VI CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE







EFEITO DO DESENHO DA ROSCA E DAS CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO EM NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO/BENTONITA

Pâmela Bento Cipriano⁽¹⁾, Eduardo Luis Canedo⁽²⁾, Laura H. de Carvalho⁽³⁾

RESUMO

Neste trabalho os efeitos das condições de processamento (perfil de rosca, perfil de temperatura e velocidade de rotação) nas propriedades mecânicas de nanocompósitos PP/argila organofílica processados por extrusão (mono-rosca), foram avaliados. Para tanto, foram utilizadas duas roscas com configurações distintas: 1) uma rosca convencional (RC) e 2) uma rosca especialmente projetada, dotada de elementos de mistura (RE). Nanocompósitos com teor nominal de 1% em peso de argila foram processados mecanicamente em tração e impacto e caracterizados por microscopia ótica e difração de raios x(DRX). Não foram observadas melhorias significativas nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos em relação à matriz, indicando a necessidade da incorporação de agente compatibilizante. A calcinação indicou que o teor de argila incorporado foi inferior ao nominal. A microscopia ótica revelou que os sistemas processados com a rosca especialmente projetada (RE) apresentaram melhor dispersão da argila. A difração de raios X evidenciou que, independente do perfil de temperatura (180 ou 240°C) adotado, estruturas intercaladas só foram obtidas para as amostras processadas com a rosca RE operando em altas taxas de cisalhamento (120rpm). Microcompósitos foram obtidos nas demais condições de processamento adotadas.

Palavras-chave: nanocompósito, extrusora monorosca, condições de processamento

EFFECT OF DESIGN OF SCREW AND CONDITIONS OF PROCESSING IN NANOCOMPOSITES POLYPROPYLENE / BENTONITE

ABSTRACT

In this work the effects of processing conditions (screw profile, temperature profile and extrusion speed) on the mechanical properties of PP/organobentonite nanocomposites processed by single srew extrusion were ascertained. Two screws with different profiles wee used to process the samples: 1) a standard screw (RC) and 2) a specially designed screw with mixing elements (RE). Nanocomposites with nominal 1% w/w clay content were single screw extruded and the effective clay content present in the nanocomposites was determined by calcination. The systems were tensile and impact tested and characterized by optical microscopy and X-ray diffraction (XRD). The data did not show significant improvements in nanocomposite mechanical properties, indicating the need for a compatibilizing agent. Calcination evinced that the amount of clay effectively incorporated into the systems was smaller than the nominal amount added. Optical microscopy revealed that better clay dispersion was achieved in the systems processed with the special screw (RE). X-ray diffraction indicated that irrespective of processing temperature profile (180 or 240°C) adopted, intercalated structures were achieved only with the samples processed using the RE screw operating at high shear rates (120rpm). Conventional microcomposites were obtained with all other processing conditions adopted (low shear rates and conventional (RC)single screw extrusion).

Keywords: nanocomposites, single-screw esxtrusion, processing conditions

¹Aluna de Curso de Engenharia de Materiais, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, UFCG, Campina Grande, PB. E-mail: <u>pamufcg@gmail.com</u>

²Química industrial, Profa. Doutora, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, UFCG, Campina Grande, PB. E-mail: <u>laura@dema.ufcg.edu.br</u>

³Engenheiro Químico, Prof. Doutor, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, UFCG, Campina Grande, PB. Email: <u>ecanedo2004@yahoo.com</u>

INTRODUÇÃO

Nanocompósitos são sistemas híbridos constituídos por cargas ou aditivos nanoparticulados adicionados à uma matriz . Para que nanocomósitos sejam obtidos, as cargas não só precisam possuir tamanho de partícula na escala nanométrica, mas devem interagir com a matriz nesta mesma escala. São estes os sistemas que encontram aplicações da nanotecnologia. Caso estes requisitos não sejam atendidos, microcompósitos convencionais são obtidos.

