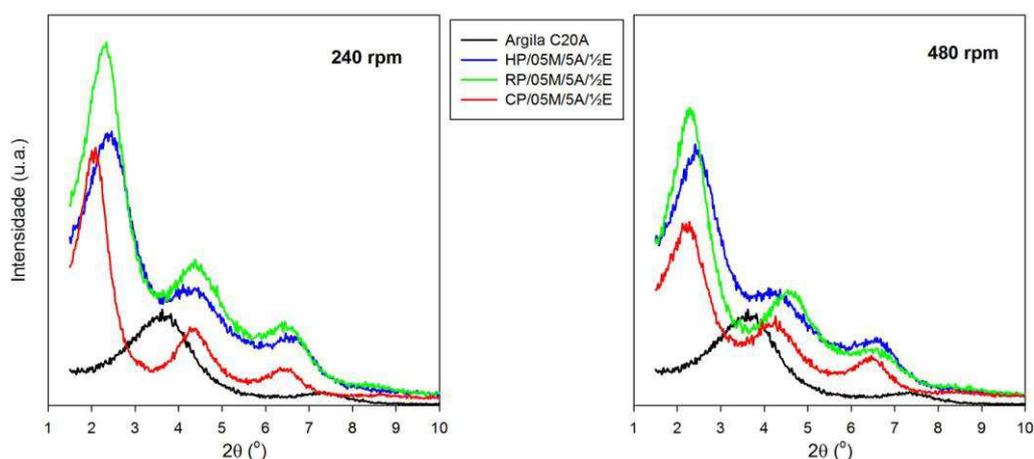


Figura 5.44 – DRX dos compósitos processados com a configuração de rosca R2 sob diferentes velocidades.

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). Os resultados mostraram a formação de estruturas intercaladas. Outros autores como Vermogen *et al.* (2005), Modesti *et al.* (2006) e Hedayati & Arefazar (2009) verificaram a influência das condições de processamento na formação de nanocompósitos de polipropileno/argila organofílica, pela técnica de intercalação no estado fundido e concluíram que as condições de processamento não influenciaram na formação de nanocompósitos.

Propriedades mecânicas

As Figuras 5.45 a 5.47 ilustram o comportamento mecânico dos sistemas processados em duas velocidades de rosca, comparando com as respectivas matrizes, utilizando configuração de rosca de baixa intensidade de mistura (R2). Na Tabela 5.19 são apresentados os valores comparativos entre as propriedades mecânicas obtidas para os compósitos processados na rosca 1 (R1) e rosca 2 (R2).

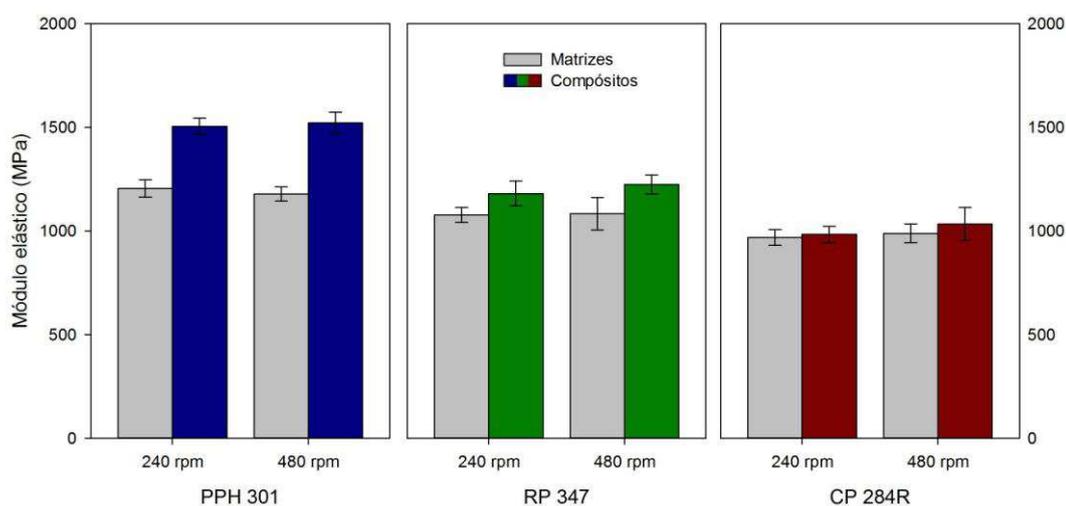


Figura 5.45 – Módulo de elasticidade das matrizes e dos compósitos com 5% PP-*g*-MA/5% Cloisite 20A/0,5% erucamida processados com a configuração de rosca R2 sob diferentes velocidades.

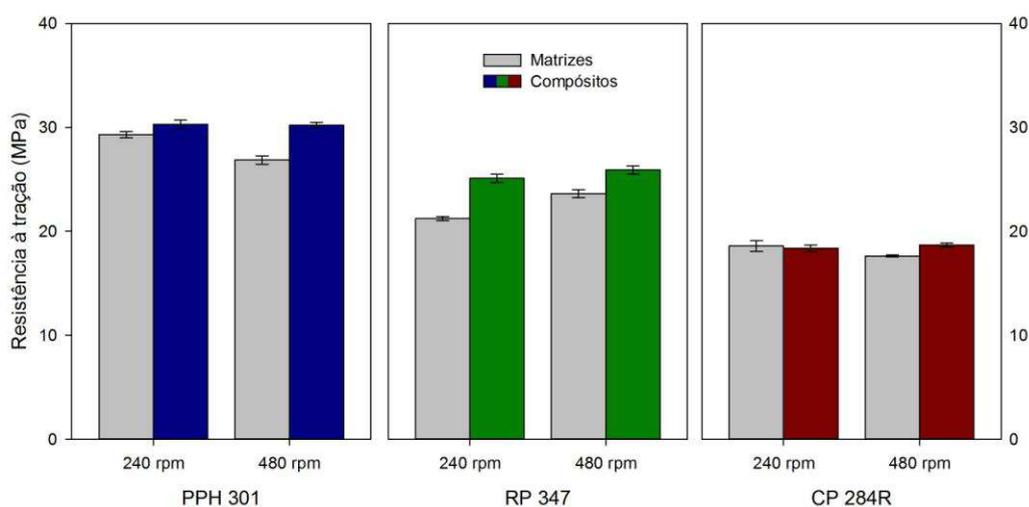


Figura 5.46 – Resistência à tração das matrizes e dos compósitos com 5% PP-*g*-MA/5% Cloisite 20A/0,5% erucamida processados com a configuração de rosca R2 sob diferentes velocidades.

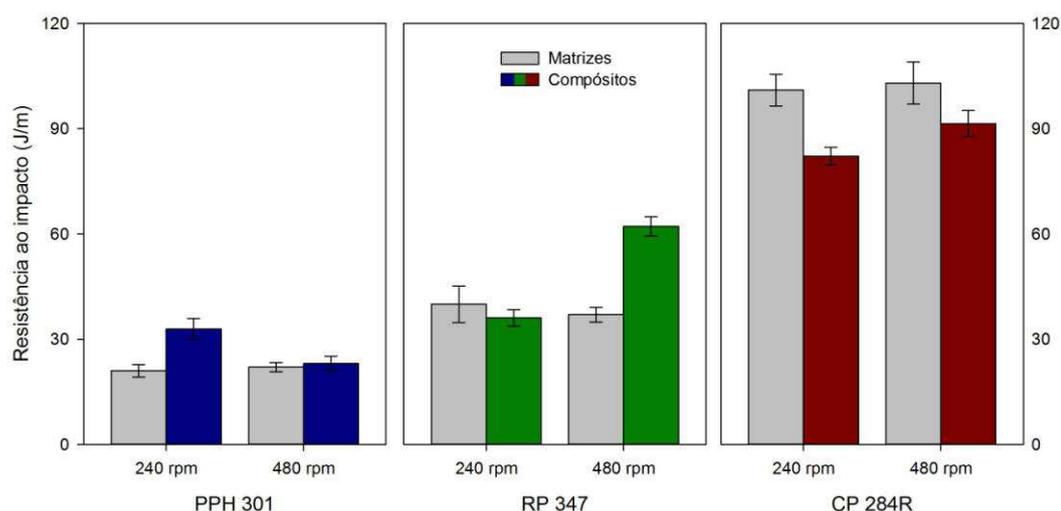


Figura 5.47 – Resistência ao impacto das matrizes e dos compósitos com 5% PP-*g*-MA/5% Cloisite 20A/0,5% erucamida processados com a configuração de rosca R2 sob diferentes velocidades.

De uma maneira geral, pode observar que a mudança do perfil da rosca não afetou o comportamento mecânico dos compósitos avaliados. Os compósitos contendo erucamida, PP-*g*-MA e argila apresentam a mesma tendência ao aumento para o módulo de elasticidade e resistência a tração, com maiores valores sendo obtidos para o homopolímero. A resistência ao impacto permaneceu em volta dos valores obtidos anteriormente com a rosca padrão, com queda nesta propriedade para os compósitos a base de copolímero heterofásico, possivelmente devido à modificação na morfologia da fase borrachosa, como ilustrado na Figura 5.40. Aumentos na velocidade de rotação das roscas também não influenciaram o desempenho mecânico. Rodrigues (2009) avaliou os sistemas PP/argila organofílica e concluiu que o efeito das condições de processamento sobre as propriedades mecânicas de compósitos foi mínima. Dong & Bhattacharyya (2008) estudaram o efeito do tipo de argila, matriz polimérica e velocidade de rotação das roscas (100 e 200 rpm) nas propriedades mecânicas, de compósitos PP/argila organofílica utilizando polipropileno com diferentes índices de fluidez (0,6, 4 e 25 dg/min). Os autores concluíram que o efeito provocado pelo tipo de PP sobre as propriedades mecânicas dos compósitos foi superior ao efeito das condições de processamento. Os resultados obtidos para as matrizes puras são inferiores

aos informados pelo fabricante, conforme fichas em anexo, mas encontram-se na mesma ordem de grandeza.

Tabela 5.19 - Propriedades mecânicas dos compósitos processados sob diferentes configurações e velocidades de rosca

Compósitos	Rosca	N (rpm)	Módulo de elasticidade (MPa)	Resistência a tração (MPa)	Resistência ao impacto (J/m)
PPH 301	R1	240	1183 ± 31	27,4 ± 0,3	23,4 ± 1,4
PPH 301	R2	240	1205 ± 42	29,3 ± 0,3	21,0 ± 1,8
PPH 301	R1	480	1171 ± 39	26,9 ± 0,4	24,1 ± 1,8
PPH 301	R2	480	1178 ± 34	26,9 ± 0,4	22,0 ± 1,3
HP/05M/5A/½E	R1	240	1569 ± 104	31,0 ± 0,5	27,3 ± 1,9
HP/05M/5A/½E	R2	240	1504 ± 41	30,3 ± 0,4	32,9 ± 3,0
HP/05M/5A/½E	R1	480	1639 ± 87	32,0 ± 0,7	23,3 ± 1,7
HP/05M/5A/½E	R2	480	1521 ± 53	30,2 ± 0,3	23,0 ± 2,2
RP 347	R1	240	991 ± 23	23,9 ± 0,2	42,2 ± 6,2
RP 347	R2	240	1078 ± 36	21,2 ± 0,2	40,5 ± 2,0
RP 347	R1	480	984 ± 17	23,7 ± 0,4	39,4 ± 3,2
RP 347	R2	480	1084 ± 78	23,6 ± 0,4	37,0 ± 2,1
RP/05M/5A/½E	R1	240	1163 ± 50	26,1 ± 0,3	35,9 ± 3,2
RP/05M/5A/½E	R2	240	1181 ± 60	25,1 ± 0,4	36,1 ± 2,3
RP/05M/5A/½E	R1	480	1233 ± 52	26,1 ± 0,3	52,9 ± 3,2
RP/05M/5A/½E	R2	480	1224 ± 46	25,9 ± 0,4	62,2 ± 2,7
CP 284R	R1	240	897 ± 42	16,1 ± 0,4	105,9 ± 7,5
CP 284R	R2	240	969 ± 37	18,6 ± 0,5	101,0 ± 4,5
CP 284R	R1	480	993 ± 26	17,6 ± 0,1	106,8 ± 6,0
CP 284R	R2	480	989 ± 45	17,6 ± 0,3	103,0 ± 6,0
CP/05M/5A/½E	R1	240	979 ± 17	18,5 ± 0,2	73,8 ± 5,3
CP/05M/5A/½E	R2	240	984 ± 39	18,4 ± 0,3	82,2 ± 2,5
CP/05M/5A/½E	R1	480	1004 ± 16	18,3 ± 0,2	82,2 ± 6,8
CP/05M/5A/½E	R2	480	1034 ± 80	18,7 ± 0,2	91,5 ± 3,7

5.4. Efeito dos ciclos de extrusão nas propriedades mecânicas das matrizes e compósitos

Propriedades mecânicas

Como a mudança no perfil de rosca não promoveu variações significativas nas propriedades mecânicas dos compósitos estudados, a avaliação do efeito dos ciclos de extrusão (reprocessamento) foi realizada apenas para o perfil de rosca padrão sob a menor velocidade de rotação das roscas (240 rpm). Nas Figuras de 5.48 a 5.50 é ilustrado o efeito do número de ciclos de extrusão conduzidos à velocidade de rotação das roscas de 240 rpm nas propriedades mecânicas dos compósitos a base de homopolímero e copolímero heterofásico. O efeito dos ciclos de reprocessamento na morfologia dos compósitos é ilustrado na Figura 5.51.

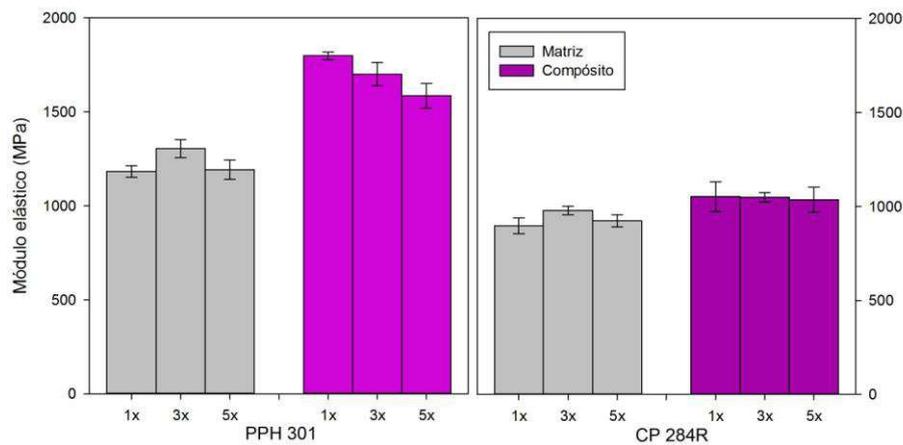


Figura 5.48 – Módulo de elasticidade das matrizes e dos compósitos com 5% PP-*g*-MA/5% Cloisite 20A processados 1, 3 e 5 vezes com a configuração de rosca R1.

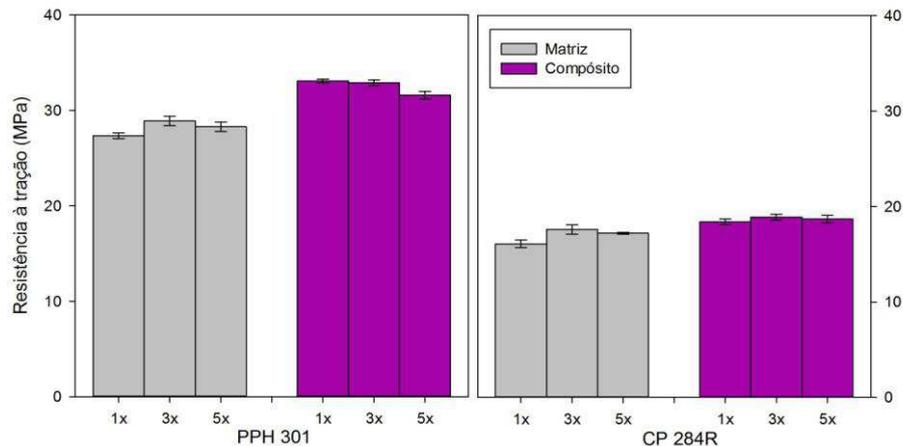


Figura 5.49 – Resistência à tração das matrizes e dos compósitos com 5% PP-*g*-MA/5% Cloisite 20A processados 1, 3 e 5 vezes com a configuração de rosca R1.

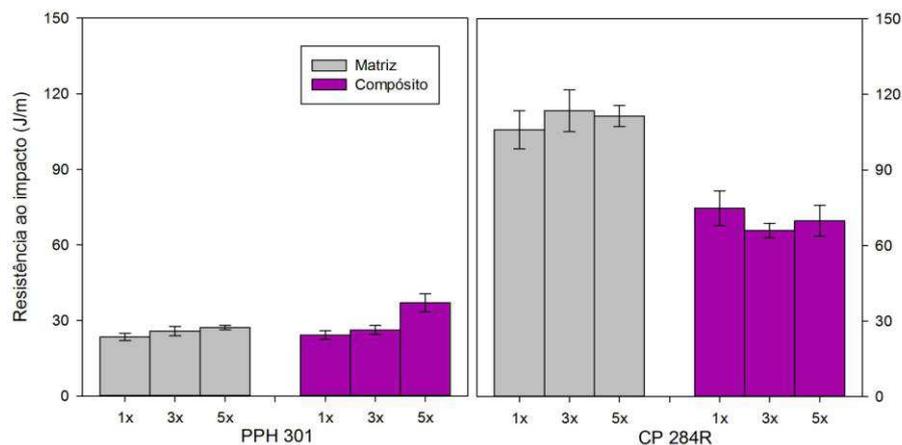


Figura 5.50 – Resistência ao impacto das matrizes e dos compósitos com 5% PP-g-MA/5% Cloisite 20A processados 1, 3 e 5 vezes com a configuração de rosca R1.

Os resultados dos testes de tração indicaram que, de uma maneira geral, o número de ciclos de extrusão pouco influenciou nas propriedades mecânicas dos compósitos, tendo o módulo de elasticidade sofrido discretas reduções, o que pode ser causado pelo aumento da mobilidade das cadeias poliméricas a medida em que foram expostas a mais ciclos de cisalhamento e temperatura. Essa tendência a redução, não foi observada para os compósitos a base de copolímero. A resistência à tração e a resistência ao impacto tenderam a aumentar ainda que de maneira suave com o aumento dos ciclos de processamento. Aurrekoetxea *et al.* (2001) ao submeterem polipropileno homopolímero a dez ciclos de injeção, observaram aumentos do módulo de elasticidade, índice de fluidez e cristalinidade em função do número de ciclos. Os autores também relataram aumentos no índice de fluidez a partir do quinto ciclo de reprocessamento e a manutenção da estrutura química do polipropileno homopolímero, indicando que o mecanismo de degradação foi por cisão de cadeia. Strömberg & Karlsson (2009) observaram comportamentos semelhantes para o PP e descreveram para o PEAD o processo de degradação por reticulação quando submetidos a seis ciclos de injeção.

A presença de argila e compatibilizante elevou as propriedades mecânicas dos compósitos, mesmo quando submetidas a maiores esforços por meio dos elementos de malaxagem da rosca, quando comparados as matrizes puras reprocessadas sob o mesmo número de ciclos. Com o aumento do

número ciclos, as propriedades dos compósitos apresentaram a tendência de manutenção ou perdas insignificantes, indicando uma excelente estabilidade desses compósitos. Resultados semelhantes foram relatados por Touati *et al.* (2011) que avaliaram a influência de 4 ciclos de reprocessamento de nanocompósitos de PP/PP-*g*-MA/Cloisite 15A em misturador interno, durante tempos de 10 min a 50 rpm. Segundo os autores o aumento dos ciclos de processamento não afetou significativamente as propriedades mecânicas dos nanocompósitos, com melhores níveis de dispersão sendo obtidos com o aumento do número de ciclos. Comportamento inverso para matriz, que sofreu intensa degradação no quarto ciclo.

Os resultados obtidos estão de acordo com as evidências propostas por Thompson *et al.* (2006), de que o benefício da adição de argila e agente compatibilizante nos nanocompósitos é refletido em ganhos discretos de propriedades mecânicas ou na manutenção das mesmas durante os ciclos de reprocessamento.

Difração de raios X

Corroborando com o comportamento mecânico, os difratogramas da Figura 5.51 indicam a estabilidade dos compósitos com a manutenção do pico de difração referente a $d_{(001)}$ até o terceiro ciclo de reprocessamento, como observado para os compósitos a base de homopolímero. No quinto ciclo houve o deslocamento do pico para valores ligeiramente maiores que os observados para o primeiro ciclo, refletindo em uma pequena redução da distância basal, que passou de 2,87 para 2,5 nm, aproximando-se do valor observado para a argila. O copolímero heterofásico apresentou picos mais bem definidos, sem mudanças significativas entre o terceiro e quinto ciclos de reprocessamento, confirmando a estabilidade dos compósitos, mas quando comparados ao difratograma referente ao primeiro ciclo de reprocessamento, foi possível observa o surgimento de um discreto ombro em torno de $2\theta = 4^\circ$. Essa ligeira modificação pode ser atribuída a modificações no tamanho da fase borrachosa, proporcionando diferentes níveis de intercalação.

