

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

MONITORAMENTO IN-LINE DA FORMAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS
PP/MMT VIA INTERCALAÇÃO NO ESTADO FUNDIDO

Marcelo Koga Bertolino

São Carlos
2008

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**MONITORAMENTO IN-LINE DA FORMAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS
PP/MMT VIA INTERCALAÇÃO NO ESTADO FUNDIDO**

Marcelo Koga Bertolino

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

Orientador: Dr. Sebastião Vicente Canevarolo Júnior
Agência Financiadora: CNPq, FAPESP

São Carlos
2008

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

B546mi

Bertolino, Marcelo Koga.

Monitoramento in-line da formação de nanocompósitos
PP/MMT via intercalação no estado fundido / Marcelo Koga
Bertolino. -- São Carlos : UFSCar, 2008.

105 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2008.

1. Polímeros. 2. Polipropileno. 3. Nanocompósitos.
4. Processos de extrusão. 5. Detector óptico. I. Título.

CDD: 620.192 (20^a)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a meus pais José Roberto e Yaeko e a minha irmã Adriana pelo apoio e incentivo.

VITAE DO CANDIDATO

Engenheiro de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (2005)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
MARCELO KOGA BERTOLINO
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 4 DE AGOSTO DE 2008

BANCA EXAMINADORA:

SEBASTIÃO VICENTE CANEVAROLO
ORIENTADOR
PPG-CEM/UFSCar

OSVALDO NOVAIS DE OLIVEIRA JUNIOR
IFSC/USP

ROSÁRIO ELIDA SUMAN BRETAS
PPG-CEM/UFSCar

AGRADECIMENTOS

Ao Prof^o. Sebastião Vicente Canevarolo, pela orientação, conselhos e pelas discussões feitas que tornaram possível esse trabalho.

Aos professores José A. de Sousa, Rosário E. S. Bretas, Luiz A. Pessan pelo auxílio e conselhos pertinentes a este trabalho.

A todos os professores do PPGCEM/UFSCar pela troca de conhecimento.

Aos técnicos do NRPP, Mário, Sebastião, Lourival e Carlinhos pelo auxílio na execução dos trabalhos experimentais.

Aos colegas da área de cerâmica, Walter Mariano, Poliane, Milton, Fábio, pela ajuda na parte experimental e informações transmitidas.

Aos colegas de grupo, Luis, Carlos, Kinglston, Lidiane, Leonardo, Kelen, Vincenzo, Diogo, Celina pelo apoio e amizade.

Aos demais colegas do laboratório de polímeros e da pós-graduação pelo apoio e amizade.

As muitas pessoas que de forma direta ou indiretamente colaboraram para a realização desse trabalho.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro na forma de bolsa de estudos.

RESUMO

O objetivo desse trabalho é avaliar e acompanhar em tempo real (*in-line*) o efeito da formulação e do perfil de rosca de uma extrusora dupla rosca no nível de desagregação, intercalação e esfoliação no estado fundido de uma argila montmorilonita (MMT) tratada e não tratada, na formação de nanocompósitos à base de polipropileno (PP). Por ser um polímero apolar, com pouca afinidade com a carga inorgânica, para que seja possível a esfoliação da argila, será utilizado um compatibilizante de polipropileno grafitizado com anidrido maleico (PP-g-MA). As argilas que foram utilizadas são as argilas comerciais Cloisite[®] (Na⁺, 15A, 20A e 30B) e uma outra argila proveniente da sinterização da argila Cloisite[®] 20A. A produção do nanocompósito foi realizada em uma extrusora dupla rosca Werner&Pfleiderer ZSK 30. Acompanhou-se a eficiência de produção do nanocompósito em tempo real *in-line* com o uso de um turbidímetro. Para quantificar o grau de esfoliação foi utilizado o método convencional *off-line* de análise por difração de raios X. Os resultados mostram que o turbidímetro é capaz de acompanhar as mudanças em tempo real da estrutura dos nanocompósitos obtidos a partir de um estímulo pulsado. O sinal obtido é dependente da concentração, do tipo de sal utilizado no tratamento de organofilização e da compatibilidade polímero/argila, modificada com o uso do compatibilizante.

IN LINE MONITORING OF PP/MMT NANOCOMPOSITES FORMATION DURING MELT COMPOUNDING

ABSTRACT

The aim of this work is to monitor in-line, using an optical detector fitted at the extruder die exit, the formation of PP/MMT nanocomposites during polymer melt compounding. The intensity of the detector's signal is dependent of the clay type (organophilization treatment), concentration and particle size, and so it is possible to monitor the presence of the clay tactoids due to their light extinction. The MMT clay is added as a pulse with constant weight into the PP extrusion flow and its presence is followed by the optical detector at the die exit. The data comes out as the common residence time distribution curves having its maximum intensity dependent upon the clay average particle size. On clay exfoliation the size of the tactoids are reduced to levels below the minimum particle size for producing light extinction and so the signal intensity reduces as the nanosize composite is formed. X-Ray diffraction analyses are used as off-line monitoring of the nanocomposite formation. The results show that it is possible to use the optical detector to monitoring in-line the formation of nanocomposites.

PUBLICAÇÕES

- BERTOLINO, M. K.; CANEVAROLO, S. V. In-line monitoring of PP/MMT nanocomposites formation during melt processing. In: 24^o Annual Meeting of the Polymer Processing Society, Salerno, 2008. **Anais eletrônicos**, Salerno Junho, 2008. 1CDRom.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
BANCA EXAMINADORA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xvii
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xxiii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 NANOCOMPÓSITOS.....	3
2.1.1 <i>Argilas utilizadas na produção de nanocompósitos</i>	3
2.1.2 <i>Argilas Organofílicas</i>	5
2.1.3 <i>Compatibilizantes</i>	9
2.1.4 <i>Estrutura dos nanocompósitos polímero/argila</i>	12
2.1.5 <i>Caracterização estrutural de nanocompósitos</i>	13
2.1.6 <i>Métodos de obtenção de nanocompósitos</i>	16
2.2 PROCESSO DE EXTRUSÃO.....	19
2.2.1 <i>Extrusora dupla rosca</i>	21
2.2.2 <i>Distribuição de tempos de residência</i>	27
2.3 ANÁLISE DA MORFOLOGIA EM TEMPO REAL DURANTE A EXTRUSÃO.....	28
2.3.1 <i>Interação luz matéria (monitoramento óptico)</i>	31
2.3.1.1 <i>Espalhamento, absorção e extinção da luz</i>	32
2.3.1.2 <i>Extinção da luz por um conjunto de partículas</i>	34

2.4 OBJETIVOS DESTE TRABALHO	38
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
3.1 MATERIAIS.....	41
3.2 MÉTODOS.....	43
3.2.1 <i>Sistema de detecção</i>	43
3.2.1.1 Matriz de extrusão	44
3.2.1.2 Fonte luminosa e fotocélula.....	45
3.2.1.3 Fonte de Alimentação.....	46
3.2.1.4 Sistema condicionador de sinais e de armazenamento de dados.....	46
3.2.1.5 Normalização do sinal obtido.....	47
3.2.2 <i>Calibração em bancada</i>	48
3.2.3 <i>Preparação do master PP/MMT</i>	50
3.2.4 <i>Medidas in-line durante a extrusão</i>	50
3.2.4.1 Calibração do detector em regime estacionário	51
3.2.4.2 Monitoramento óptico (medidas de turbidez).....	52
3.2.5 <i>Difração de raios X</i>	53
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
4.1 ANÁLISE PRELIMINAR DAS ARGILAS UTILIZADAS	55
4.2 CALIBRAÇÃO EM BANCADA	57
4.3 CALIBRAÇÃO NA EXTRUSORA.....	59
4.3.1 <i>Calibração para o perfil de rosca 2KB90</i>	59
4.3.2 <i>Calibração para o perfil de rosca ROS</i>	62
4.4 MONITORAMENTO ÓPTICO (MEDIDAS DE TURBIDEZ)	65
4.4.1 <i>Influência do perfil de rosca nos valores de turbidez</i>	66
4.4.2 <i>Influência do tipo de matriz polimérica usado na preparação do master nas medidas de turbidez do nanocompósito</i>	70
4.5 CARACTERIZAÇÃO OFF-LINE	72
4.5.1 <i>Influência do perfil de rosca na esfoliação das argilas</i>	73
4.5.2 <i>Influência da preparação do master na esfoliação da argila para os perfis utilizados</i>	78
4.6 CORRELAÇÃO ENTRE AS MEDIDAS DE TURBIDEZ E DE RAIOS X.....	81

5 CONCLUSÃO	87
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	89
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	91
APÊNDICE A.....	99
ANEXO A.....	105

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág
Tabela 2.1 - Ação dos elementos de condução [24]	24
Tabela 2.2 - Ação dos elementos de malaxagem [24]	24
Tabela 2.3 - Influência da largura dos discos de elementos malaxadores [24].	25
Tabela 2.4 - Relação entre as frações de fluxo de feixe de luz colimado [42].	37
Tabela 4.1 - Distribuição do tamanho de partícula para as argilas utilizadas. .	55
Tabela 4.2 - Valores de 2θ e de distância interplanar para as argilas.....	56
Tabela 4.3 - Valores de 2θ e do espaçamento basal para a argila 15A pura e processada nos perfis ROS e 2KB90.....	74
Tabela 4.4 - Valores de 2θ e do espaçamento basal para a argila 20A pura e processada nos perfis ROS e 2KB90.....	75
Tabela 4.5 - Valores de 2θ e do espaçamento basal para a argila 30B pura e processada nos perfis de rosca 2KB90 e ROS.....	76
Tabela 4.6 - Valores de 2θ e do espaçamento basal para a argila Na^+ pura e processada nos perfis de rosca 2KB90 e ROS.....	77
Tabela 4.7 - Valores de 2θ e do espaçamento basal para a argila Sinterizada e processada nos perfis de rosca 2KB90 e ROS.....	78
Tabela 4.8 - Valores de 2θ e do espaçamento basal para a argila 20A pura e processada nos perfis 2KB90 e ROS com o master preparado com o compatibilizante ou o polímero matriz.....	79
Tabela 4.9 - Valores de 2θ e do espaçamento basal para a argila 15A pura e processada nos perfis de rosca 2KB90 e ROS com o master preparado com o compatibilizante ou o polímero matriz.....	80
Tabela 4.10 - Valores de 2θ , do espaçamento basal e do Δd (entre o espaçamento basal da argila base e da argila processada) para as diferentes argilas processada nos dois perfis de rosca (2KB90 e ROS) com o uso do compatibilizante e com o master obtido utilizando-se o compatibilizante.	83

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1 - Estrutura 2:1 dos filossilicatos [1].....	4
Figura 2.2 - Síntese de argilas organofílicas com sais quaternários de amônio [4].....	6
Figura 2.3 - Representação do tratamento de organofilização da argila [5].....	6
Figura 2.4 - Efeito do volume do cátion orgânico na distância interplanar da argila [6].	7
Figura 2.5 - Efeito do comprimento das cadeias na separação das camadas de argila [7].	8
Figura 2.6 - Intercalação do grupamento alquila nas camadas dos silicatos, a) monocamada lateral, b) dupla camada lateral, c) tipo parafina monocamada e d) tipo parafina dupla camada [7].....	8
Figura 2.7 - Nanocompósito de PP com MMT organofílica, compatibilizado com PP-g-MA.	10
Figura 2.8 - Tipos de estrutura possíveis para nanocompósitos polímero/argila [1].	13
Figura 2.9 - Difratoograma em função do tempo para uma argila modificada de fluorhectorita em nanocompósito com PS, via polimerização <i>in-situ</i> [15].....	14
Figura 2.10 - Difratoograma de WAXS ilustrando picos característicos de estruturas de compósitos (a) microcompósito, (b) intercalada e (c) esfoliada [6]	15
Figura 2.11 - a) Difratoograma de nanocompósitos de PP-g-MA com MMT por WAXS, e b) morfologia por MET [15].	15
Figura 2.12 - Efeito do fluxo cisalhante sobre a esfoliação de argilas modificadas organicamente no método de intercalação no estado fundido [16]	18
Figura 2.13 - Esboço de uma rosca única e seus principais fatores geométricos [22].	20

Figura 2.14 - Classificação da extrusora dupla rosca com relação ao posicionamento das roscas: a) não interpenetrante, b) tangencial e c) interpenetrante.	22
Figura 2.15 - Classificação da extrusora dupla rosca com relação ao sentido de rotação das roscas: (a) corrotativas, (b) contra-rotativas.	22
Figura 2.16 - Elemento de mistura tipo turbina.....	25
Figura 2.17 - Aspecto de uma curva de distribuição de tempos de residência em uma extrusora.....	28
Figura 2.18 - Espalhamento da radiação eletromagnética por um obstáculo [39]	31
Figura 2.19 - Extinção da radiação eletromagnética por um conjunto de partículas [39].....	32
Figura 2.20 - Seção transversal de extinção[39].	34
Figura 2.21 - Onda incidente em partículas contidas em um espaço limitado [40].	35
Figura 2.22 - Extinção da luz por um conjunto de partículas dispersas em um meio [42].....	36
Figura 2.23 - Definição de parâmetros utilizados para caracterizar a extinção da luz no meio [42].	37
Figura 3.1 - Estrutura química do modificador orgânico da Cloisite® 15A.	42
Figura 3.2 - Estrutura química do modificador orgânico da Cloisite® 20A.	42
Figura 3.3 - Estrutura química do modificador orgânico da Cloisite® 30B.	42
Figura 3.4 - Sistema óptico de detecção in-line.....	44
Figura 3.5 - Matriz utilizada (escala mm).....	45
Figura 3.6 - Sistema de fonte luminosa e fotocélula acoplada à matriz.....	46
Figura 3.7 - Normalização do sinal.	47
Figura 3.8 - Sistema para calibração do detector utilizando suspensões cerâmicas.	49
Figura 3.9 - Configuração dos perfis de rosca a) 2KB90 e b) ROS	51
Figura 4.1 - Difratoograma das argilas puras.	56

Figura 4.2 - Sinal normalizado do detector óptico em função da concentração de partícula e do tipo de partícula utilizado para a calibração em suspensão aquosa.	58
Figura 4.3 - Intensidade (em V) medida pelo detector óptico in-line durante a extrusão de um nanocompósito PP/MMT no estado estacionário com concentração de 1,0%w/w de Na ⁺ utilizando o perfil de rosca 2KB90 para a 1 ^a extrusão (1X) e a re-extrusão (2X).....	60
Figura 4.4 - Difratoograma para diferentes concentrações da argila MMT Na ⁺ para o perfil de rosca 2KB90.....	61
Figura 4.5 - Medidas de calibração do perfil de rosca 2KB90.....	61
Figura 4.6 - Intensidade (em V) medida pelo detector óptico in-line durante a extrusão de um nanocompósito PP/MMT no estado estacionário com concentração de 1,0%w/w de Na ⁺ utilizando o perfil de rosca ROS para a 1 ^a extrusão (1X) e a re-extrusão (2X).....	62
Figura 4.7 - Difratoograma para o perfil de rosca ROS com a argila Na ⁺ em diferentes concentrações.....	63
Figura 4.8 - Medidas de calibração perfil de rosca ROS.....	64
Figura 4.9 - Medidas de calibração para os dois perfis de rosca utilizados (2KB90 e ROS).	64
Figura 4.10 - Curvas de DTR na produção no estado transiente de um nanocompósito PP/MMT Cloisite [®] 20A com e sem o uso de compatibilizante (PP-g-MA) obtidas com o uso dos diferentes perfis (2KB90 e ROS).	65
Figura 4.11 - Medidas de turbidez em função da argila utilizada e da utilização ou não de compatibilizante PP-g-MA para o perfil de rosca 2KB90.....	67
Figura 4.12 - Medidas de turbidez em função da argila utilizada e do uso de compatibilizante PP-g-MA para o perfil de rosca ROS.....	69
Figura 4.13 - Medidas de turbidez gerados por nanocompósitos produzidos por másteres das argilas 15A e 20A utilizando-se (M.C) ou não compatibilizante para os dois perfis de rosca estudados.....	71
Figura 4.14 - Difratoograma para a argila 15A pura e quando processada nos perfis de rosca 2KB90 e ROS.	73

Figura 4.15 - Difratoograma da argila 20A pura e processada nos perfis de rosca 2KB90 e ROS com o uso do compatibilizante.	74
Figura 4.16 - Difratoograma para a argila 30B pura e processada nos perfis de rosca ROS e 2KB90 com o uso de compatibilizante.	75
Figura 4.17 - Difratoograma para a argila Na ⁺ e processada com o uso do compatibilizante no perfil de rosca ROS e 2KB90.	76
Figura 4.18 - Difratoograma para a argila Sinterizada processada com o uso do compatibilizante no perfil de rosca ROS e 2KB90.	77
Figura 4.19 - Difratoograma para a argila 20A pura e para os diferentes perfis de rosca (2KB90 e ROS) em função do modo de preparo do master utilizando o compatibilizante ou o polímero matriz.	78
Figura 4.20 - Difratoograma para a argila 15A pura e para os diferentes perfis (2KB90 e ROS) em função do modo de preparo do master com o compatibilizante ou o polímero matriz.	80
Figura 4.21 - Medidas de turbidez utilizando as diferentes argilas, processadas nos perfis de rosca 2KB90 e ROS com o uso do compatibilizante ou do polímero matriz e com o master obtido utilizando-se o compatibilizante ou o polímero matriz no misturador de torque.	82
Figura A.1 - Intensidade (em V) medida pelo detector óptico in-line durante a extrusão de um nanocompósito PP/MMT no estado estacionário com concentração de 0,2%w/w de Na ⁺ utilizando o perfil de rosca 2KB90 para a 1ª extrusão (1X) e a re-extrusão (2X).	99
Figura A.2 - Intensidade (em V) medida pelo detector óptico in-line durante a extrusão de um nanocompósito PP/MMT no estado estacionário com concentração de 0,4%w/w de Na ⁺ utilizando o perfil de rosca 2KB90 para a 1ª extrusão (1X) e a re-extrusão (2X).	100
Figura A.3 - Intensidade (em V) medida pelo detector óptico in-line durante a extrusão de um nanocompósito PP/MMT no estado estacionário com concentração de 0,6%w/w de Na ⁺ utilizando o perfil de rosca 2KB90 para a 1ª extrusão (1X) e a re-extrusão (2X).	100

Figura A.4 - Intensidade (em V) medida pelo detector óptico in-line durante a extrusão de um nanocompósito PP/MMT no estado estacionário com concentração de 1,5%w/w de Na ⁺ utilizando o perfil de rosca 2KB90 para a 1 ^a extrusão (1X) e a re-extrusão (2X).....	101
Figura A.5 - Intensidade (em V) medida pelo detector óptico in-line durante a extrusão de um nanocompósito PP/MMT no estado estacionário com concentração de 0,2%w/w de Na ⁺ utilizando o perfil de rosca ROS para a 1 ^a extrusão (1X) e a re-extrusão (2X).....	101
Figura A.6 - Intensidade (em V) medida pelo detector óptico in-line durante a extrusão de um nanocompósito PP/MMT no estado estacionário com concentração de 0,4%w/w de Na ⁺ utilizando o perfil de rosca ROS para a 1 ^a extrusão (1X) e a re-extrusão (2X).....	102
Figura A.7 - Intensidade (em V) medida pelo detector óptico in-line durante a extrusão de um nanocompósito PP/MMT no estado estacionário com concentração de 0,6% w/w de Na ⁺ utilizando o perfil de rosca ROS para a 1 ^a extrusão (1X) e a re-extrusão (2X).....	102
Figura A.8 - Intensidade (em V) medida pelo detector óptico in-line durante a extrusão de um nanocompósito PP/MMT no estado estacionário com concentração de 1,5% w/w de Na ⁺ utilizando o perfil de rosca ROS para a 1 ^a extrusão (1X) e a re-extrusão (2X).....	103
Figura A.1 - Sinal normalizado em função da concentração, tipo (alumina e dióxido de titânio) e tamanho médio de partícula (0,5 e 2 microns, com estreita distribuição de tamanho) para a calibração em bancada do detector óptico utilizando suspensões cerâmicas aquosas.	105

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

A – área (m^2)

C – secção transversal

C_a – secção transversal de absorção (m^2)

$CaCO_3$ – carbonato de cálcio

C_{ext} – secção transversal de extinção (m^2)

C_S – secção transversal de expalhamento (m^2)

CTC – capacidade de troca de cátion (meq/100g)

d - distância interplanar

D – detector

D – diâmetro de partícula

DTR – distribuição de tempos de residência

EDR – extrusora dupla rosca

HDPE – polietileno de alta densidade

I – irradiância ou intensidade de radiação eletromagnética (J/s.t)

k_0 – numero de onda de radiação eletromagnética em meio livre de partículas

L/D – razão entre largura e comprimento do barril

LDR – resistor de dependência de intensidade luminosa

MET – microscopia eletrônica de transmissão

MIR – infra vermelho para médios comprimentos de onda

MMT – montimorilonita

MW – relaxação dielétrica Maxwell-Wagner

n – índice de refração

N – número de partículas

NIR – infra vermelho para baixos comprimentos de onda

PA6 – poliamida 6

PP – polipropileno

PP-g-MA polipropileno grafitizado com anidrido maleico

PS – poliestireno

PTFE – poli(trifluor-etileno)

Q – fator de eficiência

Q_a – fator de eficiência de absorção

Q_{ext} – fator de eficiência de extinção

Q_s – fator de eficiência de espalhamento

S_a – vetor de Poyting

SAXS – difração de raios X de baixo ângulo

S_{ext} – vetor de extinção

SI – sistema internacional

S_s – vetor de espalhamento

T – fator de transmissão direta ou de atenuação

t – largura de um meio, caminho óptico (m)

T – temperatura (K)

U_0 – amplitude de onda eletromagnética

V_0 – voltagem inicial ou linha de base (V)

V_n – voltagem normalizada

V_p – voltagem no pico da DTR (V)

V_s – voltagem de saturação (V)

W – taxa de recepção de energia eletromagnética

W_0 – taxa de recepção de energia eletromagnética sem partículas espalhadoras

W_a – taxa de recepção de energia eletromagnética de absorção

WAXS – difração de raios X de alto ângulo

w_D - concentração de partículas de diâmetro D (Kg/m^3)

W_{ext} – taxa de recepção de energia eletromagnética de extinção

W_S – taxa de recepção de energia eletromagnética de espalhamento

z – coordenada cartesiana no eixo z

γ – coeficiente de atenuação ou extinção

κ – coeficiente de absorção

λ – comprimento de onda

ρ_D – densidade de partículas com diâmetro D (Kg/m^3)

σ – coeficiente de espalhamento ou turbidez

Φ_0 – fluxo do feixe incidente na amostra

Φ_{BS} – fração de radiação eletromagnética espalhada para trás

Φ_{Sf} – fração de radiação eletromagnética espalhada para frente

Φ_{T} – fração de radiação eletromagnética transmitida ou atenuada

ΔG_m – variação molar de energia livre de Gibbs para a mistura

ΔH_m – variação molar de entalpia para a mistura

ΔS_m – variação molar de entropia para a mistura

$\Delta \epsilon_{\text{mw}}$ – força de dispersão Maxwell-Wagner

ϕ_D – fração volumétrica de partículas com diâmetro D

1 INTRODUÇÃO

Polímeros vêm crescendo em importância e número de aplicações devido as suas características de leveza, fácil processabilidade, boa resistência mecânica e baixo custo. A contínua exigência por melhor desempenho tem gerado a necessidade de se obter morfologias ou microestruturas específicas que maximizam as propriedades físico-químicas. Os nanocompósitos surgem como uma alternativa para a melhora das propriedades. Estes materiais são compósitos, cuja matriz é um polímero e cuja fase dispersa inorgânica possui pelo menos uma de suas dimensões na escala nanométrica. Para tanto a fase dispersa, inorgânica, precisa ser cominuída e esfoliada até atingir dimensões nanométricas e distribuída na fase polimérica. Isto pode ser feito durante o processamento no estado fundido do polímero, mas requer a maximização do processo de mistura, que inclui a compatibilização em extrusoras dupla rosca.

A completa dispersão de uma argila do tipo montmorilonita na matriz polimérica exige que suas lamelas sejam individualmente separadas ou esfoliadas. Devido às altas forças iônicas que mantém as lamelas unidas há a necessidade de se usar um agente emulsificante (sabão), que em uma suspensão aquosa se difunde entre as galerias das lamelas aumentando seu espaçamento, gerando a chamada intercalação. Este estágio de emulsificação aquosa pelo qual a argila deve passar é dito tratamento de organofilização. O distanciamento provocado pela intercalação argila/sabão reduz as forças atrativas entre as lamelas permitindo a esfoliação no estágio posterior de processamento com a matriz polimérica no estado fundido. Para que a esfoliação ocorra é necessário que o polímero matriz tenha boa interação com a superfície polar da carga, ou seja, que o polímero seja polar ou no caso do polipropileno, que é apolar, é necessário adicionar um polímero polar reativo, dito compatibilizante, que ajude na esfoliação.

Nesse projeto avaliou-se a produção de nanocompósitos PP/MMT via intercalação no estado fundido, com argila tratada com diferentes tipos de agentes emulsificantes. Com a extrusora bombeando polipropileno no estado estacionário adicionou-se um pulso contendo argila e copolímero

compatibilizante de PP-g-MA. As argilas MMT testadas foram: as argilas tratadas Cloisite[®] (15A, 20A, 30B), a argila MMT não tratada Cloisite[®] Na⁺, usada como material de controle, e uma argila produzida a partir da sinterização da argila tratada Cloisite[®] 20A. A produção do nanocompósito PP/MMT foi acompanhada em tempo real durante a extrusão usando-se um turbidímetro, detector óptico instalado na saída da matriz da extrusora, desenvolvido pelo nosso grupo de pesquisa. A redução do tamanho das partículas dos tactóides de argila, devido à intercalação e esfoliação, para valores abaixo de 200 nm interrompe o espalhamento de luz o que reduz a turbidez do nanocompósito. Assim a redução na turbidez é uma indicação do aumento do grau de intercalação e esfoliação. Medidas off-line convencionais, como difração de raios X, foi utilizada para corroborar esta observação, quantificando a eficiência do processo.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Nanocompósitos

Nanocompósitos poliméricos pertencem a uma recente classe de materiais compósitos cujas matrizes são materiais poliméricos e cujas cargas inorgânicas possuem pelo menos uma de suas dimensões na escala nanométrica, conseqüentemente, estas cargas apresentam elevada razão de aspecto. Atualmente a utilização destes materiais tem atraído grande interesse tecnológico e científico, porque eles exibem um aumento significativo das propriedades mecânicas, da permeabilidade, do retardamento de chama, da processabilidade, da estabilidade térmica e melhoria das características biodegradáveis, em relação aos compósitos tradicionais. Ainda há a vantagem de utilizar pequenas quantidades de carga, geralmente entre 3% e 5% em peso, contra os 10% a 40% em peso que são utilizados nos compósitos tradicionais [1].

Nos nanocompósitos polímero/argila a fase dispersa (argila) está presente sob a forma de lamelas (camadas) de aproximadamente 1nm de espessura e de 20-500nm de comprimento, possuindo, portanto um elevado fator de forma e grande área superficial.

2.1.1 Argilas utilizadas na produção de nanocompósitos

Argilas são materiais naturais terrosos de granulação fina formadas quimicamente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. As diferentes argilas são constituídas por partículas de um número restrito de minerais conhecidos como “argilominerais”. Uma argila pode ser composta por um único argilomineral ou por uma mistura de vários deles [2]. Os principais fatores que controlam as propriedades das argilas são: a composição mineralógica dos argilominerais e dos não-argilominerais e a distribuição

granulométrica das partículas, teor de cátions cambiáveis e teor de componentes orgânicos.

Os argilominerais mais utilizados na preparação de nanocompósitos polímero/argila pertencem à família dos 2:1 filossilicatos. Esses argilominerais possuem um reticulado de estrutura em camadas (lamelar) onde temos duas camadas tetraedrais de sílica envolvendo uma camada octaedral de hidróxido de alumínio. O empilhamento dessas camadas é feito por fracas forças de dipolo ou de van der Waals e leva a existência de galerias entre as camadas. Substituições isomórficas de Si^{4+} para Al^{3+} na rede tetraédrica e de Al^{3+} para Mg^{2+} na rede octaédrica causam um excesso de carga negativa entre as camadas de argila. Essas cargas negativas são contrabalançadas por cátions como Ca^{2+} e Na^+ que se situam nessas galerias, entre as camadas (Figura 2.1) [1,3].