Matérias primas como bentonita, talco e mica são frequentemente utilizadas como cargas inorgânicas em microcompósitos poliméricos com o objetivo de reduzir custos e/ou para modificar propriedades tais como módulo, dureza, estabilidade térmica, isolamento elétrico, opacidade e brilho. No entanto, as elevadas diferenças entre a energia superficial e elasticidade da matriz polimérica e das cargas inorgânicas seguidamente induzem a um decréscimo de outras propriedades tais como resistência e deformação, o que pode limitar a aplicação destes sistemas. Para reduzir a tensão interna na interface, os compósitos são preparados com partículas de carga com tamanhos tão pequenos quanto possível e, para reduzir a diferença de energia superficial, as cargas podem ser modificadas quimicamente.

Os silicatos em camadas, tais como as bentonitas, devido às suas características de expansão, tamanho de partícula e facilidade de modificação química, são as cargas minerais mais extensamente estudadas e empregadas no desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos. Isto porque, estas cargas, permitem a obtenção sistemas com propriedades (mecânicas, de barreira, térmicas e químicas) superiores às da matriz e equivalentes ou superiores às de compósitos convencionais em teores de cargas muito menores (1-5%) do que as utilizadas tradicionalmente (10-50%)[1-3].

Via de regra, para que estes silicatos em camadas possam interagir com a matriz polimérica em escala nanométrica, de modo a gerar nanocompósitos, estas cargas devem ser quimicamente modificadas. Isto porque, não só a superfície destas cargas é polar e hidrofílica, enquanto a da maioria dos polímeros é apolar e hidrofóbica, mas também porque é necessário que o silicato em camadas se expanda suficientemente de modo a permitir que o polímero seja intercalado em suas galerias e uma eventual esfoliação da argila seja alcançada. Para que nanocompósitos esfoliados, obtidos pelo método de intercalação por fusão, sejam obtidos, é fundamental otimizar as condições de processamento e de compatibilização. Em outras palavras, para se obter sistemas esfoliados, é necessário a escolha criteriosa da matriz, carga, modificação química e condições de processamento adotadas.

A modificação orgânica da argila normalmente é feita através de reação de troca iônica entre os íons livres dos argilominerais com os cátions de surfactantes tais como alquilamônios ou alquilfosfônios primários, secundários, terciários e quaternários. Estes cátions diminuem a energia superficial das partículas da argila, melhorando a sua molhabilidade pela matriz polimérica. As cadeias dos cátions sufactantes se intercalam entre as camadas da argila e dependendo da densidade do empacotamento e tamanho de suas cadeias o espaçamento basal (d₀₀₁) das camadas da argila aumenta. Este aumento do espaçamento basal esta representado na Figura 1. Quando há uma forte interação matriz-carga, o espaçamento basal pode aumentar o suficiente para provocar a esfoliação das camadas da argila, obtendo-se nanopartículas com alta razão de aspecto, intimamente associadas ao polímero e bem dispersas. É este conjunto de características que faz com que os nanocompósitos poliméricos exibam uma notável melhoria nas sua propriedades mecânicas em baixos teores de carga (até 5% em peso) quando comparados aos compósitos convencionais[4].



Figura 1. Esquema de uma argila organofílica

A modificação das argilas naturais ou purificadas com sais orgânicos, bem como do uso de agentes compatibilizantes apropriados, permitem a *intercalação* polímeros de baixa polaridade (hidrofóbicos) – como o polipropileno – entre as camadas do mineral (hidrofílico), e eventualmente a *esfoliação* da argila para obter uma dispersão de plaquetas individuais ou em pequenas pilhas (tactoides) em escala nanométrica. Uma técnica particularmente apropriada para termoplásticos é a dispersão da argila no polímero fundido sob efeito de uma elevada taxa de deformação (cisalhamento e/ou extensão), operação levada a cabo em misturadores [5].

Misturadores internos (batch) em escala de laboratório têm sido muito utilizados para a preparação de compósitos pelo método de dispersão no fundido durante o processo de desenvolvimento de novos materiais. Porém, em escala comercial, os processos contínuos são muito mais convenientes. As extrusoras monorosca são vantajosas do ponto de vista econômico, são utilizadas majoritariamente como bombas para a pressurização do material previamente à sua passagem pela matriz de extrusão. O padrão de escoamento nas extrusoras monorosca não favorece a mistura do material processado. Contudo, o uso de secções de mistura adicionadas geralmente no extremo da rosca, perto da descarga, permite a utilização destes equipamentos em forma limitada, para sistemas que não requerem elevadas taxas de deformação. Extrusoras monorosca são utilizadas para o processamento de compósitos convencionais com baixo teor de carga, em casos em que o nível de dispersão (escala de segregação) não é crítico [7-8].