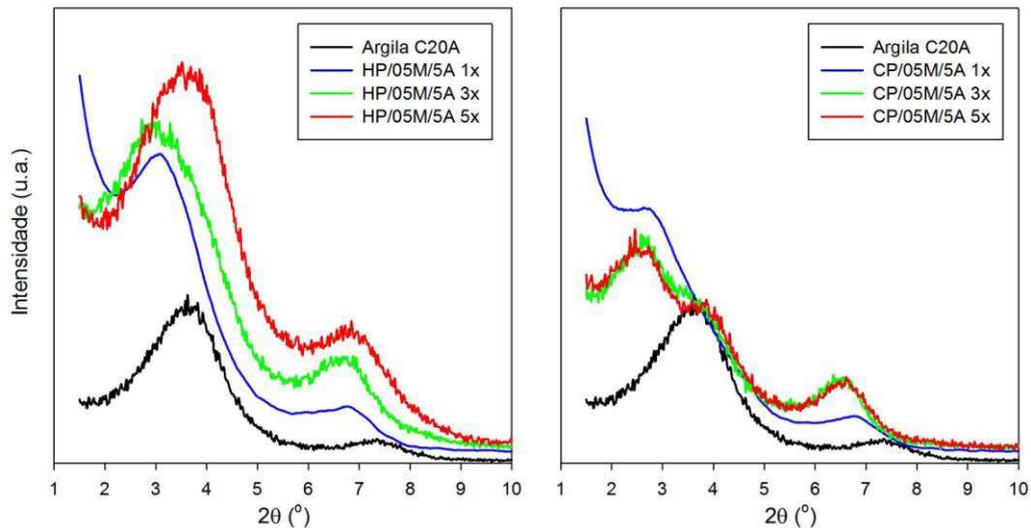


Figura 5.51 – Efeito do reprocessamento na estrutura de compósitos com 5% PP-g-MA/ 5% Cloisite 20A com a configuração de rosca R1.

Os valores das respectivas propriedades são detalhadas nas Tabelas A.2 e A.3, em anexo.

5.5. Efeito dos métodos de preparação na estrutura e propriedades dos compósitos

Difração de raios X

Diante dos resultados expostos e discutidos anteriormente, onde foi possível observar que as variações de velocidade e perfil de rosca pouco influenciaram a estrutura e as propriedades mecânicas, foram realizados testes comparativos entre compósitos extrusados e compósitos preparados por injeção direta, como também foram avaliados, quanto à morfologia, os respectivos concentrados preparados em misturador interno. A Figura 5.52 e a Tabela 5.20 indicam o efeito do método de preparação na morfologia e propriedades mecânicas dos compósitos.

De acordo com os resultados, é possível observar que não há variações significativas na posição dos picos de difração dos compósitos preparados diretamente por injeção ou extrusão e dos concentrados preparados em misturador interno para os compósitos a base de homopolímero. Para os

compósitos a base de copolímero heterofásico houve uma discreta variação quanto ao posicionamento do pico correspondente à distância interplanar basal $d_{(001)}$, apresentando valores maiores.

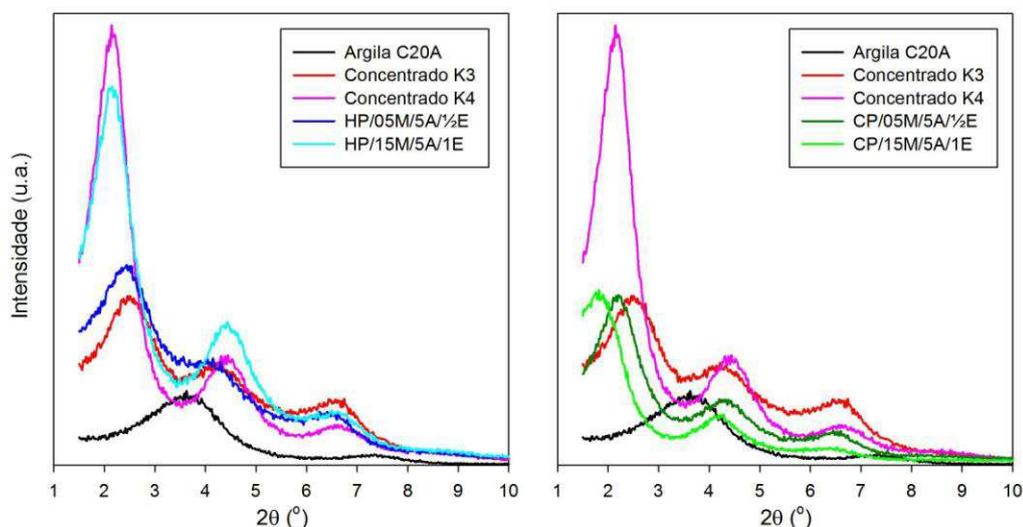


Figura 5.52 – DRX dos concentrados processados em misturador interno e dos compósitos preparados em extrusora com a configuração de rosca R1 operada a 240 rpm e moldados por injeção.

Compósitos contendo maior percentual de erucamida apresentaram, em geral, maior intensidade de pico, tal como visto anteriormente para os demais compósitos extrusados (Figuras 5.24 a 5.26). Esses resultados indicam que a intercalação ocorreu independente do modo de preparação, taxas de cisalhamento, etc., sendo mais influenciada pela presença do agente compatibilizante e da erucamida, uma vez que o concentrado contém apenas argila, agente compatibilizante e erucamida, não estando presente a matriz polimérica. Esses resultados auxiliam na compreensão dos comportamentos observados para os demais compósitos submetidos a elevadas taxas de cisalhamento, sob diferentes velocidades e perfis de rosca. Como observado, variações desses parâmetros não levaram a ganhos significativos de propriedades. O efeito de níveis muito elevados de cisalhamento pode levar a um efeito inverso e à reaglomeração da argila. Ainda com relação à presença da erucamida, as três reflexões basais observadas para os compósitos extrusados foram confirmadas, independente do método de mistura.

Em resumo, esses resultados indicaram que o aumento da distância interplanar basal, foi conseqüência da presença do agente compatibilizante e da erucamida, independente do processamento.

Tabela 5.20 - Picos de reflexão e distância interplanar basal (d_{001}) dos compósitos obtidos sob diferentes rotas

Compósitos	2θ (°)			$d_{(001)}$ (nm)
	1	2	3	
C20A	3,62	7,34	---	2,43
Concentrado K3	2,46	4,22	6,44	3,59
Concentrado K4	2,14	4,44	6,56	4,12
Compósito injetado: HP/05M/5A/1/2E	2,44	4,15	6,4	3,62
Compósito injetado: HP/15M/5A/1E	2,15	4,43	6,5	4,10
Compósito extrusado (240rpm): HP/05M/5A/1/2E	2,14	3,91	6,34	4,12
Compósito extrusado (240rpm): HP/15M/5A/1E	2,24	4,56	6,62	3,94
Compósito injetado: CP/05M/5A/1/2E	2,20	4,21	6,46	4,01
Compósito injetado: CP/15M/5A/1E	1,81	4,18	6,38	4,87
Compósito extrusado (240rpm): CP/05M/5A/1/2E	2,24	4,47	56,47	3,94
Compósito extrusado (240rpm): CP/15M/5A/1E	1,82	4,20	6,36	4,84

Microscopia óptica

As Figuras 5.53 a 5.57 ilustram o efeito do procedimento de mistura na dispersão da argila nas matrizes de polipropileno homopolímero e copolímero heterofásico.

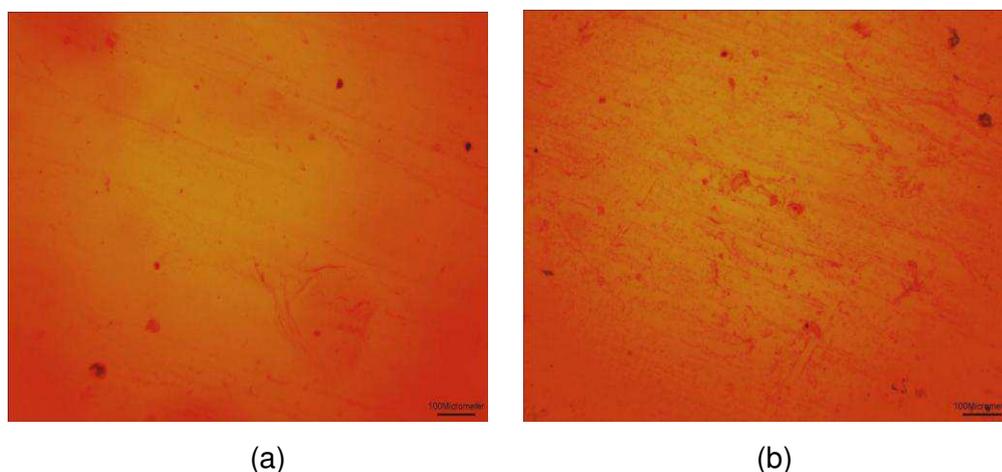
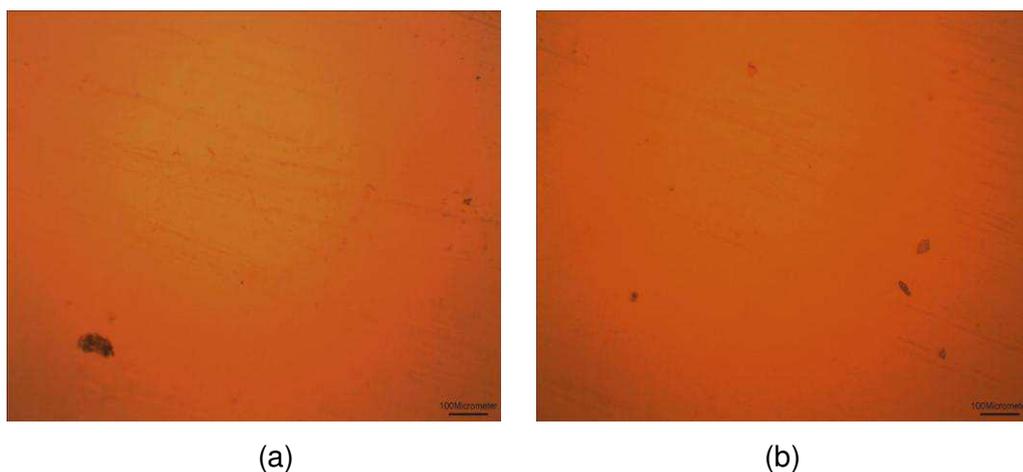
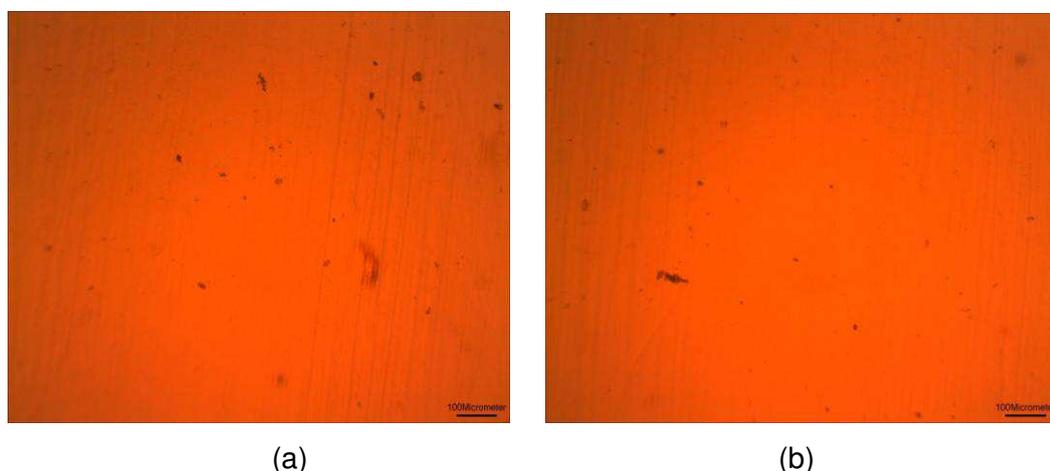


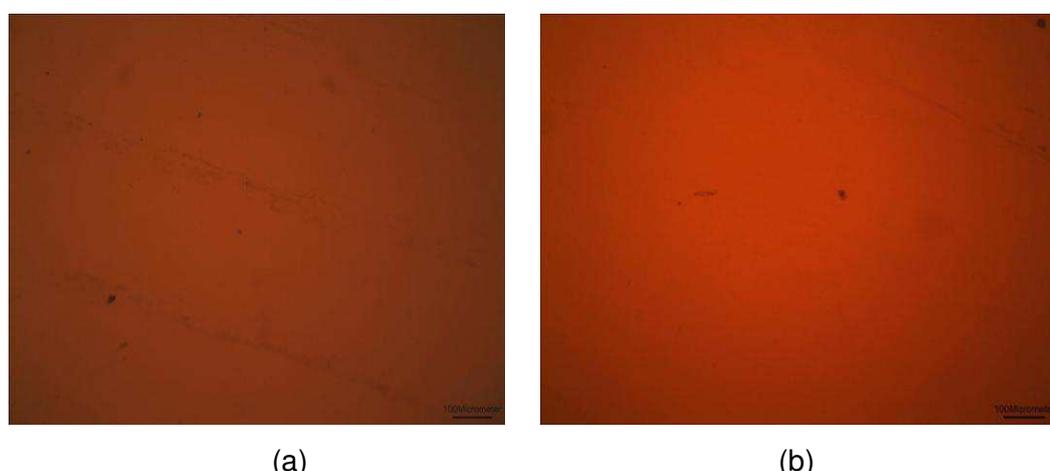
Figura 5.53 – Micrografias ampliadas 40X dos concentrados K3 (a) e K4 (b).



(a) (b)
Figura 5.54 – Micrografias ampliadas 40X dos compósitos HP/05M/5A/1/2E (a) e HP/15M/5A/1E (b), ambos processados por injeção direta.



(a) (b)
Figura 5.55 – Micrografias ampliadas 40X dos compósitos HP/05M/5A/1/2E (a) e HP/15M/5A/1E (b), ambos processados por extrusão/injeção.



(a) (b)
Figura 5.56 – Micrografias ampliadas 40X dos compósitos CP/05M/5A/1/2E (a) e CP/15M/5A/1E (b), ambos processados por injeção direta.

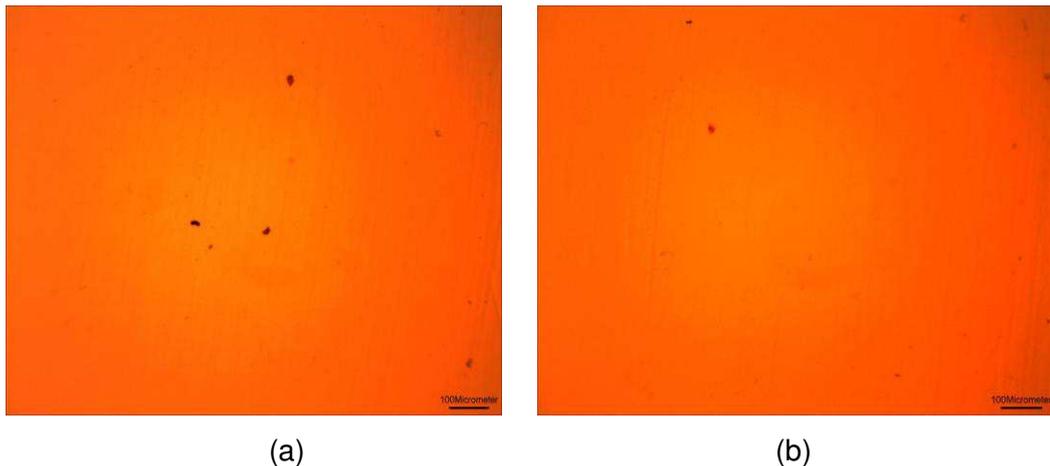


Figura 5.57 – Micrografias ampliadas 40X dos compósitos CP/05M/5A/½E (a) e CP/15M/5A/1E (b), ambos processados por extrusão/injeção.

Através das micrografias foi possível observar a presença de aglomerados de argila em todas as composições e sob todas as formas de processamento, semelhante ao observado por Rodrigues (2009). Carastan (2007), para sistemas de PS/Cloisite 15A, e Mohan *et al.* (2010) e Xie *et al.* (2010) para sistemas PP/Cloisite 15A e PP/Cloisite 20A, respectivamente, também relataram a presença de aglomerados de argila com dimensões variadas. Para os sistemas processados via extrusão houve redução do tamanho e uma pequena mudança no formato dos aglomerados, tendo alguns deles formatos mais alongados, com discreto reflexo nas propriedades mecânicas avaliadas. O aumento do percentual de erucamida tendeu a reduzir os tamanhos dos aglomerados, sugerindo uma maior facilidade de intercalação deste aditivo nas lamelas da argila. Nos compósitos com matriz de copolímero heterofásico, a quantidade de aglomerados observados foi menor, sem diferenças consideráveis entre os compósitos extrusados e injetados.

Em síntese, a etapa de extrusão reduziu o tamanho dos aglomerados, mas não afetou significativamente o processo de intercalação na argila. Esses resultados corroboram as discussões anteriores quanto à mínima influência do perfil e velocidade de rotação das roscas nas propriedades mecânicas dos compósitos e nos níveis de intercalação da matriz na argila.

Eteläho *et al.* (2009) avaliaram os protocolos de preparação de nanocompósitos de PP e PE. Os sistemas por eles avaliados foram preparados

por três vias: extrusão direta com alimentação lateral da nanocarga, preparação de masterbatch e diluição em extrusora dupla rosca e por fim diluição de masterbatch comercial na mesma extrusora, sendo todos os sistemas preparados sob velocidade de rosca de 200 rpm e taxa de alimentação de 4 e 5 kg/h, com teores de argila Nanocor de 3, 6 e 8% e percentual fixo de PP-*g*-MA de 9%. De acordo com os resultados reportados, os sistemas obtidos por meio da preparação de masterbatch e da diluição de concentrado em extrusora, apresentaram valores semelhantes de distância basal aos dos compósitos preparados via extrusão direta e diluição de masterbatch comercial. Os autores avaliaram ainda os protocolos de preparação por microscopia eletrônica de transmissão (MET). As micrografias indicaram melhores níveis de dispersão para os compósitos obtidos via preparação de masterbatch e diluição de concentrado em extrusora. Essa melhor dispersão foi atribuída à exposição dos componentes a níveis maiores de cisalhamento.

Propriedades mecânicas

As Figuras 5.58 e 5.59 ilustram o comportamento mecânico em tração dos compósitos preparados em extrusora dupla rosca corrotacional sob velocidade de rosca de 240 rpm e os compósitos processados via injeção direta.

Os resultados indicaram que os compósitos diretamente injetados a base de homopolímero apresentaram desempenho mecânico superior ao da matriz polimérica, com discreta redução nas propriedades para os compósitos com maior percentual de erucamida. Por outro lado, os sistemas a base de copolímero heterofásico não apresentaram ganhos significativos destas propriedades. Comparando os resultados obtidos, observam-se reduções de 7% no módulo de elasticidade dos sistemas a base de homopolímero, obtidos via injeção direta, quando comparados aos extrusados.

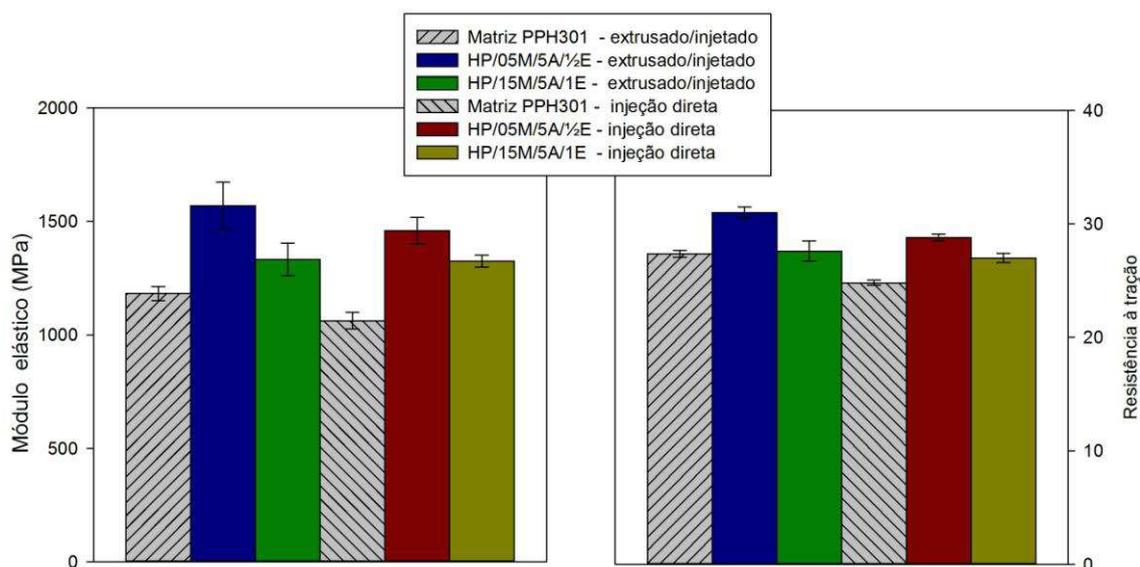


Figura 5.58 – Módulo de elasticidade e resistência à tração da matriz e dos compósitos a base de homopolímero extrusados/injetados e preparados por injeção direta.

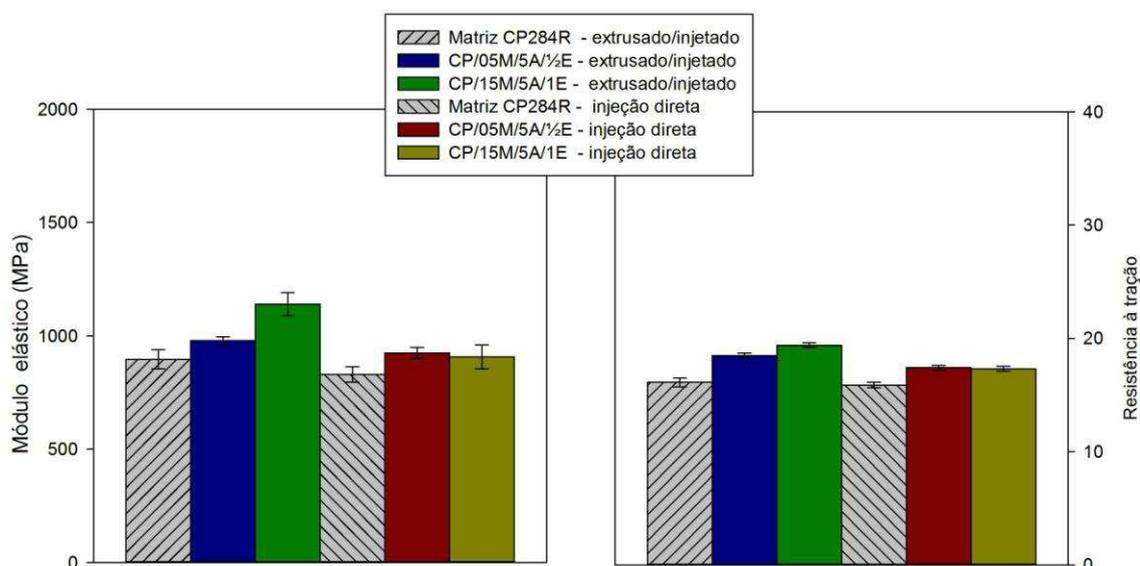


Figura 5.59 – Módulo de elasticidade e resistência à tração da matriz e dos compósitos a base de copolímero heterofásico extrusados/injetados e preparados por injeção direta.