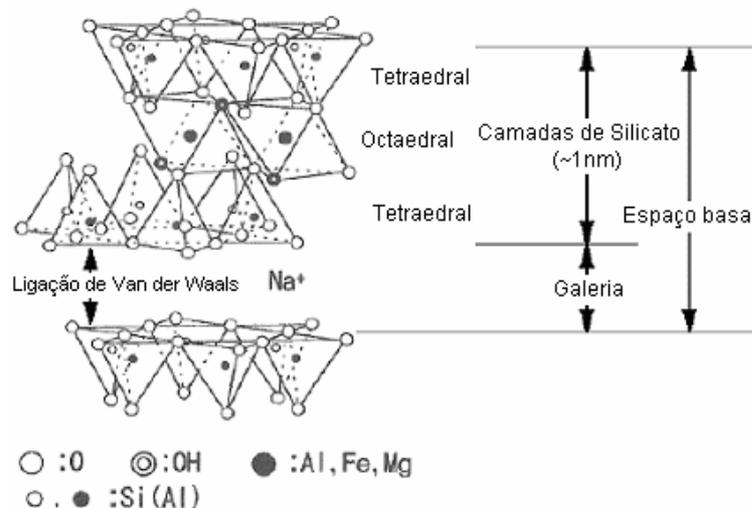


Figura 2.1 Estrutura 2:1 dos filossilicatos [1].

Um importante argilomineral do grupo das esmectitas é a montmorilonita (MMT), onde um em cada seis alumínio octaédricos é substituído por magnésio e é o principal constituinte das bentonitas.

De acordo com o tipo de cátion cambiável essas argilas podem ser divididas em bentonitas que se expandem (podendo aumentar em até vinte vezes o volume da argila seca quando em solução aquosa, onde o cátion cambiável é preferencialmente o sódio) e bentonitas que não se expandem (cujo cátion cambiável é preferencialmente o cálcio ou o magnésio). Quando

ocorre a expansão da bentonita, cátions de sódio se hidratam causando a adsorção contínua de água e aumentando a distância interplanar basal. Nessas condições ele é susceptível de ser trocado reversivelmente por outros cátions, inclusive orgânicos. Essa troca possibilita a formação de um complexo organomontimorilonítico hidrofóbico, tornando-se facilmente disperso em meios orgânicos como borrachas, plásticos e óleos [2].

A quantidade de cátion que pode ser trocado é conhecida como capacidade de troca iônica (CTC), geralmente medida em miliequivalentes por grama (meq/g). A CTC da montimorilonita varia de 80 a 150 meq/100g.

A maioria das argilas (organofílicas) utilizadas para a produção de nanocompósitos é obtida a partir das esmectitas, por estas apresentarem algumas características importantes tais como: pequena dimensão dos cristais e principalmente devido à elevada capacidade de troca iônica. As esmectitas são hidrofílicas e incompatíveis com polímeros, principalmente os olefínicos que são apolares e hidrofóbicos. Para que ocorra uma melhor adesão entre os componentes para a formação do nanocompósito a argila deve ter sua polaridade alterada, para que possa ter uma maior afinidade com o polímero, tornando-se organofílica.

2.1.2 Argilas Organofílicas

A montimorilonita em seu estado natural tem caráter hidrofílico e para haver uma boa dispersão em matrizes poliméricas é necessário torná-la organofílica através de um processo de modificação superficial, onde são trocados os cátions sódio presentes em lacunas (também chamadas de galerias) existentes entre as camadas estruturais, por cátions de sais quaternários de amônio de cadeias longas contendo acima de 12 carbonos, que proporcionam a expansão entre as galerias facilitando assim à incorporação das cadeias poliméricas conforme Figura 2.2 [4]

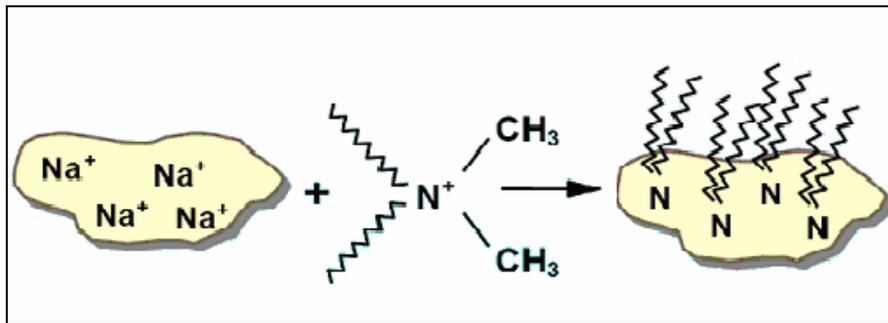


Figura 2.2 Síntese de argilas organofílicas com sais quaternários de amônio [4].

O método utilizado em laboratórios para introduzir os íons alquila-amônio entre as camadas da argila é a reação de troca de íons. Ela consiste na formação, do íon desejado dissolvendo a amina junto com um ácido forte ou um sal que tenha uma longa cadeia alquila com átomos ligados à contra-íons, como o cloreto e o brometo (Figura 2.3), em água quente, a aproximadamente 80°C. Estas soluções devem ser despejadas dentro da montmorilonita previamente dispersa em água quente. As montmorilonitas sódicas naturais ou sintéticas são as únicas montmorilonitas que se dispersam espontaneamente em água. Um misturador deve ser usado para precipitar as partículas, que devem ser coletadas, lavadas, e secas. Durante a secagem do sistema as partículas empilham-se novamente.

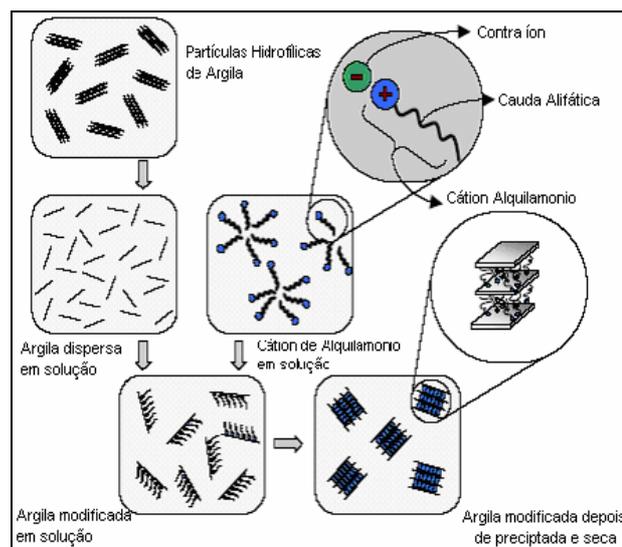


Figura 2.3 Representação do tratamento de organofilização da argila [5].

Na troca, as lamelas de argila são afastadas pelos modificadores orgânicos, e este afastamento pode ser medido pelo deslocamento do pico característico da argila, numa varredura de difração de raios X, para valores de 2θ menores, uma vez que essas grandezas (distância entre planos cristalinos e ângulo de difração) estão correlacionadas pela Lei de Bragg, $\lambda \cdot n = 2 \cdot d \cdot \text{sen}\theta$, sendo λ = comprimento de onda, n = número inteiro e d = distância interplanar. Nota-se que se houver um aumento no espaçamento interplanar (d) da estrutura da argila, isto irá resultar em menores valores de ângulos de difração (2θ). O valor de λ refere-se ao comprimento de onda do feixe de raios X paralelo incidente sobre o material.

A natureza do cátion orgânico também é um fator que deve ser levado em consideração quando se desenvolve um nanocompósito polimérico. Quanto mais volumosas estas moléculas, maior será o espaçamento gerado na formação do nanocompósito, como mostra a Figura 2.4. Outro fator importante é o valor da CTC das argilas, pois quanto maior este valor, maior o número possível de inserções dos modificadores.

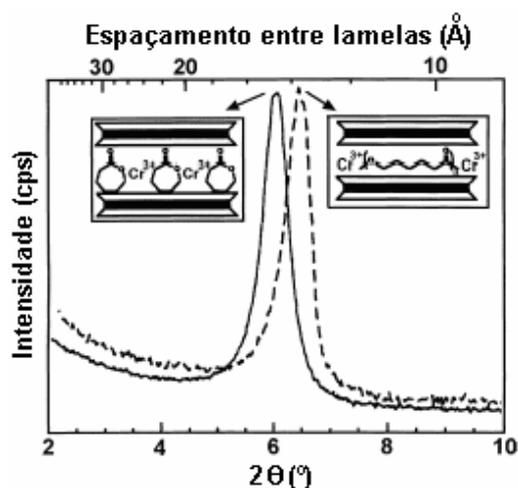


Figura 2.4 Efeito do volume do cátion orgânico na distância interplanar da argila [6].

Também são fundamentais o tipo, o comprimento e a efetividade de troca do agente modificador. O que pode ser visto na Figura 2.5 e na Figura 2.6.

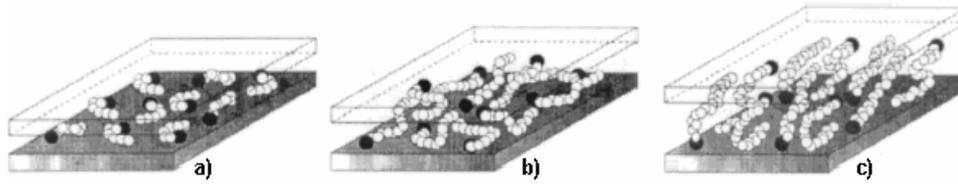


Figura 2.5 Efeito do comprimento das cadeias na separação das camadas de argila [7].

De acordo com a forma de posicionamento dos grupamentos alquila nas camadas interlamelares da argila, podem-se ter diferentes configurações, resultando em diferentes eficiências no inchamento e separação das argilas lamelares.

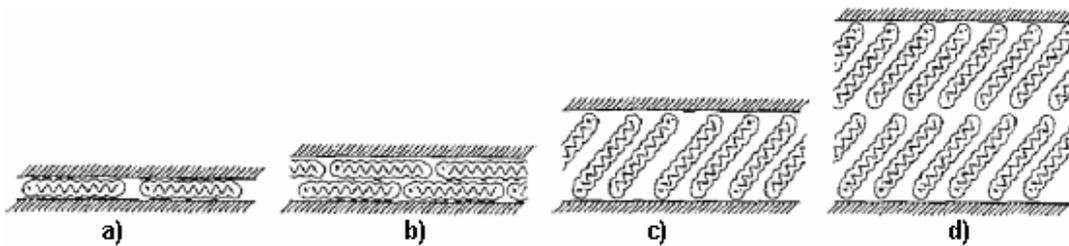


Figura 2.6 Intercalação do grupamento alquila nas camadas dos silicatos, a) monocamada lateral, b) dupla camada lateral, c) tipo parafina monocamada e d) tipo parafina dupla camada [7].

Usuki e colaboradores [8] estudaram as propriedades mecânicas de nanocompósitos de poliamida 6/argila, obtidos por polimerização *in situ*. Prepararam-se argilas organofílicas a partir de uma montmorilonita sódica e modificadores orgânicos (ω -aminoácidos variando de 2 a 18 carbonos) e analisaram as propriedades de expansão da argila em ϵ -caprolactama. Os autores notaram que na presença do monômero, as cadeias do modificador orgânico orientam seu eixo longitudinal perpendicularmente à superfície das camadas de argila, sendo o aminoácido com 12 carbonos o agente mais apropriado para a síntese da poliamida 6. Em outro trabalho Usuki e colaboradores [9], verificaram também que na síntese do nanocompósito, os grupos finais COOH do aminoácido iniciaram a polimerização da ϵ -caprolactama resultando na diminuição da massa molar do polímero. Os

autores observaram que a razão entre o número de cadeias ligadas e não ligadas à superfície das camadas de argila aumenta com o aumento da fração de argila organofílica e que as propriedades mecânicas obtidas foram melhores que a da poliamida 6 pura.

Os resultados da literatura demonstram que o comprimento das cadeias deve ser suficientemente longo para uma separação significativa das camadas.

2.1.3 Compatibilizantes

Para os sistemas de nanocompósitos apolares ou olefínicos é indicado o uso de um compatibilizante com maior afinidade química com a superfície da argila. O compatibilizante facilita o processo de delaminação da argila durante o processamento e, além disso, garante que a interface entre os componentes tenha melhores propriedades.

Os compatibilizantes normalmente utilizados são copolímeros que possuem, pela definição, em sua estrutura química dois ou mais tipos de comonômeros. Com o uso dos copolímeros, de maneira geral, garante-se que um de seus comonômeros tenha semelhança química com o polímero da matriz e, o outro, tenha maior afinidade com os grupamentos hidroxilas presentes na superfície da argila.

Os compatibilizantes do tipo graftizados com grupamentos polares (ácidos ou anidridos) são muito empregados com a intenção de aumentar a afinidade entre os polímeros olefínicos e a argila modificada organicamente. Nesses copolímeros os grupos polares estão presentes de forma aleatória nas cadeias do polímero e tem a intenção de estabilizar a ligação polímero/argila: a parte de hidrocarboneto da molécula tende a ser mantida na matriz polimérica, enquanto os átomos de oxigênio no anel do anidrido maleico podem ser ligados aos grupos hidroxilas da argila por atração eletrostática, gerando uma forte ligação por pontes de hidrogênio entre eles [10]

A Figura 2.7 ilustra um sistema onde há incompatibilidade química entre o polímero e a argila, representando as interações existentes entre as cadeias

do polipropileno, as lamelas da montmorilonita modificada organicamente e as moléculas de polipropileno grafitizado com anidrido maleico, que atua como agente compatibilizante [10].

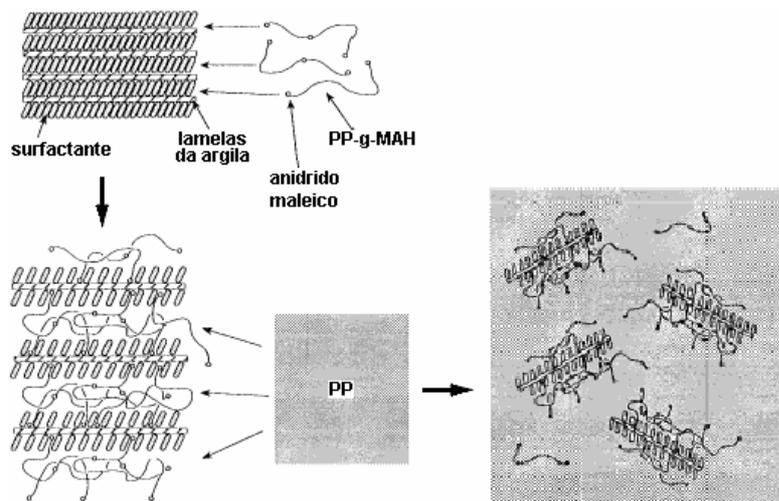


Figura 2.7 Nanocompósito de PP com MMT organofílica, compatibilizado com PP-g-MA.

De acordo com o sistema polímero/argila, para se atingir sua estabilidade, uma quantidade elevada (10 a 15%) de compatibilizante é necessária. Essa mistura mecânica de dois polímeros fundidos distintos nada mais é que a própria definição de blenda polimérica. Portanto, noções gerais da formação de uma blenda devem ser abordadas para se compreender as propriedades finais das matrizes usadas nos nanocompósitos.

Blendas poliméricas são obtidas através da mistura física de dois ou mais polímeros e/ ou copolímeros, sem que ocorra um elevado grau de ligações químicas entre eles. O componente minoritário da blenda deve estar presente em uma concentração de pelo menos 2% em peso, pois acima desta concentração não só o efeito da interação dos componentes influencia as propriedades da mistura, como também o volume ocupado pelo componente minoritário influencia nestas propriedades [11]. Economicamente são muito importantes, pois constituem uma alternativa para o melhoramento do desempenho de plásticos de engenharia disponíveis no mercado, uma vez que se pode obter uma variedade de estruturas e composições, objetivando o melhoramento de propriedades para atender uma maior gama de aplicações.

Dentre os métodos de obtenção de blendas poliméricas, se destacam [12]:

- Dissolução dos componentes em um co-solvente e posterior mistura;
- Uso de um monômero como solvente para outro componente da blenda para posterior polimerização;
- Mistura mecânica, envolvendo o aquecimento e cisalhamento para misturar as espécies no estado fundido.

A termodinâmica rege as interações físico-químicas entre os componentes, gerando situações de miscibilidade e imiscibilidade. A blenda é dita imiscível quando não há mistura em nível molecular, ou seja, os segmentos moleculares individuais se dispõem em fases distintas. No caso de blenda miscível, tem-se uma mistura íntima das cadeias poliméricas, apresentando-se como uma única fase, sem segregações.

A maioria das misturas entre polímeros conhecidos são imiscíveis, levando à formação de uma fase dispersa em uma matriz contínua. Em muitos sistemas, a fase dispersa se aglomerará, podendo formar uma morfologia grosseira e essa aglomeração resulta em alguns efeitos, como a delaminação, fragilidade e baixa resistência mecânica. Essas blendas são ditas incompatíveis, pois as suas propriedades geralmente são inferiores quando comparadas com aquelas dos polímeros puros.

Segundo Utracki [13], o processo de compatibilização de blendas deve diminuir a tensão interfacial entre os componentes, estabilizar a morfologia contra elevadas tensões durante um processo de conformação e melhorar a adesão entre as fases no estado sólido.

Em nanocompósitos, devido a grande similaridade química entre ambos os componentes do sistema (matriz/compatibilizante), espera-se que haja a formação de apenas uma fase contínua, totalmente miscível e compatível entre os componentes da blenda. Essa situação é desejável visto que as partículas de argilas devem ser dispersas uniformemente por toda a matriz.

2.1.4 Estrutura dos nanocompósitos polímero/argila

Dependendo da natureza dos componentes (argilomineral, cátion orgânico, matriz polimérica e compatibilizante) e do método de preparação, três diferentes estruturas de nanocompósitos polímero/argila podem ser formadas [14]:

a) Compósito convencional: ocorre quando o polímero não é capaz de intercalar entre as camadas de argila, proporcionando pouca ou nenhuma melhoria nas propriedades. Nesse caso não ocorre a formação de um nanocompósito verdadeiro e a argila terá o comportamento de uma carga convencional.

b) Nanocompósito intercalado: é a estrutura formada quando poucas cadeias poliméricas intercalam entre as lamelas da argila organofílica, aumentando a separação basal da mesma, mas sem destruir o empilhamento natural da argila, mantido por fracas ligações de van der Waals de longo alcance. Nesse caso uma estrutura multicamadas com algum grau de ordem é obtida, na qual as camadas alternadas de polímero e argila possuem distância repetitiva de nanômetros.

c) Nanocompósitos delaminados ou esfoliado: é a estrutura formada quando a quantidade de cadeias poliméricas intercalando nas galerias da argila é suficiente para aumentar sua distância interplanar a ponto de anular as forças atrativas entre as lamelas. Nessa situação as lamelas passam a se comportar como partículas isoladas e são homogeneamente dispersas na matriz polimérica orientadas aleatoriamente e podem estar separadas por dezenas de nanômetros. Esse tipo de estrutura é a mais desejável, pois promove melhoria nas propriedades mecânicas, térmicas e de barreira do material.

A Figura 2.8 representa as três estruturas possíveis de serem obtidas.

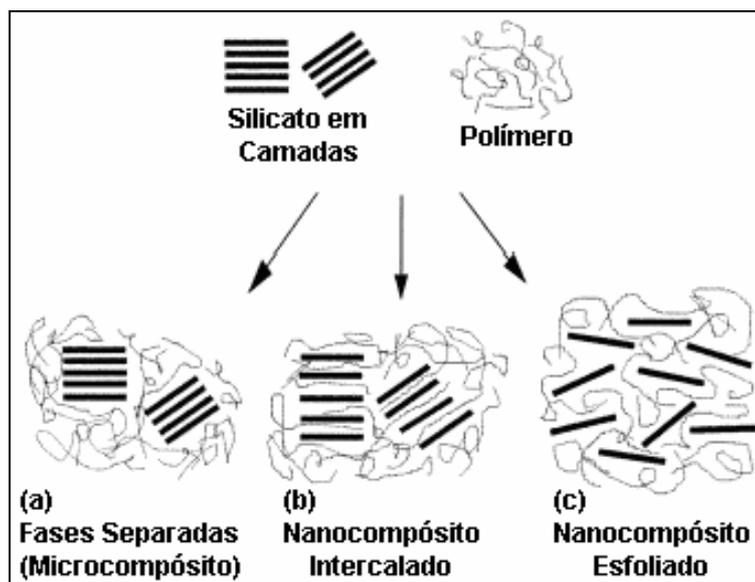


Figura 2.8 Tipos de estrutura possíveis para nanocompósitos polímero/argila [1].

2.1.5 Caracterização estrutural de nanocompósitos

Para a análise da estrutura formada em nanocompósitos, duas técnicas complementares de caracterização são amplamente empregadas: a difração de raios X de alto e baixo ângulo (WAXS e SAXS) e a microscopia eletrônica de transmissão (MET).

De acordo com a evolução da estrutura de intercalada para esfoliada, os padrões de difração de raios X tendem a deslocar-se para valores de 2θ menores, conforme descrito anteriormente, o que significa, pela lei de Bragg, que a distância interplanar basal (001) da argila torna-se maior. Com a esfoliação da argila os picos tendem a ficar mais alargados. Assim, um critério para se determinar a possibilidade de esfoliação do nanocompósito é a determinação, da distância entre as galerias de argila, como mostrado na Figura 2.9.

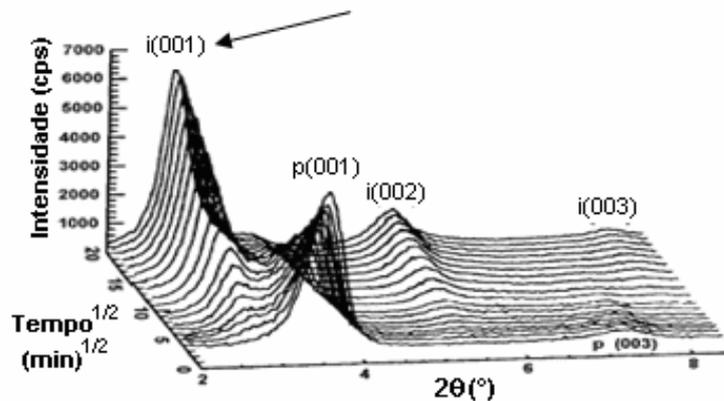


Figura 2.9 Difratoograma em função do tempo para uma argila modificada de fluorhectorita em nanocompósito com PS, via polimerização *in-situ* [15].

Através do monitoramento da posição, forma e intensidade dos picos obtidos por WAXS têm-se medidas quantitativas que comprovam o espaçamento entre as lamelas de argilas e a possibilidade de analisar, também, a cinética de intercalação do polímero. Com a intercalação das cadeias poliméricas, a distância entre as lamelas das argilas aumenta, indicado pelo deslocamento do pico de difração para valores de 2θ menores. Porém, com a obtenção da estrutura esfoliada, os picos de difração referentes ao espaçamento das lamelas da argila desaparecem do difratograma devido à quebra da estrutura cristalina da argila com um elevado aumento da distância entre as camadas. Assim, estudos simultâneos de difração de raios X de alto e baixo ângulo se tornam necessários.

Essas alterações nos difratogramas de WAXS podem ser visualizadas na Figura 2.10, para as três possíveis estruturas que podem ser obtidas para compósitos polímero/argila.

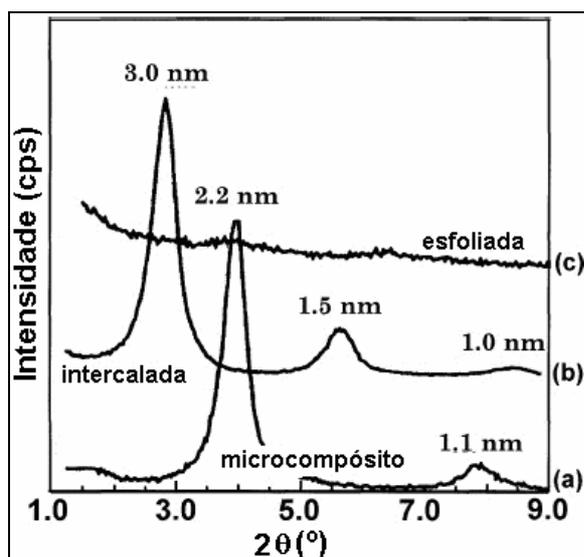


Figura 2.10 Difratoograma de WAXS ilustrando picos característicos de estruturas de compósitos (a) microcompósito, (b) intercalada e (c) esfoliada [6]

Pela microscopia eletrônica de transmissão, pode-se observar visualmente a estruturação, distribuição das fases e o grau de intercalação da argila na matriz polimérica, como ilustrado na Figura 2.11 para um nanocompósito de polipropileno grafitizado com anidrido maleico e argila.

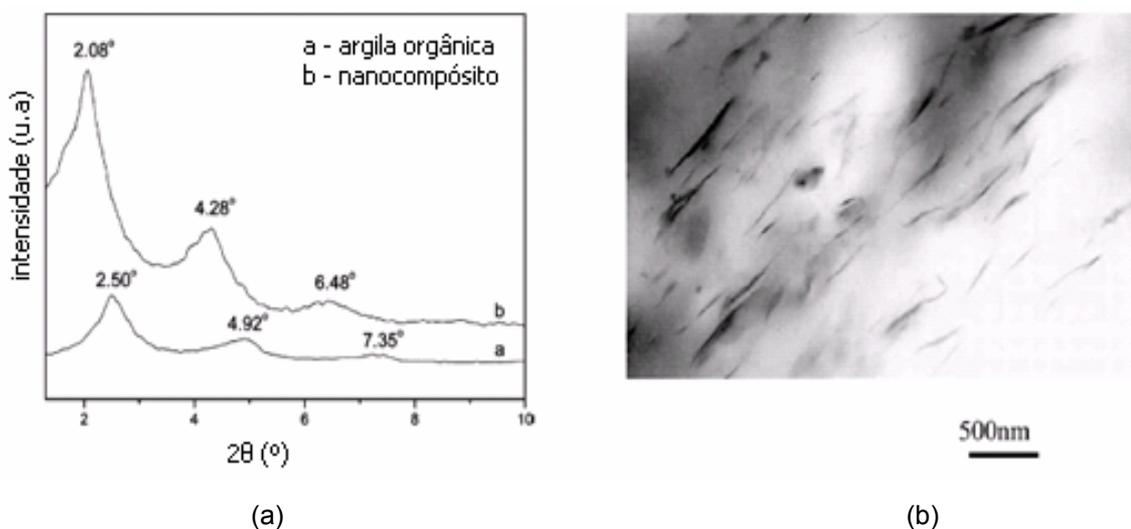


Figura 2.11 a) Difratoograma de nanocompósitos de PP-g-MA com MMT por WAXS, e b) morfologia por MET [15].

Na Figura 2.11 a) verifica-se que ocorreu aumento no espaçamento interlamelar da argila no nanocompósito em relação à argila pura, constatado pelo deslocamento dos picos de difração de raios X para ângulos 2θ menores. Isso é uma indicação de que as cadeias de polipropileno grafitizado com anidrido maleico migraram para o interior das galerias da argila. No entanto, pela Figura 2.11 b), pode-se notar que não ocorreu esfoliação completa da argila, mas apenas intercalação. Portanto, por microscopia eletrônica de transmissão, há a confirmação de que a estrutura formada por PP-g-MA e montmorilonita nessa situação é intercalada.

Para a obtenção de resultados confiáveis por MET, deve-se ter um cuidado especial na preparação das amostras, para garantir que a estrutura estudada seja uma representação estatística da estrutura desenvolvida em todo o nanocompósito. Caso não ocorra dispersão uniforme das lamelas, uma amostra analisada não representará a morfologia do nanocompósito como um todo, isto é, a imagem obtida pode induzir a conclusões precipitadas. Isto pode ocorrer, pois a quantidade de argila utilizada é muito baixa e o tamanho das amostras é pequeno.

2.1.6 Métodos de obtenção de nanocompósitos

Nanocompósitos polímero/argila podem ser obtidos através de diferentes métodos. Os métodos mais utilizados para a obtenção dos nanocompósitos são: a polimerização *in situ*, a intercalação a partir de uma solução e a intercalação a partir do estado fundido.