Resultados indicam que elevada produtividade e um melhor nível de dispersão podem ser obtidos em extrusoras monorosca contendo elementos de mistura e apresentando configurações de média intensidade [9-10]. Tal como observado para compósitos convencionais, as deformações extensionais são bem mais eficientes do que as deformações de cisalhamento para a obtenção de nanocompósitos completamente esfoliados [11-13].

Seções de mistura extensional para extrusoras monorosca, tanto dinâmicas quanto estáticas, são comercialmente disponíveis em desenhos patenteados [14-15]. As seções de mistura dinâmica, baseadas em roscas de múltiplos filetes apresentando alternância entre filetes dispersivos e filetes redistributivos, conceito desenvolvido originalmente pelo Prof. Zehev Tadmor (Technion, Israel) na década de 1980 [16]. A espessura do gap entre os filetes dispersivos e o barril é relativamente elevada, de forma de permitir a passagem de uma fração significativa de material em cada volta da rosca, mas suficientemente pequena para que a taxa de cisalhamento no gap seja bastante elevada. A face lateral ativa do filete é projetada de forma de apresentar uma cunha convergente (ângulo de dispersão) ao material, para maximizar os componentes elongacionais no escoamento através do gap. Este princípio é semelhante ao utilizado no desenho das roscas para misturadores contínuos contra-rotacionais do tipo do Farrel Continuous Mixer [17].

A função dos filetes dispersivos é prover a deformação (de cisalhamento e extensional) necessária para dispersar a carga sólida na matriz polimérica fundida. Os filetes redistributivos, por sua vez, assemelham-se aos filetes normais de uma extrusora monorosca. A espessura e largura do gap entre o filete e o barril são as mínimas compatíveis com a integridade física da rosca. A função destes filetes é interromper o padrão de fluxo tangencial gerado pelos filetes dispersivos, randomizar a orientação dos elementos materiais (e das partículas de carga tanto quanto possível) e contribuir para a redistribuição do material disperso pela ação dos filetes dispersivos. A alternância de estágios de deformação e re-ordenamento nestes dispositivos segue a clássica "transformação do padeiro", de provada (teórica e prática) efetividade na mistura laminar de materiais altamente viscosos [18].

A Figura 2 ilustra a rosca padrão com um filete de passo igual ao diâmetro é formada por três seções estruturais convencionais (alimentação, compressão, pressurização) com um fator de compressão 5:1.



Figura 2. Desenho da rosca convenciona.

A Figura 3 representa a rosca nova que é composta de quatro secções estruturais. As três primeiras seções reproduzem a rosca padrão, mas com o comprimento total reduzido para 375 mm. A quarta e última secção, de 125 mm de comprimento, é destinada à mistura extensiva e intensiva do material fundido é baseado em 12 segmentos, cada um com quatro filetes: dois semelhantes aos filetes de uma rosca convencional, destinados a "limpar" a parede do barril, e dois filetes com um perfil que promove as deformações de extensão e cisalhamento no material que é arrastado, pela rotação da rosca, entre face ativa e a ponta do filete e a parede do barril.



Figura 3. Desenho da rosca nova, com uma seção de mistura.

Este trabalho tem por finalidade avaliar o efeito do desenho da rosca, da forma de mistura (masterbatch seguido de extrusão) e das condições de processamento (perfil de temperatura e velocidade de rotação) na obtenção de nanocompósitos polímero olefínico/argila utilizando como matriz o polipropileno e, como carga nanoparticulada, uma argila bentonita da Paraíba quimicamente modificada (organofilizada) em nossos laboratórios. O processo de extrusão foi realizado em extrusora mono-rosca operando com duas roscas distintas. Uma delas é uma rosca convencional de uso geral (Figura 2) e a outra, uma rosca especialmente projetada e dotada de elementos de mistura (Figura 3), que tem por objetivo proporcionar melhor dispersão da carga na matriz.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Foi utilizado como matriz polimérica um Polipropileno homopolímero de (PPH 103) com índice de fluidez MRF = 40g/10min (230°C/2,16 kg, ASTM D-1238-L), fornecido pela Braskem (São Paulo, SP).