Para os compósitos a base de copolímero heterofásico a redução foi de 5,5% para o sistema contendo 0,5% de erucamida e de até 20% para o sistema contendo 1%. A resistência a tração apresentou um percentual máximo de redução de 11%, para a maior concentração de erucamida no sistema baseado no copolímero. Em geral, compósitos extrusados e injetados diretamente apresentaram diferenças discretas quanto desempenho mecânico, tendo os

compósitos, primeiramente extrusados, melhor desempenho, possivelmente devido a mudanças na morfologia promovidas pela refusão ao serem extrusados e posteriormente injetados.

5.6. Teste de inflamabilidade

As Figuras 5.60 a 5.62 e a Tabela 5.21 indicam o comportamento sob queima das matrizes poliméricas e dos compósitos contendo argila organofílica e compatibilizante processados sob configuração de rosca 1.

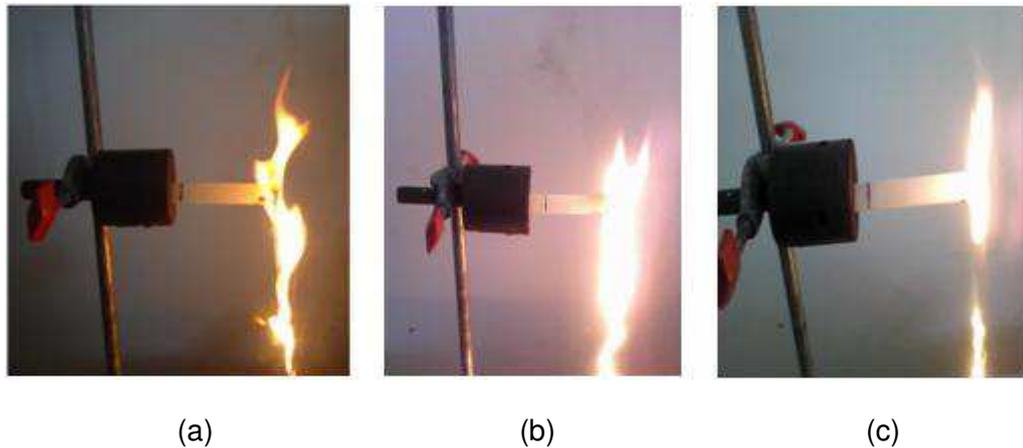


Figura 5.60 – Teste de inflamabilidade horizontal: (a) matriz de polipropileno homopolímero (PPH 301); (b) matriz de copolímero estatístico (RP 347) e (c) matriz de copolímero heterofásico (CP 284R).

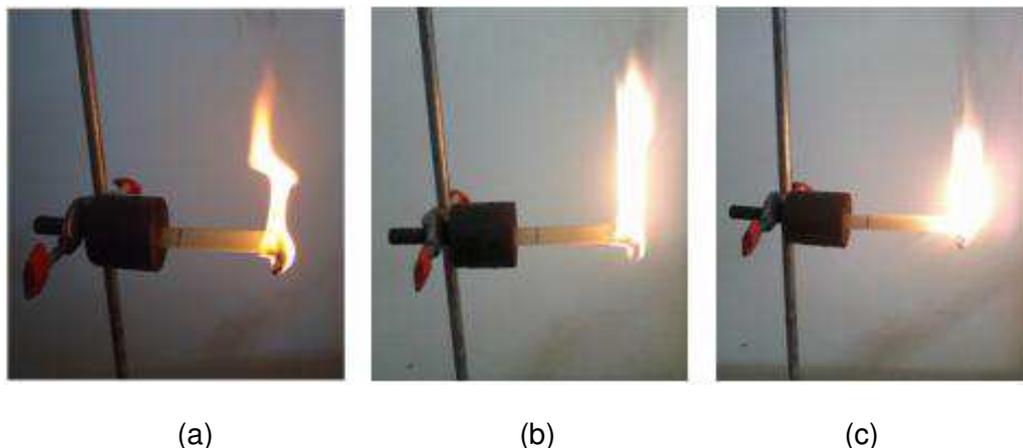


Figura 5.61 – Teste de inflamabilidade horizontal dos compósitos a base de homopolímero processados sob velocidade de rosca de 240rpm: (a) HP/05M/5A; (b) RP/05M/5A e (c) CP/05M/5A

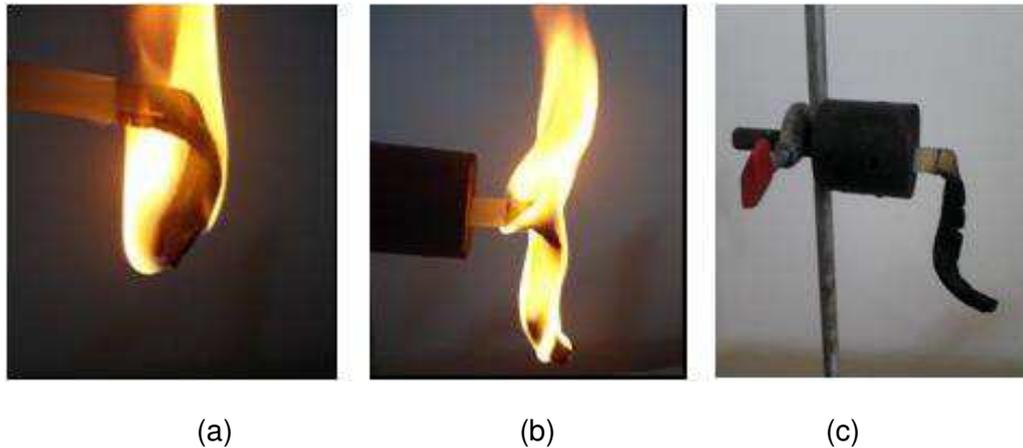


Figura 5.62 – Teste de inflamabilidade horizontal da amostra do sistema HP/05M/5A processado sob velocidade de rosca de 240rpm nas etapas intermediária (a); (b) final e (c) após a interrupção do teste de inflamabilidade horizontal

Observou-se que para todas as matrizes de polipropileno puro, em todas as condições de processamento, ocorreu um gotejamento contínuo, com formação de fios de material, maior emissão de fumaça e liberação de fuligem e velocidade de queima de 26,0 mm/min, em média. Para os compósitos PP/PP-*g*-MA/C20A, independente do teor de compatibilizante, velocidade de processamento ou tipo de matriz polimérica houve um aumento considerável da taxa de queima de até 100%, com valores em média de 50 mm/min, o que não permitiu a estes compósitos obterem classificação segundo a norma UL-94 HB, onde a velocidade máxima de queima é 40 mm/min.

Tabela 5.21 – Velocidade de queima dos compósitos

Compósitos	Rosca	N (rpm)	Velocidade de queima (mm/min)
Sistemas sem erucamida			
PPH 301	-	-	24,4 ± 1,0
HP/05M/5A	R1	240	49,8 ± 0,6
HP/15M/5A	R1	240	51,2 ± 2,1
HP/05M/5A	R1	480	47,1 ± 1,5
HP/15M/5A	R1	480	49,1 ± 0,3
RP 347	-	-	30,3 ± 1,6
RP/05M/5A	R1	240	47,4 ± 0,5
RP/15M/5A	R1	240	49,4 ± 3,7
RP/05M/5A	R1	480	49,1 ± 3,8
RP/15M/5A	R1	480	53,6 ± 2,6
CP 284R	-	-	25,6 ± 1,2
CP/05M/5A	R1	240	50,6 ± 0,6
CP/15M/5A	R1	240	47,0 ± 0,3
CP/05M/5A	R1	480	47,4 ± 4,9
CP/15M/5A	R1	480	48,3 ± 3,1
Sistemas com erucamida			
HP/05M/5A/1/2E	R1	240	45,3 ± 1,0
HP/15M/5A/1E	R1	240	54,5 ± 2,4
RP/05M/5A/1/2E	R1	240	50,0 ± 3,2
RP/15M/5A/1E	R1	240	58,9 ± 5,2
CP/05M/5A/1/2E	R1	240	46,6 ± 1,8
CP/15M/5A/1E	R1	240	52,6 ± 3,2
HP/05M/5A/1/2E	R2	240	50,0 ± 2,0
RP/05M/5A/1/2E	R2	240	50,4 ± 4,5
CP/05M/5A/1/2E	R2	240	49,1 ± 3,6

Entretanto, durante a realização do ensaio, foi possível constatar um comportamento diferenciado para todos os sistemas: nenhuma amostra apresentou gotejamento, mantendo-se parcialmente inteira e com a estrutura retorcida, mas com uma camada de cor preta formada ao longo da faixa da amostra em contato com chama. A ausência de gotejamento pode ser atribuída a formação de uma camada protetora rica em argila. Os compósitos contendo o agente co-intercalante apresentaram comportamento semelhante aos demais

apenas na presença de compatibilizante, não apresentando gotejamento durante o teste e com as amostras retorcendo-se durante o avanço da frente de queima. A velocidade de queima foi mantida em valores superiores ao da matriz polimérica e semelhantes aos demais compósitos. Na literatura não foram encontrados trabalhos que tivessem avaliado o efeito da erucamida no comportamento de queima de nanocompósitos poliméricos.

Resultados semelhantes quanto a necessidade de investigação com outras técnicas de inflamabilidade, como por exemplo, pelo calorímetro do cone, índice de limite ao oxigênio, foram relatados por Zanetti *et. al.* (2002), para compósitos PP/argila com e sem retardantes de chama como o decabromodifenila. Os autores avaliaram os sistemas através do teste do calorímetro de cone e a norma UL-94 HB. Os sistemas contendo retardantes de chama mostraram-se eficientes em ambos os testes, enquanto o sistema sem retardantes falharam no teste UL-94 HB. Estudos realizados por Morgan & Gilman (2003), em sistemas PP/PP-*g*-MA/argila, indicaram redução do tempo de ignição e o processo de degradação térmica. Essas reduções foram atribuídas à formação da camada protetora rica em argila. Barbosa (2009) avaliou sistemas PE/argila sob diferentes condições de processamento e observou o aumento da velocidade de queima dos sistemas em comparação a matriz de PE provavelmente devido a um efeito catalítico da argila. Rodrigues (2009) avaliando sistemas de PP com diferentes percentuais de argila e distintas condições de processamento, não observou variações no processo de queima quando alterados perfis e velocidade de rosca, como também teor de argila. O autor atribuiu o resultado ao baixo teor de argila.

A Figura 5.63 ilustra a formação de uma camada carbonácea desenvolvida ao redor da amostra após a finalização do teste e mostra esquematicamente um mecanismo de formação dessa camada protetora em sistemas poliméricos.

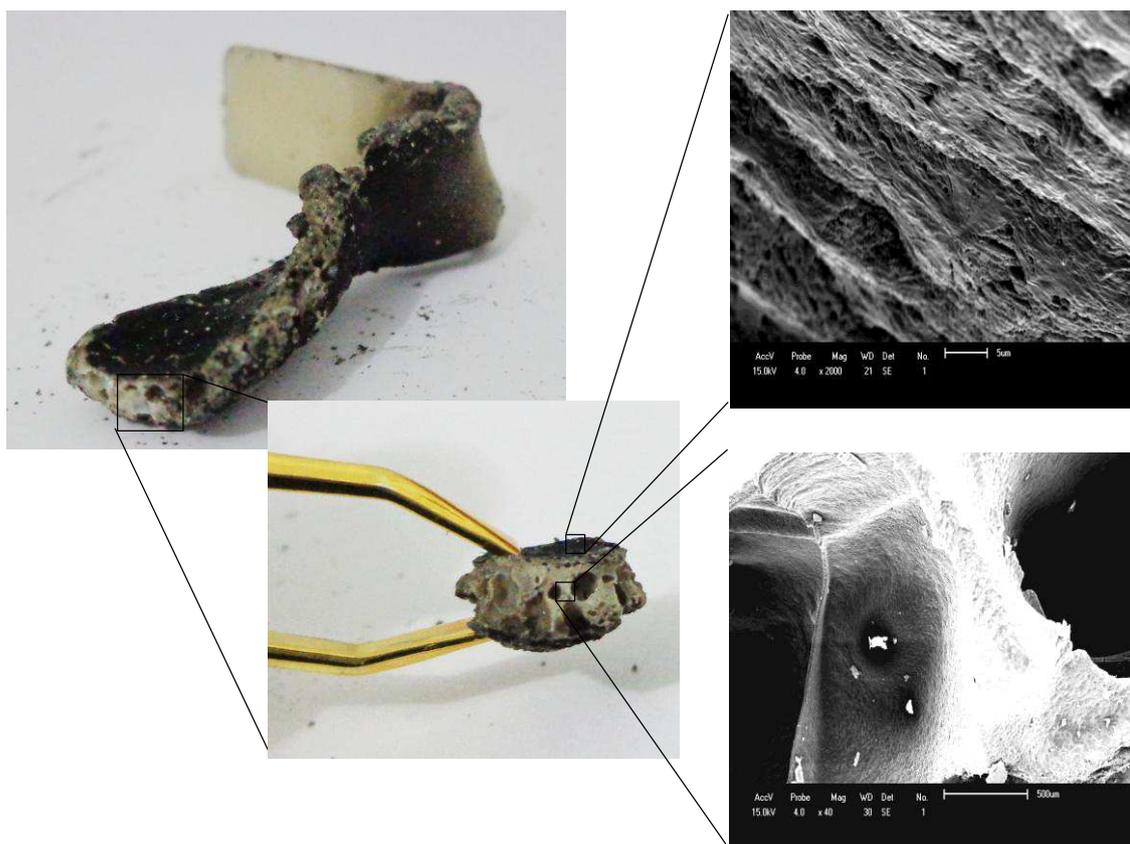


Figura 5.63 – Amostra resultante do teste de inflamabilidade UL 94 HB e Micrografia de MEV do corpo de prova com argila e 5% de agente compatibilizante. Em destaque a superfície queimada e a região interna preservada do corpo de prova

Por microscopia eletrônica de varredura foi possível confirmar a preservação da região interna do corpo de prova, corroborando com os indícios apontados na literatura referentes à formação de uma camada carbonácea, como observado por Qin *et al* (2005) para sistemas com PP/PP-*g*-MA/Argila organofílica. Em outro trabalho, Qin *et al* (2004) observaram que mesmo em sistemas onde a argila não estava bem dispersa, como no caso de microcompósitos, ainda foi possível observar redução na taxa de liberação de calor e maior estabilidade térmica.

Na literatura, um mecanismo tem sido proposto para descrever as propriedades antichama de nanocompósitos: a formação de uma camada carbonácea rica em argila durante a queima (Gilman *et al.*, 2000). O acúmulo de argila na superfície de material pode ser atribuída ou a decomposição da matriz por pirólise e/ou transporte das partículas de argila por bolhas formadas

durante a degradação da matriz associado ao fluxo de massa fundida do interior para a superfície. A ação da argila é descrita como antagônica ao formar uma barreira e acelerar a ignição da matriz em combustão (Zhao *et al.*, 2005; Qin *et al.*, 2005). Os mecanismos de atuação da argila como agente de bloqueio para propagação de chama em nanocompósitos ainda não foram completamente esclarecidos.

5.7. Modelagem e simulação

5.7.1. Geometria do misturador interno e da extrusora dupla rosca

Misturador interno

As seções transversais da câmara de mistura e de um rotor do misturador interno (Haake Rheomix 3000 com rotores tipo *roller*) são representadas esquematicamente na Figura 5.64.

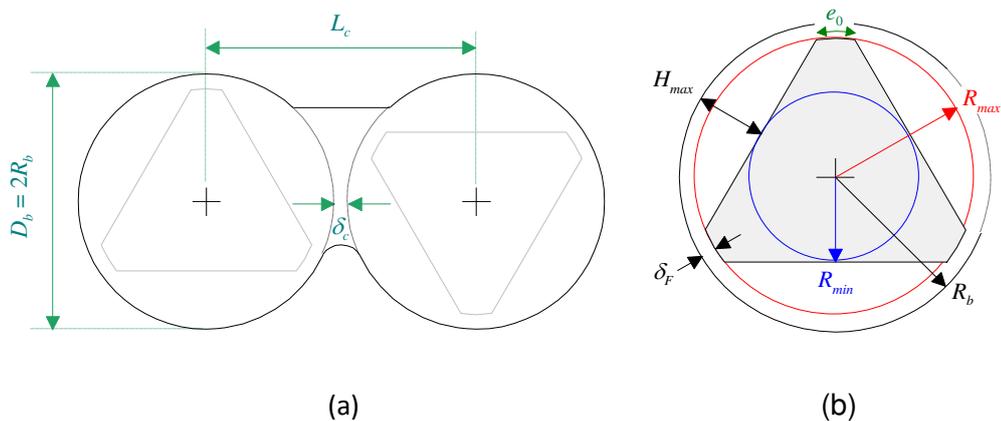


Figura 5.64 – Seção transversal da câmara de processamento (a) e de um rotor (b) do misturador interno utilizado neste trabalho mostrando as dimensões críticas.

O diâmetro da meia-câmara de processamento e a distância entre eixos foram medidas e resultaram em $D_b = 66,5$ mm e $L_c = 71,5$ mm respectivamente. Portanto a separação entre as meias-câmaras é $\delta_c = L_c - D_b = 5,0$ mm. O comprimento da câmara foi medido em $L = 84,6$ mm e o volume livre (isto é, o volume não ocupado pelos rotores e, portanto, acessível ao material) da câmara fechada é, de acordo com o fabricante, $V_F = 310$ cm³.

A seção transversal dos rotores tem forma triangular trunca, isto é, com três asas. Com base nas medições realizadas no Laboratório de Metrologia do SENAI, as seguintes dimensões foram obtidas:

(a) Raio máximo (raio do círculo que circunscreve o rotor): $R_{max} = 29,85$ mm

(b) Raio mínimo (raio do círculo inscrito no rotor): $R_{min} = 20,05$ mm

(c) Comprimento normal da ponta da asa: $e_0 = 9,2$ mm

Levando em consideração esses valores, a profundidade máxima do canal H_{max} e a espessura do gap entre a ponta das asas e a parede da câmara de processamento δ_F resultaram:

$$H_{max} = R_b - R_{min} = 13,2 \text{ mm} \quad (5.25a)$$

$$\delta_F = R_b - R_{max} = 3,4 \text{ mm} \quad (5.25b)$$

Devido à diferença entre as velocidades de rotação, o tamanho do gap entre os rotores na zona de interação oscila entre um valor máximo e mínimo:

$$(\delta_c)_{max} = L_c - 2R_{min} = 31,4 \text{ mm} \quad (5.26a)$$

$$(\delta_c)_{min} = L_c - 2R_{max} = 11,8 \text{ mm} \quad (5.26b)$$

Cada uma das asas do rotor está retorcida helicoidalmente, descrevendo ângulos de 120° (um terço de volta) em um dado sentido na metade do comprimento, e no sentido oposto na outra metade, com os ápices estagiados axialmente. A orientação do helicóide é tal que os rotores contrarrotacionais puxam o material dos extremos da câmara de processamento para o centro da mesma (Figura 5.65). Esta configuração assegura a movimentação axial durante o processamento e a larga espessura dos gaps assegura a passagem repetida do material através da “fenda” entre a ponta da asa e a parede da câmara de processamento.

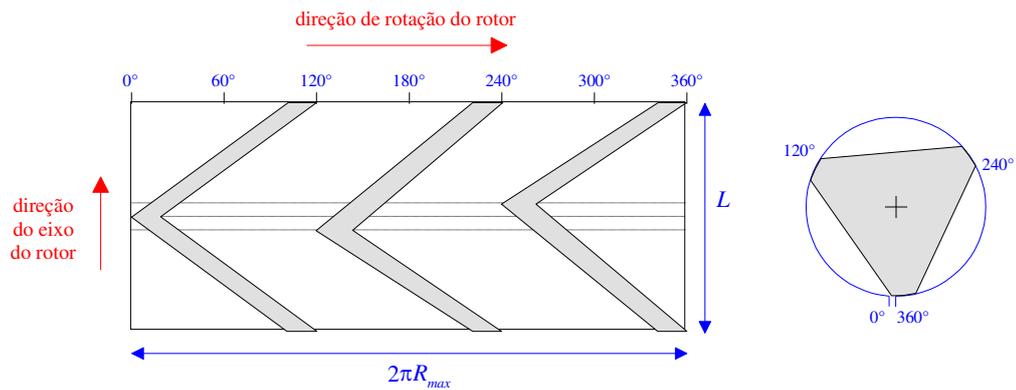


Figura 5.65 – Superfície de um rotor do misturador interno desenvolvida na direção tangencial, mostrando a disposição axial das asas.

Extrusora de dupla rosca

As seções transversais do barril e de uma rosca da extrusora dupla rosca corrotacional interpenetrante (NZ SJ-20) são representadas esquematicamente na Figura 5.66.