Na polimerização *in situ*, a obtenção do nanocompósito é realizada diretamente durante a síntese do polímero, envolve a inserção do monômero adequado dentro das galerias da argila, seguido pelo processo de polimerização. O silicato em camada é “inchado” com o monômero líquido (ou uma solução do monômero), de forma que a formação do polímero pode ocorrer na região interlamelar da argila.

Na intercalação a partir de uma solução, a argila modificada organicamente e o polímero são dispersos em um solvente orgânico, compatível para os dois materiais e, em seguida, o polímero dissolve no solvente e então adsorve as camadas do silicato expandidas. Quando o solvente é evaporado, as camadas se reagrupam, formando uma estrutura intercalada. A dificuldade maior desse processo é a escolha de um solvente adequado capaz de promover um nível desejado de esfoliação da argila organofílica na solução e a desvantagem seria o uso de solventes que, na maior parte das vezes, são de alto custo e tóxicos.

A intercalação no estado fundido apresenta grandes vantagens com relação às demais técnicas, como baixo custo, alta produtividade, ausência de solventes e compatibilidade com os equipamentos utilizados no processamento dos polímeros.

Neste último método a argila é diretamente dispersa no polímero fundido. Segundo Fornes e Paul [16], durante a mistura, o nível de tensões (τ) que o polímero fundido exerce na argila vai ser proporcional a sua viscosidade. Altos níveis de tensão de cisalhamento auxiliam na quebra das partículas de argila, como também a esfoliação. Dessa forma, inicialmente, ocorreria a quebra das partículas, formando pilhas (tactóides) que se dispersariam pela matriz, como pode ser observado na Figura 2.12 a. Na seqüência, a transferência de tensões do polímero para esses tactóides levaria a um maior cisalhamento, quebrando esses tactóides em pilhas menores (Figura 2.12 b). Finalmente, as camadas individuais seriam separadas por uma combinação de cisalhamento e difusão das cadeias poliméricas para o interior das galerias; esta etapa depende fundamentalmente do tempo e da afinidade química entre o polímero e argila (Figura 2.12 c).

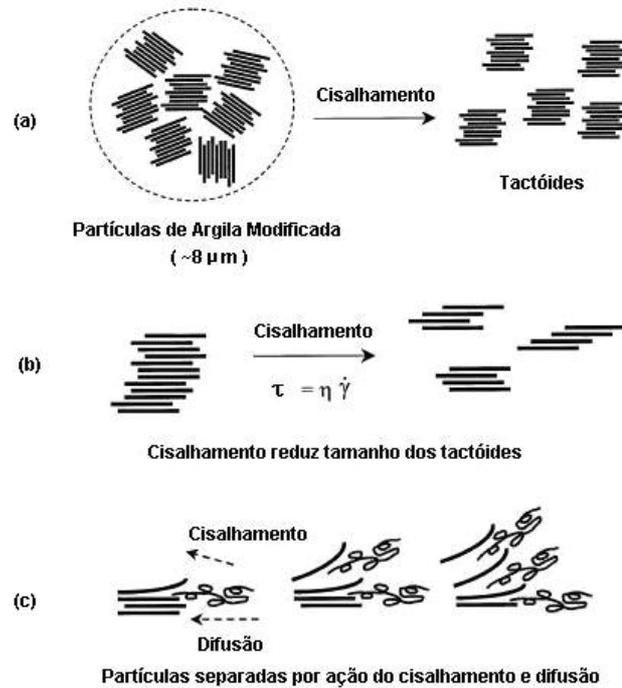


Figura 2.12 Efeito do fluxo cisalhante sobre a esfoliação de argilas modificadas organicamente no método de intercalação no estado fundido [16]

Vaia e Giannelis [17,18] desenvolveram um modelo termodinâmico para descrever a formação de nanocompósitos a partir do estado fundido. Segundo os autores, fatores entrópicos e entálpicos determinam a estrutura formada durante o processamento, segundo a relação $\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$. Com o aumento da separação intercamadas da argila, a cadeia carbônica do modificador da argila adquire liberdade conformacional, aumentando a entropia do sistema, compensando a diminuição de entropia anterior ao confinamento das cadeias poliméricas até uma separação crítica. Acima dessa separação, a entropia total do sistema diminui, pois a perda entrópica relacionada com o confinamento do polímero supera a entropia gerada pela mobilidade das cadeias do modificador orgânico e a formação do nanocompósito torna-se entropicamente desfavorável. Dessa forma, para que a intercalação do polímero continue, é necessária a formação de interações favoráveis entre o polímero e a superfície da argila que irão influenciar na entalpia. Essas interações devem ser maximizadas com a escolha do modificador orgânico

adequado, que aumente o número de sítios superficiais capazes de interagir com o polímero.

2.2 Processo de extrusão

O processo de extrusão é um dos métodos mais importantes e utilizados industrialmente para a transformação de materiais poliméricos. [19-24].

O processo de extrusão consiste basicamente em fundir, homogeneizar e transportar o material polimérico. Em uma extrusora, uma rosca arquimediana, gira dentro de um barril aquecido por meio de mantas elétricas ou por sistema de troca de calor, arrasta o material polimérico que é alimentado, por meio de um funil, em uma de suas extremidades, através das zonas aquecidas do barril. Conseqüentemente, o polímero é aquecido, fundido, misturado e forçado, sob pressão, a passar através de uma abertura na extremidade oposta, denominada matriz, produzindo assim um perfil contínuo, de seção transversal constante e de formato equivalente ao desta matriz. O material extrudado é resfriado progressivamente, até tornar-se sólido [19,22].

As roscas utilizadas no processo de extrusão apresentam três zonas distintas: zona de alimentação, zona de compressão (ou plastificação), e zona de dosagem (ou controle de vazão). A Figura 2.13 indica os principais parâmetros geométricos de uma rosca de extrusão.

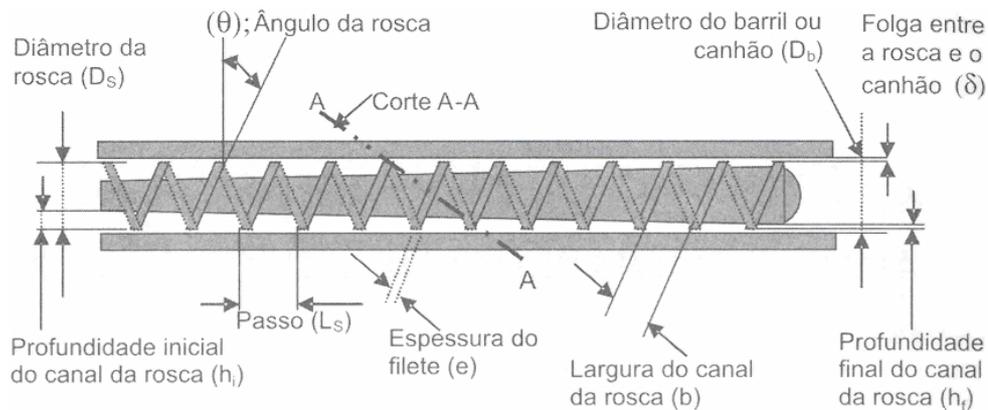


Figura 2.13 Esboço de uma rosca única e seus principais fatores geométricos [22].

Na zona de alimentação, a profundidade do canal é constante, e o material sólido irá se mover como resultado do movimento relativo entre os contornos das partículas, isto é, a superfície da rosca e a do barril. O fluxo das partículas é determinado pelas forças atuantes, basicamente de fricção, compactando-as rapidamente, formando um leito sólido que se movimenta em direção à zona de compressão.

Na zona de plastificação, o polímero é fundido basicamente por duas maneiras: aquecimento viscoso, e pelo calor fornecido pelo aquecimento externo.

Na zona de dosagem, o polímero fundido é homogeneizado. A profundidade do canal é constante, entretanto menor que na zona de alimentação. Dessa forma, com a alta taxa de cisalhamento garante-se que o material esteja homogeneizado, no que diz respeito à uniformidade de composição e temperatura, para então ser bombeado para o cabeçote e matriz da extrusora, onde ocorre a conformação do material [19,21].

As principais variáveis operacionais são: a velocidade de rotação da rosca e o perfil de temperatura no barril. Já as principais variáveis de projeto são o diâmetro e comprimento da rosca, também conhecido por razão L/D , o qual determina o tempo de residência do polímero na extrusora. Detalhes do projeto da rosca, como o número de filetes paralelos, ângulo da hélice, profundidade do canal e várias outras modificações geométricas contribuem para a qualidade da plastificação e da homogeneização do polímero fundido. O

perfil de rosca é o fator mais importante para determinar o sucesso em uma operação de extrusão.

Além da extrusora de rosca única, existem as extrusoras de rosca dupla, entre as quais a interpenetrante é a mais utilizada. Existem diferenças notáveis no bombeamento, fusão e mecanismos de mistura entre as extrusoras de rosca única e de rosca dupla, assim como entre os vários tipos de extrusoras de rosca dupla.

2.2.1 Extrusora dupla rosca

A extrusora dupla rosca (EDR) é um equipamento de mistura muito versátil e que tem sua utilização aumentada gradativamente para o processamento de polímeros, principalmente em processos especiais, como processamento reativo, compostagem, degradação controlada, entre outros. Suas principais vantagens sobre a extrusora de rosca simples incluem tempos de residência menores com distribuição mais estreita e maior capacidade de mistura dos componentes [19-21].

A extrusora dupla rosca apresenta algumas classificações, mas aqui somente se relatará sua classificação quanto ao posicionamento entre as roscas e quanto ao sentido de rotação das mesmas. Quanto ao posicionamento entre roscas, as extrusoras dupla rosca são diferenciadas pela distância entre os centros das roscas, conforme se observa na Figura 2.14, e são classificadas em não interpenetrantes, tangenciais e interpenetrantes.

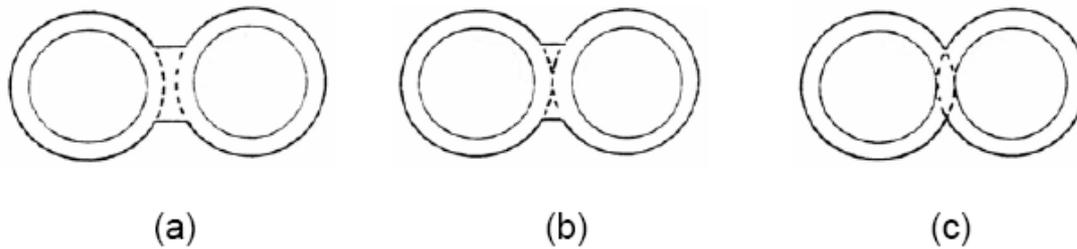


Figura 2.14 Classificação da extrusora dupla rosca com relação ao posicionamento das roscas: a) não interpenetrante, b) tangencial e c) interpenetrante.

Quanto ao sentido de rotação, são classificadas em corrotativas, quando ambas as roscas giram no mesmo sentido, e contra-rotativas quando giram em sentidos opostos (Figura 2.15).

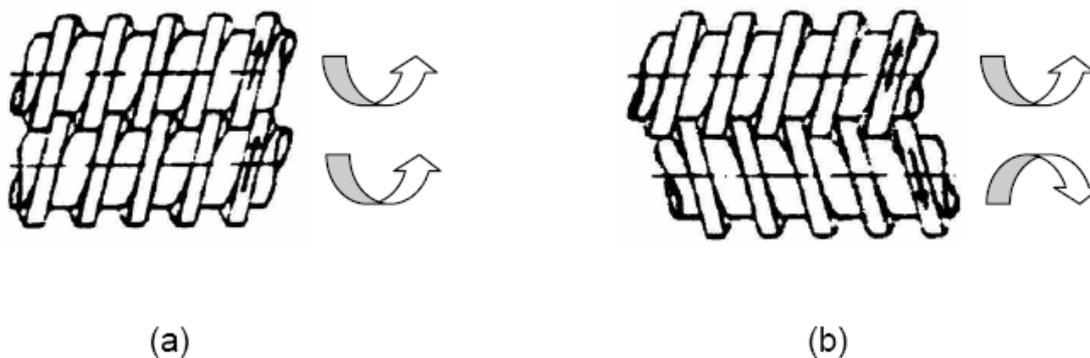


Figura 2.15 Classificação da extrusora dupla rosca com relação ao sentido de rotação das roscas: (a) corrotativas, (b) contra-rotativas.

Algumas extrusoras dupla rosca são projetadas e fabricadas para possuir um arranjo modular, isto é, a rosca é constituída por seções individuais que se encaixam em uma haste, sendo possível que diferentes perfis de rosca possam ser montados para proporcionar um maior controle no cisalhamento e condições de mistura. Os principais elementos de rosca incluem elementos de condução, próprios para o transporte, e elementos malaxadores ou de mistura, constituídos por discos dispostos conjugadamente e perpendiculares ao eixo de rotação da rosca, sendo que estes discos podem ser de variadas larguras e podem estar deslocados entre si em determinados ângulos com relação ao

centro do elemento. Tanto os elementos de condução como os de malaxagem podem se apresentar na forma de elementos de passo reverso, que forçam o material a ser conduzido no sentido contrário ao normal de extrusão.

Os segmentos de rosca podem ser montados a fim de permitirem misturas distributivas e dispersivas. Por mistura distributiva entende-se como os repetidos rearranjos espaciais de dois ou mais componentes para aumentar a uniformidade na mistura e mistura dispersiva refere-se à quebra de aglomerados de partículas em uma matriz fluída [20].

Para extrusoras modulares, diferentes perfis de rosca podem ser combinados em qualquer local da haste para se obter melhor controle na mistura e cisalhamento. A Tabela 2.1 mostra como o passo dos elementos de condução influencia no processo de mistura, cisalhamento e condução do polímero. As extrusoras normalmente não são operadas com canais totalmente cheios. O grau de enchimento é definido como a taxa de volume ocupado pelo material e o volume livre do canal. O passo da rosca é usado para controlar o grau de enchimento com vazão e velocidade de rotação constante. Passo de rosca mais largo pode ser usado para criar baixo grau de enchimento e menor tempo de residência. Passos de rosca mais estreitos são usados para se aumentar o grau de enchimento, fundir mais facilmente o material e melhorar a eficiência de bombeamento de material na matriz. Os elementos de condução de passo reverso (elemento de passo esquerdo ou elemento esquerdo) produzem fluxo de contrapressão por conduzirem o material no sentido inverso. O fluxo de material tem que superar a resistência imposta pelo elemento esquerdo, resultando em uma elevação da pressão local e do grau de enchimento em até 100%, criando uma barreira de fundido.

Os elementos de malaxagem ou malaxadores proporcionam maior grau de mistura e altas taxas de cisalhamento e alongação e são constituídos por discos dispostos conjugadamente e perpendiculares ao eixo de rotação da rosca. Estes discos podem estar defasados em uma variada gama de ângulos e podem ser dispostos de forma a produzir fluxos para frente, neutro (que não apresenta capacidade de transporte sem um gradiente de pressão) ou reverso.

A Tabela 2.2 mostra a influência dos elementos malaxadores na mistura, condução e cisalhamento para elementos com duplo filete, cujos ângulos de defasagem entre os lóbulos são 45 e 90°. A largura dos lóbulos dos elementos malaxadores também interfere no processamento. Discos estreitos têm boas características de mistura e condução, enquanto discos mais largos promovem intenso cisalhamento (Tabela 2.3).

Tabela 2.1 Ação dos elementos de condução [24]

Elemento	Descrição	Mistura	Cisalhamento	Condução
	Fluxo direito, passo de rosca largo.	Baixa	Baixo	Rápido
	Fluxo direito, passo de rosca estreito.	Baixa	Baixo	Lento
	Fluxo reverso, passo de rosca estreito.	Baixa (barreira de fundido)	Médio	Contra-fluxo

Tabela 2.2 Ação dos elementos de malaxagem [24]

Elemento	Ângulo entre Discos	Mistura	Cisalhamento	Condução
	90° (neutro)	Alta	Alto	Baixa
	45° (passo direito)	Baixa	Baixo	Alta
	45° (passo reverso)	Médio (barreira de fundido).	Médio	Contra-fluxo

Tabela 2.3 Influência da largura dos discos de elementos malaxadores [24].

Elemento	Descrição	Mistura	Cisalhamento	Condução
	Discos largos.	Baixa	Alto	baixa
	Discos médios.	Média	Médio	Médio
	Discos estreitos.	alta	Baixo	Alta

Os elementos de mistura tipo “turbina” promovem basicamente mistura dispersiva, já que sua configuração promove um alto cisalhamento ao material polimérico em períodos de tempo muito curtos e os elementos de fluido sofrem o mesmo nível de alta tensão, obtendo-se uma mistura uniforme. A Figura 2.16 apresenta uma fotografia desse tipo de elemento.



Figura 2.16 Elemento de mistura tipo turbina

A configuração da rosca em cada região é diferente, conforme sua função. Para montagem do perfil da rosca na região de alimentação, o elemento de condução de passo direito e largo é usado para maximizar a entrada de material na extrusora, pois possui alta capacidade de transporte e baixo tempo de residência. Na configuração da rosca na região de plastificação, combinações de elementos de mistura com baixo ângulo de defasagem, pás misturadoras, elementos de mistura dentados e elementos de passo reverso são usados para fundir e homogeneizar o polímero, além de promover a mistura distributiva na presença de uma segunda fase, pois haverá uma maior circulação dos materiais nesta região. Já na região de mistura, o uso de elementos de mistura largos, elementos de mistura dentados e

elementos de passo reverso irão favorecer a mistura dispersiva na presença de uma segunda fase. Por fim, no perfil da rosca na região de degasagem e na região próxima à entrada da matriz é utilizado o método de vedação de fundido e baixo grau de enchimento. A vedação de fundido é formada antes do orifício de degasagem, usando elementos de passo reverso ou discos de mistura na direção contrária ao fluxo.

O processo de nanocompósitos via intercalação no estado fundido, requer altas tensões de cisalhamento para iniciar a quebra dos tactóides. Porém, um tempo de residência suficientemente longo, na presença de baixo ou médio cisalhamento, e em temperaturas que não levem à degradação do polímero, é necessário para permitir que o processo de difusão das cadeias poliméricas ocorra entre as lamelas da argila, levando à completa esfoliação do nanocompósito.

Os níveis de cisalhamento e o tempo de residência ao longo das roscas são alterados modificando-se o perfil de rosca para se otimizar a mistura distributiva e dispersiva.

Carneiro [25] estudou os modelos de fluxo nos blocos de mistura de uma EDR co-rotacional através de estudos de tempo de residência e visualizações de fluxo. Esse estudo mostrou que os modelos de fluxo são altamente dependentes das alterações nos ângulos dos blocos de mistura e da presença de elementos de passo reverso, sendo quase insensível às mudanças de velocidade ou taxas de alimentação. O tempo de fluxo é afetado pela geometria da rosca e pelas condições de operação. A seleção de elementos na configuração de rosca deve ser otimizada com o intuito de atender às necessidades e características do processo. Efeitos de mistura, cisalhamento e transporte são vinculados à seqüência de elementos de rosca e, portanto devem estar harmonicamente posicionados ao longo de todo o comprimento da mesma. [26].

Lertwimolnun e Vergnes [27] estudaram o efeito da concentração do compatibilizante de PP-g-MA e das condições de processamento na preparação de nanocompósitos de PP/argila usando um misturador interno e uma extrusora dupla rosca. A análise de raios X mostrou que não foi possível

obter-se intercalação durante o processamento no misturador interno usando PP puro. Por outro lado o espaçamento interlamelar aumentou com o aumento da concentração de compatibilizante (PP-g-MA), mas não foi afetado pelas condições de processamento. No caso da mistura na extrusora dupla rosca a taxa de alimentação mostrou ter grande influência no grau de esfoliação, produzindo melhores dispersões a taxas mais baixas. O grau de esfoliação é diretamente relacionado com a tensão no escoamento destes nanocompósitos PP/argila. Para uma mesma formulação obtiveram-se melhores resultados quando se utilizou a extrusora dupla rosca indicando que a quantidade de compatibilizante pode ser minimizada otimizando-se as condições de processamento da extrusora, particularmente no caso do perfil de rosca usado.

2.2.2 Distribuição de tempos de residência

Uma das maneiras de se conhecer o desempenho de uma extrusora é através da análise do comportamento da curva de Distribuição de Tempos de Residência (DTR). A curva de DTR além de informar quanto tempo uma porção do material foi exposta às condições de temperatura e cisalhamento, informa também as características do fluxo e de mistura axial, que é importante nos processos de mistura e extrusão reativa.

Durante o processamento na extrusão, a massa fundida é conduzida por diferentes caminhos que apresentam diferentes velocidades provocando o atraso ou o adiantamento de algumas moléculas em relação ao todo, havendo então não somente um valor único de tempo de residência, mas sim uma distribuição em torno de um valor médio [28,29]. A DTR de um material, durante o processo de extrusão, é comumente determinada através da técnica de resposta a um estímulo pulsado, na qual um material diferente do material de fluxo, chamado marcador ou traçador, é alimentado instantaneamente em uma determinada posição do barril e a sua concentração é medida em função do tempo [28]. A figura 2.17 mostra um exemplo de DTR.

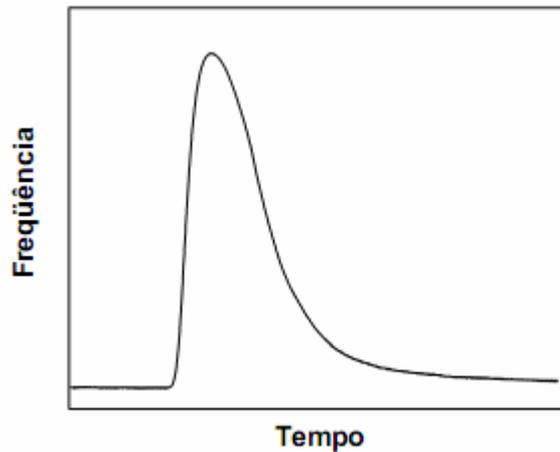


Figura 2.17 Aspecto de uma curva de distribuição de tempos de residência em uma extrusora.

Algumas medidas de DTR são realizadas em tempo real, com a utilização de um sistema de detecção acoplado a extrusora. Nesse caso, a concentração do traçador é detectada como função de uma propriedade particular do sistema.

2.3 Análise da Morfologia em tempo real durante a extrusão

As análises em tempo real durante o processamento de polímeros são relatadas na literatura como uma forma de se obter informações sobre as propriedades e características dos materiais obtidos de forma rápida, precisa evitando etapas de preparação de amostras. Coates e colaboradores. [30] colocam que as análises em tempo real têm por objetivo:

- manter a representatividade das amostras testadas, uma vez que análises *off-line* são limitadas a quantidades de amostras que muitas vezes não traduzem a característica ou propriedade do conjunto;
- reduzir o tempo total de análise, de forma a predizer as propriedades instantaneamente em alguns casos.

Além destas atribuições, também se acrescenta que uma necessidade importante das análises em tempo real constitui o controle de propriedades durante um determinado processamento, como é o caso do presente trabalho e de outros citados na literatura [30-32]. As metodologias de análise em tempo real utilizam para a caracterização das misturas técnicas espectroscópicas [30], microscópicas [33], atenuação de ultra-som [30], relaxação dielétrica [34,35], extinção de luz [36], entre outras. Como a maioria das técnicas empregadas não é absoluta, se faz necessária uma etapa de calibração para a correspondência entre a medida feita em tempo real e a propriedade de interesse.

Especificamente para o caso do processo de extrusão, as técnicas em tempo real são divididas em técnicas *on-line* e *in-line*. Nas técnicas *on-line* é feito um desvio do fluxo principal de extrusão para um canal adjacente ao barril da extrusora e nesse canal se instala o dispositivo de detecção. Nas técnicas *in-line* o sistema de detecção é acoplado de forma a fazer uma análise do fluxo principal de extrusão. Coates e colaboradores [30] com a finalidade de estudar a composição da blenda PP/ HDPE, montaram um aparato no cabeçote da extrusora de rosca simples para medidas *on-line* via espectroscopia MIR e NIR, e medidas *in-line* via espectroscopia NIR e Raman e medida de ultra-som. Notaram que a precisão dos métodos espectroscópicos era da ordem de até 2% de HDPE na blenda, enquanto o método ultra-sônico distinguia sinais com blendas de até 1% de HDPE.

Tatibouët e Huneault [37] utilizaram um instrumento para verificar a dispersão de carbonato de cálcio (CaCO_3) em PP durante a extrusão, baseado na atenuação de ultra-som no fluxo. A técnica mostrou concordância com dados de microscopia ótica quando analisados a influencia da distribuição e do tamanho da partícula.

Pinheiro e colaboradores [38] estudaram a morfologia da blenda PP/PA6 *in-line* no estado transiente. As medidas do detector acompanham a redução do tamanho de partícula da segunda fase durante o processo e o sensor é sensível à concentração de compatibilizante utilizado.

O primeiro trabalho a utilizar técnicas *in line* para o acompanhamento de nanocompósitos é apresentado por Noda e colaboradores [34] que estudaram o comportamento de relaxação dielétrica da matriz polimérica a nível molecular para correlacionar com a morfologia e microestrutura de nanocompósitos de poliamida 6/argila. As medidas de relaxação foram feitas *on-line* através de uma matriz com o detector de relaxação dielétrica. As propriedades obtidas *on-line* foram comprovadas por medidas *off-line*, usando uma regressão não linear junto com a relação temperatura/freqüência observada nas curvas de relaxação dielétrica. Os autores observaram duas relaxações dielétricas no nanocompósito fundido: relaxação devido a movimentos segmentais a nível molecular, e a relaxação Maxwell-Wagner (MW) resultante da polaridade interfacial da resina com a interface da argila. Com esses dados foi possível a construção de uma curva mestra da relaxação dielétrica, levando em conta as duas componentes responsáveis pela relaxação dielétrica nos nanocompósitos, onde foi possível observar o impacto da presença da argila no processo de relaxação dielétrica.

Davis e colaboradores [35] também estudaram o comportamento de relaxação dielétrica de nanocompósitos de poliamida 6/argila, através de medidas *on-line*. Os autores observaram que parâmetros da dispersão dielétrica eram sensíveis a concentração de argila e ao nível de esfoliação da mesma. Eles notaram que a variação da concentração de argila pode ser relacionado com a força de dispersão Maxwell-Wagner ($\Delta\epsilon_{mw}$), e essa relação é independente do nível de esfoliação da argila. A morfologia do nanocompósito, intercalado/esfoliado, é relacionada com o valor da freqüência característica de relaxação Maxwell-Wagner e com a resistência a condutividade e mobilidade das cadeias desse polímero, pois em alguns casos os valores para duas dessas variáveis para a morfologia intercalado ou esfoliado são muito parecidos necessitando da análise da outra variável que apresenta características distintas entre a morfologia intercalada e esfoliada para poder fazer a correlação entre propriedades de relaxação dielétrica e nível de esfoliação (morfologia) do nanocompósito.

2.3.1 Interação luz matéria (monitoramento óptico)

A matéria é composta por cargas discretas: os elétrons e os prótons. Se um obstáculo, que pode ser um elétron, átomo ou molécula, sólido ou líquido, for iluminado por uma onda eletromagnética, as cargas elétricas no obstáculo ficam sujeitas a um movimento oscilatório pelo campo elétrico da onda incidente.

Uma parte das cargas elétricas são aceleradas e irradiadas por todas as direções (Figura 2.18). Esta radiação secundária é chamada de radiação espalhada [39-42]. Algumas cargas do feixe incidente podem ser transformadas em outro tipo de energia (térmica, por exemplo), em um processo chamado absorção. Espalhamento e absorção não são processos independentes.