Utilizou-se como carga uma argila Bentonita sódica (Argel) fornecida pela Betonit União Nordeste (Campina Grande, PB), modificada quimicamente (organofilizada) com o sal orgânico quaternário de amônio brometo de cetil trimetil amônio (C₁₆H₃₃N⁺(CH₃)₃Br⁻) Cetremide fornecido pela Vetec (Recife, PE).

Métodos

Organofilização da Argila

Num recipiente de inox com capacidade de 6 litros equipado com agitador mecânico, colocou-se água destilada aquecida a uma temperatura entre 75°C e 80°C. O agitador foi acionado (3000 rpm) e, em seguida, adicionado 1% de argila bentonítica Argel peneirada na peneira ABNT n° 200 (0,074 mm). A dispersão foi mantida sob agitação constante por um tempo pré-determinado quando então foi adicionada uma solução de cetremide em água destilada aquecida, em quantidade equivalente a 140% do CTC da argila. O sistema foi mantido sob agitação a 80°C uma hora, quando o aquecimento e a agitação foram interrompidos. O sistema foi deixado em repouso por 24h antes de ser filtrado a vácuo e lavado com água destilada. O filtrado foi colocado na estufa a 60°C por 48h, desagregado em almofariz manual e peneirado em peneira ABNT n° 200 (0,074 mm). O aparato experimental utilizado para a organofilização está ilustrado na Figura 4.



Figura 4. Recipiente utilizado para preparação das argilas organofílicas

Preparação dos nanocompósitos polipropileno/bentonita

A argila bentonita sódica organofílica (ANO) foi seca em estufa à vácuo operando a 80°C durante 2 horas. Um masterbatch com concentração de 70% de polímero e 30% de argila foi preparado em um misturador interno do tipo Banbury, acoplado a um reômetro de torque System 90 da Haake-Büchler operando a 180°C com rotores do tipo roller (60 rpm) durante 10 minutos. O masterbatch obtido foi triturado e diluído em polipropileno de maneira a se obter um sistema com 1% em peso de argila. O processamento foi realizado em uma extrusora mono-rosca acoplada a um Reômetro de Torque Rheocord System 90 da Haake-Büchler. A extrusora monorosca utilizada tem 20 mm de diâmetro e comprimento efetivo de 25 diâmetros (500 mm) e foi operada utilizando uma rosca convencional (RC) e uma rosca especialmente projetada dotada de elementos de mistura (RE). Os sistemas foram processados por extrusão, sob duas condições com distintas severidades: a) velocidade de rotação de 120 rpm com perfil de temperatura na primeira zona de 160°C e 180°C nas demais e b) velocidade de rotação de 30 rpm com perfil de temperatura 160°C na primeira zona e 240°C nas demais. Durante o processamento foram separadas duas amostras para cada condição, correspondententes ao inicio e ao final do teste, que posteriormente foram avaliadas separadamente. As amostras obtidas foram trituradas e moldadas por injeção a 200°C para realização de ensaios de tração e impacto de acordo com as normas ASTM D 638 e D 256, respectivamente.

Calcinação

O teor de argila nas amostras foi determinado por calcinação. A curva de análise térmica diferencial (ATD) da argila Bentonita, apresentada na Figura 5, evidencia que a argila suporta temperaturas acima de 800°C sem sofrer a destruição de sua estrutura cristalina. A calcinação foi realizada em uma mufla (EDG equipamentos, modelo EDG3P-S) operando a 600°C. Aproximadamente 2g de amostra obtida em cada uma das condições de extrusão foram colocadas em cadinhos de porcelana e levados à mufla onde foram aquecidos até uma temperatura de 600°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. A temperatura foi mantida por 180 min antes da mufla ser desligada e deixada resfriar até a temperatura ambiente. A pesagem dos cadinhos foi realizada 24h após a calcinação.