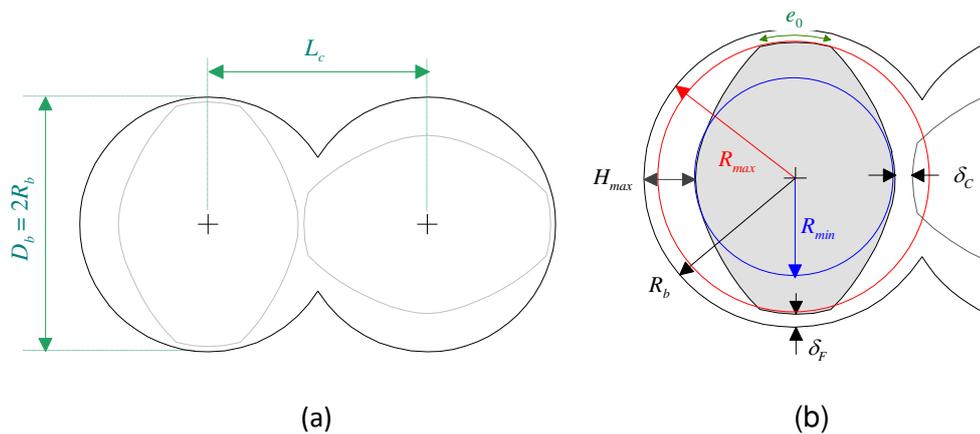


Figura 5.66 – Seção transversal do barril (a) e de uma rosca (b) da extrusora dupla rosca utilizada neste trabalho, mostrando as dimensões críticas.

Nas extrusoras dupla rosca corrotacionais completamente interpenetrantes o perfil transversal das rosca é determinado pela “condição de autolimpeza” (seção 2.4.2). Por esse motivo as possíveis dimensões das rosca que ocupam um determinado barril são fortemente restringidas. O perfil resultante é descrito em detalhes nos textos e monografias sobre extrusão (Rauwendaal, 2001; Kohlgrüber, 2008). Por exemplo, para uma rosca

com raios máximo e mínimo R_{max} e R_{min} determinados, a largura normal da ponta do filete e_0 pode ser avaliada como (Canedo, 2010; eqs. 32 e 28):

$$e_0 = \phi_0 R_{max} \quad (5.27)$$

onde:

$$\phi_0 = \frac{1}{2}\pi - 2 \arccos \frac{1}{2} \left(1 + \frac{R_{min}}{R_{max}} \right) \quad (5.28)$$

As medições do barril e de diversos elementos de rosca de transporte e malaxagem resultaram nos seguintes valores:

- (a) Diâmetro interno do barril: $D_b = 22,0$ mm
- (b) Distância entre eixos: $L_c = 18,0$ mm
- (c) Raio máximo da rosca: $R_{max} = 10,8$ mm
- (d) Raio mínimo da rosca: $R_{min} = 6,8$ mm

Levando em consideração esses valores, a profundidade máxima do canal H_{max} e a espessura do gap entre a ponta do filete e a parede do barril δ_F são:

$$H_{max} = R_b - R_{min} = 4,2 \text{ mm} \quad (5.29a)$$

$$\delta_F = R_b - R_{max} = 0,2 \text{ mm} \quad (5.29b)$$

A espessura do gap entre as roscas é aproximadamente constante:

$$\delta_c = L_c - (R_{min} + R_{max}) = 0,4 \text{ mm} \quad (5.30)$$

Com base as Eqs. (5.27)-(5.28) a largura normal da ponta de filete foi avaliada em $e_0 = 3.6$ mm.

A geometria axial dos diversos elementos de transporte, blocos de malaxagem e elementos de mistura ranhurados do tipo ZME utilizados na configuração das roscas é discutida nas obras citadas anteriormente.

5.7.2. Modelagem do misturador interno

Misturadores internos são usualmente operados com os rotores girando a diferentes velocidades, constantes ao longo do tempo. A velocidade de rotação do rotor mais rápido é considerada a velocidade de rotação nominal do misturador N_0 , com o outro rotor girando a uma velocidade gN_0 , onde g , chamado *friction factor* na literatura técnica, é menor que 1. Para o Haake Rheomix utilizado no presente trabalho, $g = 0,66$. O torque fornecido aos rotores também é diferente. Sendo Z_0 o torque total nominal (reportado pelo sistema de controle do misturador), o rotor mais rápido recebe $\frac{1}{2}Z_0$ e o mais lento $\frac{1}{2}g^{-1}Z_0$ (Ruthardt, 2012). Nessas condições a energia total dissipada no misturador no tempo t é:

$$E = 2\pi N_0 \int_0^t \frac{1}{2}Z_0(t')dt' + 2\pi gN_0 \int_0^t \frac{1}{2}g^{-1}Z_0(t')dt' = 2\pi N_0 \int_0^t Z_0(t')dt' \quad (5.31)$$

Isto é, a Eq.(2.12) é válida quando os valores nominais da velocidade de rotação e torque são utilizados. Observa-se que a energia dissipada é dividida corretamente em partes iguais entre os dois rotores. Porém, a velocidade média dos rotores e o torque total fornecido são:

$$\bar{N} = \frac{1}{2}(1 + g)N_0 \quad (5.32)$$

$$Z_T = \frac{1}{2}(1 + g^{-1})Z_0 \quad (5.33)$$

Sendo diferentes dos valores nominais reportados pelo software do misturador: a velocidade média é menor e o torque total é maior.

Porter & Goodrich (1967) modelaram o misturador interno como reômetro de torque para determinar aproximadamente a viscosidade de polímeros fundidos. Bousmina *et al.* (1999) apresentam uma análise mais elaborada, assumindo que o polímero se comporte reologicamente seguindo a lei da potência. Costa *et al.* (2008) utilizaram os resultados dessa análise para estimar a taxa de cisalhamento efetiva no misturador interno Haake Rheomix 600 com diversos tipos de rotores (roller, cam, sigma) durante o processamento a 210°C de polipropileno, a 60 e 120 rpm, e comparam os

resultados obtidos para o processamento de compósitos do homopolímero PPH 103 da Braskem com 5% de argila bentonita local organofilizada em nosso laboratório. A modelagem apresentada no presente trabalho foi baseada na análise citada.

A base do modelo é a substituição da câmara de processamento real por dois cilindros tangentes de mesmo diâmetro, $D_b = 2R_b$, que as meias-câmaras, e dos rotores por dois cilindros de raio R_s . A Figura 5.67 mostra a seção transversal do misturador modelo (compare com a Figura 5.64a).

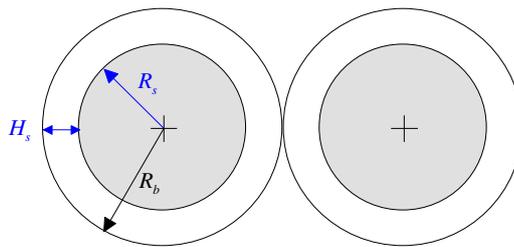


Figura 5.67 – Seção transversal do misturador modelo.

O comprimento do misturador modelo L' é determinado igualando o volume livre do modelo ao volume ocupado no misturador real:

$$2\pi(R_b^2 - R_s^2)L' = fV_F \quad (5.34)$$

ou

$$L' = \frac{fV_F}{2\pi R_b^2(1 - \kappa^2)} \quad (5.35)$$

onde f é o fator de enchimento e $\kappa = R_s/R_b$. O raio equivalente R_s é determinado igualando a energia mecânica medida no misturador real no estágio IV com a energia mecânica avaliada no modelo considerando a dissipação viscosa. Para o cálculo, assume-se que: (a) a temperatura no fundido é constante, uniforme e igual à temperatura do material no misturador real; (b) o misturador-modelo não tem paredes laterais (isto é, assumimos que o fluido escoava entre cilindros infinitamente compridos); (c) os dois “rotores” do modelo giram à velocidade nominal do rotor real; e (d) a viscosidade pode ser

representada pelo modelo reológico da lei da potência com coeficientes determinados independentemente para o material processado no misturador real.

A taxa de cisalhamento de um fluido sob a lei da potência escoando tangencialmente entre cilindros infinitos, o cilindro exterior fixo e o interior girando à velocidade angular constante N_0 (rpm) depende da posição radial r , $R_s \leq r \leq R_b$:

$$\dot{\gamma} = \frac{4\pi N}{n} \cdot \frac{\kappa^{2/n}}{1 - \kappa^{2/n}} \left(\frac{r}{R_b} \right)^{-2/n} \quad (5.36)$$

onde n é o índice da lei da potência (Bird *et al.*, 1989). A taxa de dissipação viscosa por unidade de volume é:

$$\dot{E}_v = \tau : \dot{\gamma} = \eta \dot{\gamma}^2 = m \dot{\gamma}^{1+n} \quad (5.37)$$

onde τ é a tensão de atrito viscoso, $\dot{\gamma}$ é a taxa de deformação (taxa de cisalhamento no caso presente), η é a viscosidade e m é a consistência do fluido. Integrando no volume do fluido, temos:

$$\dot{E} = \int \dot{E}_v dV = 4\pi m L' \int_{R_s}^{R_b} \dot{\gamma}(r)^{1+n} r dr \quad (5.38)$$

Avaliando a integral e substituindo a Eq.(5.35) no resultado obtém-se:

$$\dot{E} = \frac{(4\pi)^{1+n}}{n^n \kappa^{2/n} (1 - \kappa^{2/n})^n} \frac{\kappa^2}{1 - \kappa^2} m f V_F N^{1+n} \quad (5.39)$$

Se um teste no misturador interno tiver atingido o platô de temperatura na zona IV e, conseqüentemente, a consistência m for constante no tempo, a incógnita κ (e $R_s = \kappa R_b$) pode ser obtida numericamente a partir de:

$$\Delta E = \dot{E} \Delta t \quad (5.40)$$

onde ΔE é a energia mecânica dissipada no misturador real no intervalo de tempo Δt . Se a temperatura não for constante no tempo a expressão:

$$\frac{dE}{dt} = \dot{E} \quad (5.41)$$

é válida localmente (ponto a ponto).

Antes de avaliar o parâmetro κ de acordo com as Eqs.(5.39)-(5.40), com base nos resultados experimentais para as matrizes puras apresentados na seção 5.1.1, o logaritmo da energia dissipada no intervalo de tempo entre 7 e 14 minutos foi plotado versus o logaritmo da velocidade de rotação dos rotores (Figura 5.68).

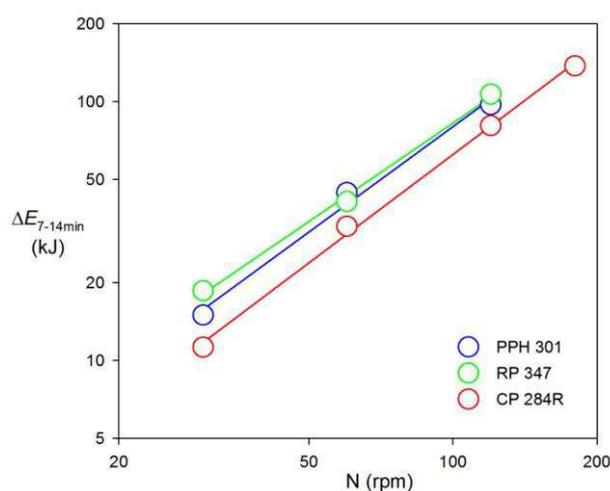


Figura 5.68 – Representação logarítmica da energia dissipada no misturador interno na zona IV versus a velocidade de rotação das roscas para as matrizes de polipropileno.

De acordo com o Eq.(5.39), a validade do modelo fica limitada aos casos em que a relação entre $\log(\Delta E)$ e $\log(N)$ seja aproximadamente linear, sendo a inclinação da reta $1 + n$ (o índice da lei da potência é independente da taxa de cisalhamento e da temperatura no caso presente). Os valores correspondentes aos testes conduzidos a 180 rpm com o homopolímero e o copolímero randômico ficaram fora das retas e foram, portanto, excluídos da presente análise. Valores do índice de 0,35, 0,26 e 0,39 foram obtidos para o índice de fluidez do PPH 301, RP347, e CP284R, respectivamente. Exceto no caso do copolímero randômico, os valores são consistentes com os obtidos por reometria capilar, 0,33 e 0,35 (seção 5.2.2), para taxas de cisalhamento maiores que as esperadas no misturador interno.

Para a avaliação do raio equivalente a temperatura média nesse intervalo (\bar{T}) e a energia dissipada nesse intervalo (ΔE), avaliada com base nas energias específicas para uma massa de 0,2 kg, foram obtidas da Tabela 5.3. O índice de fluidez (n) e a consistência (m) sob a temperatura de processamento foram avaliados com base nos resultados da caracterização reológica apresentados na Tabela 5.13. O fator de enchimento foi estimado em $f = 0,85$ com base na densidade do polipropileno fundido à temperatura de processamento. O volume livre da câmara de processamento cotado pelo fabricante do mixer, $V_F = 0,31 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ foi utilizado.

Substituindo a Eq.(5.39) na Eq.(5.40) e reordenando a equação resultante, o resultado pode ser escrito como:

$$F(\kappa) = G(\kappa) \quad (5.42)$$

onde:

$$F(\kappa) = \frac{1 - \kappa^2}{\kappa^2} \quad (5.43)$$

$$G(\kappa) = \frac{(4\pi)^{1+n}}{n^n \kappa^{2/n} (1 - \kappa^{2/n})^n} \frac{mfV_F N^{1+n} \Delta t}{\Delta E}$$

O sistema pode ser resolvido graficamente plotando F e G versus κ para obter valor de κ no ponto de cruzamento das curvas (Figura 5.69).

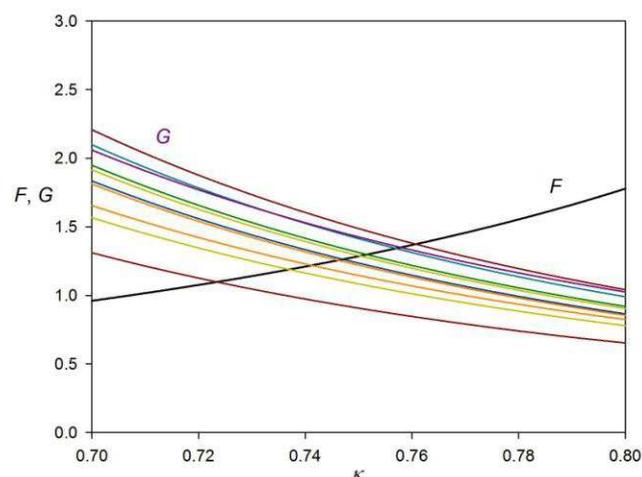


Figura 5.69 – Resolução gráfica das Eqs.(5.42)-(5.43).

Os dados e os resultados para cada teste são apresentadas na Tabela 5.22.

Tabela 5.22 – Cálculo do raio equivalente dos rotores no misturador interno

Matriz	n	N (s ⁻¹)	\bar{T} (°C)	m (kPas ^{<i>n</i>})	ΔE (kJ)	κ -	R_s (mm)
		0,5	193	10,09	76	0,760	25,3
PPH 301	0,33	1	200	9,62	222	0,746	24,8
		2	213	8,86	486	0,750	24,9
		0,5	190	10,90	93	0,752	25,0
RP 347	0,33	1	198	10,29	205	0,757	25,2
		2	213	9,32	534	0,747	24,8
		0,5	192	7,49	56	0,758	25,2
CP 284R	0,35	1	198	7,20	164	0,723	24,0
		2	209	6,68	404	0,741	24,6
		3	220	6,22	687	0,737	24,5

n : índice da lei da potência, N : velocidade de rotação (rps), \bar{T} : temperatura média do fundido no intervalo 7-14 min, m : consistência do fundido à temperatura de processamento, ΔE : energia dissipada intervalo 7-14 min, R_s : raio equivalente dos rotores, $\kappa = R_g/R_b$.

O valor médio do parâmetro κ para todos os testes é $\kappa = 0,747 \pm 0,008$, que corresponde a um raio equivalente $R_s = 24,8 \pm 0,2$ mm, e a uma profundidade do canal equivalente:

$$H_{eq} = R_b - R_s = 8,2 \pm 0,2 \text{ mm} \quad (5.44)$$

O desvio padrão do parâmetro κ é $\sigma_\kappa = 0,011$ ou 1,4% do valor da média, correspondendo a uma excelente aproximação para o modelo extremamente simplificado que fora proposto (os valores “±” cotados correspondem às incertezas para o intervalo de confiança de 95%). Não foram observadas diferenças estatisticamente significativas para as diferentes resinas ou velocidades de rotação dos rotores testadas. Com isso, pode-se concluir

que o raio equivalente é um parâmetro intrínseco do misturador, independente do material processado ou das condições de processamento. Esta característica valida o modelo simplificado proposto para o misturador.

A partir do raio equivalente é possível estimar a taxa de cisalhamento em qualquer ponto do misturador-modelo utilizando a Eq.(5.36). Os valores extremos da taxa de cisalhamento são atingidos na parede da câmara de processamento $\dot{\gamma}_{ext}$, e na superfície do rotor, $\dot{\gamma}_{int}$:

$$\dot{\gamma}_{ext} = \frac{4\pi N}{n} \cdot \frac{\kappa^{2/n}}{1 - \kappa^{2/n}} \quad (5.45)$$

$$\dot{\gamma}_{int} = \frac{4\pi N}{n} \cdot \frac{1}{1 - \kappa^{2/n}} \quad (5.46)$$

Um valor intermediário, considerado por alguns pesquisadores (Bousmina *et al.*, 1999) como a taxa de cisalhamento mais representativa, é avaliado no ponto médio do canal, $r = 1/2(R_b + R_s)$:

$$\dot{\gamma}_{1/2} = \frac{4\pi N}{n} \cdot \frac{(2\kappa)^{2/n}}{(1 + \kappa)^{2/n}(1 - \kappa^{2/n})} \quad (5.47)$$

Observa-se que a taxa de cisalhamento depende do índice da lei da potência do polímero fundido (mas não de sua consistência) e da velocidade de rotação do rotor. A Tabela 5.23 apresenta alguns valores avaliados com as Eqs.(5.45)-(5.47) para $n = 0,33$. Essas taxas devem ser comparadas com as estimativas apresentadas na Tabela 5.9, avaliadas com base na “aproximação de ordem zero”.

Tabela 5.23 – Taxa de cisalhamento no misturador interno para um fluido com índice da lei da potência $n = 0,33$ de acordo com o modelo proposto (em s^{-1})

N	$\dot{\gamma}_{ext}$	$\dot{\gamma}_{1/2}$	$\dot{\gamma}_{int}$
30 rpm	2,0	4,4	11,5
60 rpm	3,9	8,9	23,0
120 rpm	7,8	17,8	45,9
180 rpm	11,8	26,7	68,9

O modelo do misturador apresentado pode ser modificado para ser utilizado com outros modelos reológicos, sempre que seja possível estimar a taxa de dissipação de energia para o escoamento tangencial entre cilindros concêntricos. Por exemplo, a partir dos resultados obtidos por reometria oscilatória na seção 5.2.2 é possível estimar a consistência e o índice de pseudo-plasticidade locais, para os valores da taxa de cisalhamento predominantes no misturador, Tabela 5.23. A partir da Eq.(5.47):

$$n' = 1 + \left. \frac{\partial \log \eta}{\partial \log \dot{\gamma}} \right|_{\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_{1/2}} = 1 + a_1 + 2a_{11} \log \dot{\gamma}_{1/2} \quad (5.48)$$

$$\log m'_0 = \log \eta + (1 - n') \log \dot{\gamma}_{1/2} = a_0 - a_{11} (\log \dot{\gamma}_{1/2})^2 \quad (5.49)$$

A consistência à temperatura do teste \bar{T} é avaliada de acordo com a equação:

$$m' = m'_0 \exp \left\{ \beta (\bar{\Theta}^{-1} - \Theta_0^{-1}) \right\} \quad (5.50)$$

(o significado dos símbolos nas equações (5.45)-(5.47) e os valores dos parâmetros a_0 , a_1 , a_{11} , β é $\Theta_0 = T_0 + 273$ K são os mesmos que da seção 5.2.2).

Outros modelos mais elaborados dos misturadores internos tem sido propostos na literatura, dentre os quais destacamos o modelo global simplificado desenvolvido por Bigio e colaboradores (Yang *et al.*, 1995) e o estudo sobre o escoamento no sistema cunha-fenda na vizinhança das pontas de asa e zona crítica para o processo de mistura, realizado por Canedo e Valsamis (1994, 2009).

5.7.3. Simulação da extrusora dupla rosca

O processamento na extrusora dupla rosca foi simulado utilizando o pacote de software comercial WinTXS 3.0, sendo as características geométricas e técnicas da extrusora SJ-20 utilizada neste trabalho, incorporadas na base de dados do programa.

Além disso, o programa requer um conjunto completo de propriedades físicas e parâmetros materiais do sistema a ser simulado, tanto no estado

sólido quanto no estado fundido. Muitas propriedades dos polímeros e de seus compósitos são relativamente independentes do *grade* específico da matriz utilizada, o que permite o uso de valores típicos obtidos da literatura. No presente caso, os parâmetros dos materiais utilizados correspondem ao “polipropileno genérico” pré-armazenado na base de dados de materiais do programa. Porém, dois grupos de parâmetros materiais precisam ser definidos pelo usuário do programa: a viscosidade do sistema em função da composição, temperatura e da taxa de cisalhamento, e a temperatura e o calor latente efetivo de fusão da matriz polimérica (Canedo, 2009).

Para o presente trabalho, apenas as matrizes puras foram avaliadas. Desta forma, três novos materiais (Braskem PPH301, Braskem RP347 e Braskem CP284R) foram incorporados à base de dados de materiais do programa, utilizado o *Material Editor* fornecido no pacote do software e os parâmetros térmicos e reológicos discutidos na seção 5.2.

O WinTXS permite a escolha de uma série de opções de processamento incluindo, por exemplo, os modelos utilizados para simular o processo de fusão do polímero e a transferência de calor entre o material e o barril. Para todos os casos foram utilizadas as opções estabelecidas como *default* pelo software.

A simulação das três matrizes de polipropileno (homopolímero PPH 301, copolímero randômico RP 347 e copolímero heterofásico CP 284R) foi executada sob as duas velocidade de rotação das roscas utilizadas nos testes experimentais (240 rpm e 480 rpm) e com as duas configurações das roscas testadas (rosca padrão R1 e rosca modificada R2). A Figura 5.70 mostra um exemplo da tela de WinTXS onde a extrusora (barril, roscas, cabeçote) foi configurada, e a Figura 5.71 apresenta a tela onde são impostas as condições de processamento.