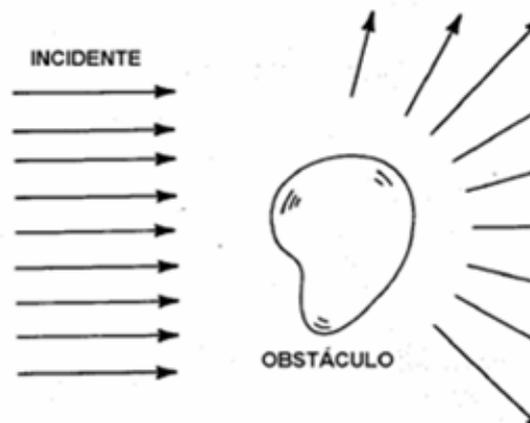


Figura 2.18 Espalhamento da radiação eletromagnética por um obstáculo [39]

Qualquer meio absorve ou espalha radiação. O campo nas vizinhanças de qualquer corpo (átomos, moléculas, partículas, entre outros) induz um momento dipolar no corpo, o qual produz as radiações secundárias. Sólidos, líquidos e gases são considerados opticamente densos porque a separação atômica é menor do que o comprimento de onda da radiação incidente. Assume-se que as interações entre o feixe de radiação com uma interface é estatisticamente homogênea, isto é, o número médio de moléculas ou átomos em um dado elemento de volume é constante e a quantidade dos mesmos é

fixa com o passar de intervalos discretos de tempo. Neste caso, quando o corpo é contínuo e de dimensões relativamente grande, diz-se que o processo de espalhamento ou absorção se dá por flutuações. A antítese desse comportamento são os eventos realizados por partículas, que são corpos menores e considerados, corpos descontínuos. Apesar das expressões matemáticas serem geralmente similares para ambos os tipos, existem diferenças importantes: o espalhamento e absorção por flutuações envolvem argumentos termodinâmicos, enquanto o espalhamento por partículas não.

Outra classificação das interações da radiação com a matéria é relacionada à frequência da radiação secundária. Se ela possuir a mesma frequência da radiação incidente, é dito espalhamento elástico, também chamado espalhamento coerente. Do contrário, quando as radiações incidente e secundária possuírem diferentes frequências, tem-se espalhamento inelástico.

2.3.1.1 Espalhamento, absorção e extinção da luz

Considere-se que uma ou mais partículas são colocadas em um feixe de radiação eletromagnética, conforme mostra o esquema da Figura 2.19.



Figura 2.19 Extinção da radiação eletromagnética por um conjunto de partículas [39]

A taxa com que a energia eletromagnética é recebida pelo detector D é denotada por W . Se as partículas são retiradas do meio, a energia recebida pelo detector seria W_0 , onde $W_0 > W$. Diz-se que a presença das partículas resulta em extinção ou atenuação da intensidade do feixe incidente. Essa diferença entre W_0 e W é devido à absorção (transformação da energia eletromagnética em outra forma de energia) e espalhamento pelas partículas. A extinção depende da composição química das partículas, de sua forma, tamanho, orientação, vizinhança e concentração, e do estado de polarização e frequência do feixe incidente.

A taxa de energia eletromagnética W_a que é absorvida por uma determinada área dA deste conjunto de partículas é igual a:

$$W_a = - \int_A S_a \cdot \hat{n}_r \cdot dA \quad (2.1)$$

onde S_a é um vetor de Poynting para absorção e \hat{n}_r é um vetor direção de absorção. Da mesma forma, pode-se definir a energia espalhada pela área dA e a energia extinguida:

$$W_s = - \int_A S_s \cdot \hat{n}_r \cdot dA \quad (2.2) \quad W_{ext} = - \int_A S_{ext} \cdot \hat{n}_r \cdot dA \quad (2.3)$$

onde S_s e S_{ext} são vetores de espalhamento e extinção respectivamente. A relação existente entre essas equações é:

$$W_{ext} = W_a + W_s \quad (2.4)$$

A magnitude do vetor S pode ser denotada por I , que é chamada irradiância ou intensidade. A seção transversal, que é dada pela razão entre W e I , corresponde à área efetiva onde ocorre a extinção da luz.

$$C_s = \frac{W_s}{I} \quad (2.5) \quad C_{ext} = \frac{W_{ext}}{I} \quad (2.6) \quad C_a = \frac{W_a}{I} \quad (2.7)$$

onde C_{ext} , C_s e C_a são respectivamente as seções transversais de extinção, espalhamento e absorção. Como mostra a Figura 2.20, ela corresponde à projeção da área onde ocorre a extinção da luz em um plano paralelo a essa área e normal ao feixe de luz incidente.

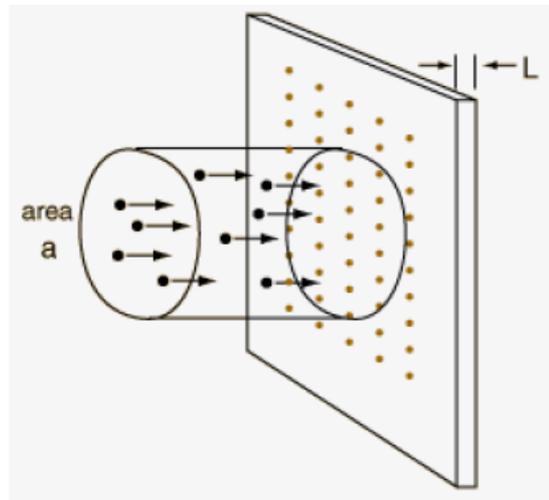


Figura 2.20 Seção transversal de extinção [39].

As seções transversais de extinção, espalhamento e absorção dependem da geometria, do tamanho e da orientação da partícula, da irradiância e do grau de polarização do feixe incidente e do vetor de extinção. Os fatores de eficiência, Q , são dados pela razão entre a seção transversal, C , e a área do conjunto de partículas projetada em um plano perpendicular ao feixe incidente, A :

$$Q_s = \frac{C_s}{A} \quad (2.8)$$

$$Q_{ext} = \frac{C_{ext}}{A} \quad (2.9)$$

$$Q_a = \frac{C_a}{A} \quad (2.10)$$

Esses valores indicam quanto de luz que é extinta, espalhada ou absorvida por uma determinada área.

2.3.1.2 Extinção da luz por um conjunto de partículas

A Figura 2.21 mostra um conjunto de partículas em um espaço com seção que apresenta meio diferente àquele onde a luz inicialmente se propaga.

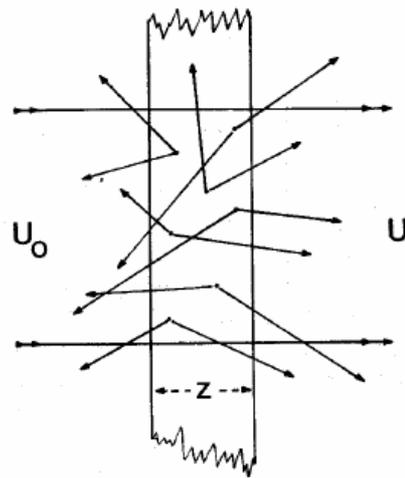


Figura 2.21 Onda incidente em partículas contidas em um espaço limitado [40].

Observa-se que as partículas estão contidas por uma janela limitadora, mas que é transparente à passagem do feixe de luz através das partículas. Uma onda se propagando por um meio pode ser descrita como um distúrbio complexo, U , da seguinte forma:

$$U = U_0 \exp(-i.k_0.n'.z). \exp(-k_0.n''.z) \quad (2.11)$$

onde U_0 é igual à amplitude da onda, k_0 é o número de onda e z é o caminho óptico. A equação descreve uma onda harmônica com decaimento exponencial na amplitude, à medida que avança no meio. A intensidade da onda, I , é igual a $|U|^2$ ou:

$$I = I_0 \cdot \exp(-2i.k_0.n'.z). \exp(-2.k_0.n''.z) \quad (2.12)$$

onde $I_0 = |U_0|^2$ e é igual à intensidade total incidente na amostra. O primeiro termo exponencial corresponde à refração, pois n' está relacionado com o desvio do feixe, e o segundo termo exponencial corresponde à extinção, sendo que n'' descreve a atenuação da onda. Portanto, quando esse feixe atravessa o conjunto de partículas apresentado na Figura 2.21, o decaimento nesta intensidade é igual a [42]:

$$I = I_0 \exp(-2.k_0.n'' .z) \quad (2.13)$$

O fluxo do feixe incidente na amostra, Φ_0 , é equivalente ao poder óptico, ou seja, um feixe de área transversal A e irradiância I se propagando em certa direção normal possui fluxo igual ao produto $I \cdot A$. Para um feixe com fluxo Φ_0 , o fator de transmissão direta, T , é a razão entre I e I_0 :

$$T = \frac{I}{I_0} = \exp(-2.k_0.n'' .z) \quad (2.14)$$

O fator de transmissão direta também pode ser dado pela equação:

$$T = \exp[-c.(\sigma + \kappa).z] \quad (2.15)$$

Igualando a equação 2.14 com a equação 2.15, tem-se:

$$\sigma + \kappa = 2.k_0.n'' \quad (2.16)$$

Os termos σ e κ são, respectivamente, o coeficiente de espalhamento, ou turbidez, e o coeficiente de absorção, ou absorbtividade. A soma ($\sigma + \kappa$) é o coeficiente de atenuação ou de extinção (γ) do meio espalhador. A Figura 2.22 mostra uma aplicação da luz para medidas em polímeros ou outros tipos de partículas suspensas em um meio.

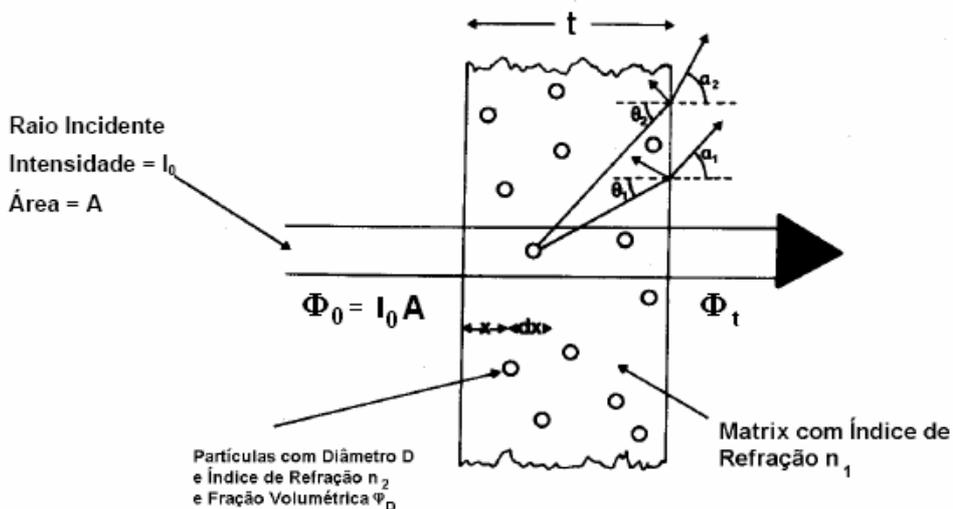


Figura 2.22 Extinção da luz por um conjunto de partículas dispersas em um meio [42].

A Figura 2.23 é uma ilustração esquemática do que se apresenta na Figura 2.22, podendo-se definir alguns parâmetros utilizados para caracterizar o fenômeno de extinção. O feixe transmitido, Φ_T , é a parcela do feixe incidente colimado que atravessa a amostra, o termo Φ_{Sf} denota a porção que é espalhada para frente, ou seja, com um ângulo de 0° . A porção espalhada ainda apresenta duas subdivisões: $(\Phi_S)_{0}^{2,5}$, que corresponde aos feixes espalhados entre 0 e $2,5^\circ$; e, $(\Phi_S)_{2,5}^{90}$ correspondente aos feixes espalhados entre $2,5$ e 90° . Outro termo que se soma a estes é o feixe retroespalhado, isto é, o feixe espalhado para trás, Φ_{BS} . As relações entre essas frações são mostradas na Tabela 2.4.

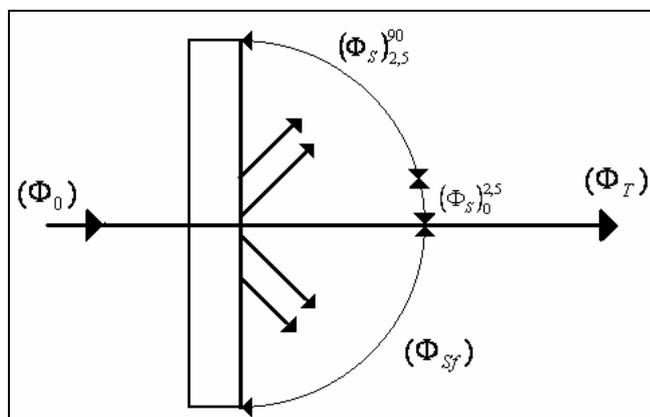


Figura 2.23 Definição de parâmetros utilizados para caracterizar a extinção da luz no meio [42].

Tabela 2.4 Relação entre as frações de fluxo de feixe de luz colimado [42].

Parâmetro	Definição	Relação
Transmitância direta	Taxa de radiação transmitida através da amostra	$\frac{\Phi_T}{\Phi_0}$
Fluxo transmitido total	Soma da radiação transmitida e da espalhada para frente.	$\Phi_T + \Phi_{Sf}$
Transmitância total	Taxa do fluxo transmitido total através da amostra	$\frac{\Phi_T + \Phi_{Sf}}{\Phi_0}$
Névoa ("Haze")	Fração da luz transmitida que desvia do feixe transmitido direto por um ângulo maior que $2,5^\circ$.	$\frac{(\Phi_S)_{2,5}^{90}}{\Phi_T + \Phi_{Sf}}$
Fração de feixe espalhado para frente	Razão entre o feixe espalhado para frente e a transmitância total	$\frac{\Phi_{Sf}}{\Phi_T + \Phi_{Sf}}$

Neste estudo será dada maior ênfase ao fluxo transmitido total. Um feixe de luz não polarizada com intensidade I_0 e área A , incidindo no meio mostrado na Figura 2.21, cuja espessura é igual a t , sofre uma atenuação inicial devido à refração na fronteira entre os dois meios por um fator igual à $\frac{4n_1}{(n_1 + 1)^2}$ onde n_1 é igual ao índice de refração da matriz. Essa atenuação ocorre tanto na entrada quanto na saída do feixe do meio e, portanto, o efeito da atenuação por refração é multiplicativo. Não obstante, esse efeito não será considerado, pois o principal é a atenuação que ocorre quando o feixe de luz passa pelas partículas dispersas. Esse fator de atenuação na transmissão é igual a:

$$T = \frac{\Phi_T}{\Phi_0} = \exp(-N.C_{ext}.t) \quad (2.17)$$

onde N é o número de partículas espalhadoras por unidade de volume, C_{ext} é a seção transversal de espalhamento e t é o caminho óptico. O valor de N para partículas de fração volumétrica Φ_D e diâmetro D é igual a:

$$N = \frac{6.\Phi_D}{\pi.D^3} \quad (2.18)$$

sendo que Φ_D corresponde à fração volumétrica das partículas com diâmetro D .

Trabalhando com as equações apresentadas tem-se que:

$$c.(\sigma + \kappa) = \frac{6.\Phi}{\pi.D^3}.C_s \quad (2.19)$$

que mostra a relação entre a concentração de partículas e a turbidez, com o coeficiente de extinção do meio e o tamanho das partículas.

2.4 Objetivos deste trabalho

O levantamento bibliográfico descrito até o momento, apresenta pontos importantes a serem considerados para o processo de extrusão como, por exemplo, o entendimento do desenvolvimento da morfologia de compósitos, a fim de prever as características e propriedades do material final, o

desenvolvimento de técnicas de análise em tempo real para diminuir o tempo de obtenção dos resultados, a conseqüente correspondência entre os dados experimentais e a propriedade de interesse através de calibração e a utilização da extrusora dupla rosca não apenas como equipamento de mistura, mas também para promover reações entre os compostos processados.

O objetivo desse trabalho foi o de utilizar o detector óptico desenvolvido por Melo e Canevarolo [31,32] para avaliar o efeito da formulação e das condições de operação de uma extrusora dupla rosca no nível de intercalação e esfoliação de argilas tratadas e não tratadas, na formação de nanocompósitos em uma matriz de polipropileno. Será feita a correlação do nível de turbidez medida no transiente e *in-line* do nanocompósito com o nível de desagregação, intercalação e esfoliação das argilas. Tais resultados serão corroborados por medidas *off-line* de difração de raios X.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

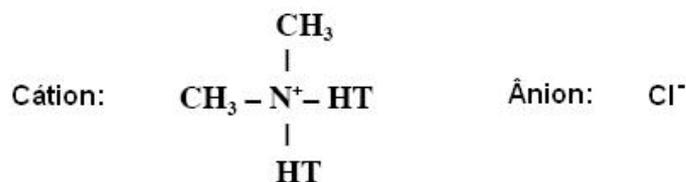
3.1 Materiais

Para a preparação dos nanocompósitos, utilizou-se como matriz o polipropileno homopolímero H 301 da Braskem sob a forma de grânulos. Algumas propriedades desse polímero de acordo com as especificações técnicas [43] são: densidade de $0,905 \text{ g/cm}^3$ (ASTM D-1505) e índice de fluidez de $10\text{g}/10\text{min}$ (230°C , $2,16 \text{ Kg}$, ASTM 1238).

O compatibilizante utilizado foi um copolímero de polipropileno enxertado com anidrido maleico (PP-g-MA), Polybond 3200 da Chemtura, na forma de grânulos, com índice de fluidez $250\text{g}/10\text{min}$ (230°C , $2,16 \text{ Kg}$, ASTM 1238). A concentração em peso de grupos funcionais reativos é de $0,8\%$.

Como carga inorgânica foram utilizadas argilas com e sem tratamento de organofilização na forma de pó. A diferenciação entre as argilas sem tratamento utilizadas está no cátion que estabiliza a estrutura cristalina da argila e para o caso das argilas com tratamento de organofilização está no sal de amônio quaternário utilizado.

- Argilas sem tratamento:
 - Cloisite[®] Na⁺ da Southern Clay Products Inc – Gonzales/TX, com densidade de $2,86 \text{ g/cm}^3$ e espaçamento basal (d_{001}) de $1,17 \text{ nm}$ conforme especificações do fabricante [44].
 - Bentonita K⁺ da Bentonita União Nordeste.
- Argilas com tratamento de organofilização fabricadas pela Southern Clay Products Inc – Gonzales/TX [44]:
 - Cloisite[®] 15A, tratada com o sal de estrutura:

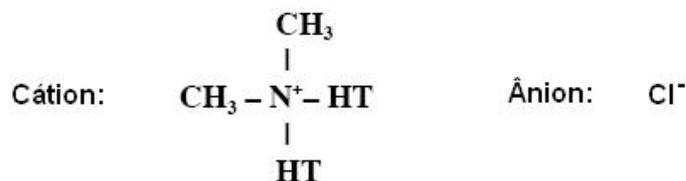


HT = grupo alquila longo. Constituição: ~ 65% C18; ~ 30% C16; ~ 5% C14

Figura 3.1 Estrutura química do modificador orgânico da Cloisite® 15A.

A concentração do modificador é de 125 meq/100g de argila. Sua densidade é de 1,66 g/cm³, com espaçamento inicial (d₀₀₁) de 3,15 nm.

➤ Cloisite® 20A, tratada com o sal de estrutura:

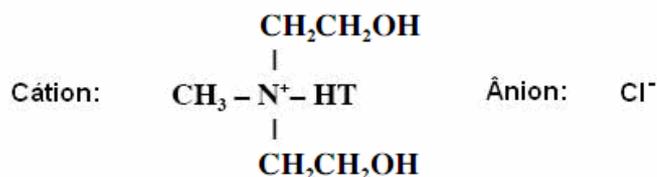


HT = grupo alquila longo. Constituição: ~ 65% C18; ~ 30% C16; ~ 5% C14

Figura 3.2 Estrutura química do modificador orgânico da Cloisite® 20A.

A concentração do modificador é de 95 meq/100g de argila. Sua densidade é de 1,77 g/cm³, com espaçamento inicial (d₀₀₁) de 2,42 nm.

➤ Cloisite® 30A, tratada com o sal de estrutura:



HT = grupo alquila longo. Constituição: ~ 65% C18; ~ 30% C16; ~ 5% C14

Figura 3.3 Estrutura química do modificador orgânico da Cloisite® 30B.

A concentração do modificador é de 90 meq/100g de argila. Sua densidade é de $1,98 \text{ g/cm}^3$, com espaçamento inicial (d_{001}) de 1,85 nm.

Como material de referência sinterizou-se a argila Cloisite[®] 20A, para a remoção de toda a matéria orgânica presente. Escolheu-se esta argila pois ela é a mais utilizada em trabalhos científicos para a fabricação de nanocompósitos de polipropileno. A sinterização foi feita em uma mufla a 600°C durante duas horas. Essa argila foi denominada Sinterizada.

As argilas utilizadas serão especificadas nos resultados apenas pelo cátion para as argilas não tratadas (K^+ e Na^+) e para as argilas tratadas será utilizada apenas a denominação numérica comercial (15A, 20A e 30B). Antes da utilização, as argilas foram secas em uma estufa a vácuo por 36 horas a 80°C .

3.2 Métodos

3.2.1 Sistema de detecção

O sistema óptico de detecção utilizado para as medidas in-line foi desenvolvido por Santos e Canevarolo [31,32]. O detector consiste das seguintes partes: matriz, fonte luminosa, fotocélula, fonte de alimentação, sistema condicionador de sinal, sistema de apresentação e armazenamento de dados (Figura 3.4).

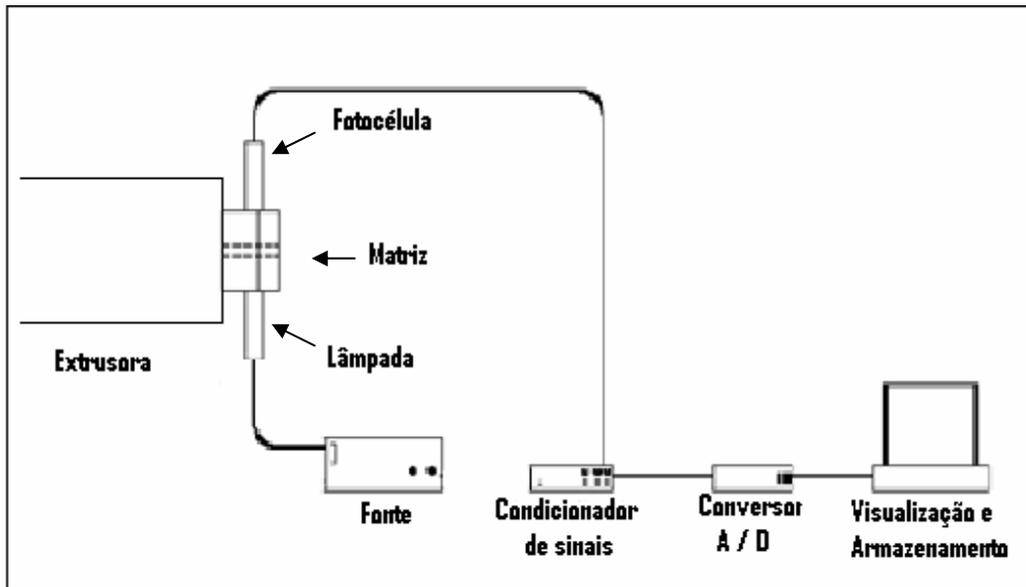


Figura 3.4 Sistema óptico de detecção in-line.

3.2.1.1 Matriz de extrusão

A matriz utilizada para esse estudo é apresentada na Figura 3.5. Ela é do tipo fenda e é formada por duas partes unidas por parafusos. Sua seção retangular possui 15 mm de comprimento e 1,5 mm de largura. Cada parte da matriz contém um furo passante para o encaixe perfeito de cilindros de vidro boro-silicato para permitir a transmissão da radiação luminosa da fonte, passando pela amostra e atingir a fotocélula. Para assegurar completa vedação e evitar vazamentos do polímero fundido os vidros são cuidadosamente envolvidos com fita de PTFE e fixados por um sistema duplo de vedação.

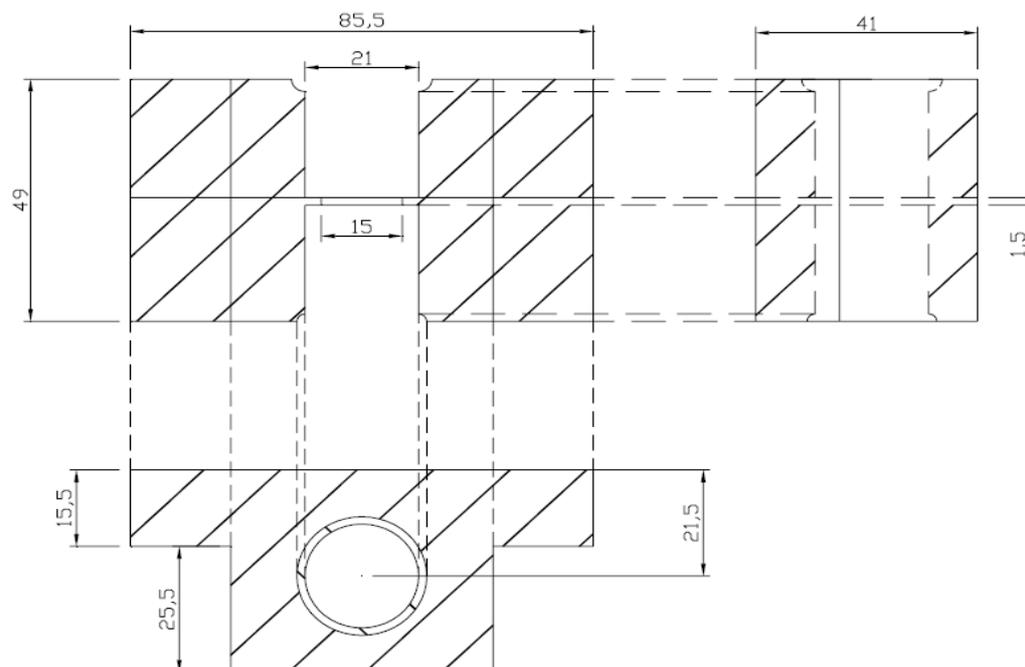


Figura 3.5 Matriz utilizada (escala mm)

3.2.1.2 Fonte luminosa e fotocélula

A Figura 3.6 mostra a fonte luminosa e a fotocélula já acopladas a matriz. A fonte luminosa consiste em uma lâmpada de filamento de luz branca com potência de 20W. A fotocélula é do tipo LDR (*light dependent resistor*) com diâmetro aproximado de 11 mm. A fotocélula consiste em uma pequena placa de material semicondutor, intrínseco ou com baixo nível de dopagem, com dois eletrodos metálicos nas extremidades para aplicação de tensão externa. A resistência da fotocélula varia inversamente com a intensidade de luz incidente.

Lâmpada e fotocélula ficam presas por duas hastes de latão, acondicionadas em uma camisa de latão com um sistema de refrigeração por circulação de água. A figura apresenta o sistema de refrigeração desenhado apenas em uma das peças para melhor observação. Um difusor é utilizado em frente à lâmpada para que incida luz difusa no polímero. Uma peça de celeron é colocada entre a matriz e as peças de latão para reduzir a condução de calor.

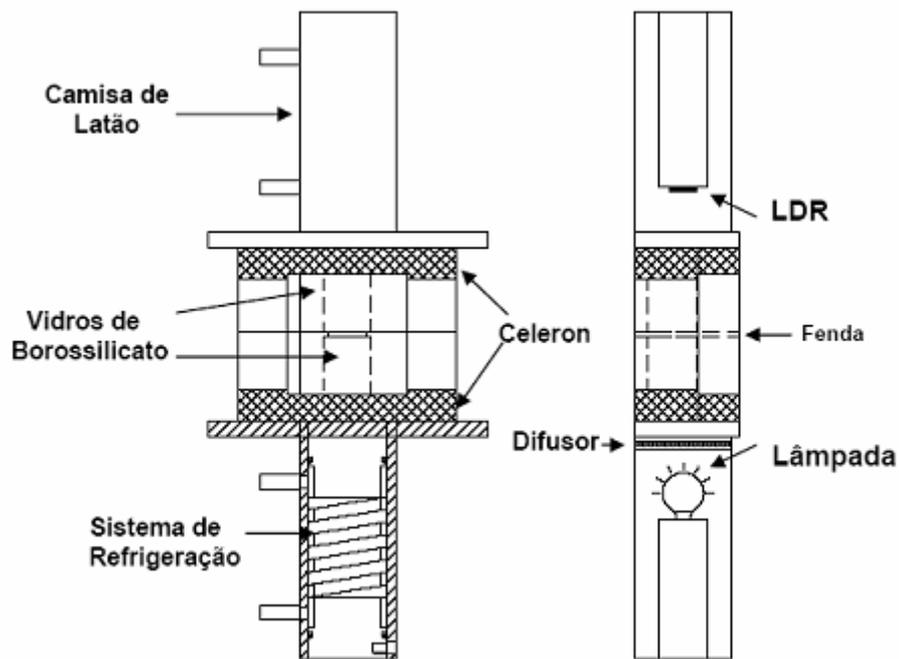


Figura 3.6 Sistema de fonte luminosa e fotocélula acoplada à matriz.