Figura 5. Curva DTA da Bentonita obtida na razão de aquecimento de 10°C/min., em atmosfera de N2.

Caracterizações

Difração de raios x

A difração de raios X (DRX), foi realizada em equipamento Shimadzu operando a 40Kv e 40mA na temperatura ambiente, utilizando radiação Cuk α (λ = 0,154 nm). Os difratogramas foram obtidos com 20 variando de 1,5 a 12° e uma velocidade de varredura de 2°/min. A distância interplanar basal (d₀₀₁) das argilas nos nanocompósitos foi calculada utilizando alei de Bragg, λ = 2dsen θ .

Microscopia ótica

Filmes de espessura fina foram preparados por compressão em uma prensa hidráulica aquecida a uma temperatura de 180°C. Os filmes obtidos foram analisados em um estereomicroscópio binocular com iluminação dupla da marca DP Instrumentos Científicos Ltda, modelo Q734ZT operando no modo de transmissão e com uma magnificação de 4,5×. Em cada filme foram registradas três micrografias em regiões diferentes do filme e selecionadas as melhores. Estas micrografias foram utilizadas para estimar o

efeito das condições de processamento adotadas (perfil de rosca, de temperatura e velocidade de operação) no estado de dispersão da argila nos nanocompósitos.

> Propriedades mecânicas

Os nanocompósitos obtidos foram caracterizados mecanicamente em tração e impacto. Os testes foram conduzidos à temperatura ambiente e os resultados reportados referem-se a médias calculadas a partir de 10 corpos de provas. O ensaio de tração foi realizado com base na norma ASTM D 638, em uma máquina de ensaios mecânicos de marca Lloyd, modelo LR 10K com velocidade de carregamento de 50.0 mm min⁻¹. O ensaio de impacto foi realizado conforme a norma ASTM D 256 em equipamento da marca Resil, modelo 5.5, com martelo de 2,75 J.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Difração de raios x

A Figura 6 mostra os difratogramas obtidos para o material processado nas roscas convencional e com elementos de mistura, para as diferentes condições de processamento.



Figura 6. Difratogramas das amostras: (a) e (c), Rosca convencional a 30 rpm e 120 rpm (b) e (d) Rosca com elementos de mistura a 30 rpm, e 120 rpm.

A partir da posição angular do pico máximo foi obtida a distância entre camadas (d_{001}) utilizando a lei de Bragg:

$$d_{001} = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \tag{1}$$

Onde, λ é comprimento de onda da radiação utilizada, λ = 0,15406 nm (linha K α do Cu) no caso presente. Os resultados são apresentados na Tabela 1.

Rosca	Condições	2θ (°)	d ₀₀₁ (nm)
Convencional	30 rpm 240°C	5,05	1,75
Convencional	120 rpm 180°C	4,31	2,05
Com Elementos de Mistura	30 rpm 240°C	4,78	1,85
	120 rpm 180°C	3,60	2,45

Tabela 1: Distância interplanar basal (d₀₀₁)

A distância interplanar basal da argila organofilizada utilizada neste estudo foi avaliada em $d_{001} = 1,89$ nm [19]. A Tabela 1 mostra que para todas as condições de processamento avaliadas o pico de difração deslocou-se para ângulos menores, ou seja, para maiores distâncias interplanares. A amostra processada na rosca com elementos de mistura na condição de 120 rpm não só apresentou uma maior distância interplanar basal, indicando a formação de uma estrutura intercalada, mas também apresentou a menor área sob o pico no DRX, indicando uma estrutura mais aberta e desordenada, o que pode ser atribuído `a presença dos elementos de mistura na rosca. A amostra processada a 30rpm, mesmo utilizando a rosca com elemento de mistura, apresentou a maior área sob o pico, indicando uma estrutura mais ordenada, o que não é desejável.

Microscopia ótica

As micrografias nas Figuras 7 e 8 mostram a estrutura dos sistemas obtidos utilizando as roscas convencional e com elementos de mistura, respectivamente, processados a120 rpm.