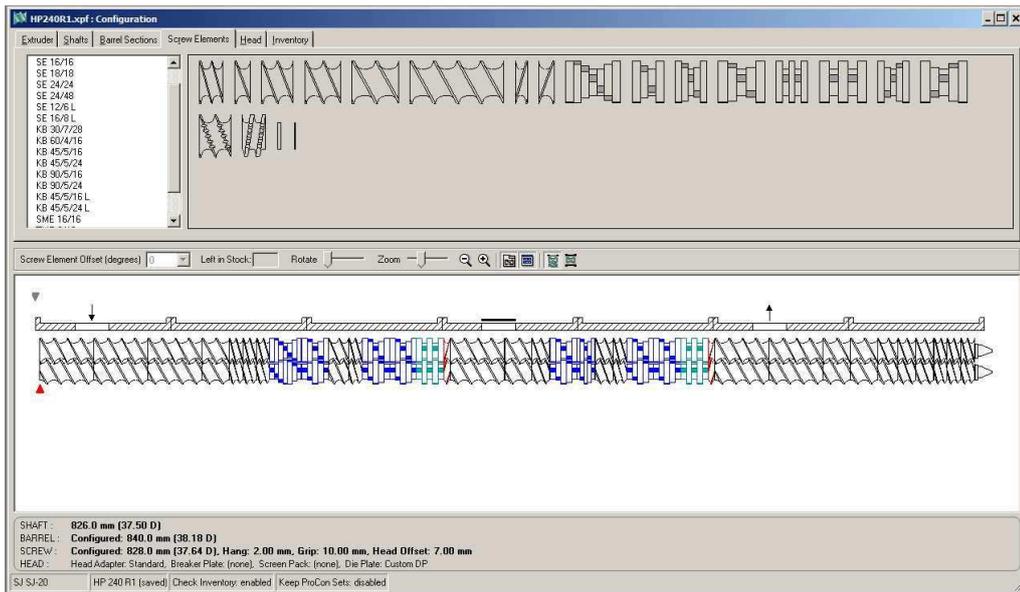


Figura 5.70 – WinTXS: tela de configuração das roscas (exemplo).

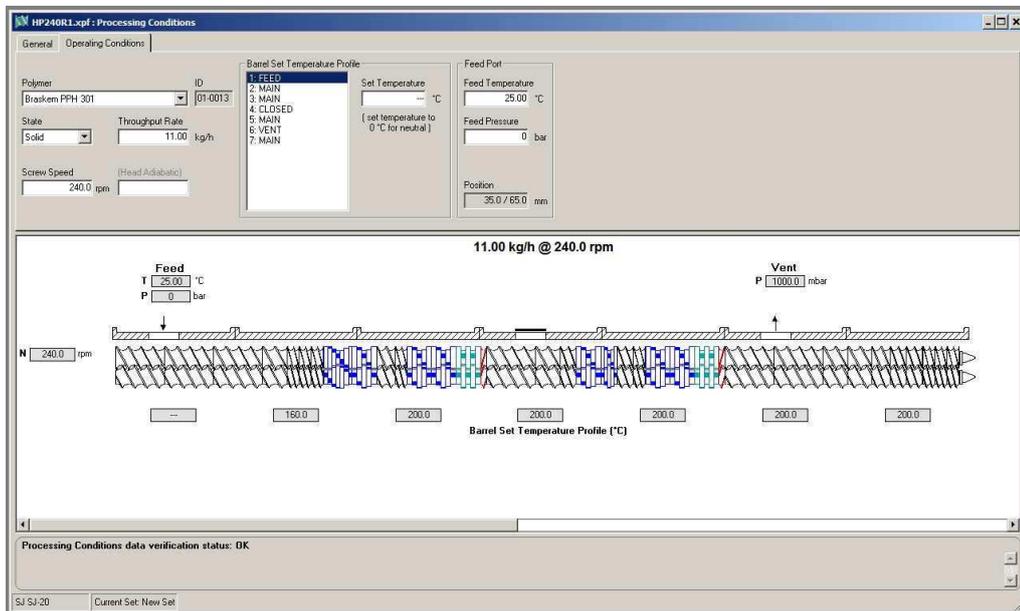


Figura 5.71 – WinTXS: tela das condições operacionais (exemplo).

Todas as simulações foram executadas com a temperatura do barril setada em 160°C na primeira zona de controle (seção de alimentação neutra) e 200°C ao longo do barril e no cabeçote com taxa de alimentação de 11,0 kg/h.

Uma vez executada a simulação, o software mostra uma série de parâmetros globais do processo, incluindo a pressão e temperatura na entrada do cabeçote (saída da rosca), temperatura na saída da matriz, fator de enchimento global, tempo de residência médio na rosca e no sistema cabeçote/matriz, tensão de cisalhamento específica na matriz, potência mecânica e taxa líquida de transferência de calor entre o material e a parede da câmara de processamento, energia mecânica específica, etc. As Tabelas 5.24 e 5.25 apresentam valores de alguns parâmetros obtidos em todos os casos simulados.

Tabela 5.24 – Resultados da simulação com rosca padrão (R1)

Parâmetro		PPH 301		RP 347		CP 284R	
		240 rpm	480 rpm	240 rpm	480 rpm	240 rpm	480 rpm
Pressão no cabeçote	(bar)	10,8	9,4	10,2	9,0	8,7	7,6
Temperatura no cabeçote	(°C)	226	318	220	301	218	297
Temperatura na saída	(°C)	227	319	220	301	219	298
Fator de enchimento global	(%)	53,9	38,2	54,0	37,4	53,6	38,2
Tempo médio de residência	(s)	28,6	20,0	29,0	19,8	28,5	20,1
Potência mecânica	(kW)	1,48	2,65	1,37	2,36	1,41	2,37
Fluxo de calor ao barril	(kW)	0,02	0,37	- 0,03	- 0,28	- 0,01	0,29
Energia específica	(kJ/kg)	0,135	0,241	0,125	0,215	0,128	0,215

Tabela 5.25 – Resultados da simulação com rosca modificada (R2)

Parâmetro		PPH 301		RP 347		CP 284R	
		240 rpm	480 rpm	240 rpm	480 rpm	240 rpm	480 rpm
Pressão no cabeçote	(bar)	14,8	13,4	13,5	12,3	12,2	11,0
Temperatura no cabeçote	(°C)	228	299	222	284	220	281
Temperatura na saída	(°C)	229	300	223	285	221	282
Fator de enchimento global	(%)	61,2	41,9	60,8	41,7	60,8	41,8
Tempo médio de residência	(s)	32,8	22,2	32,9	22,3	32,6	22,3
Potência mecânica	(kW)	1,52	2,55	1,40	2,29	1,43	2,28
Fluxo de calor ao barril	(kW)	0,06	0,43	0,00	0,35	0,01	0,34
Energia específica	(kJ/kg)	0,138	0,232	0,128	0,208	0,130	0,207

Cabe destacar que o fator de enchimento e o tempo médio de residência na extrusora são avaliados pelo software desde o extremo (a jusante) do orifício de alimentação até o último elemento da rosca, excluindo a ojiva (*screw tip*). Em particular, o tempo de residência não é comparável com valores medidos experimentalmente que incluem o tempo de residência no cabeçote e na matriz (que no caso presente é estimado por WinTXS como sendo aproximadamente 15s). O fluxo de calor reportado pelo software corresponde ao valor líquido total do fluxo do polímero para o barril: se for positivo indica que calor foi retirado do material na câmara de processamento, negativo indica que calor foi fornecido ao material.

Dada a falta de instrumentação na extrusora utilizada que possibilitasse medir a temperatura ou a pressão no cabeçote, o único ponto de comparação entre os valores previstos na simulação e os resultados experimentais é a potência dissipada. A Tabela 5.26 compara a energia mecânica específica medida nos testes com o valor obtido na simulação.

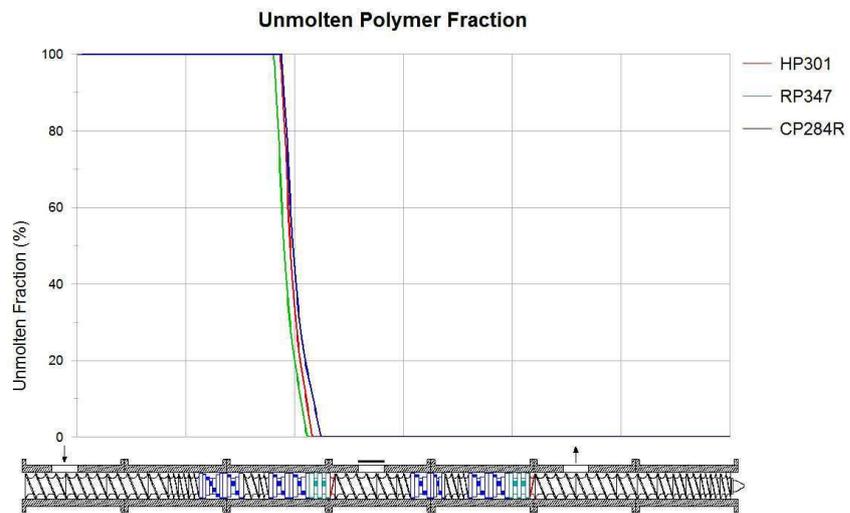
Tabela 5.26 – Comparação da energia específica prevista pela simulação com os resultados experimentais.

RPM	Rosca	Matriz	E_{exp} (kWh/kg)	E_{sim} (kWh/kg)	Δ (%)
240 rpm	R1	HP 301	0,133	0,135	+1,5
		RP 347	0,132	0,125	-5
		CP 284R	0,127	0,128	-1
	R2	HP 301	0,140	0,138	-1,5
		RP 347	0,160	0,128	-20
		CP 284R	0,140	0,130	-7
480 rpm	R1	HP 301	0,241	0,241	0
		RP 347	0,219	0,215	-2
		CP 284R	0,220	0,215	-2
	R2	HP 301	0,250	0,232	-7
		RP 347	0,220	0,208	-5
		CP 284R	0,235	0,207	-12

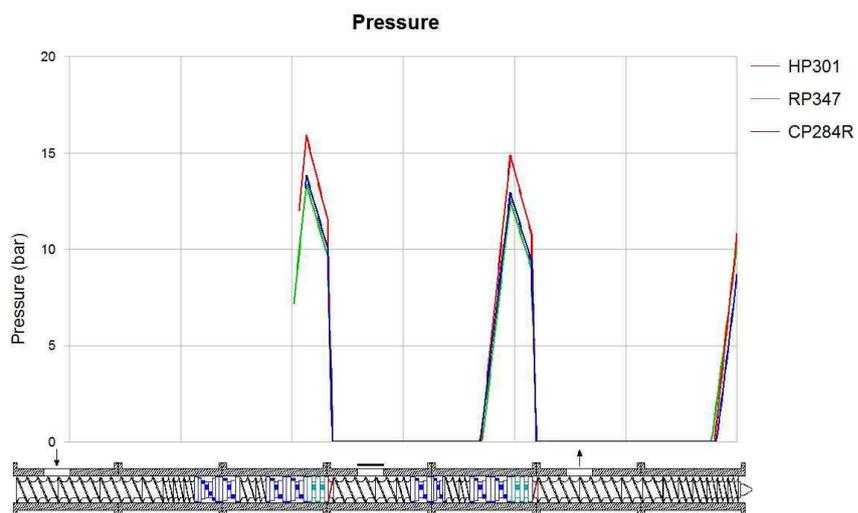
O fabricante do software recomenda como simulações aceitáveis àquelas que apresentam diferenças da ordem de $\pm 10\%$. Para as simulações com a rosca padrão (R1) a concordância é extraordinária; para as simulações com a rosca modificada (R2) a concordância é aceitável, exceto nos casos do copolímero randômico a 240rpm e heterofásico a 480rpm.

O software mostra os perfis axiais (ao longo da extrusora) de diferentes variáveis de processo, incluindo fator de enchimento, pressão, temperatura, potência mecânica dissipada, calor transferido ao barril, tempo de residência, fração de polímero sólido, viscosidade do fundido, etc. Seis exemplos exportados diretamente do software são apresentados na Figura 5.72 para a simulação das três matrizes com a rosca padrão a 240 rpm. Cada gráfico revela características diferentes do processo: o gráfico da fração de polímero

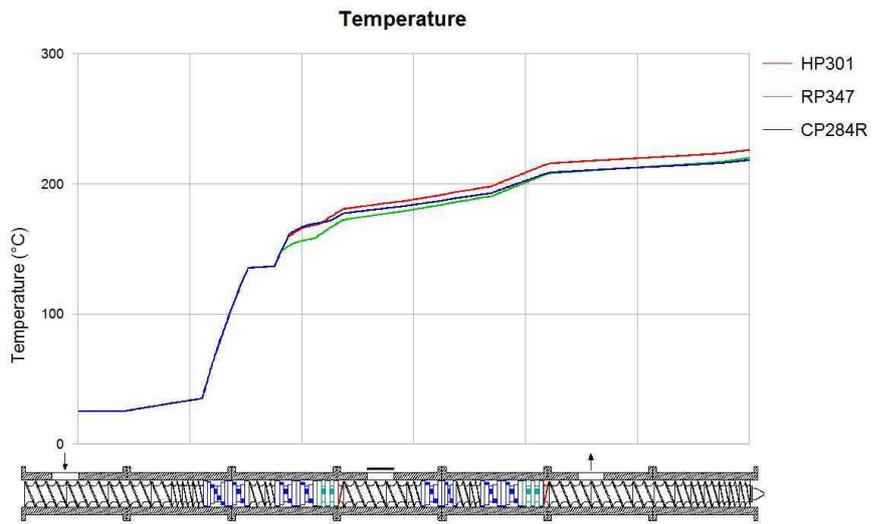
sólido indica a zona de fusão (onde a fração de sólidos poliméricos passa de 1 a 0), o gráfico da pressão *gage* destaca as zonas da câmara de processamento cheias (onde $P > 0$) das zonas parcialmente vazias (onde $P = 0$).



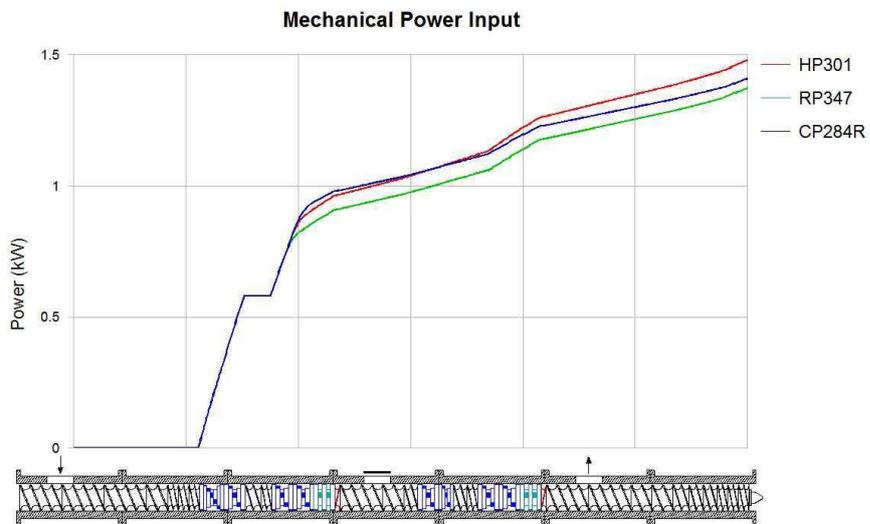
(a)



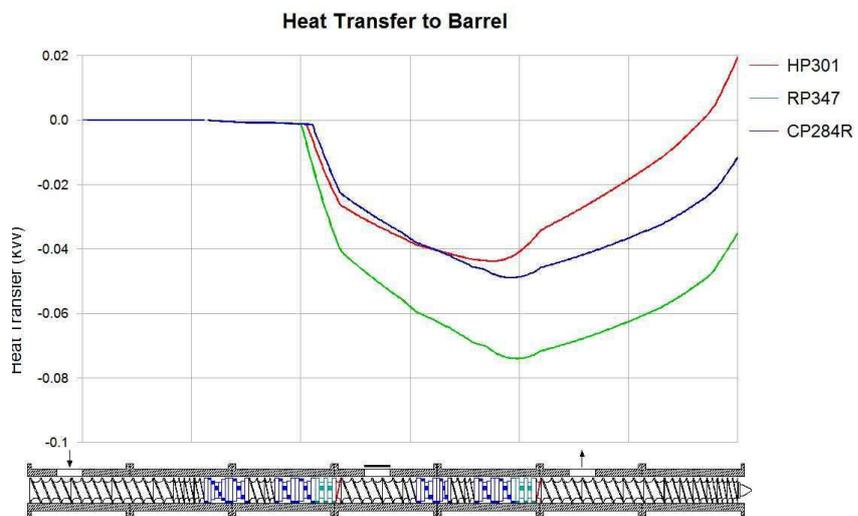
(b)



(c)



(d)



(e)

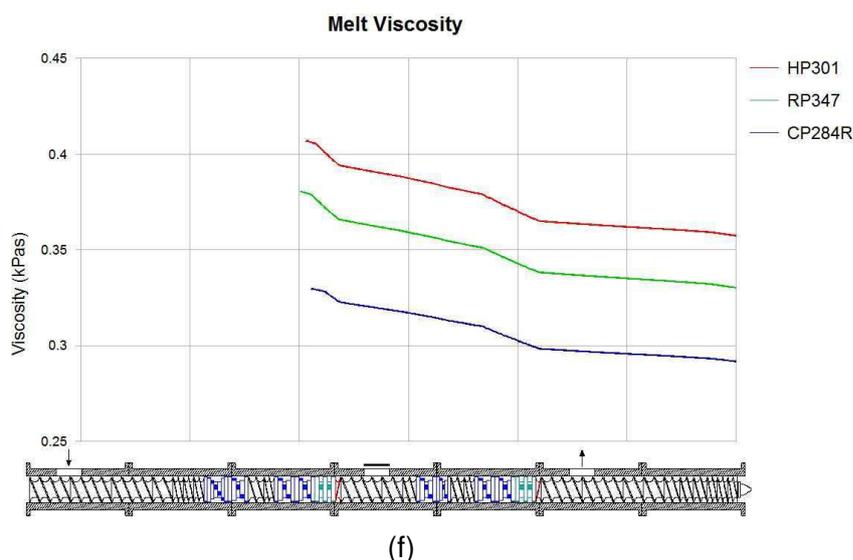


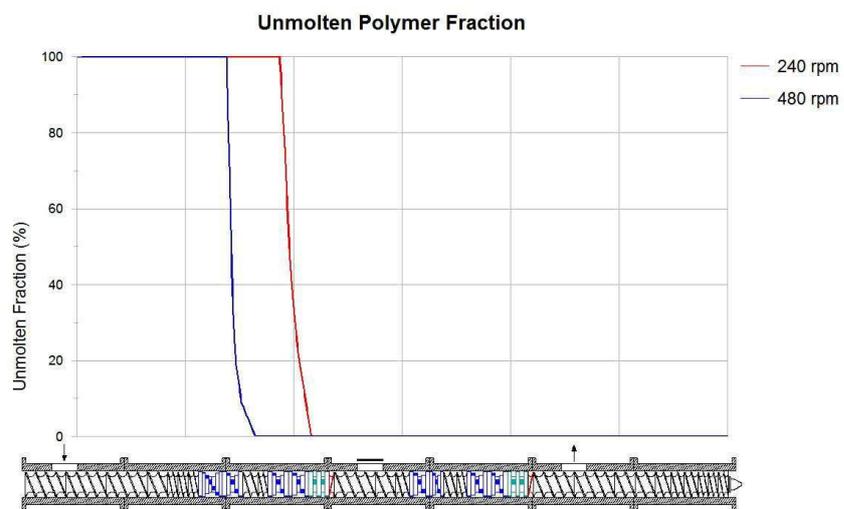
Figura 5.72 – Perfis axiais da fração de sólidos poliméricos (a), pressão (b), temperatura média (c), potência dissipada [acumulada] (d), fluxo de calor transferido ao barril [acumulado] (e), e viscosidade do fundido (f), para a simulação do processo das três matrizes de PP na rosca padrão (R1) a 240 rpm (gráficos exportados de WinTXS).

Observa-se que o programa de simulação inicia os cálculos no extremo do orifício de alimentação, posição onde as variáveis de processo são inicializadas. Em alguns casos (pressão e viscosidade) o gráfico mostra valores apenas a partir da fusão dos sólidos poliméricos.

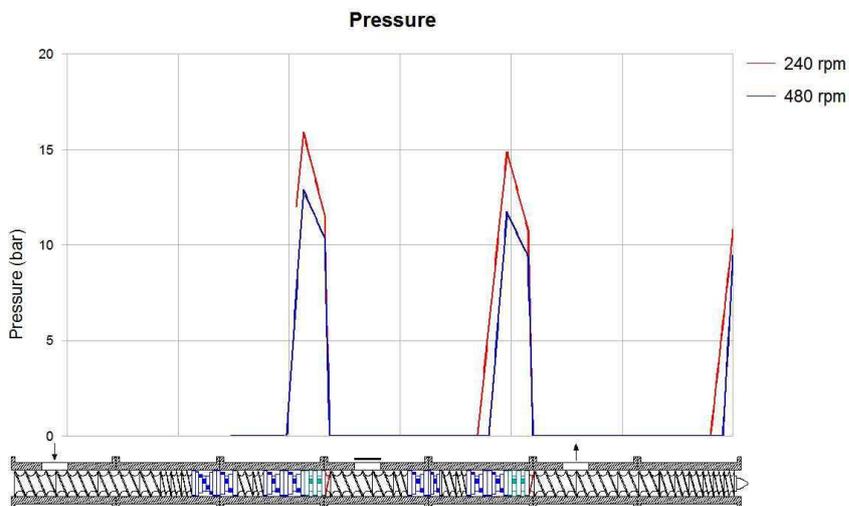
A análise da Figura 5.72 mostra que a 240 rpm o processo de fusão se completa no último bloco de malaxagem da primeira zona de mistura (Figura 5.72a) e que uma boa parte da segunda zona de mistura, incluindo os dois primeiros blocos e a metade do terceiro, permanece semivazia (Figura 5.72b) – as zonas parcialmente cheias/vazias pouco contribuem à mistura. A temperatura do material aumenta discretamente depois da primeira zona de mistura/fusão e sobrepassa a temperatura do barril no final da segunda zona de mistura (Figura 5.72c), o que muda a função do sistema de controle da temperatura de aquecimento a resfriamento (mudança da inclinação do fluxo de calor, Figura 5.72e). A viscosidade segue (no sentido oposto) o comportamento da temperatura (Figura 5.72f).