3.2.1.3 Fonte de Alimentação

Duas fontes de alimentação são utilizadas, uma para a fotocélula outra para a lâmpada. A fonte que alimenta a lâmpada fornece energia para o sistema a partir da rede local (110 ou 220 V) e a converte e estabiliza para 12 V. Já a fonte que alimenta a fotocélula converte e estabiliza a energia para 5 V.

3.2.1.4 Sistema condicionador de sinais e de armazenamento de dados

Esse sistema detecta a variação da resistência da fotocélula através da variação da diferença de potencial. O sinal na forma de milivoltagem é lido por uma interface *National Instrument (USB 6218)* que o transforma em digital e o

transfere para um computador portátil (laptop). Este coleta, armazena e apresenta os dados obtidos.

3.2.1.5 Normalização do sinal obtido

O sinal na forma de milivoltagem é matematicamente normalizado como mostra a Figura 3.7. A partir do gráfico de DTR, obtido diretamente da medida transiente, define-se o valor V_0 para a milivoltagem média da linha de base e V_S a voltagem de saturação, determinada quando não há radiação luminosa chegando à fotocélula (ou seja com a lâmpada desligada).

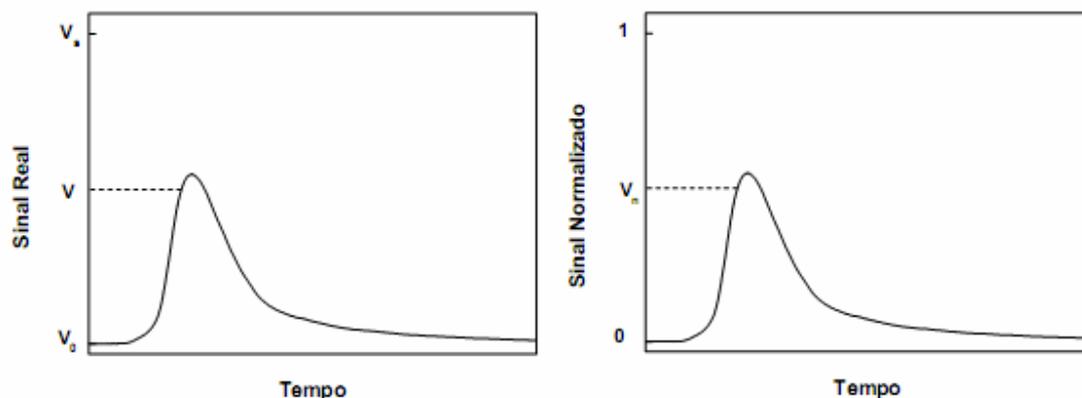


Figura 3.7 Normalização do sinal.

Tomando $V_0 = 0$ e $V_S = 1$ o sinal lido V é normalizado conforme Equação 3.1.

$$\frac{V - V_0}{V_S - V_0} = \frac{V_N - 0}{1 - 0} \therefore V_N = \frac{V - V_0}{V_S - V_0} \quad (3.1)$$

As equações 2.17 e 2.18 podem ser desenvolvidas, assumindo-se que a relação entre o fator de transmissão direta T e a voltagem normalizada V_n é igual a $T = 1 - V_n$, e transformadas na equação 3.2.

$$T = 1 - V_N = \exp\left(-\frac{6\phi_D C_S t}{\pi D^3}\right) \quad (3.2)$$

Tomando-se o logaritmo decimal de ambos os lados têm-se:

$$\log(1 - V_N) = -\frac{6\phi_D C_S t}{2,3026\pi D^3} \Rightarrow \log\left(\frac{1}{1 - V_N}\right) = \frac{2,6057\phi_D C_S t}{\pi D^3} \quad (3.3)$$

o termo ϕ_D indica a fração volumétrica de partículas com diâmetro D. Como a intensidade do sinal é obtida em função da concentração, a equação 3.3 mostra a relação entre esta e a fração volumétrica para suspensões diluídas.

$$\phi_D = \frac{W_D}{\rho_D} \quad (3.4)$$

onde w e ρ são respectivamente a concentração e a densidade de uma partícula de diâmetro D. Portanto substituindo a Equação 3.4 em 3.3 tem-se:

$$\log\left(\frac{1}{1 - V_N}\right) = \left[\frac{2,6057.t}{\pi.\rho}\right] \frac{w C_S}{D^3} \quad (3.5)$$

onde t é o caminho óptico (espessura da fenda = 1,5mm), ρ é a densidade da partícula, w é a concentração das partículas dispersas, C_S é a secção transversal de extinção, e D é o tamanho das partículas.

A Equação 3.5 apresenta a relação entre o sinal do detector e parâmetros relacionados à dispersão da segunda fase (w, ρ , D e C_S).

3.2.2 Calibração em bancada

Para a calibração do detector e verificação de sua dependência com parâmetros físicos da segunda fase, tais como os previstos na Equação 3.5, utilizou-se suspensões aquosas de pós cerâmicos em um arranjo como ilustrado na Figura 3.8. À matriz tipo fenda devidamente montada, fixaram-se em suas extremidades duas placas de latão onde estão conectadas mangueiras de 6,35 mm de diâmetro (1/4"). Para a vedação do sistema, se usa uma placa de borracha entre as paredes da matriz e as placas de latão, além de graxa de silicone nas superfícies da matriz.

Em um béquer com capacidade para 2000 mL, se adicionou 1000 mL de água destilada (quantidade utilizada em todas as medidas) e dentro desse béquer colocou-se uma bomba de água peristáltica, do tipo utilizada em aquários e um agitador magnético. O conector localizado na entrada da matriz era ligado a uma mangueira, que tinha a outra extremidade livre, mas com saída para dentro do béquer, fechando o sistema.

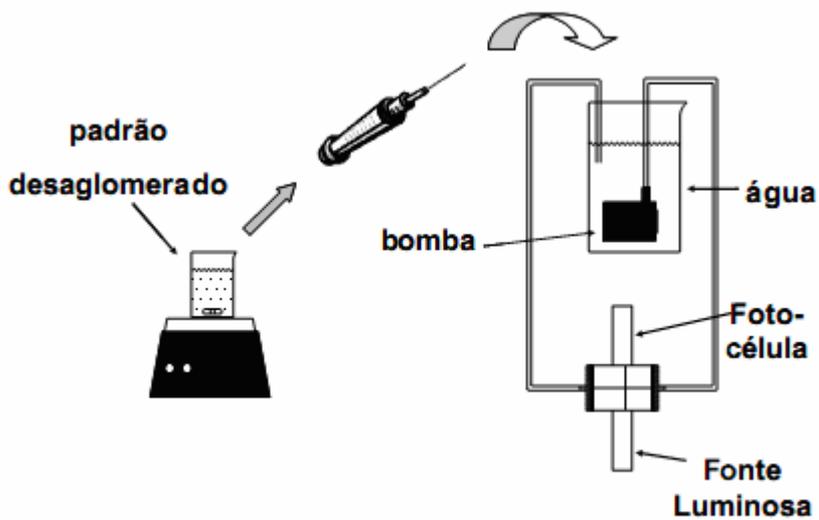


Figura 3.8 Sistema para calibração do detector utilizando suspensões cerâmicas.

As amostras de argila foram utilizadas para a preparação de suspensões concentradas a serem diluídas no béquer. As suspensões concentradas eram preparadas e mantidas sob agitação magnética. O líquido foi bombeado através do sistema, o detector óptico captava a intensidade do sinal lido pela fotocélula devido às variações em parâmetros como concentração de material disperso e tamanho de partícula. Volumes fixos das soluções concentradas foram adicionados gradativamente ao béquer com uma seringa, esperando um tempo, que varia de argila para argila, para a estabilização da linha de base antes de se fazer a leitura.

3.2.3 Preparação do master PP/MMT

O master foi preparado em um misturador interno acoplado a um reômetro de torque (Haake Rheomix 600) operando a uma temperatura de 180°C, rotação de 100 rpm e um tempo de mistura de 4 minutos. Master PP/MMT foram feitos para as argilas Na⁺, 15A, 20A, 30B e Sinterizada, de forma individualizada, onde a concentração em peso de argila no master foi mantida constante em 33%. Master PP-g-MA/MMT utilizando as argilas 15A e 20A foram preparados para verificar a influência da utilização direta do compatibilizante durante a obtenção do master que posteriormente será usado na obtenção dos nanocompósitos.

3.2.4 Medidas in-line durante a extrusão

Os nanocompósitos foram processados em uma extrusora dupla rosca interpenetrante co-rotativa Werner & Pfleiderer ZSK-30. O perfil de temperatura utilizado foi de 190°C constante em todas as zonas de aquecimento, a rotação de 100 rpm e a alimentação de 2 Kg/h, controlada por um alimentador gravimétrico K – tron. As condições de processamento utilizadas foram as mesmas para todas as medidas.

Para esse estudo utilizaram-se dois perfis de rosca diferentes, denominados 2KB90 e ROS (Figura 3.9). O perfil de rosca 2KB90 vem sendo utilizado por nosso grupo de pesquisa, ele é composto de uma região de barreira do fundido no início, para garantir que a partir desse ponto todo o material esteja fundido, composto por elementos de malaxagem KB 45 e um elemento de passo reverso. O outro conjunto de malaxagem é composto por dois elementos KB 90. O perfil de rosca ROS vem sendo estudado para a obtenção de nanocompósitos [45-47]. O perfil é composto por uma barreira do fundido no início e por mais dois conjuntos de malaxagem. O primeiro composto por elementos de mistura de passo direito e de passo reverso e o

segundo é composto por elementos de turbina para melhorar a dispersão da segunda fase e um elemento de mistura de passo reverso.



a)



b)

Figura 3.9 Configuração dos perfis de rosca a) 2KB90 e b) ROS.

3.2.4.1 Calibração do detector em regime estacionário

A calibração do detector foi realizada com a extrusora operando no modo estacionário. O fluxo é composto pelo PP matriz e pelo master da argila sódica (Na^+), variando-se a concentração de MMT em 0,2%, 0,4%, 0,6%, 1% e 1,5% em peso. A mistura de pellets de PP e do master foi tamboreada em um saco plástico, adicionada ao alimentador, extrudado, resfriado e pelletizado. Este composto foi re-extrudado para melhorar a dispersão. Nas duas situações acompanhou-se a turbidez do sistema em tempo real.

Escolheu-se a argila Na^+ para a calibração, pois se espera que por ela não ser tratada com sais orgânicos, sua compatibilidade com o polímero é pequena e por isso não ocorre a intercalação/esfoliação da argila produzindo um compósito convencional com as partículas da argila (tactóides) com diâmetros na faixa do micron.

3.2.4.2 Monitoramento óptico (medidas de turbidez)

O monitoramento óptico, utilizando o detector óptico in-line, foi realizado no estado transiente, ou seja, pulsos eram monitorados quando adicionados ao fluxo estacionário de PP matriz, após sua estabilização. Os pulsos utilizados tinham peso constante de 4g, sendo 2g de master completado com o compatibilizante PP-g-MA (no caso da produção de nanocompósito compatibilizado) ou o PP matriz. A proporção de compatibilizante/argila foi mantida constante em 1:3 em peso. Esse mesmo procedimento foi utilizado para todos os masters.

No caso de se utilizar o master produzido com o compatibilizante (PP-g-MA/MMT) o peso total do pulso era mantido constante sendo agora composto por 1,333g de PP matriz e 2,667g de master, para que a proporção entre compatibilizante, argila e polímero matriz se mantivesse constante para todas as medidas realizadas. Com essas medidas pode-se avaliar o efeito do compatibilizante na preparação do master, mantendo-se a concentração de argila constante.

Amostras para posterior análise *off-line* foram retiradas do fluxo fundido no momento em que a curva de distribuição de tempo de residência (DTR) atingia o máximo.

A presença dos tactóides de argila dispersa no meio polimérico fundido provoca o espalhamento da luz gerando sua extinção (turbidez) e um aspecto leitoso ao composto fundido. Como a concentração inicial de argila e seu tipo foram mantidos constante a turbidez será função exclusivamente do tamanho de partícula. Segundo prevê a Equação 3.5 a turbidez aumenta com a redução do tamanho de partícula, o que ocorre com a desagregação dos tactóides. Por outro lado o efeito de interação com a luz desaparece quando o tamanho de partícula fica pequeno com relação ao comprimento de luz da radiação usada. Como se está usando luz visível partículas abaixo de 200nm já não mais espalham a luz, não contribuindo para com a turbidez. Ou seja toda MMT intercalada/esfoliada não contribui para com a turbidez. Com o aumento do grau de intercalação/esfoliação tem-se uma redução da turbidez, levando o

nanocompósito fundido a apresentar um aspecto cada vez mais transparente. Isto é medido em tempo real pelo detector e mostrado em tela.

3.2.5 Difração de raios X

A difração de raios X foi utilizada para avaliar o efeito do processamento no estado fundido no espaçamento entre as lamelas da nanoargila indicando a presença de intercalação e/ou esfoliação. A ausência do pico de difração característico das nanoargilas é um indicativo da presença de uma estrutura completamente esfoliada. Já a redução da intensidade deste pico e o seu deslocamento para ângulos de difração menores são um indicativo de uma estrutura intercalada. O equipamento de raios X utilizado foi da marca Rigaku, modelo Multiflex, com radiação de $\text{CuK } \alpha$ ($\lambda = 1,5458 \text{ \AA}$) sob filtro de níquel, com 40kV e 40mA e faixa de varredura de 1° a 10° a uma taxa de varredura de $1^\circ/\text{min}$.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise preliminar das argilas utilizadas

As argilas utilizadas no trabalho apresentam diferentes propriedades, portanto tendem a proporcionar diferentes características às composições analisadas, além de terem um comportamento particular quando em suspensão aquosa. A Tabela 4.1 apresenta a distribuição do tamanho de partícula para as argilas comerciais utilizadas.

Tabela 4.1 Distribuição do tamanho de partícula para as argilas utilizadas.

Argilas	Tamanho de partícula		
	10% <	50% <	90% <
Na ⁺	2 µm	6 µm	13 µm
K ⁺	4 µm	10 µm	20 µm
15A	2 µm	6 µm	13 µm
20A	2 µm	6 µm	13 µm
30B	2 µm	6 µm	13 µm

Verifica-se que a distribuição de tamanho de partícula para as argilas utilizadas é praticamente a mesma, tendo pouca variação, mesmo para a argila K⁺ que é proveniente de outro fabricante.

As medidas de difração de raios X (Figura 4.1) mostram as mudanças nas argilas proporcionadas pelo tratamento de organofilização. No difratograma observa-se que as argilas após tratamento apresentam características diferentes. Na Tabela 4.2 está apresentado o valor do ângulo de difração e a distância interplanar correspondente para cada argila.

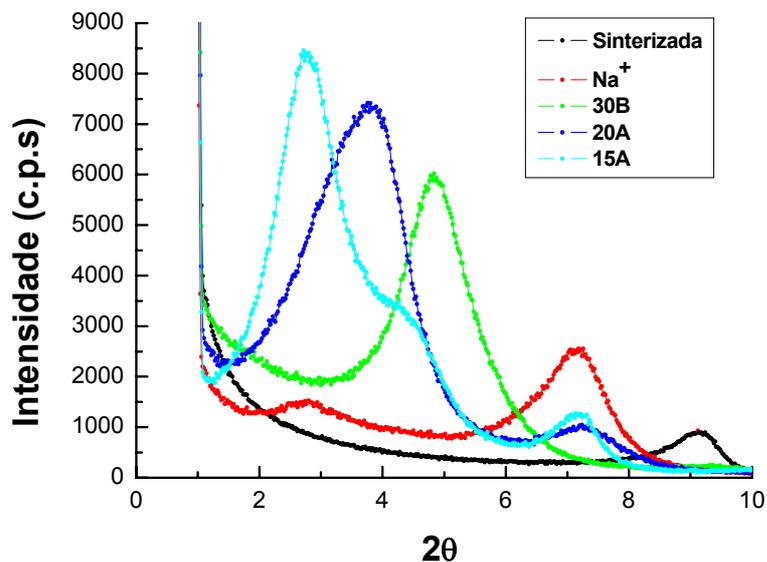


Figura 4.1 Difratograma das argilas puras.

Tabela 4.2 Valores de 2θ e de distância interplanar para as argilas

Argila	2θ (°)	Distância Interplanar (nm)
Sinterizada	9,10	0,97
Na ⁺	7,28	1,21
30B	4,84	1,83
20A	3,76	2,35
15A	2,72	3,25

Para a argila Sinterizada verifica-se que o espaçamento interplanar é o menor entre todas as argilas utilizadas, apesar dela ser obtida a partir da argila 20A. Com a sinterização ocorre a eliminação do tratamento orgânico aplicado à argila 20A, além da perda de água estrutural da argila. A argila Na⁺ é a precursora para as outras argilas, ou seja, as argilas 15A, 20A e 30B são originadas de diferentes tratamentos organofílicos da argila Na⁺. Isso pode ser comprovado pelo difratograma das argilas 15A e 20A que apresentam um pico de difração para 2θ entre 7° e 8°, região onde ocorre o pico de difração para a

argila Na⁺ pura. Pode-se dizer ainda que o tratamento realizado para a argila 30B é mais eficiente, pois o difratograma apresenta apenas o seu pico característico, não apresentando outros picos como ocorre nas demais argilas.

O deslocamento do pico a 7° para ângulos menores mostra que as cadeias do sal orgânico utilizado penetram nas lamelas de argila aumentando assim sua distância interlamelar. Verifica-se que o espaçamento basal da argila 15A é maior que o da argila 20A, sendo essa diferença provavelmente devido à concentração do sal que é maior para a argila 15A, visto que a estrutura do sal utilizado nas duas argilas é igual.

4.2 Calibração em bancada

A calibração em bancada foi realizada para verificar a sensibilidade do detector às diferentes argilas, concentrações e diâmetro das partículas utilizadas para a produção dos nanocompósitos.

Conforme descrito na secção 3.2.1.6 o sinal do detector normalizado segue a Equação 3.5 correlacionando-o com os parâmetros físicos da segunda fase dispersa (w , ρ , D e C_S).

$$\log\left(\frac{1}{1-V_N}\right) = \left[\frac{2,6057.t}{\pi.\rho}\right] \frac{wC_S}{D^3} \quad (3.5)$$

onde t é o caminho óptico (espessura da fenda da matriz fixa em 1,5mm), ρ é a densidade das partículas, w é a concentração das partículas dispersas, C_S é a secção transversal de extinção, e D é o tamanho das partículas.

A calibração em bancada foi realizada utilizando-se suspensões aquosas das argilas K⁺, Na⁺, 15A, 20A e 30B. A concentração da suspensão concentrada para cada uma das argilas foi diferente em função da intensidade do sinal que era obtido nas medidas realizadas na extrusora e facilidade de se preparar as suspensões concentradas. As concentrações de argila utilizada para a preparação das suspensões concentradas foram: de 1g/100mL para a

argila K^+ , de 3g/100mL para a argila Na^+ e de 4g/100mL para as argilas 15A, 20A e 30B. A Figura 4.2 mostra o gráfico obtido para a calibração em bancada.

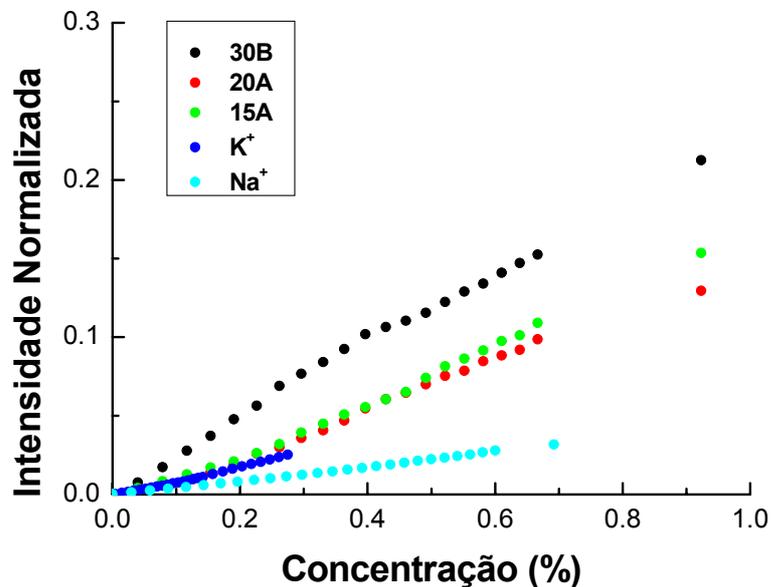


Figura 4.2 Sinal normalizado do detector óptico em função da concentração de partícula e do tipo de partícula utilizado para a calibração em suspensão aquosa.

O comportamento mostra que o detector é sensível à variação de concentração das partículas e que esta relação é linear conforme prevê a Equação 3.5. Pelo mesmo motivo, pode-se inferir também que a uma concentração constante o tamanho da partícula diminui conforme a escala $Na^+ > K^+ > 20A > 15A > 30B$. Segundo Santos [48] as bentonitas potássicas quando em suspensão aquosa não tem a capacidade de se expandirem, ou seja, não esfoliam. Comportamento contrário ao apresentado pelas bentonitas sódicas, que em contato com a água tende a se expandirem até a esfoliação. Caso a esfoliação completa da argila Na^+ fosse obtido o detector não captaria sinal algum em função da faixa de leitura.

4.3 Calibração na extrusora

A calibração do detector óptico durante o processo de extrusão foi realizada acompanhando-se a variação da intensidade de sinal lido com a concentração de argila. A calibração foi realizada com a argila Na⁺ assumindo-se que essa argila, por não ter tratamento de organofilização não é capaz de esfoliar no meio de PP fundido.

4.3.1 Calibração para o perfil de rosca 2KB90

As medidas de calibração foram obtidas no modo estacionário, onde a mistura de PP/argila na concentração desejada (constante e conhecida) foi adicionada ao alimentador principal da extrusora. A argila foi adicionada na forma de master, com concentração de 33% de argila Na⁺ para 67% de PP. Inicialmente a extrusora era posta em operação bombeando PP puro e medidas de turbidez eram realizadas. Este valor é utilizado como linha de base durante as medidas no estado transiente. Após esta determinação a extrusora e o alimentador eram limpos e a mistura tamboreada de PP/argila era adicionada ao alimentador principal. A extrusora era novamente posta em funcionamento acionando-se o programa para a coleta de dados, com o composto sendo resfriado e picotado. Este material foi extrudado uma segunda vez para uma melhor dispersão da argila. A Figura 4.3 mostra um exemplo da curva obtida para a calibração com o perfil de rosca 2KB90 para a concentração de 1% de argila na mistura. As curvas para as demais concentrações são apresentadas no Apêndice A.

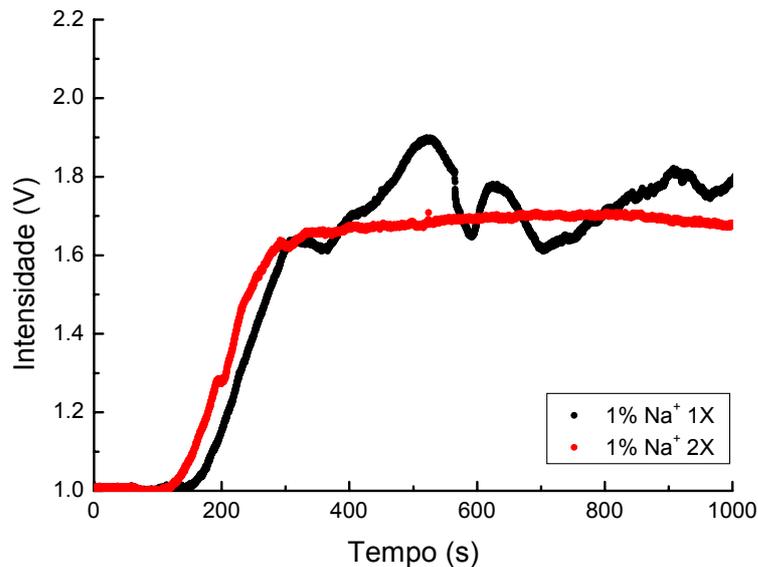


Figura 4.3 Intensidade (em V) medida pelo detector óptico in-line durante a extrusão de um nanocompósito PP/MMT no estado estacionário com concentração de 1,0%w/w de Na⁺ utilizando o perfil de rosca 2KB90 para a 1ª extrusão (1X) e a re-extrusão (2X).

As diferenças de homogeneidade na dispersão da argila podem ser vistas comparando-se as curvas de turbidez para as duas extrusões. Durante a primeira extrusão a alimentação dos pellets do master contendo a argila é aleatória, o que provoca grandes alterações de concentração, sendo que o detector acompanha essas mudanças instantâneas de alimentação da segunda fase, apresentando durante o tempo de medida vários trechos de mínimo e máximo. Durante a segunda extrusão, com a melhora da homogeneização, o sinal é mais estável, posicionando-se entre os valores máximos e mínimos obtidos na primeira extrusão.

O deslocamento apresentado entre as duas curvas com relação ao tempo inicial para o aumento do sinal lido não é importante em nossas medidas e, portanto o início do monitoramento não foi controlado.

A figura 4.4 mostra as medidas de raios X para amostras coletadas no máximo da curva de DTR preparadas com algumas das concentrações de MMT Na⁺ utilizadas.

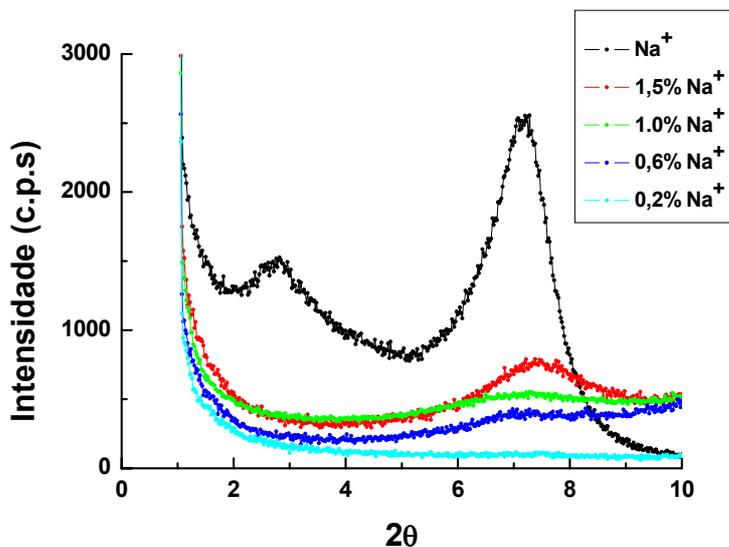


Figura 4.4 Difratograma para diferentes concentrações da argila MMT Na⁺ para o perfil de rosca 2KB90.

O difratograma mostra que praticamente nenhum deslocamento do pico da argila Na⁺ ocorreu, comprovando-se a hipótese de que esta argila não esfolia, podendo ser utilizada como material referencia. A intensidade do pico está relacionada com a concentração de argila utilizada, sendo praticamente imperceptível na concentração mais baixa (0,2%w/w).

As medidas obtidas pelo detector foram normalizadas e são mostradas na Figura 4.5.

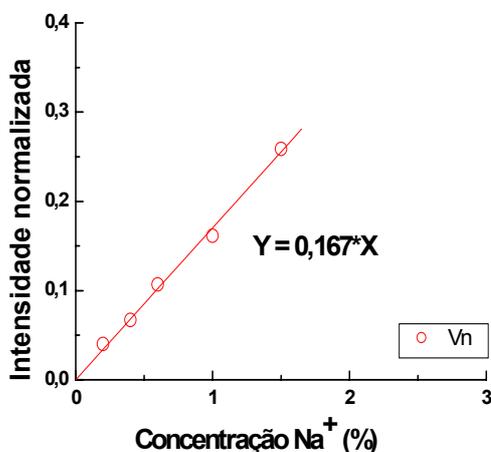


Figura 4.5 Medidas de calibração do perfil de rosca 2KB90.

A intensidade normalizada medida pelo detector, como previsto pela Equação 3.5, obedece uma relação linear para baixas concentrações de argila MMT Na⁺. As medidas foram realizadas para concentrações até 1,5% não se atingindo os valores comumente utilizados para nanocompósitos com argilas tratadas que vão de 3% e 5% w/w [14]. Isto se deve ao fato de que o uso de argilas não tratadas gera sistemas extremamente túrbidos, fora da relação linear. Também era de interesse calibrar o detector para as baixas concentrações de argila não esfoliada, esperada durante a extrusão.