Na Figura 7 referente ao material processado com a rosca convencional podemos observar a presença de partículas grandes, indicando que argila não foi bem dispersa na matriz. A Figura 8, correspondente ao material processado com a rosca contendo elementos de mistura, apresenta partículas menores e de tamanho uniforme o que indica. uma boa dispersão da argila. Como esperado, a melhor dispersão foi apresentada pelos sistemas processados com a rosca especial (RE) visto que sua função é proporcionar uma melhor dispersão da carga sólida na matriz polimérica fundida.



Figura 7. Fotograma obtido por microscopia ótica, na amostra processada na extrusora com rosca convencional a 120 rpm.



Figura 8. Fotograma obtido por microscopia ótica, na amostra processada na extrusora com a rosca dotada de elementos de mistura a 120 rpm.

Propriedades Mecânicas

> Ensaio de tração

A Figura 9 apresenta os resultados obtidos no ensaio de tração para os sistemas processados com a rosca convencional e com elementos de mistura nas velocidades de 30 e 120rpm.





Figura9. Efeito tipo de rosca e condições de processamento nas propriedades mecânicas: (a) Módulo de elasticidade; (b) Resistência à tração; (c) Alongamento na ruptura e (d) Alongamento no escoamento.

Os resultados indicam que, considerados os desvios experimentais, o material processado com a rosca dotada de elementos de mistura apresentou, na velocidade de 30 rpm, valores próximos de módulo de elasticidade e de resistência à tração. Por outro lado, para os sistemas processados a 120 rpm verificou-se um significativo aumento do alongamento na ruptura e um discreto aumento do alongamento no escoamento.

A falta de aumento significativo nas propriedades mecânicas dos compósitos indica a necessidade do uso de um agente compatibilizante.

Ensaio de impacto

A Figura 10 apresenta o resultado obtido nos ensaios de impacto.



Figura 10. Resistência aoimpacto de sistemas processados com as roscas convencional (RC) e dotada de elementos de mistura (RE) operando a 30 e 120rpm

Observou-se que a resistência ao impacto dos sistemas processados a 30 rpm apresentaram valores maiores quando extrusados com a rosca convencional. Valores semelhantes de resistência ao impacto foram obtidos para os sistemas processados a 120 rpm, independente da rosca utilizada. Aparentemente, em baixas taxas de cisalhamento, a eficiência dos elementos de mistura foi mais baixa. Estudos complementares são necessários para confirmar esta premissa.

Calcinação

Os resultados referentes à calcinação indicam que o teor de argila efetivamente incorporado aos sistemas foi cerca de 10% a 30% inferiores ao valor esperado. Menores perdas foram observadas para os sistemas processados por extrusão utilizando a rosca dotada de elementos de mistura (RE). Os motivos para este fato não são claros. Os dados reportados na Tabela 2 foram estimados descontando-se o teor de umidade e de surfactante presentes na argila organofílica [20].

Rosca	Condições	Peso amostra (g)	Peso da amostra calcinada (g)	Teor de argila nominal (g)	Teor de argila incorporada (%)
Convencional	30rpm 240°C	2,0170	0,0099	0,0153	65
	120rpm 180°C	2,0130	0,0106	0,0153	69
Com elementos de mistura	30rpm 240°C	2,0045	0,0129	0,0152	85
	120rpm 180°C	2,0014	0,0145	0,0152	95

Tabela 2: Resultados obtidos na calcinação

CONCLUSÕES

Os resultados mostraram que o processamento em rosca dotada de elementos de mistura levou a sistemas com melhor dispersão e possível intercalação das cargas, conforme evidenciado por DRX e microscopia ótica. No entanto, as propriedades mecânicas dos sistemas não variaram significativamente em função da configuração da rosca utilizada no processamento.

AGRADECIMENTO

Ao CNPQ pela concessão das bolsas PIBIC e PQ em favor de Cipriano e Carvalho, respectivamente. Á Braskem pela doação do PP e à BUN pela doação da argila.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] S. S. Ray, M. Okamoto. Progress in Polymer Science, 2003, 28, 1539.

[2] Nanotecnologia. Disponível em: http://www.autotravi.com.br/noticias/ index.php?noticia =8&titulo=Novas%20Tecnologias%20-%20Nanotecnologia (acessado em 17/02/09 8:30).