A Figura 5.73 mostra o efeito da velocidade de rotação das roscas no perfil do teor de sólidos poliméricos, da pressão e da temperatura para o

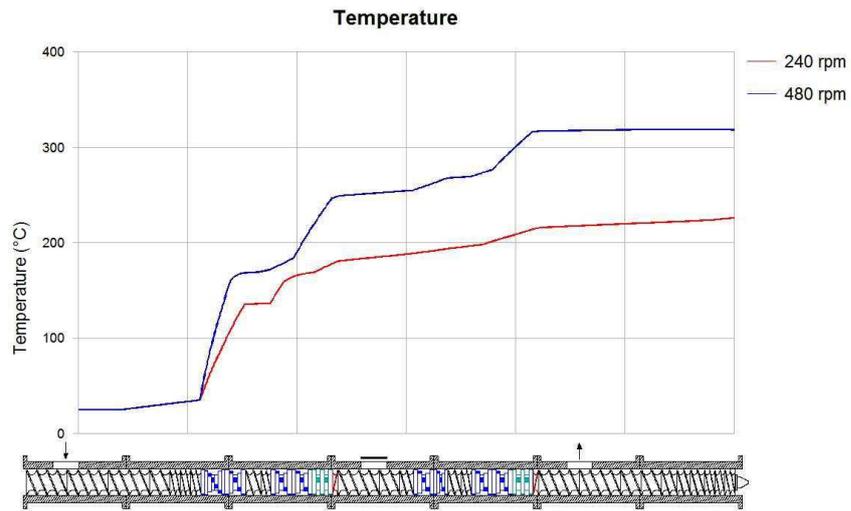
homopolímero processado na rosca padrão. Os gráficos refletem a maior “intensidade” do processamento a 480 rpm quando comparado com o processamento a 240 rpm. A 480 rpm o polímero funde completamente na primeira metade da primeira seção de mistura (Figura 5.73a). As zonas cheias da câmara de processamento são menos extensas (menor fator de enchimento) e as pressões máximas são menores que no processamento a 240 rpm (Figura 5.73b). Por outro lado, a temperatura do material sólido ou fundido é significativamente maior (Figura 5.73c). Comportamento semelhante foi obtido para asmatrizes de copolímero.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.73 – Perfis axiais da fração se sólidos poliméricos (a), pressão (b) e temperatura média (c) para a simulação do processo do PPH 301 na rosca padrão (R1) a 240 e 480 rpm (gráficos exportados de WinTXS).

As tendências discutidas anteriormente são razoáveis e podem ser deduzidas sem a necessidade da simulação numérica do processo. Porém, a simulação fornece comparações quantitativas (ainda que aproximadas) dos efeitos da mudança da velocidade de rotação.

A Figura 5.74 mostra o perfil de pressões simulado para o processamento do homopolímero na extrusora com a rosca modificada (R2).

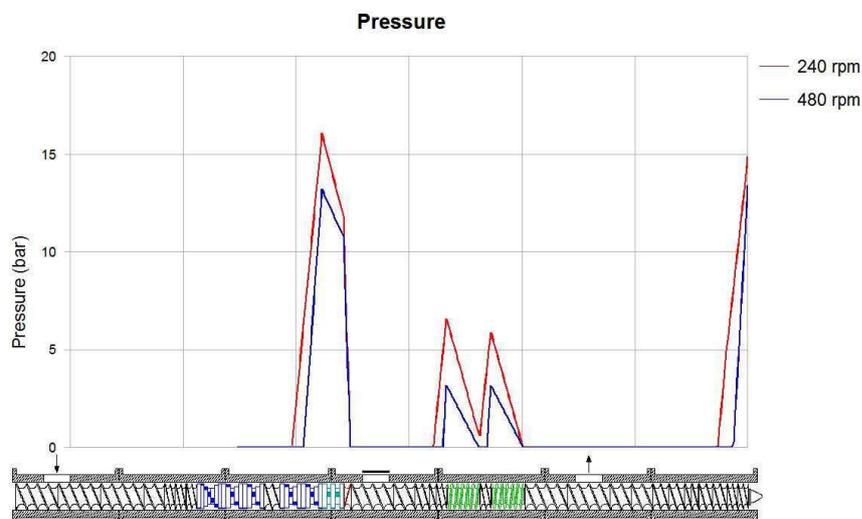


Figura 5.74 – Perfil axial de pressão para a simulação do processamento de PPH 301 na rosca modificada (R2) a 240 e 480 rpm (gráfico exportados de WinTXS).

Observa-se a câmara de processamento cheia na segunda seção de mistura formada pelos elementos de tipo ZME. A teoria sobre extrusão (Rauwendaal, 2001; Tadmor & Gogos, 2006) sugere que o enchimento deste tipo de elemento depende da *vazão específica* G/N (vazão dividida pela velocidade de rotação), o que pode explicar o porquê de a rosca modificada, assumida como de menor intensidade do ponto de vista da mistura dispersiva, uma vez que foram substituídos os blocos de malaxagem na segunda seção de mistura por componentes considerados apropriados para a mistura distributiva, resultou em energias específicas semelhantes às medidas para a rosca padrão.

O processamento com taxas de alimentação significativamente menores e, especialmente, sob velocidades de rotação das roscas maiores, poderia resultar no esvaziamento parcial da segunda zona de mistura e no processamento mais “suave” do material, como se pretendia, mas a extrusora disponível não permite operar a velocidades de rotação muito maiores que a máxima utilizada (480 rpm) ou com taxas de alimentação muito menores que 11 kg/h.

O WinTXS permite pesquisar outras características do processo simulado, como o escoamento no cabeçote e na matriz de extrusão, avaliar tensões e taxas de deformação (em cisalhamento e extensão) em blocos de malaxagem ou outros elementos de mistura cheios na zona de transporte do fundido, estimar distribuições de tempo de residência, etc. Estas funções ficam fora do escopo deste trabalho, que só pretendeu introduzir o uso de software de simulação global, há tempo utilizado na indústria de processamento, em trabalhos de pesquisa acadêmica.

6. CONCLUSÕES

A análise dos dados obtidos indica que a incorporação do agente compatibilizante e de um co-intercalante favoreceu a dispersão da argila organofílica, promovendo um efeito mais pronunciado nos níveis de intercalação dos compósitos com aumento da distância interplanar basal e à formação de uma estrutura intercalada e uma incipiente esfoliação das plaquetas da argila para todos os compósitos.

As propriedades mecânicas mostraram aumentos com a incorporação de argila, compatibilizante e co-intercalante conjuntamente, sendo a resistência ao impacto a propriedade mecânica mais afetada pela presença de argila e do agente compatibilizante e tendo a erucamida suavizado o efeito concentrador de tensão da carga frente à sollicitação por impacto. As blendas de PP/PP-*g*-MA apresentaram em geral propriedades mecânicas ligeiramente maiores que as matrizes.

Quanto às condições de processamento e perfil de rosca, estas não interferiram significativamente nas propriedades dos compósitos, na morfologia formada ou no comportamento sob queima.

Na avaliação da inflamabilidade, os compósitos apresentaram uma maior velocidade de queima, mas foi possível observar a formação de uma camada carbonácea que impediu o gotejamento de material.

Os ciclos consecutivos de extrusão não influenciaram o desempenho mecânico dos compósitos e os níveis de intercalação, indicando estabilidade dos compósitos.

As diferentes rotas de preparação dos compósitos não apresentaram diferenças significativas quanto à intercalação e distância basal, variando discretamente quanto às propriedades mecânicas. Os compósitos extrusados apresentaram redução no tamanho dos aglomerados, como observado por microscopia óptica.

O modelo proposto para o misturador interno com parâmetros geométricos independentes do material processado representou corretamente os dados experimentais.

A utilização de um software de simulação de processamento em extrusoras dupla rosca revelou uma importante correlação entre os dados obtidos experimentalmente e os simulados pelo programa.

7. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

- Estudar a interação erucamida/compatibilizante/argila para diferentes teores de co-intercalante.
- Ampliar o estudo sobre os efeitos da reciclabilidade de compósitos polipropileno/argila organofílica/erucamida e avaliar o efeito da reciclabilidade na migração da erucamida.
- Ampliar os estudos das condições de processamento para diferentes taxas de alimentação. Estudar o efeito do tempo de residência e sua distribuição na estrutura dos compósitos obtidos.
- Estudar o comportamento de copolímeros heterofásicos processados em misturador interno, através da análise dos parâmetros de processos utilizando diversas técnicas de caracterização.
- Avaliar tensões e taxas de deformações em blocos de malaxagens através da modelagem e simulação.
- Empregar técnicas reológicas no estudo da incorporação de agente compatibilizantes e co-intercalantes em compósitos a base de poliolefinas e argila organofílica.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Albus, S. Word market: polypropylene. *Kunststoffe International*, v. 100, nº 10, pp. 61-67, 2010.

Alexandre, M.; Dubois, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparations, properties and uses of a new class of materials. *Mater. Sci. Eng.* v. 28, pp. 1-63 (2000).

Alves, T. S. *Nanocompósitos PP/bentonita: efeito das condições de processamento e viscosidade da matriz*. Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande PB, 2010.

Anadão, P.; Wiebeck, H.; Valenzuela-Díaz, F. R. Panorama da pesquisa acadêmica brasileira em nanocompósitos polímero/argila e tendências para o futuro. *Polímeros*, v. 21, pp. 443-452, 2011.

Anderson, P. G. Mixing practices in co-rotating twin screw extruders, in: I. Manas-Zloczower (ed) *Mixing and Compounding of Polymers - Theory and Practice*, 2nd Ed. Hanser, Munich, 2009; pp. 497-215.

Araújo, A. R. A.; Mesquita, W. B.; Canedo, E. L.; Raposo, C. M. O.; Andrade, D. L. A. C. S.; Carvalho, L. H.; Silva, S. M. L. Desenvolvimento de filmes de nanocompósitos polipropileno/argila organofílica para embalagens. *Polímeros*, no prelo (2012).

Andrade, D. L. A. C. S. *Desenvolvimento de nanocompósitos polipropileno/bentonita através da técnica de intercalação por fusão*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, PB, 2003.

Andrade, D. L. A. C. S., *Influência das variáveis de processo na formação e propriedades de nanocompósitos polipropileno/bentonita*. Tese de Doutorado em Engenharia de Processos, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande PB, 2009.

ASTM D 256-04: *Standard test methods for determining the Izod pendulum impact resistance of plastics*. Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia, 2005.

ASTM D 638-03: *Standard test method for tensile properties of plastics*. Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia, 2005.

ASTM D 1238-04: *Standard test method for melt flow rates of thermoplastics by extrusion plastometer*. Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia, 2005.

Aurrekoetxea, J.; Sarrionandia, M. A.; Urrutibeascoa, I. Effects of recycling on the microstructure and the mechanical properties of isotactic polypropylene, *J. Mat. Sci.*, v. 36, pp. 2607-2613, 2001.

Bagheri-Kazemabad, S.; Fox, D.; Chen, Y.; Geever, L. M.; Khavandi, A.; Bagheri, R.; Higginbotham, C. L.; Zhang, H.; Chen, B. Morphology, rheology and mechanical properties of polypropylene/ethylene-octene copolymer/clay nanocomposites: Effects of the compatibilizer. *Compos. Sci. Tech.*, v. 72, pp.1697-1704, 2012.

Bai, F.; Li, F.; Calhoun, B. H.; Quirk, R. P.; Cheng, S. Z. D. Physical constants of poly(propylene), in: J. Brandrup; E. H. Immergut; E. A. Grulke (eds) *Polymer Handbook*, 4th ed. Wiley-Interscience, New York, 1999; pp. 21-30.

Balakrishnan, H.; Ibrahim, M.; Wahit, M. U.; Hassan, A. Polypropylene/organically modified Sabah montmorillonite nanocomposites: surface modification and nanocomposites characterization. *Polym. Compos.* v. 32, pp. 1927-1936, 2011.

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, Campina Grande PB, 2009.

Barlow, M. J. Global trends for polypropylene, in: H. G. Karian (ed) *Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites*, 2nd ed. Marcel Dekker, New York, 2003; pp. 1-9.

Bellucci, F.; Terenzi, A.; Leuteritz, A.; Pospiech, D.; Frache, A.; Traverso, G.; Camino, G. Intercalation degree in PP/organoclay nanocomposites: role of surfactant structure. *Polym. Adv. Technol.*, v. 19, pp. 547-555, 2008.

Bhattacharya, S. N.; Gupta, R. K.; Kamal, M. R. *Polymeric Nanocomposites. Theory and Practice*. Hanser, Munich, 2008.

Bird, R. B.; Armstrong, R. C.; Hassager, O. *Dynamics of Polymeric Liquids. Volume 1: Fluid Mechanics*, 2nd Ed. Wiley-Interscience, New York, 1987.

Borse, N. K.; Kamal, M. R. Melt processing effects on the structure and mechanical properties of PA-6/clay nanocomposites. *Polym. Eng. Sci.*, v. 46, pp.1094-1103, 2006.

Bousmina, M. Study of intercalation and exfoliation processes in polymer nanocomposites. *Macromolecules*, v. 39, pp. 4259-4263, 2006.

Bousmina, M.; Ait-Kadi, A.; Faissant, J. B. Determination of shear rate and viscosity from batch mixer data. *J. Rheol.*, v. 43, pp. 415-433, 1999.

Bramuzzo, M. High-speed fracture mechanics by photography of polypropylene copolymers. *Polym. Eng. Sci.*, v. 29, p. 1-13, 1989.

Braskem: <http://www.braskem.com.br>, acessado em 01/04/2012.

Bureau, M. N.; Ton-That, M. T.; Perrin-Sarazin, F., Essential work of fracture and failure mechanisms of polypropylene-clay nanocomposites, *Eni.Fract. Mech*, v. 73, pp. 2360-2374, 2006.

Canedo, E. L.; Valsamis, L. N. Mixing in the Farrel Continuous Mixer, in: I. Manas-Zloczower; Z. Tadmor (eds) *Mixing and Compounding of Polymers - Theory and Practice*. Hanser, Munich, 1994; pp. 761-830.

Canedo, E. L. Systematic development of mixing models for twin-screw extruders. *13th International Meeting of the Polymer Processing Society (PPS-13)*, Secaucus, NJ (USA), 1997.

Canedo, E. L. Computer simulation of plastics compounding operations in twin-screw extruders. *SPE Tech. Papers*, v. 45, pp. 310-316, 1999.

Canedo, E. L. *Twin-Screw Extruder Simulator (WinTXS) User's Manual*. PolyTech, Prospect CT (USA), 2009.

Canedo, E. L. *Extrusoras de dupla rosca - Parte I: características geométricas*. Manuscrito não publicado © 2010.

Canedo, E. L.; Valsamis, L. N. Selecting continuous compounding equipment based on process considerations. *Intern. Polym. Proc.* v, 9, pp. 250-260, 1994.

Canedo, E. L.; Valsamis, L. N. Continuous mixers, in: I. Manas-Zloczower (ed) *Mixing and Compounding of Polymers - Theory and Practice*, 2nd Ed. Hanser, Munich, 2009; pp. 1081-1138.

Carastan, D. J. *Obtenção e caracterização reológica de nanocompósitos de polímeros estirênicos*. Tese de Doutorado em Engenharia, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, SP, 2007.

Carreau, P. J.; De Kee, D. C. R.; Chabra, R. P. *Rheology of Polymeric Systems – Principles and Applications*. Hanser, Munich, 1997.

Chafidz, A.; Al-haj Ali, M.; Elleithy, R. Morphological, thermal, rheological, and mechanical properties of polypropylene-nanoclay composites prepared from masterbatch in a twin screw extruder. *J. Mater. Sci.*, v. 46, pp. 6075-6086, 2011.

Chemtura Brasil: <http://www.chemtura.com.br>, acessado em 01/05/2012.

Chen, T. J.; Santos, P. S.; Ferreira, H. C.; Calil, S. F.; Zandonadi, A. R.; Campos, L. V. Determinação da capacidade de trocas de cátions e da área específica de algumas argilas e caulins cerâmicos brasileiros pelo azul de metileno e sua correlação com algumas propriedades tecnológicas. *Cerâmica* v. 30, pp 305-326, 1974.

Chrissopoulou, K.; Altintzi, I.; Andrianaki, I.; Shemesh, R.; Retsos, H.; Giannelis, E. P.; Anastasiadis, S. H. Understanding and controlling the structure of polypropylene/ layered silicate nanocomposites. *J. Polym. Sci., B: Polym. Phys.*, v. 46, pp. 2683-2695, 2008.

Christidis, G. E. Do bentonites have contradictory characteristics? An attempt to answer unanswered questions. *Clay Minerals*, v. 43, pp. 515-529, 2008.

Costa, C. M.; Altidis, J. D.; Canedo, E. L.; Carvalho, L. H. Effect of rotor geometry on the processing of polypropylene and polypropylene-clay composites in a batch mixer. *24th Annual Meeting of the Polymer Processing Society (PPS-24)*, Salerno (Italia), 2008.

Cullity, B. D.; Stock, S. R. *Elements of X-ray Diffraction*, 3rd, Ed. Prentice Hall, Upper Saddle River NJ, 2001.

Dealy, J. M.; Wissburn, K. F. *Melt Rheology and its Role in Plastics Processing – Theory and Applications*. Van Nostrand Reinhold, New York, 1990.

Dealy, J. M.; Larson, R. G. *Structure and Rheology of Molten Polymers*. Hanser, Munich, 2006; p. 131-134.

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 exfoliation in organoclay-based nanocomposites. *Polymer*, v. 42, pp. 9513-9522, 2001.

Doi, Y. *Microbial Polyesters*. Wiley-VCH, New York, 1990; p. 118.

Dong, Y.; Bhattacharyya, D. Effects of clay type, clay/compatibiliser content and matrix viscosity on the mechanical properties of polypropylene/organoclay nanocomposites. *Composites*, v. 39, pp. 1177 – 1191, 2008.

Dreiblatt, A.; Canedo, E. L. Distribution of specific energy in twin-screw corotating extruders using a one-dimensional process simulation. *2012 SPE ANTEC*, Orlando FL (USA), 2012.

Dreiblatt, A.; Eise, K. Intermeshing corotating twin-screw extruders, in: C. Rauwendaal (ed) *Mixing in Polymer Processing*. Marcel Dekker, New York, 1991; pp. 241-266.

Dumont, M.-J.; Reyna-Valencia, A.; Emond, J.-P.; Bousmina, M. Barrier properties of polypropylene/organoclay nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* v.103, pp. 618-625, 2007.

Erwin, L. Principles of laminar fluid/fluid mixing, in: C. Rauwendaal (ed) *Mixing in Polymer Processing*. Marcel Dekker, New York, 1991; pp. 1-16.

Eteläaho, P.; Nevalainen, K.; Suihkonen, R.; Vuorinen, J.; Hanhi, K.; Järvelä, P. Effects of direct melt compounding and masterbatch dilution on the structure and properties of nanoclay-filled polyolefins. *Polym. Eng. Sci.*, v. 49, pp. 1438 - 1446, 2009.

Foresta, T.; Piccarolo, S.; Goldbeck-Wood, G. Competition between α and γ phases in isotactic polypropylene: effects of ethylene content and nucleating agents at different cooling rates. *Polymer*, v. 42, p. 11671176, 2001.

Furuchi, N.; Kurokawa, Y.; Fujita, K.; Oya, A.; Yasuda, H.; Kiso, M. Preparation and properties of polypropylene reinforced by smectite. *J. Mater. Sci.*, v. 31, pp. 4307-4310, 1996.

García-López, D.; Gobernado-Miltre, I.; Merino, J. C.; Pastor, J. M. Effect of amount and functionalization grade of PPgMA compatibilization agent in polypropylene/clay nanocomposites. *Polym. Bull.*, v. 59, pp. 667-676, 2007.

Gilman, J. W., Jackson, C. L., Morgan, A. B., Jr, R. H. Flammability Properties of Polymer-Layered-Silicate Nanocomposites. Polypropylene and Polystyrene Nanocomposites. *Chem. Mater*, v. 12, pp. 1866-1873, 2000.

Goodrich, J. E.; Porter, R. S. A rheological interpretation of torque-rheometer data. *Polym. Eng. Sci.*, v. 7, pp. 45-51, 1967.

Hasegawa, N.; Kawasumi, M.; Kato, M.; Usuki, A.; Okada, A. Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids using a maleic anhydride-modified polypropylene oligomer, *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 67, pp. 87-92, 1998.

Haworth, B.; Ratnayake, U. N. Co-intercalation in PP-clay nanocomposites: Effect of short-chain additives on rheological properties, *Intern. Polym. Proc*, v. 26, pp. 91-99, 2011.

Hedayati, A.; Arefazar, A. Multi-scale analysis of polypropylene based Organoclay containing composites, Part 1: Morphology, *Polym. Test.*, v. 28, pp.128-138, 2009.

Inoue, K. Internal mixers, in: I. Manas-Zloczower (ed), *Mixing and Compounding of Polymers - Theory and Practice*, 2nd Ed. Hanser, Munich, 2009; pp. 831-852.

Israelachvili, J. *Intermolecular and Surface Forces*, 2nd. Ed. Academic Press, London, 1991; pp. 176-208.