4.3.2 Calibração para o perfil de rosca ROS

A mesma metodologia utilizada para o perfil de rosca 2KB90 foi utilizada para a calibração utilizando-se o perfil de rosca ROS. A Figura 4.6 mostra um exemplo da curva de turbidez obtida para uma concentração de argila Na⁺ na mistura de 1%. As curvas das demais concentrações são apresentadas no Apêndice A

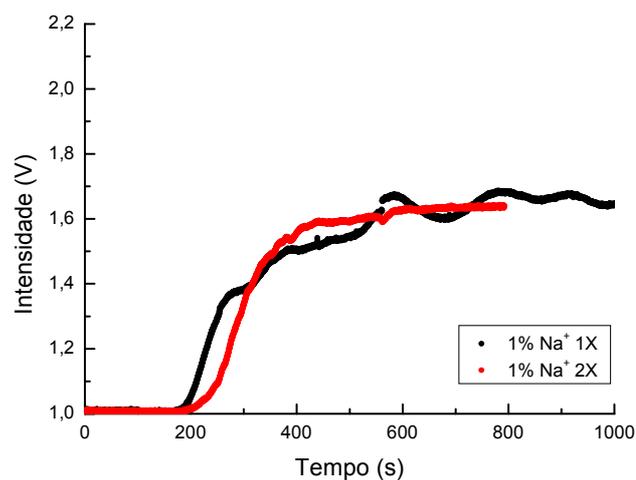


Figura 4.6 Intensidade (em V) medida pelo detector óptico in-line durante a extrusão de um nanocompósito PP/MMT no estado estacionário com concentração de 1,0%w/w de Na⁺ utilizando o perfil de rosca ROS para a 1ª extrusão (1X) e a re-extrusão (2X).

Novamente a homogeneidade da mistura na primeira extrusão onde os pellets de PP foram tamboreados com os do master é muito pobre. Nota-se que na primeira extrusão o sinal do detector apresenta flutuações em torno de um valor médio, indicando a descontínua adição de pellets de master PP/argila alterando a concentração instantânea de argila que passa pela extrusora e detector.

Medidas de difração de raios X mostram que o pico característico da argila Na^+ praticamente não sofre deslocamento, indicando que ela não sofreu intercalação. A intensidade do pico é dependente da concentração da argila, quanto maior a concentração, maior sua quantidade. A concentração de 0,2% parece ser o limite de detecção. A Figura 4.7 mostra os difratogramas obtidos para diferentes concentrações de MMT Na^+ .

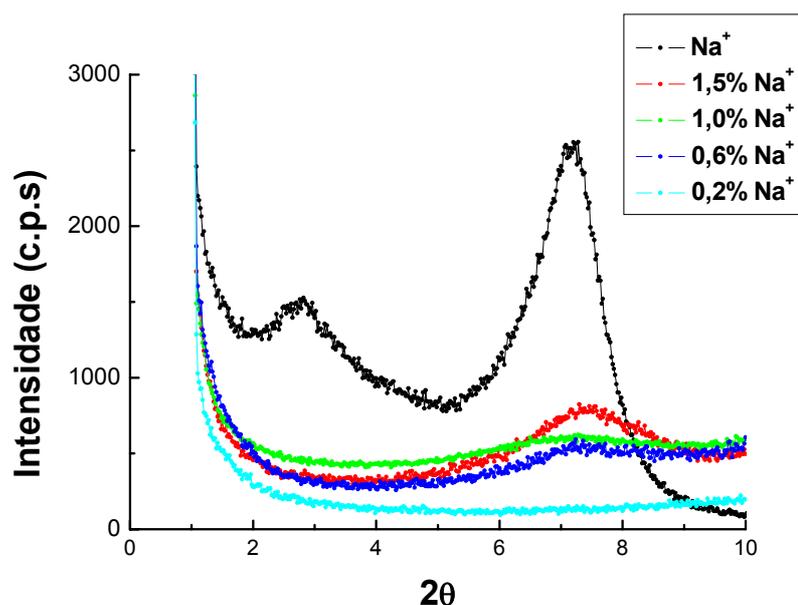


Figura 4.7 Difratograma para o perfil de rosca ROS com a argila Na^+ em diferentes concentrações.

O sinal obtido em tempo real durante o monitoramento *in-line* foi normalizado sendo mostrados na Figura 4.8.

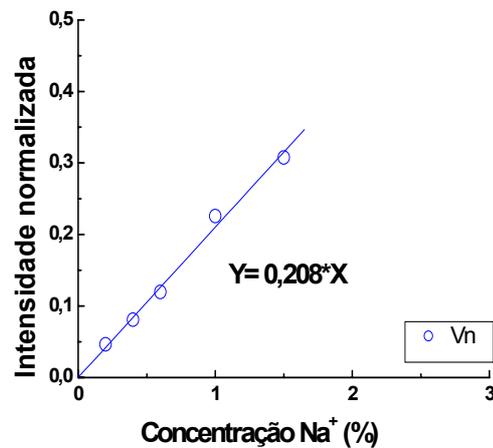


Figura 4.8 Medidas de calibração perfil de rosca ROS.

Como esperado a relação da intensidade normalizada com a concentração de argila Na⁺ é linear. Como todos os demais parâmetros físicos da argila (densidade, concentração e secção transversal de espalhamento) foram mantidos constantes então a inclinação esta associada ao diâmetro das partículas, ou seja, o perfil de rosca ROS por possuir maior coeficiente angular da reta (inclinação) mostrando ter gerado partículas menores do que o perfil de rosca 2KB90, como observado na Figura 4.9. Isto era esperado, pois o perfil de rosca ROS é muito mais cisalhante provocando uma maior redução dos tactóides. A relação entre o tamanho de partícula e a intensidade do sinal, obtida em trabalhos anteriores [38] esta apresentado no Anexo A.

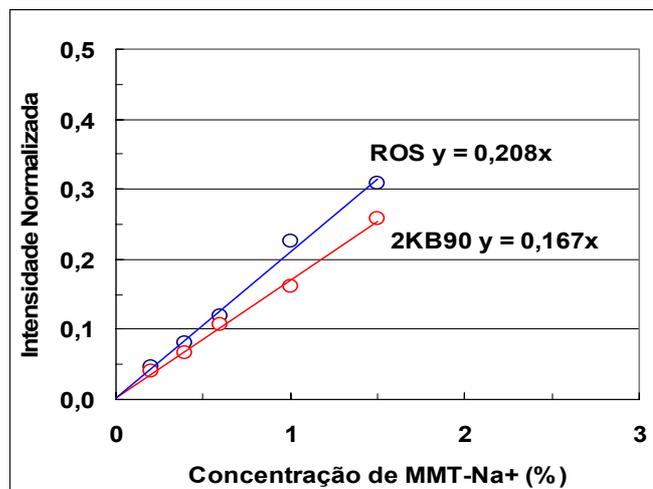


Figura 4.9 Medidas de calibração para os dois perfis de rosca utilizados (2KB90 e ROS).

4.4 Monitoramento óptico (medidas de turbidez)

A Figura 4.10 mostra as medidas de turbidez de um nanocompósito PP/MMT obtido com a mesma argila, Cloisite[®] 20A, sem o uso de compatibilizante no pulso comparado com este mesmo sistema, mas compatibilizado com PP-g-MA. O erro entre as medidas é pequeno, com as curvas apresentando boa reprodutibilidade.

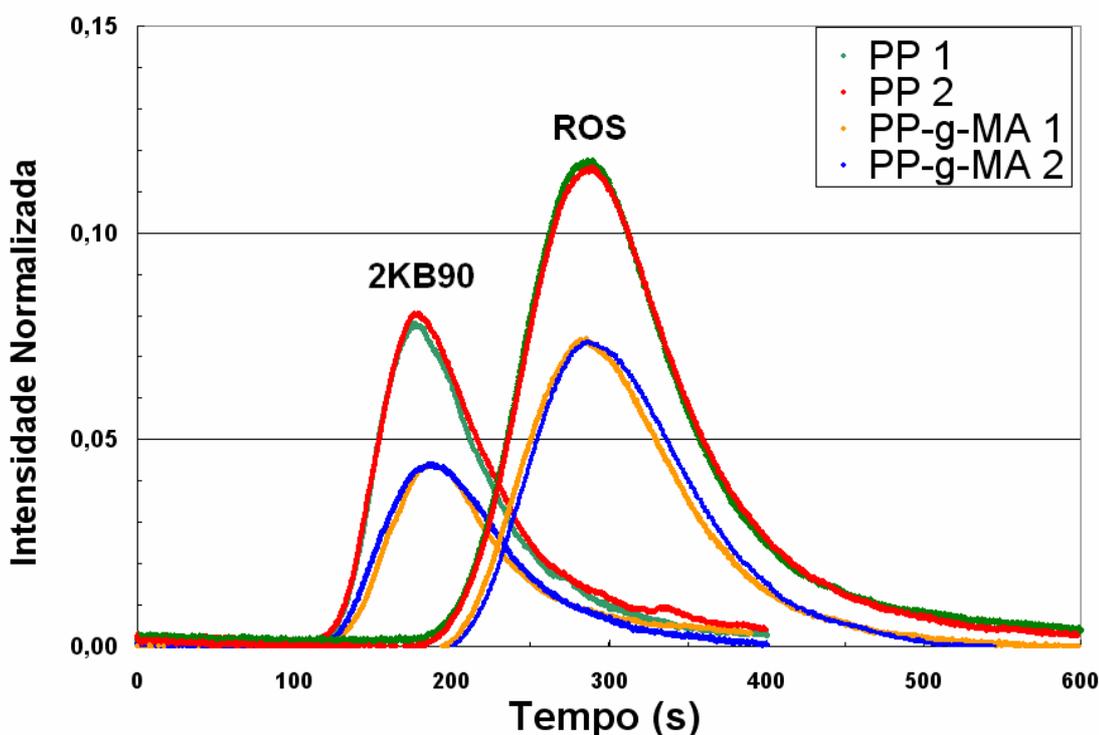


Figura 4.10 Curvas de DTR na produção no estado transiente de um nanocompósito PP/MMT Cloisite[®] 20A com e sem o uso de compatibilizante (PP-g-MA) obtidas com o uso dos diferentes perfis (2KB90 e ROS).

A curva de DTR nos mostra que o tempo de residência no pico para o perfil de rosca 2KB90 e ROS é de aproximadamente 180s e 300s respectivamente. Considerando-se a escala de tempo (eixo x) pode-se notar que o formato da curva não se altera independente do uso ou não do compatibilizante PP-g-MA. Isto é inicialmente consequência do uso de pulsos com peso total constante (4g) e que o compatibilizante não afeta as

características de fluxo da mistura fundida. Por outro lado quando se analisa a resposta óptica do detector (eixo y) nota-se que ela reduz consistentemente. Como todos os demais parâmetros físicos da argila (densidade, concentração e secção transversal de espalhamento) foram mantidos constantes então esta redução de intensidade esta associada à redução do tamanho (diâmetro médio D) das partículas (tactóides) de argila para valores menores que 200nm, o que não contribui para o espalhamento, reduzindo a turbidez. A presença de um polímero polar (compatibilizante de PP-g-MA) aumenta a afinidade da argila com o polímero permitindo a intercalação das cadeias de polímero na galeria da argila, aumentando o espaçamento basal da argila e permitindo a esfoliação das lamelas. A proporção entre argila e compatibilizante foi mantida constante em 1:3.

4.4.1 Influência do perfil de rosca nos valores de turbidez

O acompanhamento in-line da formação de nanocompósitos através de medidas em tempo real da turbidez no estado transiente foram realizadas utilizando-se dois diferentes perfis de rosca. Inicialmente serão apresentados os resultados para o perfil de rosca 2KB90, mostrados na Figura 4.11. Nesta figura é possível acompanhar a influência do tipo de tratamento de organofilização utilizado e do uso do compatibilizante PP-g-MA. Os valores médios estão expressos por um gráfico de barras, com os respectivos desvio padrão. Pode-se verificar que o erro associado às medidas é pequeno quando comparado às diferenças de valores obtidas em cada caso.

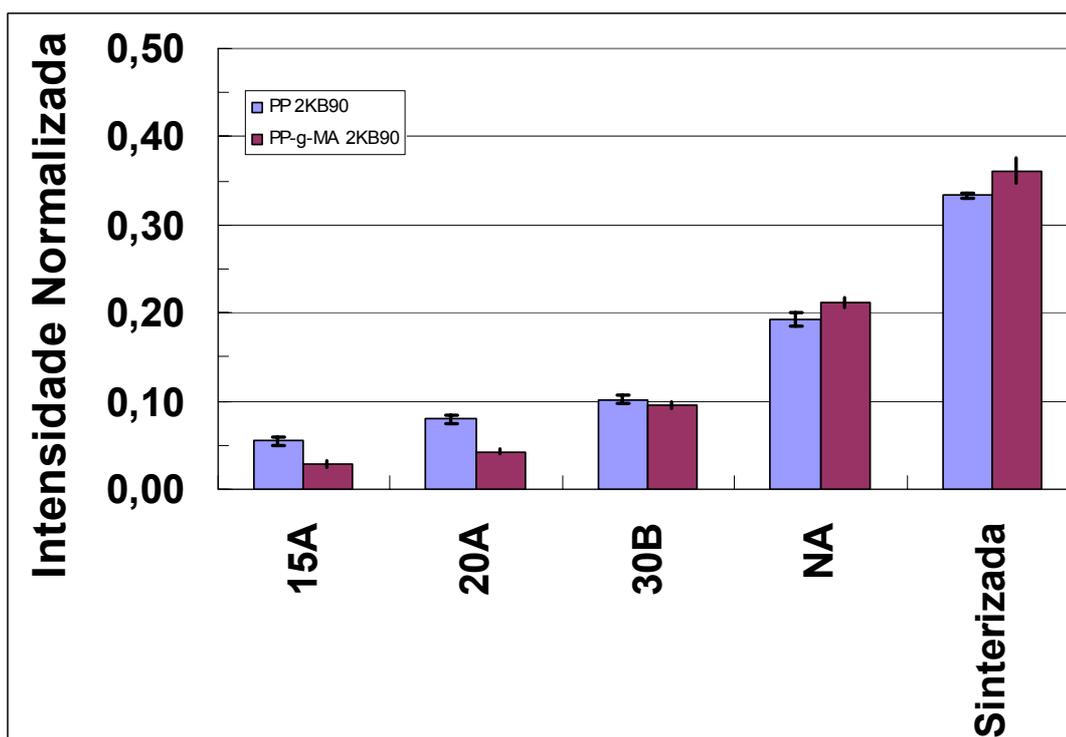


Figura 4.11 Medidas de turbidez em função da argila utilizada e da utilização ou não de compatibilizante PP-g-MA para o perfil de rosca 2KB90.

Como a concentração de argila utilizada foi sempre constante, segundo a Equação 3.5 tem-se que o sinal normalizado obtido será função do tamanho de partícula e da secção transversal de espalhamento apenas. Como a argila base (montimorilonita) é a mesma para todas as formulações assumiu-se que o valor da secção transversal de espalhamento é constante, deixando então o sinal ser dependente exclusivamente do tamanho (diâmetro médio D) das partículas.

A primeira observação é que a adição do compatibilizante reduz a turbidez do nanocompósito, pois a interação entre o co-polímero graftizado PP-g-MA e a argila é aumentada. O copolímero polar facilita a desagregação dos tactóides, reduzindo suas dimensões. Se a dimensão cair abaixo de 200nm o espalhamento de luz cessa e estas partículas não contribuem mais para a turbidez, reduzindo o aspecto leitoso do composto. Assim existe uma correlação entre as medidas do detector com o nível de intercalação/esfoliação da argila. Com o aumento da intercalação/esfoliação tem-se a redução da

turbidez até, em princípio, atingir-se um composto com aspecto límpido, transparente.

Comparando-se a influência dos diferentes tipos de argila nas medidas de turbidez, verifica-se que a turbidez cai segundo a ordem Sinterizada > Na⁺ > 30B > 20A > 15A, independente do uso de compatibilizante. A argila Sinterizada perdeu a organofilização durante o processo de sinterização, adquirindo um aspecto escuro e perdendo qualquer afinidade com as cadeias poliméricas. Com isso a turbidez apresentada por compósitos produzidos com essa argila é muito maior inclusive do que aquela apresentada quando se usa a argila de referência, a argila Na⁺.

Para a argila Na⁺ o detector não identifica variações significativas se compatibilizante é usado ou não, pois como a argila Na⁺ não recebeu o tratamento de organofilização, ela não apresenta nenhuma compatibilidade com o polímero, sendo assim sua estrutura não é modificada pelo processamento. O valor de intensidade normalizada obtido para o pulso de Na⁺ sem o uso do compatibilizante pode ser quantificada usando a curva de calibração produzida no estado estacionário, apresentada na Figura 4.5. Assim a concentração de argila no máximo da curva de DTR é de aproximadamente 1,15% w/w.

Para as argilas tratadas a intensidade normalizada é menor do que para as argilas sem tratamento. A argila 30B é normalmente recomendada na produção de nanocompósitos com polímeros de matriz polar [49,50], visto que na estrutura do sal orgânico utilizado no tratamento de organofilização (Figura 3.3) apresenta grupos laterais álcoois compatível com os grupos polares da cadeia polimérica. Utilizando-se a argila 30B verifica-se que as medidas de turbidez não sofrem alterações com a utilização do compatibilizante, pelo fato da argila ter afinidade com polímeros polares e não apolares, como o PP. As argilas 15A e 20A são as que apresentam os menores valores medidos de turbidez. Essas argilas são indicadas para o uso em polímeros apolares, sendo a argila 20A a mais utilizada com a matriz de PP [51,52], entretanto os melhores resultados obtidos para esse perfil com relação às medidas de turbidez são vistos para a argila 15A. Isto pode indicar que a argila 15A

apresenta um maior nível de intercalação/esfoliação que a argila 20A. Para as argilas 15A e 20A o uso de compatibilizante tem forte influência na turbidez reduzindo-a. Estas argilas são normalmente recomendadas para a produção de nanocompósitos com polímeros apolares, utilizando-se do compatibilizante olefínicos polares, que aumentam a afinidade entre o polímero e a argila.

As mesmas medidas foram feitas utilizando-se o perfil de rosca ROS e são mostrados na Figura 4.12.

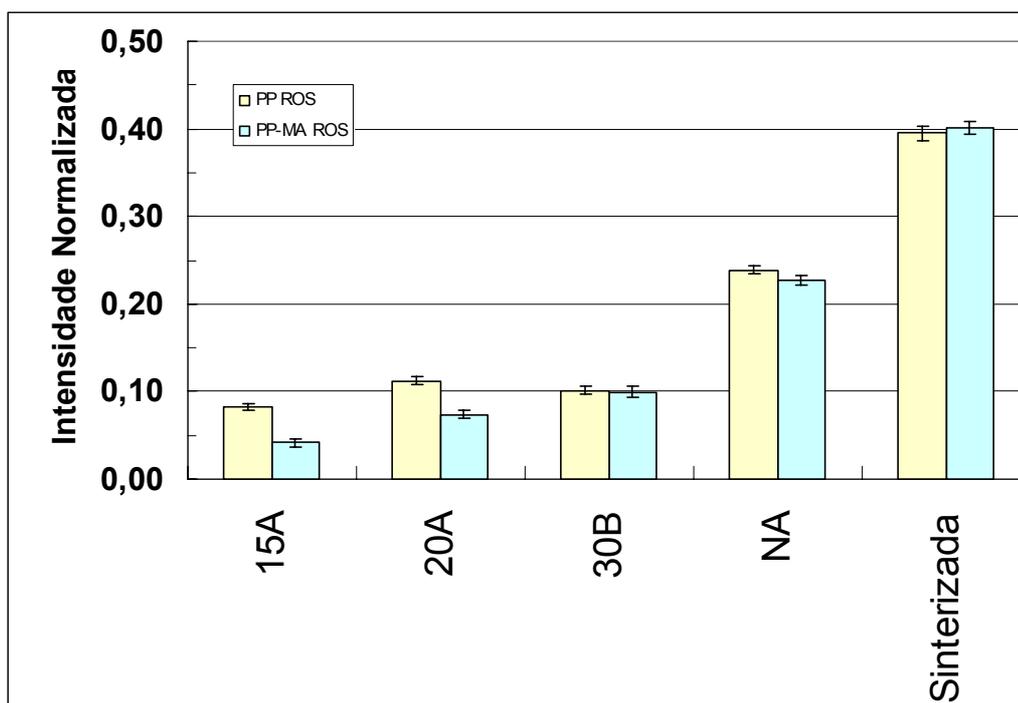


Figura 4.12 Medidas de turbidez em função da argila utilizada e do uso de compatibilizante PP-g-MA para o perfil de rosca ROS.

O perfil de rosca ROS vem sendo utilizado no estudo de nanocompósitos [45,46]. Esse perfil apresenta um maior número de zonas de cisalhamento que o perfil de rosca 2KB90 (Figura 3.9). A formação dos nanocompósitos é influenciada pelos parâmetros de processo (taxa de alimentação e rotação de rosca) todos afetando o tempo de residência do material durante o processo de extrusão, e da taxa de cisalhamento. Paul e colaboradores [53] estudaram o efeito das condições de processamento para a formação de nanocompósitos de poliamida. Eles utilizaram diferentes extrusoras (mono rosca, dupla rosca) sendo que as extrusoras dupla rosca

eram tanto contra-rotacionais como co-rotacionais bem como interpenetrantes ou não, além de perfis mais ou menos cisalhantes terem sido montados. Eles verificaram que tanto o cisalhamento quanto o tempo de residência são importantes para a obtenção de uma estrutura esfoliada nos nanocompósitos. Foi proposto que um alto grau de cisalhamento é necessário para se iniciar a quebra dos agregados em estruturas intercaladas, mas durante o processo deve-se ter um tempo de residência mínimo em baixo e médio cisalhamento para que ocorra a difusão das cadeias de polímero para dentro das galerias, provocando a esfoliação. Em outro trabalho Besco e colaboradores [54] verificaram que a taxa de cisalhamento imposta ao sistema tem mais influência no processo de intercalação/esfoliação do que o tempo de residência, possivelmente devido ao fato de que a difusão das cadeias de polímero nas galerias da argila não ser o fator de controle do processo.

Para o perfil de rosca ROS verifica-se o mesmo comportamento encontrado para o perfil de rosca 2KB90 com relação ao tipo de argila utilizada e com o uso do compatibilizante. Como o coeficiente angular da reta para a calibração do perfil de rosca ROS é maior que para o perfil de rosca 2KB90, as medidas obtidas para o perfil de rosca ROS apresentam valores de intensidade normalizada maiores que os encontrados para o perfil de rosca 2KB90

Utilizando-se a curva de calibração da Figura 4.8 é possível quantificar a concentração de argila Na^+ no ponto de máximo da curva de DTR como aproximadamente 1,12%, valor muito próximo do encontrado para o perfil de rosca 2KB90. A tendência de que nanocompósitos formados com a argila 15A apresente menor turbidez do que os formados com a argila 20A também é verificada quando produzidos pelo perfil de rosca ROS.

4.4.2 Influência do tipo de matriz polimérica usado na preparação do master nas medidas de turbidez do nanocompósito

A preparação dos masteres foi feita utilizando-se dois tipos diferentes de matriz polimérica, como descrito na secção 3.2.3. A argila foi misturada no

polipropileno, o mesmo que será usado como matriz durante a extrusão dos nanocompósitos, ou em um polipropileno grafitizado com anidrido maleico, dito compatibilizante. A razão de se usar tal metodologia foi quantificar o efeito de intercalação/esfoliação que ocorre durante a mistura polímero/argila no misturador de torque. A seguir o master assim formado será apenas diluído no polímero matriz durante o processo de extrusão. Por outro lado quando o master é feito com o polímero matriz o processo de intercalação/esfoliação ocorrerá apenas durante a extrusão do nanocompósito, quando então é adicionado o compatibilizante.

Como as argilas que formaram nanocompósitos com os mais baixos valores de turbidez foram com as argilas 15A e 20A, preparou-se master com o compatibilizante apenas para estas argilas. A Figura 4.13 apresenta as medidas de turbidez máxima obtidas durante a extrusão no estado transiente de nanocompósitos produzidos para os dois perfis de rosca.

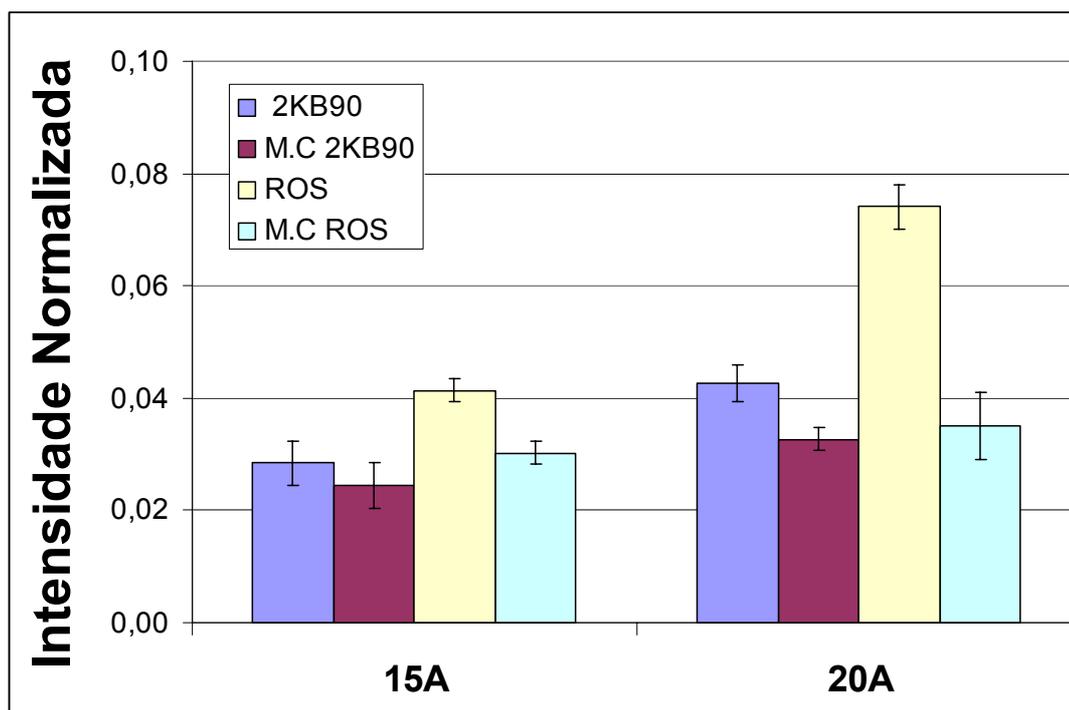


Figura 4.13 Medidas de turbidez gerados por nanocompósitos produzidos por másteres das argilas 15A e 20A utilizando-se (M.C) ou não compatibilizante para os dois perfis de rosca estudados.

A turbidez do nanocompósito produzido com master preparado com o compatibilizante no misturador de torque é menor, indicando que o processo de intercalação/esfoliação já é iniciado durante a mistura no reômetro, terminando com a diluição na matriz durante a extrusão. Xanthos e Zhu [55] observaram que o nível de esfoliação da argila durante a produção de nanocompósitos utilizando um master onde a argila foi misturada ao compatibilizante previamente é possível atingir um maior grau que quando a argila, o compatibilizante e a matriz são extrudados em uma única passagem pela extrusora. Em outro trabalho Oberhause e colaboradores [56] chegaram às mesmas conclusões de que o processamento em dois estágios com a preparação inicial de um master, feito com a argila e o compatibilizante e depois sua diluição na matriz apresenta maior nível de intercalação/esfoliação que o processo em apenas um estágio, onde a argila, o compatibilizante e a matriz são processados juntos.

A Figura 4.13 indica também que para o perfil de rosca ROS a diferença entre se preparar o master com o compatibilizante é mais acentuada que para o perfil de rosca 2KB90. Além disso, a argila 20A processada com o perfil de rosca ROS, foi a que teve a maior diferença de turbidez quando o master foi preparado com o polímero matriz.

4.5 Caracterização off-line

A medida para verificação da formação dos nanocompósitos por técnicas off-line foi realizada pela técnica de difração de raios X. A técnica de MET não foi utilizada, pois a baixa concentração de argila utilizada no processamento no estado transiente poderia induzir conclusões precipitadas quando da análise dos poucos tactóides/lamelas presentes na micrografias.