[3] F. G. Ramos Filho, M. M. Avila Junior, L. L. Santana, T. J. A. Melo, S. M. L. Silva, Nanocompósitos PP/Bentonita Verde Lodo. I – Influência da Modificação e Teor de Argila nas Propriedades Mecânicas. *Revista Matéria*, **10** (1), 24-30 (2005).

[4] F. G. Ramos Filho, M. M. Avila Junior, L. L. Santana, T. J. A. Melo, S. M. L. Silva, Nanocompósitos PP/Bentonita Verde Lodo. I – Influência da Modificação e Teor de Argila nas Propriedades Mecânicas. *Revista Matéria*, **10** (1), 24-30 (2005).

[5] L. Utracki, Clay-Containing Polymeric Nanocomposites. Shrewsbury (UK), RAPRA Tecchology, 2004.

[6] I. Manas-Zloczower, Z. Tadmor (editores): *Mixing and Compounding of Plastics: Theory and Practice*. München, Carl Hanser Verlag, 1994.

[7]D. B. Todd (editor), *Plastics Compounding: Equipment and Processing*. München, Carl Hanser Verlag, 1998.

[8]C. Rauwendaal, Polymer Extrusion, 4th edition. München, Carl Hanser Verlag, 2001.

[9]K. Wang, S. Liang, R. Du, Q. Zhang, Q. Fu, The interplay of thermodynamics and shear on the dispersion of polymer nanocomposite. *Polymer* **45** (23), 7953-7960 (2004).

[10]H. R. Dennis, D. L. Hunter, D. Chang, S. Kim, J. L. White, J. W. Cho, D. R. Paul, Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites. *Polymer* **42** (23), 9513-9522 (2001).

[11]H. R. Dennis, D. L. Hunter, D. Chang, S. Kim, J. L. White, J. W. Cho, D. R. Paul, Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites. *Polymer* **42** (23), 9513-9522 (2001).

[12]M. Tokihisa, K. Yakemoto, T. Sakai, L. A. Utracki, M. Sepehr, J. Li, Y. Simard, Extensional flow mixer for polymer nanocomposites. *Polymer Engineering and Science* **46** (8), 1040-1050 (2006).

[13]L. A. Utracki, M. Sepehr, J. Li, Melt compounding of polymeric nanocomposites. *International Polymer Processing* **21** (1), 3-16 (2006).

[14]C. Rauwendaal, T. Osswald, P. Gramann, B. Davis, Design of dispersive mixing devices. *International Polymer Processing* **14** (1), 28-34 (1999).

[15]A. Luciani, L. A. Utracki, The Extensional Flow Mixer, EFM. *International Polymer Processing* **11** (4), 299-309 (1996).

[16]Z. Tadmor, C. M. Gogos, *Principles of Polymer Processing*, 2nd edition. Wiley-Interscience, New York, 2006.

[17]E. L. Canedo, L. N. Valsamis, Mixing in the Farrel Continuous Mixer, em: I. Manas-Zloczower, Z. Tadmor (editores): *Mixing and Compounding of Plastics: Theory and Practice*. München, Carl Hanser Verlag, 1994

[18] H. E. H. Meijer, J. M. H. Janssen, Mixing of immiscible liquids, em: I. Manas-Zloczower, Z. Tadmor (editores): *Mixing and Compounding of Plastics: Theory and Practice*. München, Carl Hanser Verlag, 1994.

[19] Tatianny, S. Alves, Pâmela B. Cipriano, Vanize F. Lira, Eduardo L. Canedo, Laura H. de Carvalho. Influência das condições de processamento nas propriedades mecânica de nanocompósitos polipropileno/bentonita. 10° CBpol. Foz do Iguaçu, 2009.I

[20] Paolo E. R. Araujo, Kaline R. M. Ferreira, Claudia O. Rapôso, Eduardo L. Canedo, Laura Hecker de Carvalho e Suédina M. Lima Silva, *Effect of clay/water ratio during bentonite organophilization on the characteristics of the organoclays and its polypropylene nanocomposites*. Trabalho aceito para publicação em *Polymer Engineering and Science* (2008).