Jayaraman, K.; Kumar, S. Polypropylene layered silicate nanocomposites, in: Y.-W. Mai, Z.-Z. Yu (eds), *Polymer Nanocomposites*. CRC Press, Boca Raton, 2006; pp. 130-150.

Jiang, G.; Huang, H.-X. Melt-compounding of PP/clay nanocomposite and relationship between its microstructure and shear strain in the flow field based on rheological analysis. *Polym. Eng. Sci.*, v. 51, pp. 2345-2352, 2011.

Kato, M.; Usuki, A.; Okada, A. Synthesis of polypropylene oligomer-clay intercalation compounds. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 66, pp. 1781-1785, 1997.

Kawasumi, M.; Hasegawa, N.; Kato, M.; Usuki, A.; Okada, A. Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids. *Macromolecules*, v. 30, pp. 6333-6338, 1997.

Kim, D. H.; Fasulo, P. D.; Rodgers, W. R.; Paul, D. R. Effect of ratio of maleated polypropylene to organoclay on the structure and properties of TPO-based nanocomposites. Part I: Morphology and mechanical properties. *Polymer*, v. 48, pp. 5960-5978, 2007.

Kim, D.H.; Lee, J. S.; Barry, C. M. F.; Mead, J. L. Effect of fill factor and validation of characterizing the degree of mixing in polymer nanocomposites. *Polym. Eng. Sci.*, v. 47, pp. 2049-2056, 2007.

Kissel, W. J.; Han, J. H.; Meyer, J. A. Polypropylene: structure, properties, manufacturing processes, and applications, in: H. G. Karian, (ed) *Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites*, 2nd ed. Marcel Dekker, New York, 2003; pp. 10-33.

Kohlgrüber, K. (ed) *Co-Rotating Twin-Screw Extruders - Fundamentals, Technology, and Applications*. Hanser, Munich, 2008.

Lee, E. C.; Mielewski, D. F.; Baird, R. J. Exfoliation and dispersion enhancement in polypropylene nanocomposites by in-situ melt phase ultrasonication. *Polym. Eng. Sci.*, v. 44, pp. 1773-1782, 2004.

Lee, J.-H.; Kalappa, P.; Hong, C.-E.; Kim, N. H.; Yoo, G.-H. Preparative methods and properties of polypropylene/layered silicate nanocomposites, in: S. G. Advani (ed), *Processing and Properties of Nanocomposites*. World Scientific Publishing, Singapore, 2007; pp. 359-418.

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

Leite, I. F.; Soares, A. P.; Carvalho, L. H.; Raposo, C. M. O.; Malta, O. M. L.; Silva, S. M. L. Characterization of pristine and purified organobentonites. *J. Therm. Anal. Calorim.* v. 100, pp 563-569, 2010.

Lertwimolnum, W. *Réalisation de nanocomposites polypropylène/argile par extrusion bivis*. Thèse de Doctorat, École National Supérieure des Mines de Paris, Sophia-Antipolis (France), 2006.

Lertwimolnum, W.; Vergnes, B. Effect of processing conditions on the formation of polypropylene/organoclay nanocomposites in a twin screw extruder. *Polym. Eng. Sci.*, v. 46, pp. 314-323, 2006.

Lertwimolnum, W.; Vergnes, B. Influence of compatibilizer and processing conditions on the dispersion of nanoclay in a polypropylene matrix. *Polymer*, v. 46, pp. 4362-4371, 2005.

Lertwimolnum, W.; Vergnes, B. Influence of screw profile and extrusion conditions on the microstructure of polypropylene/organoclay nanocomposites. *Polym. Eng. Sci.*, v. 47, pp. 2100-2109, 2007.

Leszczyńska, A; Njuguna, J.; Pielichowski, K.; J. R. Banerjee Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties. Part I: Factors influencing thermal stability and mechanisms of thermal stability improvement. *Thermochim. Acta*, v. 453, pp. 75-96, 2007.

Li, J.; Zhou, C.; Wang, G.; Zhao, D. Study on kinetics of polymer melt intercalation by a rheological approach. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 89, pp. 318-323, 2003.

Li, J.; Ton-That, M.-T.; Leelapornpisit, W.; Utracki, L. A. Melt compounding of polypropylene-based clay nanocomposites. *Polym. Eng. Sci.*, v. 47, pp. 1447-1458, 2007.

Lieberman, R. B.; Barbe, P. C. Propylene polymers, in: H. F. Mark; N. M. Bikales (eds), *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd ed. John Wiley and Sons, New York, 1989; pp. 464-531.

Luciani, A.; Utracki, L. A. The extensional flow mixer, EFM. *Intern. Polym. Proc.*, v. 11, pp. 299-309 (1996).

Manas-Zoloczower, I. Mixing in high-intensity batch mixers, in: C. Rauwendaal (ed), *Mixing in Polymer Processing*. Marcel Dekker, New York, 1991; pp. 323-376.

Manas-Zoloczower, I. (ed.) *Mixing and Compounding of Polymers – Theory and Practice*, 2nd Ed. Hanser, Munich, 2009.

Manas-Zoloczower, I.; Feke, D. L. Dispersive mixing of solid additives, in: I. Manas-Zoloczower (ed), *Mixing and Compounding of Polymers - Theory and Practice*, 2nd Ed. Hanser, Munich, 2009; pp. 183-215.

Manias, E.; Touny, A.; Wu, L.; Strawhecker, K.; Lu, B.; Chung, T. C. Polypropylene/montmorillonite nanocomposites. Review of the synthetic routes and materials properties. *Chem. Mater.*, v. 13, pp. 3516-3523, 2001.

Manrich, S. *Processamento de Termoplásticos*. Artliber, São Paulo, 2005.

Mark, J. E. *Physical Properties of Polymers Handbook*, 2nd. Springer, New York, 2007.

Markarian, J. Twin screw extruder simulation programs. *Plastics Additives & Compounding*, v. 4, n° 2, pp. 22-26, 2002.

Markarian, J. Compounders look to simulation software for savings in time and costs. *Plastics Additives & Compounding*, v. 7, n° 2, pp. 34-37, 2005.

McKelvey, J. M. *Polymer Processing*. Wiley, New York, 1962; p. 1.

Médéric, P.; Aubry, T.; Razafinimaro, T. Structural and rheological properties as a function of mixing energy for polymer/layered silicate nanocomposites. *Intern. Polym. Proc.*, v. 24, pp. 261-266, 2009.

Menczel, J. D.; Prime, R. B. *Thermal Analysis of Polymers – Fundamentals and Applications*. Wiley, New York, 2009; p. 100-104.

Modesti, M.; Lorenzetti A.; Bon, D.; Besco S. Thermal behaviour of compatibilised polypropylene nanocomposite: effect of processing conditions. *Polym. Degrad. Stabil.*, v. 91, pp. 672-680, 2006.

Mohan, T. P.; Kanny, K. Using image analysis for structural and mechanical characterization of nanoclay reinforced polypropylene composites. *Engineering*, v. 2, pp. 802-812, 2010.

Moore, E. P. (ed) *Polypropylene Handbook*. Hanser Publishers, New York, 1996.

Morales, A. R.; Paiva, L. B.; Zattarelli, D.; Guimarães, T. R. Morphology, structure and mechanical properties of polypropylene modified with organophilic montmorillonite. *Polímeros*, v. 22, 54-60, 2012.

Morelli, F. C.; Ruvolo Filho, A. Nanocompósitos de polipropileno e argila organofílica: Difração de raio X, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e permeação ao vapor d'água. *Polímeros*, v. 20, 121-125, 2010.

Morgan, A. B.; Gilman, J. W. Characterization of polymer-layered silicate (clay) nano-composites by transmission electron microscopy and x-ray diffraction: A comparative study. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 87, pp. 1329-1338, 2003.

Murray, H. H. *Applied Clay Mineralogy*. Elsevier, Amsterdam, 2007; pp.12-14.

Okamoto, M. Recent advances in polymer/layered silicate nanocomposites: an overview from science to technology, in: S. G. Advani (ed), *Processing and Properties of Nanocomposites*. World Scientific Publishing, Singapore, 2007; pp. 247-306.

Osswald, T.; Hernández-Ortiz, J. P. *Polymer Processing – Modeling and Simulation*. Hanser, Munich, 2006.

Oya, A. Polypropylene-clay nanocomposites, in: T. J. Pinnavia, G. W. Bell, *Polymer-Clay Nanocomposites*. Wiley, New York, 2000; pp. 151-172.

Paiva, L. B.; Morales, A. R. Propriedades mecânicas de nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita organofílica. *Polímeros*, v. 16, pp. 136-140, 2006.

Pascual, J.; Fages, E.; Fenollar, O.; García, D.; Balart, R. Influence of the compatibilizer/nanoclay ratio on final properties of polypropylene matrix modified with montmorillonite-based organoclay. *Polym. Bull.*, v. 62, pp. 367-380, 2009.

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

Perrin-Sarazin, F.; Ton-That, M.; Bureau, M.; Denault, J. Micro- and nano-structure in polypropylene/clay nanocomposites. *Polymer*, v. 46, pp. 11624-11634 (2005).

Qin, H.; Zhang, S.; Zhao, C.; Hu, G.; Yang, M. Flame retardant mechanism of polymer/clay nanocompósitos based on polypropylene. *Polymer*, v. 46, pp. 8386-8395, 2005.

Qin, H.; Zhang, S.; Zhao, C.; Feng, M.; Yang, M.; Shu, Z., Yang, S. Thermal stability and flammability of polypropylene/montmorillonite composites. *Polym. Degrad. Stabil.*, v. 85, pp. 807-813, 2004.

Ramos Filho, F. G. *Preparação de nanocompósitos polipropileno/bentonita: avaliação das propriedades mecânicas e estabilidade térmica*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, PB, 2004.

Ratnayake, U. N.; Haworth, B. Polypropylene-clay nanocomposites: influence of low molecular weight polar additives on intercalation and exfoliation behavior. *Polym. Eng. Sci.*, v. 48, pp. 1008-1015, 2006.

Ratnayake, U. N.; Haworth, B.; Hourston, D. J. Preparation of polypropylene-clay nano-composites by the co-intercalation of modified polypropylene and short-chain amide molecules. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 112, pp.320-334, 2009.

Rauwendaal, C. *Polymer Extrusion*, 4th Ed. Hanser, Munich, 2001.

Ray, S. S.; Okamoto, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Prog. Polym. Sci.* v. 28, pp. 1539-1641, 2003.

Reyna-Valencia, A.; Bousmina, M. Dispersion of two-dimensional nanoparticles in polymer melts, in: I. Manas-Zloczower (ed) *Mixing and Compounding of Polymers. Theory and Practice*, 2nd Ed. Hanser, Munich, 2009; pp 769-800.

Roberts, D.; Constable, R. C. Chemical coupling agents for filled and grafted polypropylene composites, in: H. G. Karian (ed) *Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites*, 2nd ed. Marcel Dekker, New York, 2003; pp. 34-79.

Rodrigues, A. W. B. *Influência do tratamento da argila bentonita e de compatibilizante no desenvolvimento de nanocompósitos de polipropileno*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, PB, 2006.

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, Campina Grande PB, 2009.

Rohlmann, C. O.; Horst, M. F.; Quinzani, L. M.; Failla, M. D. Comparative analysis of nanocomposites based on polypropylene and different montmorillonites. *Eur. Polym. J.*, v. 44, pp. 2749-2760, 2008.

Ruthardt, A. Comunicação pessoal (e - mail), 2012.

Sakai, T. Intermeshing twin screw extruders, in: I. Manas-Zloczower (ed) *Mixing and Compounding of Polymers - Theory and Practice*, 2nd Ed. Hanser, Munich, 2009; pp. 981-1018.

Santos, K. S. *Efeito das condições de processo sobre a morfologia de nanocompósitos de polipropileno com argilas organofílicas*. Tese de Doutorado em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2011.

Schultz, J. M. *Polymer Crystallization*. Oxford University Press, Oxford, 2001. pp 9-21.

Selvakumar, V.; Palanikumar, K.; Palanivelu, K. Studies on mechanical characterization of polypropylene/Na⁺-MMT nanocomposites. *J. Min. Mat. Charact. Eng.*, v. 9, pp. 671-681, 2010.

Sharma, S. K.; Nayak, S. K. Surface modified clay/polypropylene (PP) nanocomposites: Effect on physico-mechanical, thermal and morphological properties. *Polym. Degrad. Stabil.*, v. 94, pp. 132-138, 2009.

Schümmer, P.; Worthoff, R. H. An elementary method for the evaluation of the flow curve. *Chem. Eng. Sci.* v. 33, pp. 759-763, 1978.

Shih, C.-K.; Wetzel, M. D. Continuous process visualization: visual observation, on-line monitoring, model-fluid extrusion and simulation, in: I. Manas-Zloczower (ed), *Mixing and Compounding of Polymers - Theory and Practice*, 2nd Ed. Hanser, Munich, 2009; pp. 473-576.

Silva, S. M. L.; Araújo, P. E. R.; Ferreira, K. M.; Canedo, E. L.; Carvalho, L. H.; Raposo, C. M. O. Effect of clay/water ratio during bentonite clay organophilization on the characteristics of the organobentonites and its polypropylene nanocomposites. *Polym. Eng. Sci.*, v. 49, pp. 1696-1702, 2009.

Strömberg, E.; Karlsson, S. The design of a test protocol to model the degradation of polyolefins during recycling and service life. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 112, pp. 1835-1844, 2009.

Szustakiewicz, K.; Kiersnowski, A.; Gazinska, M.; Bujnowicz, K.; Piglowski, J. Flammability, structure and mechanical properties of PP/OMMT nanocomposites. *Polym. Degrad. Stabil.* v. 96, pp. 291-294, 2011.

Tabuani, D.; Ceccia, S.; Camino, S. Polypropylene nanocomposites. Study of the influence of the nanofiller nature on morphology and material properties. *Macromol. Symp.* v. 301, pp. 114-127, 2011.

Tadmor, Z. Forces in dispersing mixing. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, v. 15, pp. 346-348 (1976).

Tadmor, Z. Number of passages distribution functions, in: I. Manas-Zloczower (ed), *Mixing and Compounding of Polymers - Theory and Practice*, 2nd Ed. Hanser, Munich, 2009; pp. 241-250.

Tadmor Z.; Gogos, C. G. *Principles of Polymer Processing*, 2nd Ed. Wiley-Interscience, New York, 2006.

Tanner, R. I. *Engineering Rheology*. Clarendon Press, Oxford, 1985.

Tarapow, J. A.; Bernal, C. R.; Alvarez, V. A. Mechanical properties of polypropylene/clay nanocomposites: effect of clay content, polymer/clay compatibility, and processing conditions. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 111, pp. 768-778, 2009.

Thompson, M. R.; Yeung, K. K. Recyclability of a layered silicate-thermoplastic olefin elastomer nanocomposite. *Polym. Degrad. Stabil.*, v. 91, pp. 2396-2407, 2006.

Todd, D. Introduction to compounding, in: D. Todd (ed), *Plastics Compounding - Equipment and Processing*. Hanser, Munich, 1998; pp. 1-12.

Tokihisa, M.; Yakemoto, K.; Sakai, T.; Utracki, L. A.; Sepehr, M.; Li, J.; Simard, Y. Extensional flow mixer for polymer nanocomposites. *Polym. Eng. Sci.*, v. 46, pp. 1040-1050, 2006.

Ton-That, M.-T.; Perrin-Sarazin, F.; Cole, K. C.; Bureau, M. N.; Denault, J. Polyolefin nanocomposites: formulation and development. *Polym. Eng. Sci.*, v. 44, pp. 1212-1219, 2004.

Touati, N.; Kaci, M.; Bruzard, S.; Grohens, Y. The effects of reprocessing cycles on the structure and properties of isotactic polypropylene/cloisite 15A nanocomposites. *Polym. Degrad. Stabil.*, v. 96, pp. 1064-1073, 2011.

Treece, M. A.; Zhang, W.; Moffitt, R. D.; Oberhauser, J. P. Twin-screw extrusion of polypropylene-clay nanocomposites: influence of masterbatch processing, screw rotation mode, and sequence. *Polym. Eng. Sci.*, v. 47, pp. 898-911, 2007.

Tucker, C. (ed) *Computer Modeling for Polymer Processing - Fundamentals*. Hanser, Munich, 1989.

Tucker, C. Mixing of miscible liquids, in: I. Manas-Zloczower (ed) *Mixing and Compounding of Polymers - Theory and Practice*, 2nd Ed. Hanser, Munich, 2009; pp. 5-40.

UL-94: *Test for flammability of plastic materials for parts in devices and appliances*. Underwriters Laboratories, Northbrook IL, 2001.

Utracki, L. A. *Clay-Containing Polymeric Nanocomposites*. Rapra Technology, Shawbury UK, 2004.

Utracki, L. A.; Sepehr, M.; Li, J. Melt compounding of polymeric nanocomposites. *Intern. Polym. Proc.*, v. 21, pp. 3-16, 2006.

Utracki, L. A.; Broughton, B.; González-Rojano, N.; Carvalho, L. H.; Achete, C. A. Clays for polymeric nanocomposites. *Polym. Eng. Sci.*, v. 51, pp. 559-572, 2011.

Vaia, R. A.; Giannelis, E. P. Polymer melt intercalation in organically modified layered silicates: model predictions and experiment. *Macromolecules*, v. 30, pp. 8000-8009, 1997.

Vaia, R. A.; Jandt, R. A.; Kramer, E. J.; Giannelis, E. P. Kinetics of polymer melt intercalation. *Macromolecules*, v. 28, pp. 8080-8085, 1995.

Vaia, R. A.; Teukolsky, R. K.; Gianellis, E. P. Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates. *Chem. Mater.*, v. 6, pp. 1017-1022, 1994.

Valsamis, L. N.; Canedo, E. L.; Donoian, G. S. Evaluating the performance of internal mixers, in: R. F. Grossman *The Mixing of Rubber*. Chapman & Hall, London, 1997; pp. 221-236.

Van Krevelen, D. W. *Properties of Polymers*, 3rd Ed. Elsevier, Amsterdam, 1990; pp. 71-106.

Vergnes, B. The use of apparent yield stress to characterize exfoliation in polymer nanocomposites. *Intern. Polym. Proc.* v. 26, pp 229-232, 2011.

Vermogen, A.; Masenelli-Varlot, K.; Seguela, R. Evaluation of the structure and dispersion in polymer-layered silicate nanocomposites. *Macromolecules*, v.38, pp. 9661-9669, 2005.

Vittoria, V. Properties of isotactic polypropylene, in: N. P. Cheremisinoff (ed), *Handbook of Polymer Science and Technology*, Marcel Dekker, New York, 1989; Vol. 2, pp. 507-555.

Wang, K.; Xu, M.; Choi, Y. S.; Chung, I. J. Effect of aspect ratio of clay on extensional process of maleated polyethylene/clay nanocomposites. *Polym. Bull.*, v. 46, pp. 140-143, 2001.

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, pp. 7953-7960, 2004.

Wang, Y.; Chen, F.-B.; Wu, K.-C. Effect of the molecular weight of maleated polypropylenes on the melt compounding of polypropylene/ organoclay nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 97, pp. 1667-1680, 2005.

Wang, Y.; Chen, F.-B.; Wu, K.-C. Twin-screw extrusion compounding of polypropylene/ organoclay nano composites modified by maleated polypropylenes. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 93, pp. 100-112, 2004.

Wang, Y.; Chen, F.-B.; Wu, K.-C.; Wang, J.-C. Shear rheology and melt compounding of compatibilized-polypropylene nanocomposites: Effect of compatibilizer molecular weight. *Polym. Eng. Sci.*, v. 46, pp. 289-302, 2006.

Wang, Y.; Huang, S.-W.; Guo, J.-Y. Dynamic mechanical study of clay dispersion in maleated polypropylene/organoclay nanocomposites. *Polym. Compos.*, v. 30, pp. 1218-1225, 2009.

Wasserman, S. H.; Graessley, W. W. Prediction of linear viscolastic response for entangled polyolefin melts from molecular weight distribution. *Polym. Eng. Sci.* v. 36, pp. 852-861, 1996.

Wellen R. M. R.; Rabello, M. S.; Fachine, G. J. M.; Canedo, E. L. Melting of poly(3-hydroxybutyrate) by DSC. Reproducibility study. *19th International Symposium of Metastable Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM 2012)*, Moscow, 2012.

White, J. L. *Twin Screw Extrusion - Technology and Principles*. Hanser, Munich, 1991.

White, J. L. Twin and multiscrew extrusion, in J. L. White, H. Potente (eds), *Screw Extrusion*. Hanser, Munich, 2003; pp. 353-433.

Wu, D.; Zhou, C.; Zheng, H. A rheological study on kinetics of poly(butylene terephthalate) melt intercalation. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 99, pp. 1865-1871, 2006.

Xanthos, M. Compatibilizers: mechanisms and theory, in: I. Manas-Zloczower, (ed) *Mixing and Compounding of Polymers - Theory and Practice*, 2nd Ed. Hanser, Munich, 2009; pp.757-768.

Xie, S., Harkin-Jones, E., Shen, Y., Hornsby, P., McAfee, M., McNally, T., Patel, R., Benkreira, H., Coates, P., Coates Quantitative characterization of clay dispersion in polypropylene-clay nanocomposites by combined transmission electron microscopy and optical microscopy. *Mater. Lett.*, v. 64, pp. 185-188, 2010.

Yang, H.-H.; Manas-Zloczower, I. Flow field analysis of a Banbury mixer, in: I. Manas-Zloczower (ed), *Mixing and Compounding of Polymers - Theory and Practice*, 2nd Ed. Hanser, Munich, 2009; pp. 269-298.

Yang, L. Y.; Bigio, D.; Smith, T. G. Melt blending of linear low-density polyethylenes and polystyrene in a Haake internal mixer. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 58, pp. 117-141, 1995.