4.5.1 Influência do perfil de rosca na esfoliação das argilas

As medidas de difração de raios X mostram a variação do espaçamento basal da argila e do ângulo de difração, com o uso do compatibilizante para os dois perfis de rosca utilizados. A Figura 4.14 mostra o difratograma obtido para o nanocompósito PP/MMT produzido com a argila 15A.

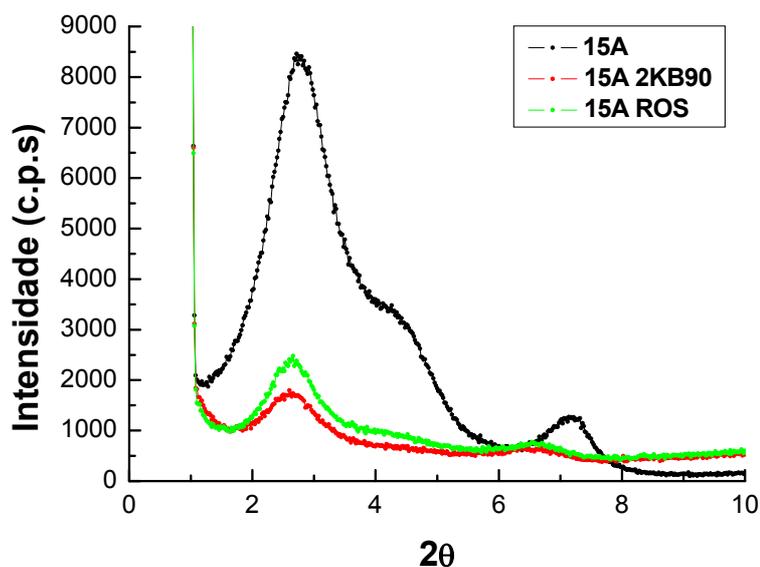


Figura 4.14 Difratograma para a argila 15A pura e quando processada nos perfis de rosca 2KB90 e ROS.

O difratograma mostra que para o perfil de rosca ROS a intensidade do pico obtido é maior que aquela apresentada no perfil de rosca 2KB90, como a concentração adicionada ao pulso é a mesma para os dois perfis, pode-se inferir que para a argila 15A o perfil de rosca 2KB90 foi mais eficiente na intercalação da argila. Esse resultado contradiz o que é esperado pela literatura [53,54] de que perfil mais cisalhante tem maior capacidade para dispersar as argilas na matriz, levando a esfoliação da argila. A Tabela 4.3 mostra os valores do ângulo de difração e do espaçamento basal correspondente para o difratograma da Figura 4.14.

Tabela 4.3 Valores de 2θ e do espaçamento basal para a argila 15A pura e processada nos perfis ROS e 2KB90.

Argila / Perfil	2θ (°)	Distância Interplanar (nm)
15A pura	2,72	3,25
15A / 2KB90	2,6	3,40
15A / ROS	2,66	3,32

Verifica-se que pouca alteração houve na distância interplanar da argila, processada para os diferentes perfis. Pode-se dizer que ocorreu intercalação das cadeias de polímero nas lamelas da argila pelo deslocamento do ângulo de difração para valores menores.

A Figura 4.15 mostra o difratograma para a argila 20A. Tem-se pelo difratograma que para o perfil de rosca ROS a intensidade do pico é menor do que aquela apresentada para o perfil 2KB90, com um pequeno deslocamento do pico para ângulos de difração menores que o da argila pura indicando que houve intercalação, os valores obtidos do difratograma são apresentados na Tabela 4.4. A diferença de intensidade pode ser efeito da diferença de concentração ou resultado da maior eficiência do perfil de rosca ROS em dispersar a argila na matriz, podendo ter ocorrido esfoliação de parte da argila.

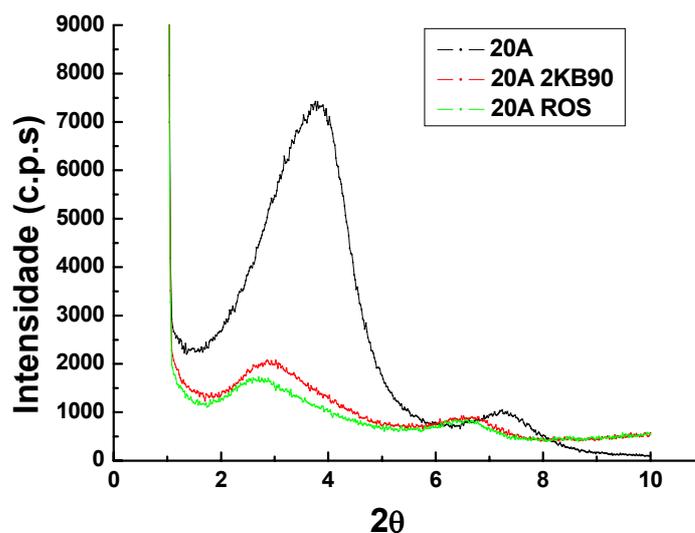


Figura 4.15 Difratograma da argila 20A pura e processada nos perfis de rosca 2KB90 e ROS com o uso do compatibilizante.

Tabela 4.4 Valores de 2θ e do espaçamento basal para a argila 20A pura e processada nos perfis de rosca ROS e 2KB90.

Argila / Perfil	2θ (°)	Distância Interplanar (nm)
20A pura	3,76	2,75
20A / 2KB90	2,86	3,09
20A / ROS	2,7	3,27

Verifica-se pelos difratogramas, que a argila 20A teve melhor resultado que a argila 15A, apresentando variações mais significativas com relação ao incremento da distância interplanar da argila durante o processamento. Tem-se também que o perfil de rosca ROS apresenta melhor resultado que o perfil de rosca 2KB90 com relação ao nível de intercalação/esfoliação da argila.

O difratograma para a argila 30B é apresentado na Figura 4.16.

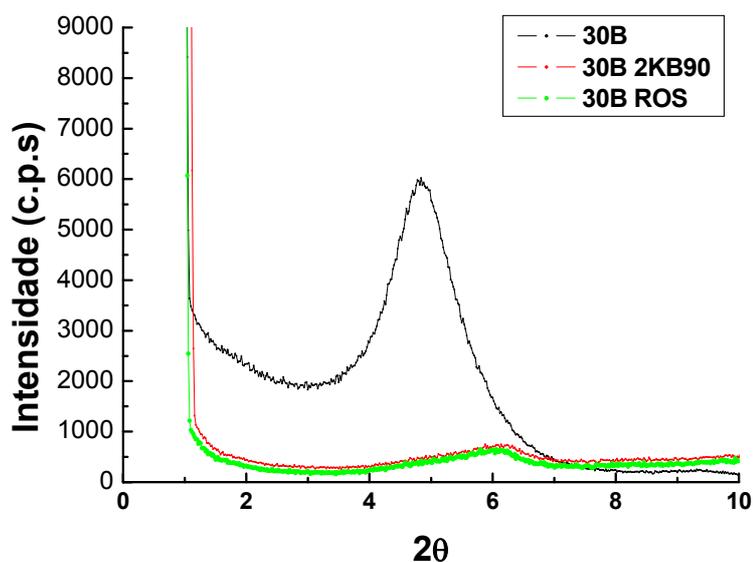


Figura 4.16 Difratograma para a argila 30B pura e processada nos perfis de rosca ROS e 2KB90 com o uso de compatibilizante.

O difratograma mostra que os resultados obtidos para os dois perfis são muito próximos. Nota-se que para os dois casos que o pico característico sofre um deslocamento para ângulos maiores, significando que o espaçamento basal diminuiu, conforme verificado na Tabela 4.5. Isso pode ter acontecido pelo fato

de ocorrer à perda do sal utilizado para o tratamento orgânico durante o processamento devido ao cisalhamento imposto, visto que a temperatura é baixa para que a perda do sal orgânico pela temperatura possa ser considerada.

Tabela 4.5 Valores de 2θ e do espaçamento basal para a argila 30B pura e processada nos perfis de rosca 2KB90 e ROS.

Argila / Perfil	2θ (°)	Distância Interplanar (nm)
30B pura	4,84	1,83
30B / 2KB90	6,14	1,44
30B / ROS	6,06	1,46

O comportamento da argila Na^+ é analisado pelo difratograma da Figura 4.17. Verifica-se que para a argila Na^+ ocorre um deslocamento do pico de difração para ângulos maiores (Tabela 4.6), esse deslocamento provavelmente deve ser por causa da aglomeração das partículas. Como no pulso a argila Na^+ é adicionada junto com o compatibilizante, a interação entre o compatibilizante e o polímero matriz deve segregar a argila, fazendo com que as partículas de argila se aglomerem.

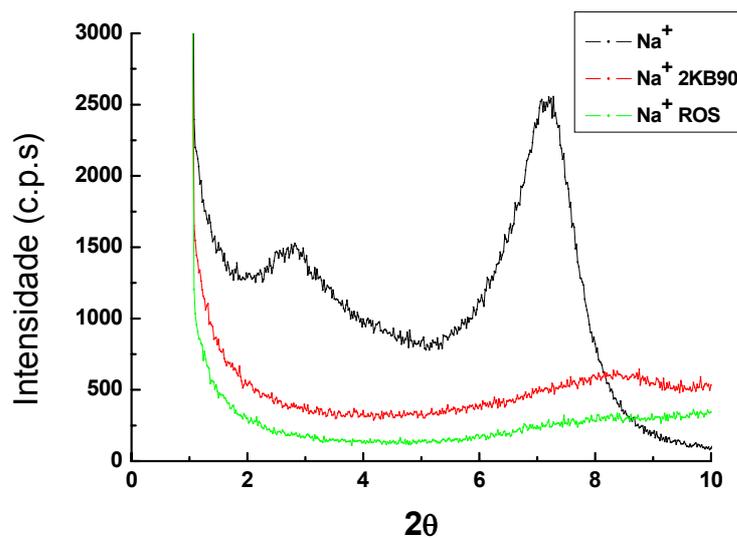


Figura 4.17 Difratograma para a argila Na^+ e processada com o uso do compatibilizante no perfil de rosca ROS e 2KB90.

Tabela 4.6 Valores de 2θ e do espaçamento basal para a argila Na^+ pura e processada nos perfis de rosca 2KB90 e ROS.

Argila / Perfil	2θ (°)	Distância Interplanar (nm)
Na^+ pura	7,28	1,22
Na^+ / 2KB90	8,32	1,07
Na^+ / ROS	8,34	1,06

A Figura 4.18 mostra o difratograma para a argila Sinterizada. Tem-se pelo difratograma que independente do uso de diferentes perfis de rosca (ROS e 2KB90), pela incompatibilidade entre o polímero e a argila, não ocorre o deslocamento do pico da argila, sendo que os tactóides de argila não são quebrados. Os valores obtidos do difratograma são apresentados na Tabela 4.7, onde se verifica que não existe nenhuma influência do processamento (perfil de rosca) para o aumento do espaçamento basal da argila.

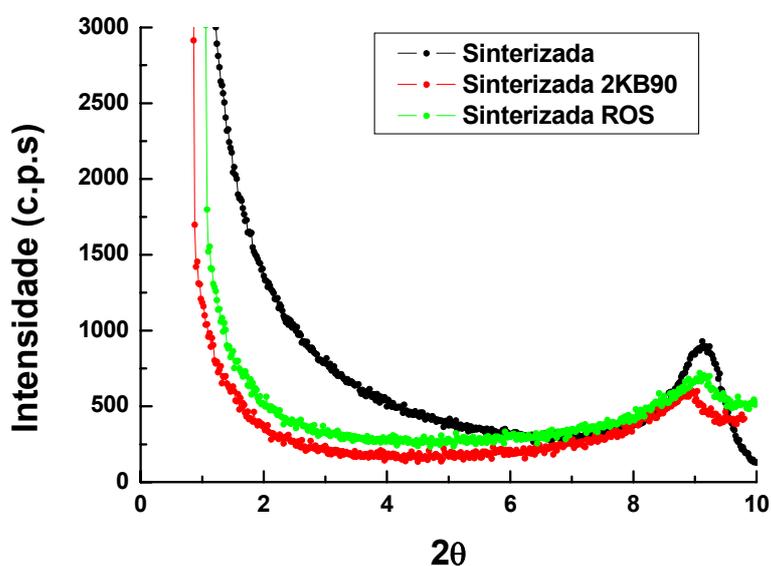


Figura 4.18 Difratograma para a argila Sinterizada processada com o uso do compatibilizante no perfil de rosca ROS e 2KB90.

Tabela 4.7 Valores de 2θ e do espaçamento basal para a argila Sinterizada e processada nos perfis de rosca 2KB90 e ROS.

Argila / Perfil	2θ (°)	Distância Interplanar (nm)
Sinterizada	9,10	0,98
Sinterizada / 2KB90	9,12	0,97
Sinterizada / ROS	9,08	0,98

4.5.2 Influência da preparação do master na esfoliação da argila para os perfis utilizados

Como comentado na secção 3.2.3 foi preparado para as argilas 15A e 20A master com a utilização do compatibilizante e com o uso do polímero matriz, para verificar a influência do preparo do perfil na intercalação/esfoliação da argila durante o processo com perfis diferentes. A Figura 4.19 apresenta o difratograma para a argila 20A. A legenda M.C, significa que o master foi preparado utilizando-se o compatibilizante.

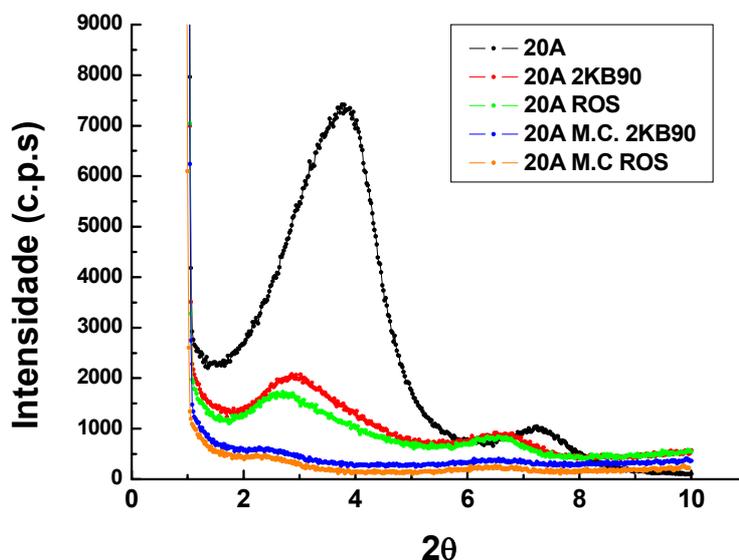


Figura 4.19 Difratograma para a argila 20A pura e para os diferentes perfis de rosca (2KB90 e ROS) em função do modo de preparo do master utilizando o compatibilizante ou o polímero matriz.

Pelo difratograma pode-se concluir que como o esperado os resultados obtidos quando se prepara o master com o uso do compatibilizante promove uma maior intercalação/esfoliação da argila no nanocompósito, visto que o pico de difração da argila é deslocado para ângulos menores aqueles obtidos com o master preparado utilizando-se o polímero matriz, os valores são apresentados na Tabela 4.8. Como a concentração de argila para os dois casos é mantida constante no pulso a redução da intensidade do pico pode ser considerada para comprovar que a preparação do master com o compatibilizante é mais eficiente do que se realizar a dispersão da argila com o compatibilizante apenas no processo de extrusão.

Para o master preparado com o compatibilizante verifica-se que o perfil de rosca ROS é um pouco mais eficiente para a obtenção de uma estrutura intercalada/esfoliada nos nanocompósitos que o perfil de rosca 2KB90.

Tabela 4.8 Valores de 2θ e do espaçamento basal para a argila 20A pura e processada nos perfis 2KB90 e ROS com o master preparado com o compatibilizante ou o polímero matriz.

Argila / Perfil	2θ (°)	Distância Interplanar (nm)
20A pura	3,76	2,75
20A / 2KB90	2,86	3,09
20A / ROS	2,7	3,27
20A / M.C 2KB90	2,34	3,78
20A / M.C ROS	2,28	3,88

Para a argila 15A verifica-se o mesmo comportamento encontrado para a argila 20A com relação ao uso do compatibilizante na preparação do master. A Figura 4.20 e a Tabela 4.9 mostram os resultados obtidos para a argila 15A.

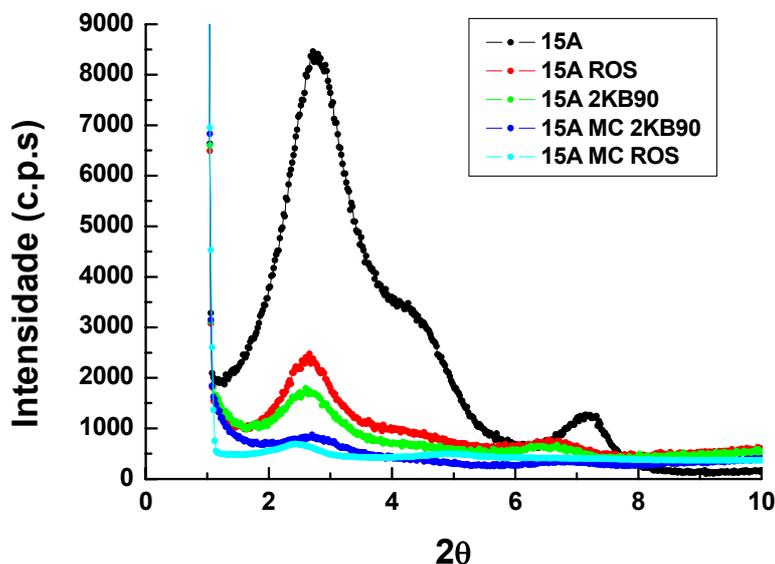


Figura 4.20 Difratograma para a argila 15A pura e para os diferentes perfis (2KB90 e ROS) em função do modo de preparo do master com o compatibilizante ou o polímero matriz.

Tabela 4.9 Valores de 2θ e do espaçamento basal para a argila 15A pura e processada nos perfis de rosca 2KB90 e ROS com o master preparado com o compatibilizante ou o polímero matriz.

Argila / Perfil	2θ (°)	Distância Interplanar (nm)
15A	2,72	3,25
15A 2KB90	2,6	3,40
15A ROS	2,66	3,32
15A M.C 2KB90	2,58	3,43
15A M.C ROS	2,50	3,54

Verifica-se com os resultados obtidos são semelhantes aos encontrados na literatura [55,56] com relação à comparação dos resultados obtidos por difração de raios X. Tem-se que a preparação do master com o uso do compatibilizante propicia melhores resultados com relação a obtenção de nanocompósitos, sendo possível a obtenção de uma estrutura intercalada/esfoliada, visto que já no reômetro o processo de intercalação se

inicia. Além de que com o uso de um perfil mais cisalhante tem-se uma maior taxa de cisalhamento imposta ao sistema, possibilitando a intercalação das cadeias de polímero matriz nas lamelas de argila, formando nanocompósitos com estrutura intercalada/esfoliada.

4.6 Correlação entre as medidas de turbidez e de raios X

A comparação entre as medidas *in-line* e *off-line* realizadas para o monitoramento da estrutura dos nanocompósitos será discutida nessa secção.

Para as medidas de turbidez quanto menor a intensidade normalizada medida, mais eficiente o processo de intercalação/esfoliação, pois com a presença da argila dispersa no meio fundido ocorre o espalhamento da luz gerando um aspecto leitoso ao composto. Se a dimensão dos tactóides cair abaixo de 200nm o espalhamento de luz cessa, e essas partículas deixam de contribuir com a turbidez. Com o aumento da esfoliação tem-se a redução da turbidez, chegando ao limite mínimo de detecção do detector, quando o composto apresenta um aspecto límpido, transparente.

Para as medidas de raios X, a verificação do nível de intercalação/esfoliação é estudada com o desaparecimento do pico de difração característico da argila, que indica que a estrutura cristalina espacial da argila foi destruída não difratando o feixe de raios X, caso o pico da argila seja apenas deslocado para ângulos menores que o característico da argila tem-se que ocorre a intercalação das lamelas de polímero na galeria da argila, aumento o espaçamento basal, mas a estrutura cristalina espacial é mantida, tendo difração do feixe de raios X. Quando maior o deslocamento do ângulo de difração para ângulos menores com relação a argila utilizada, tem-se uma maior eficiência no processo de intercalação/esfoliação da argila.

A Figura 4.21 mostra os resultados de turbidez e a Tabela 4.10 mostra o resultado para a difração de raios X.

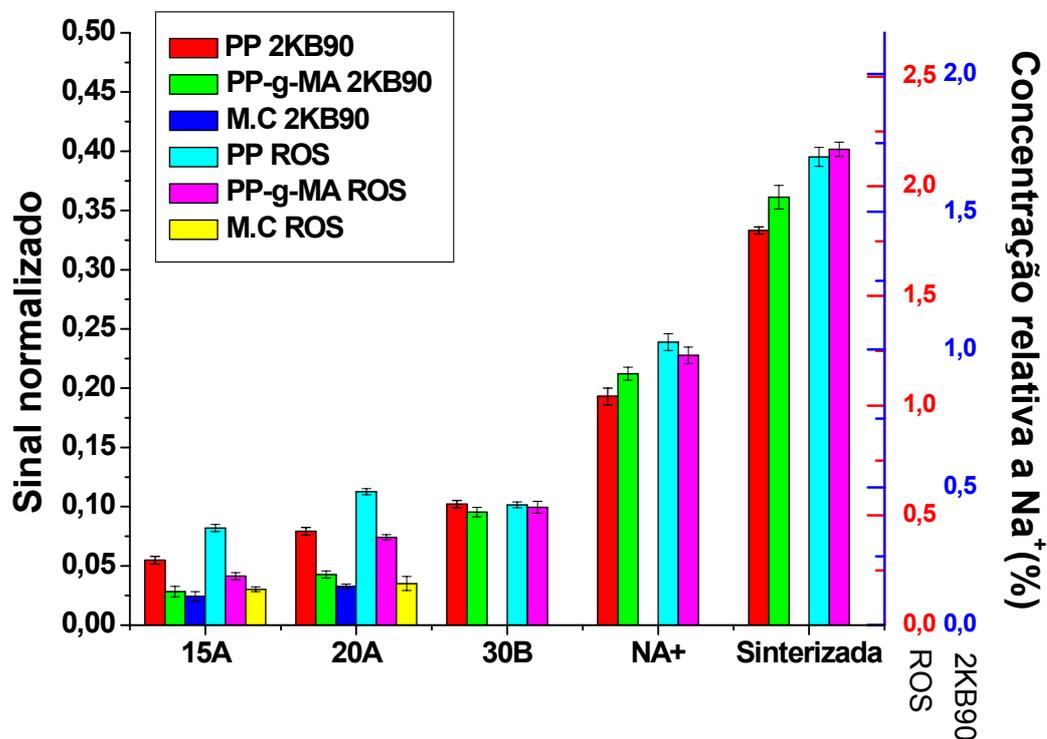


Figura 4.21 Medidas de turbidez utilizando as diferentes argilas, processadas nos perfis de rosca 2KB90 e ROS com o uso do compatibilizante ou do polímero matriz e com o master obtido utilizando-se o compatibilizante ou o polímero matriz no misturador de torque.

Os melhores resultados de turbidez foram obtidos para as argilas 15A e 20A independente do perfil utilizado. O uso do compatibilizante no misturador de torque para a confecção do master melhora o resultado para essas duas argilas independente do perfil de rosca utilizado. O perfil de rosca 2KB90 apresenta melhor desempenho quanto ao nível de intercalação/esfoliação da argila, visto que apesar dos resultados estarem dentro do erro da medida, quando comparados com a concentração relativa obtida na calibração tem-se para o mesmo valor de intensidade uma menor concentração de argila Na^+ para o perfil de rosca 2KB90 que o apresentado pelo perfil de rosca ROS.

Tabela 4.10 Valores de 2θ , do espaçamento basal e do Δd (entre o espaçamento basal da argila base e da argila processada) para as diferentes argilas processada nos dois perfis de rosca (2KB90 e ROS) com o uso do compatibilizante e com o master obtido utilizando-se o compatibilizante.

Argila / Perfil	2θ (°)	Distância Interplanar (nm)	Δd (nm)
Na ⁺	7,28	1,22	0
Na ⁺ 2KB90	8,32	1,07	+ 0,15
Na ⁺ ROS	8,34	1,06	+ 0,16
15A	2,72	3,25	0
15A 2KB90	2,6	3,40	- 0,15
15A ROS	2,66	3,32	- 0,07
15A M.C 2KB90	2,58	3,43	- 0,18
15A M.C ROS	2,50	3,54	- 0,29
20A	3,76	2,35	0
20A 2KB90	2,86	3,09	- 0,74
20A ROS	2,7	3,27	- 0,92
20A M.C 2KB90	2,34	3,77	-1,42
20A M.C ROS	2,28	3,87	- 1,52
30B	4,84	1,83	0
30B 2KB90	6,14	1,44	+ 0,39
30B ROS	6,06	1,46	+0,37
Sinterizada	9,10	0,98	0
Sinterizada 2KB90	9,12	0,97	-0,01
Sinterizada ROS	9,08	0,98	0

Utilizando-se a calibração feita para os perfis de rosca com a argila Na⁺ e as medidas realizadas na forma de pulso, é possível calcularmos a porcentagem de argila que o detector não consegue detectar por seu tamanho ser muito pequeno. As medidas de turbidez mostram então a porcentagem de argila que não sofreu intercalação/esfoliação durante o processamento. Verifica-se no gráfico que para o perfil de rosca 2KB90 a concentração de

argila que não sofre esfoliação é de 0,20%, como a concentração inicial no pulso da argila é de aproximadamente 1,15%, temos uma conversão de 82% de material cerâmico que foi adicionado ao pulso não consegue ser detectado pelo sistema. Alguns poucos trabalhos falam sobre a quantificação de argila que sofre esfoliação, na formação dos nanocompósitos. Pukánsky e colaboradores [57] quantificaram o nível de reforço proporcionado pelas argilas em nanocompósitos de PP. Eles estudaram a dependência da tensão de escoamento com a composição (estruturação) utilizando um modelo projetado para compósitos com reforço particulado. Esse modelo não leva em consideração a anisotropia e a orientação das partículas. O modelo foi utilizado para vários valores encontrados na literatura e foi verificado que se tem no máximo 8% de esfoliação nos nanocompósitos de PP, apesar de que para esse resultado as análises convencionais de difração de raios X e MET indicarem que houve a completa esfoliação da argila. Luo e Koo [58] quantificaram a dispersão das lamelas de argila em nanocompósitos utilizando a técnica de MET. Eles desenvolveram um modelo para medida da dispersão que leva em consideração a distância das lamelas de argila medidas por micrografias de MET, obtendo um valor D. Pode-se inferir desse valor a faixa que representaria se a estrutura da argila esta esfoliada, intercalado, ou se ela é imiscível, ou seja, que a estrutura da argila não é alterada. Por essa técnica eles delimitam que para valores de D maiores que 8% a estrutura é esfoliada. Para valores entre 4% e 8% a estrutura é intercalada e para valores menores que 4% a estrutura é imiscível.

Pela Tabela 4.10 e analisando-se o valor de Δd (espaçamento basal da argila base menos o espaçamento basal para a argila após processada com a presença do compatibilizante) tem-se que quanto mais negativo for esse valor, pode-se dizer que mais eficiente foi o processo de intercalação/esfoliação. Com isso temos que os melhores foram obtidos para a argila 20A processada em dois estágios, com a utilização do compatibilizante para a produção do master.

Correlacionando os resultados de medidas de turbidez com as medidas de raios X verifica-se que é possível utilizar as medidas de turbidez para se prever a estruturação do nanocompósito in-line, mas a quantificação da

porcentagem de argila esfoliada se mostra dependente de outros fatores que influenciam na turbidez.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi analisada a possibilidade de se quantificar em tempo real o grau de intercalação/esfoliação atingido durante a produção de um nanocompósito de polipropileno/argila montmorilonita, via processamento no estado fundido em uma extrusora. O acompanhamento foi feito por um detector óptico instalado in-line na saída da extrusora, quantificando a eficiência do processo através de medidas de turbidez. As principais conclusões são:

O detector óptico, medindo a turbidez do nanocompósito, mostrou ser sensível à concentração de argila, seu tipo (dependendo do sal utilizado no tratamento de organofilização), e a presença do compatibilizante PP-g-MA.

Medidas de turbidez mostram que nanocompósitos produzidos com o perfil de rosca 2KB90, menos cisalhante e com tempo de residência menor que o perfil de rosca ROS aparentemente apresenta maiores graus de intercalação/esfoliação da argila MMT, produzindo materiais mais transparentes.

Nanocompósitos preparados com argilas tratadas apresentam menor turbidez que os preparados com argilas não tratadas, além disso, quando se aumenta a compatibilidade polímero/argila, a intensidade do detector cai, indicando uma redução do tamanho de partícula da argila, isto é desagregação dos tactóides.

A preparação de nanocompósito PP/MMT a partir de um master contendo compatibilizante (PP-g-MA)/argila apresenta menores valores de turbidez que o produzido com um master PP/argila indicando maior grau de intercalação/esfoliação da argila.

Medidas de difração de raios X indicam que os nanocompósitos produzidos com as argilas 15A e 20A e com o compatibilizante PP-g-MA apresentam uma estrutura intercalada/esfoliada, mas não é possível a quantificação da eficiência deste processo.

Existe uma correlação direta entre o comportamento de difração de raios X e a turbidez do nanocompósito, indicando ser possível a quantificação da formação de estruturas intercaladas/esfoliadas em tempo real durante o processamento.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Obter a curva de calibração do sistema para partículas com tamanho conhecido, verificando os limites mínimos e máximos do diâmetro médio de detecção para o sistema óptico utilizado.
- Calcular os valores de secção transversal de extinção (C_s) para os diferentes tipos de argila utilizada para a produção dos nanocompósitos.
- Aprofundar as análises off-line de quantificação da dispersão de argila nos nanocompósitos poliméricos, para correlacionar com as medidas *in-line*.
- Utilizar a metodologia desenvolvida aqui para verificar a influencia de outros parâmetros de processamento (taxa de alimentação, rotação da rosca), matriz utilizada e compatibilizantes com diferentes grupos reativos e concentrações desses grupos.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALEXANDRE, M; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering**. v.28, p. 1-63, 2000.
2. SANTOS, P.S. **Ciência e tecnologia de argilas: fundamentos**. 2ª ed. São Paulo: Edgar Blücher, 1989. v.1, 408 p.
3. GRINSHAW, R.W. **The chemistry and physics of clays**. 4th. ed. Fairfax: TechBooks, 1971.
4. BOTELHO, K. T.; **Síntese de argilas organofílicas e sua incorporação em polimerização “in situ” para a obtenção de nanocompósitos antichama de poliestireno**. Dissertação de mestrado UFSC, 2006.
5. DELL’ANNO, G. **Development of a new class of hybrid reinforced thermoplastic composites based on nanoclays and woven glass fibers**. Tese de doutorado, 2004.
6. MASSERSMITH, P.B.; GIANNELIS, E.P. Polymer-layered nanocompósitos: in situ intercalative polymerization of ϵ -caprolactone in layered silicates. **Chemistry of Materials**, v.5, p. 1064-1068, 1993.
7. VAIA, R.A.; TEUKOLSKY R.K.; GIANNELIS, E.P. Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates. **Chemistry of Materials**, v.6, p. 1017-1022, 1994.
8. USUKI, A.; KAWASUMI, M.; KOJIMA, Y.; OKADA, A.; KURAUCHI, T.; KAMIGAITO, O. Swelling behavior of montmorillonite cation exchanged for ω -amino acids by ϵ -caprolactam. **Journal of materials research**, v.8, p. 1174-1178, 1993.
9. USUKI, A.; KAWASUMI, M.; KOJIMA, Y.; OKADA, A.; FUKUSHIMA, Y.; KURAUCHI, T.; KAMIGAITO, O. Synthesis of Nylon 6/clay hybrids. **Journal of materials research**, v.8, p. 1179-1184, 1993.

10. KAWASUMI, M.; HASEGAWA, N.; KATO, M.; USUKI, A.; OKADA, A. Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids, **Macromolecules**, 30, p. 6333-6338, 1997.
11. UTRACKI, L.A. History of commercial polymer alloys and blends (from a perspective of the patent literature). **Polymer Engineering and Science**, v.35, n.1, p.2-17, 1992.
12. UTRACKI, L.A. **Polymer alloys and blends: thermodynamics and rheology**. New York. Hanser Publishers, 1989.
13. UTRACKI, L.A. Compatibilization of polymer blends. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v.80, p.1008-1016, 2002.
14. RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, v. 28, p. 1539-1641, 2003.
15. VAIA, R.A.; JANDET, K.D.; KRAMER, E.J.; GIANNELIS, E.P. Kinetics of polymer melt intercalation. **Macromolecules**, v.28, p.8080-8085, 1995.
16. FORNES, T.D.; YOON, P.J.; KESKKULA, H.; PAUL, D. R. Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight. **Polymer**, v. 42, p. 9929-9940, 2001.
17. VAIA, R. A.; GIANNELIS, E.P. Lattice model of polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates. **Macromolecules**, v. 30, p. 7990-7999, 1997.
18. VAIA, R. A.; GIANNELIS, E.P. Polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates: model predictions and experiment. **Macromolecules**, v. 30, p. 8000-8009, 1997.
19. RAUWENDAAL, C. **Polymer Extrusion**, 4th edition, Munich, Hanser Publishers, 2001.
20. WHITE, J. L. **Twin Screw Extrusion**, Munich, Hanser Publishers, 1991.

21. MICHAELI, W. **Plastics Processing: An Introduction**, Munich, Hanser Publishers, 1995.
22. MANRICH, S., **Processamento de termoplásticos**. ArtLiber, São Paulo, 2005.
23. MIDDLEMAN, S. **Fundamentals of Polymer Processing**. McGraw Hill Inc, 1977
24. DREIBLAT, A.; EISE, K. Intermeshing corotating twin-screw extruders, In: RAUWENDAAL, C. (Ed). **Mixing in polymer processing**. New York:: Marcel Dekker, 1991, p. 241-265.
25. CARNEIRO, O. S.; CALDEIRA, G.; COVAS, J. A., Flow patterns in twin-screw extruders. **Journal of Material Processing Technology**, v. 92-93, p. 309–315, 1999.
26. CANEVAROLO, S.V.; BABETTO, A. C. Effect of screw element type in degradation of polypropylene upon multiple extrusions. **Advances in Polymer Technology**, v. 21, n. 4, p. 243-249, 2002
27. LERTWIMOLNUN, W., VERGNES, B., Influence of compatibilizer and processing conditions on the dispersion of nanoclay in a polypropylene matrix, **Polymer**, v. 46 ,p. 3462–3471, 2005
28. LEVENSPIEL, O. **Engenharia das reações químicas**. São Paulo, Edgard Blucher, 2000, 564 p.
29. TODD, D. B. Residence time distribution in twin-screw extruders. **Polymer Engineering and Science**, v. 15, p. 437-443, 1975.
30. COATES, P.D.; BARNES, S.E.; SIBLEY, M.G.; BROWN, E.C.; EDWARDS. H.G.M.; SCOWEN, I. J. In process vibrational spectroscopy and ultrasound measurements in polymer melt extrusion. **Polymer**, v.44, p.5937-5949, 2003.

31. MÉLO, T.J.A.; CANEVAROLO, S. V. An optical device to measure in-line residence time distribution curves during extrusion. **Polymer Engineering and Science**, v.42, n.1, p.170-181, 2000.
32. MÉLO, T.J.A.; CANEVAROLO, S. V. In-line optical detection in the transient state of extrusion polymer blending and reactive processing. **Polymer Engineering and Science**, v.45, n.1, p.11-19, 2005.
33. LEUKEL, J.; WEIS, C.; FRIEDRICH, C.; GRONSKI, W. On line morphology measurements during the extrusion of polymer blends. **Polymer**, v. 39, n. 25, p. 6665-6667, 1998.
34. NODA, N.; LEE, Y.H.; BUR, A.J.; PRABHU, V.M.; SNYDER, C.R.; ROTH, S.C.; MCBREARTY, M. Dielectric properties of nylon 6/clay nanocomposites from on-line process monitoring and off-line measurements. **Polymer**, v.46, p.7201-7217, 2005.
35. DAVIS, R. D.; BUR, A. J.; MCBREARTY, M.; LEE, Y. H.; GILMAN, J. W.; START, P. R. Dielectric spectroscopy during extrusion processing of polymer nanocomposites: a high throughput processing/characterization method to measure layered silicate content and exfoliation. **Polymer**, v. 45, p. 6487-6493, 2004.
36. BÉLANGER, C.; CIELO, P.; FAVIS, B. D.; PATTERSON, W. I.; UTRACKI, L.A. Morphological characterization of simulated polymer blends by light scattering. **Polymer Engineering and Science**, v. 32, n. 24, p.1886-1895, 1992.
37. TATIBOUËT, J.; HUNEAULT, M. A. In line ultrasonic monitoring of filler dispersion during extrusion. **International Polymer Processing**, v. 17, n. 1, p. 49-52, 2002.
38. PINHEIRO, L. A.; HU, G. -H.; PESSAN, L. A.; CANEVAROLO, S. V. In line measurements of the morphological parameters of PP/PA6 blends during extrusion in the transient state. **Polymer Engineering and Science**, v. 48, n. 4, p. 806-814, 2008.

39. BOHREN, C.F.; HUFFMAN, D.R. **Absorption and scattering of light by small particles**. New York: John Wiley & Sons, 1983, 532 p.
40. VAN HULST, H.C. **Light scattering by small particles**. New York: John Wiley & Sons, 1957, 470 p.
41. HECHT, E. **Optica**. Lisboa. Fundação Calouste Gulbenkian, 2002, 790 p.
42. MEETEN, G.H. **Optical properties of polymers**. London: Elsevier Applied Science, 1986, 400 p.
43. www.braskem.com.br (acessado em 10 de Maio de 2008).
44. www.nanoclay.com (acessado em 10 de Maio de 2008).
45. ISAAC, C. S. **Influência das variáveis do processo de mistura na morfologia e propriedades finais de filmes tubulares de nanocompósitos de polietileno de alta densidade**. Dissertação de mestrado PPG-CEM , UFSCar, São Carlos, 2006
46. MARINI, J. **Desenvolvimento e Caracterização de filmes tubulares de nanocompósitos de PEAD/EVA/Argila organofílica**. Dissertação de Mestrado PPG-CEM, UFSCar, 2008.
47. LOTTI, C.; ISSAC, C. S.; BRANCIFORT, M. C.; ALVES, R. V. M.; LIBERMAN, S.; BRETAS, R. E. S. Rheological, mechanical and transport properties of blown films of high density polyethylene nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 44, p. 1346-1357, 2008.
48. SANTOS, P. S. **Tecnologia de argilas aplicada as argilas brasileiras**. São Paulo: Edgar Blücher, 1975. v.1, 340 p.
49. INCARNATO, L.; SCARFATO, P.; RUSSO, G. M.; DI MAIO, L.; IANNELLI, P.; ACIERNO, D. Preparation and characterization of new melt compounded copolyamide nanocomposite. **Polymer**, v. 44, p. 4625-4634, 2003.

50. HOMMINGA, D.; GODERIS, B.; HOFFMAN, S.; REYNAERS, H.; GROENINCKX, G. Influence of shear flow on the preparation of polymer layered silicate nanocomposite. **Polymer**, v. 46, p. 9941-9954, 2005.
51. GIANELLI, W.; FERRARA, G.; CAMINO, G.; PELLEGATTI, G.; ROSENTHAL, J.; TROMBINI, R. C. Effect of matrix features on polypropylene layered silicate nanocomposites. **Polymer**, v. 46, p. 7037-7046, 2005
52. LI, J.; TON-THAT, M. -T.; LEELAPORNPIKIT, W.; UTRACKI, L. A. Melt compounding of polypropylene-based clay nanocomposite. **Polymer Engineering and Science**, v. 47, p. 1447-1458, 2007.
53. DENNIS, H. R.; HUNTER, D. L.; CHANG, D.; KIM, S.; WHITE, J. L.; CHO, J. W.; PAUL, D. R. Effect of processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposite. **Polymer**, v. 42, p. 9513-9522, 2001.
54. MODESTI, M.; LORENZETTI, A.; BOM, D.; BESCO, S. Effect of processing conditions on morphology and mechanical properties of compatibilized polypropylene nanocomposites, **Polymer**, v. 46, p. 10237-10245, 2005.
55. ZHU, L.; XANTHOS, M. Effects of process conditions and mixing protocols on structure of extruded polypropylene nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 93, p. 1891-1899, 2004.
56. 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. **Polymer Engineering and Science**, v. 47, p. 898-911, 2007.
57. SZÁZDI, L.; PUKÁNSZKY JR, B.; VANCISO, J. G.; PUKÁNSZKY, B. Quantitative estimation of the reinforcing effect of layered silicates in PP nanocomposites. **Polymer**, v. 47, p. 4638-4648, 2006.

58. LUO, Z. P.; KOO, J. H. Quantification of the layer dispersion degree in polymer layered silicate nanocomposites by transmission electron microscopy. **Polymer**, v. 49, p. 1841-1852, 2008.

APÊNDICE A

As curvas obtidas para a calibração do detector nos diferentes perfis de rosca são aqui apresentadas. Cada Figura mostra o sinal do detector óptico (em V) obtido variando-se a concentração de argila.

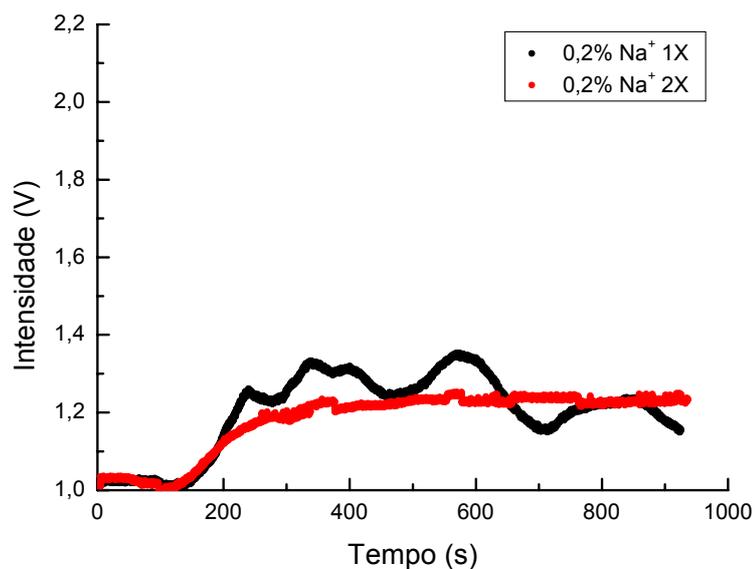


Figura A.1 Intensidade (em V) medida pelo detector óptico in-line durante a extrusão de um nanocompósito PP/MMT no estado estacionário com concentração de 0,2%w/w de Na⁺ utilizando o perfil de rosca 2KB90 para a 1^a extrusão (1X) e a re-extrusão (2X).

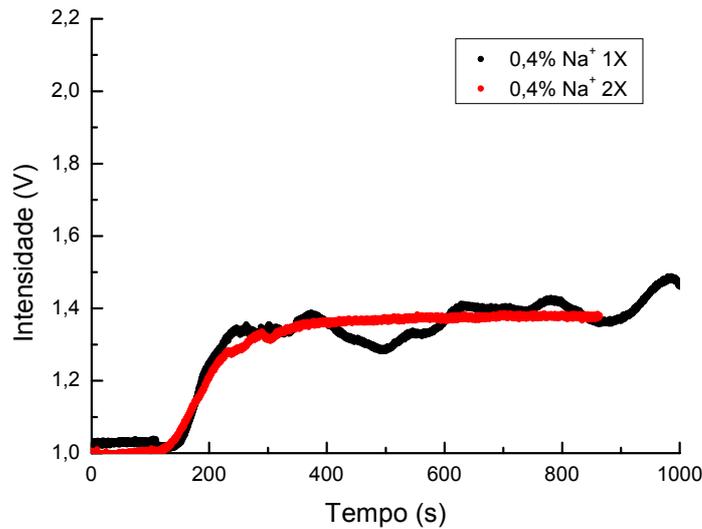


Figura A.2 Intensidade (em V) medida pelo detector óptico in-line durante a extrusão de um nanocompósito PP/MMT no estado estacionário com concentração de 0,4%w/w de Na⁺ utilizando o perfil de rosca 2KB90 para a 1^a extrusão (1X) e a re-extrusão (2X).

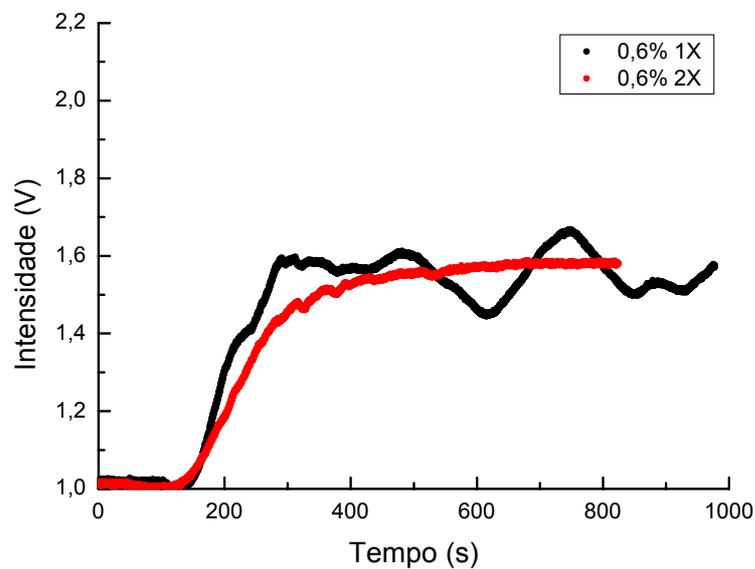


Figura A.3 Intensidade (em V) medida pelo detector óptico in-line durante a extrusão de um nanocompósito PP/MMT no estado estacionário com concentração de 0,6%w/w de Na⁺ utilizando o perfil de rosca 2KB90 para a 1^a extrusão (1X) e a re-extrusão (2X).

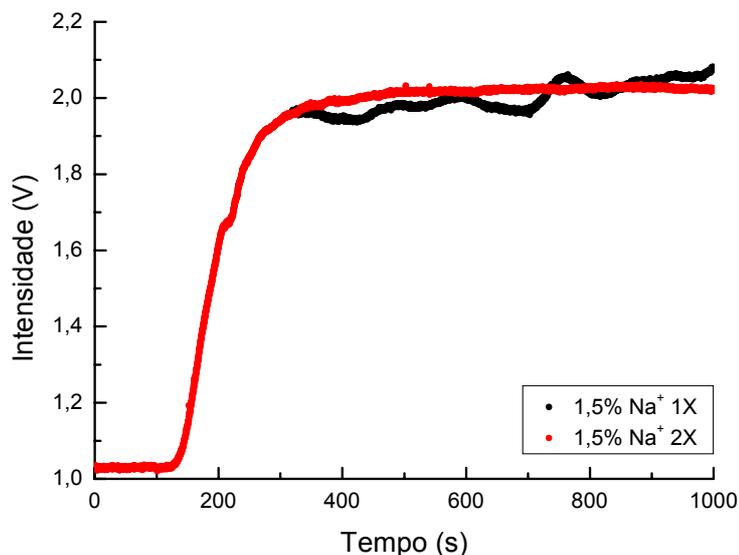


Figura A.4 Intensidade (em V) medida pelo detector óptico in-line durante a extrusão de um nanocompósito PP/MMT no estado estacionário com concentração de 1,5%w/w de Na^+ utilizando o perfil de rosca 2KB90 para a 1ª extrusão (1X) e a re-extrusão (2X).

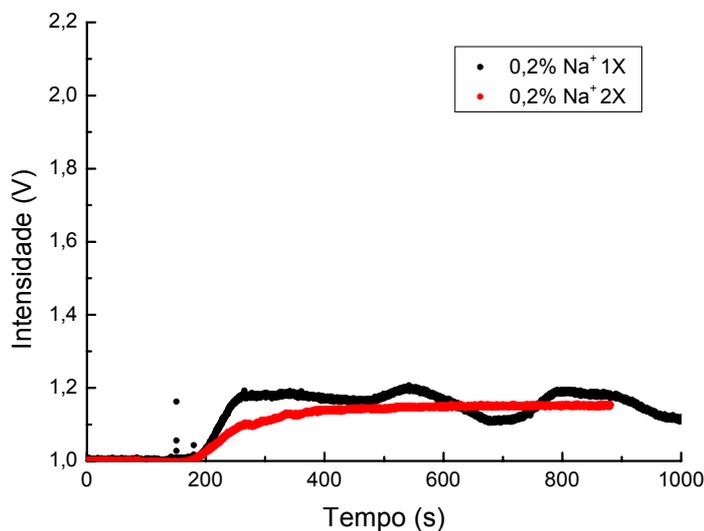


Figura A.5 Intensidade (em V) medida pelo detector óptico in-line durante a extrusão de um nanocompósito PP/MMT no estado estacionário com concentração de 0,2%w/w de Na^+ utilizando o perfil de rosca ROS para a 1ª extrusão (1X) e a re-extrusão (2X).

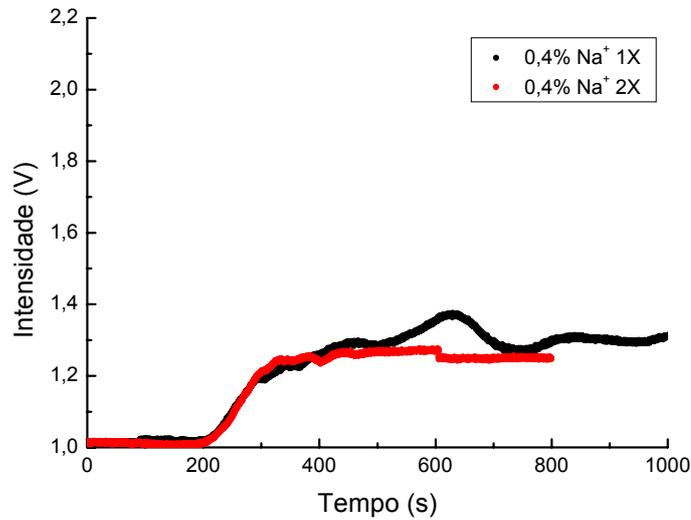


Figura A.6 Intensidade (em V) medida pelo detector óptico in-line durante a extrusão de um nanocompósito PP/MMT no estado estacionário com concentração de 0,4%w/w de Na⁺ utilizando o perfil de rosca ROS para a 1^a extrusão (1X) e a re-extrusão (2X).

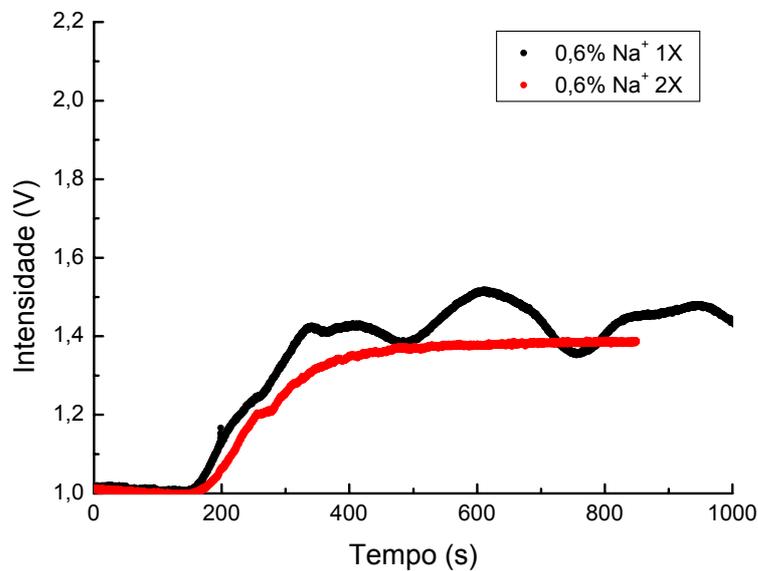


Figura A.7 Intensidade (em V) medida pelo detector óptico in-line durante a extrusão de um nanocompósito PP/MMT no estado estacionário com concentração de 0,6% w/w de Na⁺ utilizando o perfil de rosca ROS para a 1^a extrusão (1X) e a re-extrusão (2X).

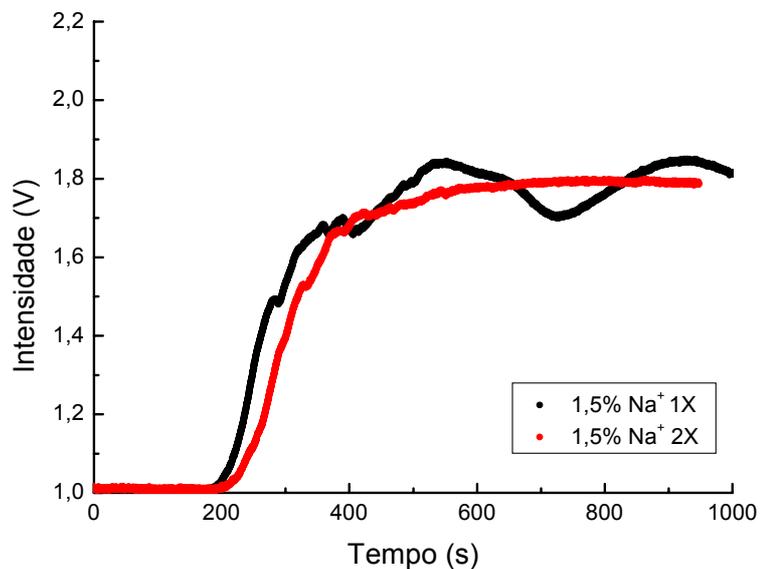


Figura A.8 Intensidade (em V) medida pelo detector óptico in-line durante a extrusão de um nanocompósito PP/MMT no estado estacionário com concentração de 1,5% w/w de Na⁺ utilizando o perfil de rosca ROS para a 1^a extrusão (1X) e a re-extrusão (2X).

ANEXO A

Curva de calibração em bancada usando suspensões aquosas

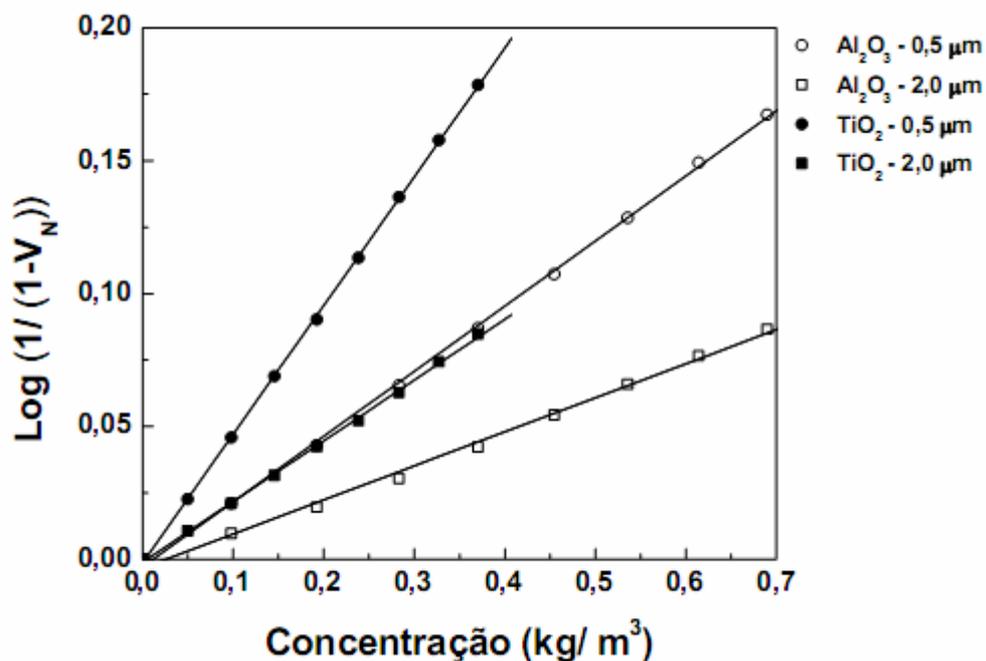


Figura A.1 Sinal normalizado em função da concentração, tipo (alumina e dióxido de titânio) e tamanho médio de partícula (0,5 e 2 microns, com estreita distribuição de tamanho) para a calibração em bancada do detector óptico utilizando suspensões cerâmicas aquosas.