Zanetti, M.; Camino, G.; Canavese, D.; Morgan, A. B.; Lamelas, F. J.; Wilkie, C. A. Fire retardant halogen-antimony-clay synergism in polypropylene layered silicate nanocomposites. *Chem. Mater.*, v. 14, pp. 189-193, 2002.

Zhao, L.; Li, J.; Guo, S.; Du, Q. Ultrasonic oscillations including morphology and property development of polypropylene/montmorillonite nanocomposites. *Polymer*, v. 47, pp. 2460-2469, 2006.

Zhu, L.; Xanthos, M. Effects of process conditions and mixing protocols on structure of extruded polypropylene nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 93, pp. 1891-1899, 2004.

Zoller, P.; Walsh, D. J. *Standard Pressure-Volume-Temperature Data for Polymers*. Technomic, Bassel, 1995; pp.47-48.

ANEXOS

TABELAS DE RESULTADOS E FICHAS TÉCNICAS DOS INSUMOS

Tabela A1 – Propriedades mecânicas dos compósitos processado em extrusora de dupla rosca com a configuração padrão

Compósitos	N (rpm)	Módulo de elasticidade (MPa)	Resistência a tração (MPa)	Resistência ao impacto (J/m)
PPH 301 puro	240	1182,6±31,0	27,4±0,3	23,4±1,4
PPH 301 puro	480	1171,1±39,0	26,9±0,4	24,1±1,8
HP/05M/5A	240	1664,8±63,8	29,8±0,8	24,1±1,7
HP/05M/5A	480	1648,9±32,3	30,2±0,4	22,5±1,6
HP/05M/5A/½E	240	1569,2±104,5	31,0±0,5	27,3±1,9
HP/05M/5A/½E	480	1638,6±87,2	32,0±0,7	23,3±1,7
HP/15M/5A	240	1700,2±100,2	31,7±1,1	10,5±0,9
HP/15M/5A	480	1605,3±59,8	29,5±0,3	12,7±0,7
HP/15M/5A/1Eru	240	1333,3±72,2	27,6±0,9	26,0±1,5
HP/15M/5A/1Eru	480	1573,7±42,6	29,5±0,4	19,5±1,5
RP 347 puro	240	990,7±23,0	23,9±0,2	42,2±6,2
RP 347 puro	480	983,7±17,0	23,7±0,4	39,4±3,2
RP/05M/5A	240	1183,5±44,8	25,0±0,2	32,0±5,2
RP/05M/5A	480	1259,3±31,5	23,6±0,4	25,0±2,3
RP/05M/5A/½E	240	1163,0±50,0	26,1±0,3	35,9±3,2
RP/05M/5A/½E	480	1233,3±52,0	26,1±0,3	52,9±3,2
RP/15M/5A	240	1311,8±75	27,9±0,9	13,5±1,3
RP/15M/5A	480	1266,6±67,8	25,9±0,4	13,8±0,7
RP/15M/5A/1Eru	240	1162,8±66,6	25,8±0,4	23,3±1,4
RP/15M/5A/1Eru	480	1240,5±50,3	26,1±0,8	34,8±0,4
CP 284R puro	240	897,0±42,3	16,11±0,4	105,9±7,5
CP 284R puro	480	993,0±26,0	17,6±0,1	106,8±6,0
CP/05M/5A	240	1052,2±79,5	18,4±0,3	74,8±7,0
CP/05M/5A	480	10,85,9±19,3	19,1±0,2	71,6±5,3
CP/05M/5A/½E	240	978,8±16,8	18,5±0,2	73,8±5,3
CP/05M/5A/½E	480	1004,0±15,8	18,3±0,2	82,2±6,8
CP/15M/5A	240	1121,8±47,2	20,8±0,5	35,0±2,11
CP/15M/5A	480	1134,5±49,9	19,7±0,4	38,5±2,7
CP/15M/5A/1Eru	240	1140,0±50,7	19,4±0,2	54,6±3,5
CP/15M/5A/1Eru	480	985,9±34,4	18,8±0,4	55,3±4,6

Tabela A2 – Propriedades mecânicas dos compósitos submetidos a cinco ciclos de extrusão com a configuração padrão

Compósitos	Ciclos de extrusão	Módulo de elasticidade (MPa)	Resistência a tração (MPa)	Resistência ao impacto (J/m)
PPH 301 puro	1	1182,6±31,0	27,4±0,3	23,4±1,4
PPH 301 puro	3	1304,6±47,8	28,9±0,5	25,8±1,9
PPH 301 puro	5	1192,6±51,5	28,3±0,5	27,2±0,9
HP/05M/5A	1	1799,0±0,1	33,1±0,2	24,1±1,7
HP/05M/5A	3	1700,4±62,1	32,9±0,3	26,2±1,8
HP/05M/5A	5	1585,8±65,5	31,6±0,4	37,0±3,5
CP 284R puro	1	897±42,3	16,1±0,4	106,0±7,6
CP 284R puro	3	979,3±22,4	17,6±0,5	113,5±8,3
CP 284R puro	5	923,7±33,2	17,2±0,1	111,4±4,2
CP/05M/5A	1	1052,2±79,5	18,4±0,3	74,8±7,0
CP/05M/5A	3	1049,6±24,8	18,9±0,3	66,0±2,8
CP/05M/5A	5	1036,4±66,7	18,7±0,4	69,9±6,2

Tabela A3 – Picos de reflexão e distância interplanar basal (d_{001}) dos compósitos submetidos a cinco ciclos de extrusão com a configuração padrão

Compósitos	Ciclos de extrusão	2θ (°)	$d_{(001)}$ (nm)
C20A	---	3,62	2,43
HP/05M/5A	1	3,07	2,87
HP/05M/5A	3	2,72	3,19
HP/05M/5A	5	3,51	2,50
CP/05M/5A	1	2,70	3,27
CP/05M/5A	3	2,58	3,36
CP/05M/5A	5	2,46	3,53

Polipropileno H 301**Subfamília:**

Homopolímero

Descrição:

O H 301 é um polipropileno de médio índice de fluidez , aditivado para uso geral. É indicado para processos de moldagem por injeção e extrusão de fibras. O H 301 apresenta excelente processabilidade com boa estabilidade do fundido, bom balanço rigidez/impacto e baixa transferência de odor e sabor.

Aplicações:

Utilidades domésticas

Tampas com lacre ou flip-top

Filamento contínuo para cordas e tapetes

Fibra cortada para carpetes e cobertores

Processo:

Moldagem por Injeção

Propriedades de Controle:

	Método ASTM	Unidades	Valores
Índice de Fluidez (230° C/2,16kg)	D-1238-L	g/10 min	10

Propriedades Típica^a:

	Método ASTM	Unidades	Valores
Densidade(23°C)	D-792A	g/cm ³	0,905
Módulo de Flexão	D-790	GPa	1,51
Resistência a Tração no Escoamento	D-638	MPa	32
Alongamento no Escoamento	D-638	%	14
Dureza Rockwell	D-785-A	Escala R	90
Resistência ao Impacto IZOD a 23°C	D-256-A	J/m	30
Resistência ao Impacto IZOD a – 20°C	D-256-A	J/m	-
Temperatura de Deflexão Térmica (HDT) a 1820kPa	D-648	°C	53
Temperatura de Deflexão Térmica (HDT) a 455kPa	D-648	°C	91
Temperatura de Amolecimento Vicat - 1kg	D-1525	°C	153

a) Ensaios em placa moldada por injeção de acordo com a classificação ASTM D-4101

Observações Finais:

1. Esta resina atende à regulamentação para polímeros de olefinas do 21 CFR, seção 177.1520 do FDA Food and Drugs Administration . Os aditivos presentes são sancionados por regulamentação apropriada do FDA.
2. As informações aqui contidas são dadas de boa fé, indicando valores típicos obtidos em nossos laboratórios, não devendo ser consideradas como absolutas ou como garantia. Apenas as propriedades e os valores que constam do certificado de qualidade devem ser considerados como garantia do produto.
3. Em algumas aplicações, a Braskem tem desenvolvido resinas tailor-made para alcançar características específicas.
4. Em caso de dúvida na utilização ou para discutir outras aplicações, entre em contato com a Área de Serviços Técnicos.
5. Para informações de segurança, manuseio, proteção individual, primeiros socorros e disposição de resíduos, consultar a FISPQ - Folha de Informações de Segurança de Produtos Químicos. Número de registro no CAS: 9003-07-0.
6. Os valores constantes nesse documento poderão sofrer alterações sem comunicação prévia da Braskem.
7. A Braskem não recomenda o uso desse produto para fabricação de embalagens, peças ou qualquer outro tipo de produto, que será utilizado para o armazenamento ou contato com soluções parenterais ou que terá qualquer tipo de contato interno com o corpo humano.
8. As resinas Braskem não contêm aditivos compostos por metais ou outras substâncias que tenham o objetivo de promover a oxi degradação. Tais aditivos e a decomposição e fragmentação de resinas causada pela ação de oxi degradação comprometem a aprovação da resina com relação aos requisitos da Resolução 105/99 da ANVISA. O uso destes aditivos implica a perda das garantias de desempenho descritas neste documento.

Polipropileno RP 347
Subfamília:

Copolímero Random

Descrição:

O RP 347 é um polipropileno copolímero randômico de propeno e eteno, de médio índice de fluidez. É indicado para o processo de moldagem por injeção. O RP 347 possui baixa transferência de odor e sabor. Apresenta boa processabilidade, alta produtividade, excepcional transparência e brilho e ótimo balanço rigidez/impacto.

Aplicações:

Embalagens para cosméticos; Potes para *freezer*; Potes de elevada transparência; Copos injetados para requeijão.

Processo:

Moldagem por Injeção

Propriedades de Controle:

	Método ASTM	Unidades	Valores
Índice de Fluidez (230/2,16)	D 1238	g/10 min	10

Propriedades Típicas^a:

	Método ASTM	Unidades	Valores
Densidade	D 792	g/cm ³	0,902
Módulo de Flexão Secante a 1%	D 790	GPa	1,0
Resistência à Tração no Escoamento	D 638	MPa	28
Alongamento no Escoamento	D 638	%	15
Dureza Rockwell (Escala R)	D 785	-	82
Resistência ao Impacto Izod a 23°C	D 256	J/m	56
Resistência ao Impacto Izod a -20°C	D 256	J/m	18
Temperatura de Deflexão Térmica a 0,455 MPa	D 648	°C	80
Temperatura de Deflexão Térmica a 1,820 MPa	D 648	°C	51
Temperatura de Amolecimento Vicat a 10 N	D 1525	°C	128
Opacidade ^b	D 1003	%	15

a) Ensaios em corpo de prova moldado por injeção conforme ASTM D 4101; b) Em placa de 1 mm de espessura

Observações Finais:

- Esta resina atende à regulamentação FDA (*Food and Drug Administration*) para polímeros olefínicos do CFR 21 seção 177.1520, vigente na data de publicação desta especificação. Os aditivos presentes são sancionados por regulamentação apropriada do FDA.
- As informações aqui contidas são dadas de boa fé, indicando valores típicos obtidos em nossos laboratórios, não devendo ser consideradas como absolutas ou como garantia. Apenas as propriedades e os valores que constam do certificado de qualidade devem ser considerados como garantia do produto.
- Em algumas aplicações a Braskem tem desenvolvido resinas *tailor-made* para alcançar características específicas.
- Em caso de dúvida na utilização ou para discutir outras aplicações, entre em contato com a Área de Serviços Técnicos.
- Para informações de segurança, manuseio, proteção individual, primeiros socorros e disposição de resíduos, consultar a FISPQ – Folha de Informações de Segurança de Produtos Químicos. Número de registro no CAS: 9010-79-1
- Os valores constantes nesse documento poderão sofrer alterações sem comunicação prévia da Braskem.
- A Braskem não recomenda o uso desse produto para fabricação de embalagens, peças ou qualquer outro tipo de produto, que será utilizado para o armazenamento ou contato com soluções parenterais ou que terá qualquer tipo de contato interno com o corpo humano.
- As resinas Braskem não contêm aditivos compostos por metais ou outras substâncias que tenham o objetivo de promover oxidação. Tais aditivos e a decomposição e fragmentação de resinas causada pela ação de oxidação, podem contaminar o meio ambiente, prejudicar o desempenho da embalagem e ainda aumentar o potencial de migração de componentes da embalagem para alimentos, comprometendo a aprovação da resina com relação aos requisitos da Resolução 105/99 da ANVISA. Sua utilização, em conjunto com resinas Braskem, implica perda imediata das garantias de desempenho descritas neste documento.
- Esta resina não contém a substância Bisfenol A (BPA, CAS#80-05-7) em sua composição.

Polipropileno CP 284 R**Subfamília:**

Copolímero Heterofásico

Descrição:

O CP 284 R é um copolímero heterofásico de eteno e propeno especialmente desenhado para o processo de injeção de baldes e containeres que exijam excelente balanço de propriedades entre resistência ao impacto e rigidez. Este grade apresenta ótima processabilidade e produtividade.

Aplicações:

Injeção de peças com boa resistência mecânica

Utilidades domésticas

Compostos

Processo:

Moldagem por Injeção

Propriedades de Controle:

	Método ASTM	Unidades	Valores
Índice de Fluidez (230° C/2,16kg)	D-1238-L	g/10 min	14

Propriedades Típica^a:

	Método ASTM	Unidades	Valores
Densidade(23°C)	D-792A	g/cm ³	0,895
Módulo de Flexão	D-790	GPa	1,31
Resistência a Tração no Escoamento	D-638	MPa	22
Alongamento no Escoamento	D-638	%	5
Dureza Rockwell	D-785-A	Escala R	71
Resistência ao Impacto IZOD a 23°C	D-256-A	J/m	110
Resistência ao Impacto IZOD a – 20°C	D-256-A	J/m	45
Temperatura de Deflexão Térmica (HDT) a 1820kPa	D-648	°C	56
Temperatura de Deflexão Térmica (HDT) a 455kPa	D-648	°C	106
Temperatura de Amolecimento Vicat - 1kg	D-1525	°C	146

a) Ensaios em placa moldada por injeção de acordo com a classificação ASTM D-4101

Observações Finais:

1. Esta resina atende à regulamentação para polímeros de olefinas do 21 CFR, seção 177.1520 do FDA Food and Drugs Administration . Os aditivos presentes são sancionados por regulamentação apropriada do FDA.
2. As informações aqui contidas são dadas de boa fé, indicando valores típicos obtidos em nossos laboratórios, não devendo ser consideradas como absolutas ou como garantia. Apenas as propriedades e os valores que constam do certificado de qualidade devem ser considerados como garantia do produto.
3. Em algumas aplicações, a Braskem tem desenvolvido resinas tailor-made para alcançar características específicas.
4. Em caso de dúvida na utilização ou para discutir outras aplicações, entre em contato com a Área de Serviços Técnicos.
5. Para informações de segurança, manuseio, proteção individual, primeiros socorros e disposição de resíduos, consultar a FISPQ - Folha de Informações de Segurança de Produtos Químicos. Número de registro no CAS: 9003-07-0.
6. Os valores constantes nesse documento poderão sofrer alterações sem comunicação prévia da Braskem.
7. A Braskem não recomenda o uso desse produto para fabricação de embalagens, peças ou qualquer outro tipo de produto, que será utilizado para o armazenamento ou contato com soluções parenterais ou que terá qualquer tipo de contato interno com o corpo humano.
8. As resinas Braskem não contêm aditivos compostos por metais ou outras substâncias que tenham o objetivo de promover a oxi degradação. Tais aditivos e a decomposição e fragmentação de resinas causada pela ação de oxi degradação comprometem a aprovação da resina com relação aos requisitos da Resolução 105/99 da ANVISA. O uso destes aditivos implica a perda das garantias de desempenho descritas neste documento.



Southern Clay Products, Inc.
1212 Church Street
Gonzales, TX 78629
Phone: 800-324-2891
Fax: 830-672-1903
www.scprod.com

Cloisite® 20A

Typical Physical Properties Bulletin

Description:

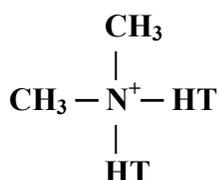
Cloisite® 20A is a natural montmorillonite modified with a quaternary ammonium salt.

Designed Used:

Cloisite® 20A is an additive for plastics and rubber to improve various physical properties, such as reinforcement, CLTE, synergistic flame retardant and barrier.

Typical Properties:

<u>Treatment/Properties:</u>	Organic Modifier (1)	Modifier Concentration	% Moisture	% Weight Loss on Ignition
Cloisite® 20A	2M2HT	95 meq/100g clay	< 2%	38%



Where HT is Hydrogenated Tallow (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14)

Anion: Chloride

(1) 2M2HT: dimethyl, dihydrogenatedtallow, quaternary ammonium

Typical Dry Particle Sizes: (microns, by volume)

10% less than:	50% less than:	90% less than:
2μ	6μ	13μ

Color: Off White

Density:

Loose Bulk, lbs/ft ³	Packed Bulk, lbs/ft ³	Density, g/cc
7.35	13.55	1.77

X Ray Results: $d_{001} = 24.2\text{\AA}$

For additional information or technical assistance contact Southern Clay Products, Inc. toll free at 800-324-2891.

Disclaimer of Warranty: The information presented herein is believed to be accurate but is not to be taken as a warranty, guarantee, or representation for which we assume legal responsibility. This information does not grant permission, license, or any rights or recommendations to practice any form of proprietary intellectual property without obtaining the appropriate license or grant from the property owner. The information is offered solely for your consideration, investigation and verification, but you must determine the suitability of the product for your specific application. The purchaser assumes all risk of use of handling the material, including but not limited to transferring the material within purchaser's facilities, using the material in applications specified by the purchaser and handling any product which includes the material, whether or not in accordance with any statements made herein.



Polybond 3200 Polymer Modifier

Polybond 3200 is a chemically modified polyolefin.

Chemical Structure

Composition: Maleic anhydride modified homopolymer polypropylene

Features

- Chemical coupling agent for glass, mica, talc, wood and natural fiber reinforced polypropylene giving enhanced physical and thermal properties.
- Compatibilizer for blends such as polypropylene/polyamide and polypropylene/EVOH to improve processing and mechanical properties.
- Physical properties comparable to other Polybond products can be obtained using lower addition levels.

Typical Physical Properties

Appearance	Pellets
Melt Flow Rate (190/2.16)	115 g/10 min. (ASTM D-1238)
Density @ 23°C	0.91 g/cc (ASTM D-792)
Melting Point	157°C (DSC)
Maleic Anhydride Level	1.0 weight %

Properties in 30% Glass-filled Polypropylene

Increase in Properties due to addition of Polybond 3200

PROPERTY	0.25% PB 3200	0.5% PB 3200	1% PB 3200	2% PB 3200
Tensile Strength	17%	19%	22%	27%
Flexural Strength	15%	20%	26%	27%
Izod Impact				
Unnotched	42%	45%	66%	75%
Notched	36%	80%	104%	120%

Generation of above data was via twin-screw extrusion. Polybond addition level was based on total weight of composite. Glass type was PPG 3242 1/8".

Storage and Handling Precautions

Keep Polybond 3200 dry prior to processing. Loss of anhydride functionality may occur due to conversion to acid groups by reaction with atmospheric moisture. Tie liners of open gaylords, when not in use to prevent exposure to moisture. If exposure occurs, Polybond 3200 can be dried in a hopper dryer or oven for three hours at 105°C to remove moisture.

A slight pungent odor is normal during processing of Polybond 3200. Purge equipment with polypropylene before and after running Polybond 3200.

For additional handling information, please see the Material Safety Data Sheet.

The information contained herein relates to a specific Chemtura product and its use, and is based on information available as of the date hereof. Additional information relating to the product can be obtained from the pertinent Material Safety Data Sheets. Nothing in this Technical Data Sheet shall be construed to modify any of Chemtura standard terms and conditions of sale under which the product is sold by Chemtura. NOTHING IN THIS TECHNICAL DATA SHEET SHALL BE CONSTRUED TO CONSTITUTE A REPRESENTATION OR WARRANTY, EXPRESS OR IMPLIED, REGARDING THE PRODUCT'S CHARACTERISTICS, USE, QUALITY, SAFETY, MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE. Nothing contained herein shall constitute permission or recommendation to practice any intellectual property without the permission of the owner.

Chemtura and the Chemtura logo are trademarks of Chemtura Corporation or one of its subsidiaries.

Copyright © 2007 Chemtura Corporation. All rights reserved.



Armoslip® E powder

Chemical description	Erucamide	
	CAS No.	: 112-84-5
	EINECS/ELINCS No.	: 204-009-2
	TSCA status	: listed on inventory
Specifications	Color molten product	: 2 G max.
	Assay	: 98.5% min.
	Free fatty acid content	: 0.2% max.
	Moisture	: 0.05% max.
	Iodine value (g I ₂ /100 g)	: 74-79
	Melting point	: 80-84°C
Characteristics	Appearance	: off-white powder, approx. 0.4 mm diameter
	Flash point (COC)	: approx. 230°C
	Vapor pressure, 20°C	: < 0.1 kPa
	Density, 90°C	: 850 kg/m ³
	Bulk density	: 480 kg/m ³
	Solubility in water	: practically insoluble
	(13Z)-13-docosenamide (C22=1)	: 87-94%
Storage	AkzoNobel recommends to store <i>Armoslip</i> E powder in a dry well-ventilated place at 25°C (77°F) max. Prolonged storage over 35°C (95°F) can cause some caking and discoloration.	
	When stored under the recommended storage conditions, <i>Armoslip</i> E powder will remain within the AkzoNobel specifications for a period of at least 12 months after delivery.	
Packaging and transport	The standard packaging is 20 kg net in a PE bag. A full pallet carries 1000 kg net.	
	Both packaging and transport meet the international regulations. For the availability of other packed quantities contact your AkzoNobel representative.	
	<i>Armoslip</i> E powder is classified as a non-dangerous good according to national and international transport regulations.	
Safety and handling	Please refer to the Material Safety Data Sheet (MSDS) for detailed information on the safe storage, use and handling of <i>Armoslip</i> E powder. This information should be thoroughly reviewed prior to acceptance of this product. The MSDS is available at www.akzonobel.com/polymer .	