



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS - UNICAMP
FACULDADE ENGENHARIA QUÍMICA - FEQ
DEPARTAMENTO DE DESENVOLVIMENTO
DE PROCESSOS QUÍMICOS – ACDPQ

**Desenvolvimento de Nanocompósitos de Nylon 6 em um Reator de Bancada
em Batelada: Polimerização *in situ* em unidade experimental**

Autora: ANA FLÁVIA PATTARO COELHO

Orientador: PROF. DR. RUBENS MACIEL FILHO

Co-Orientadora: PROFa. DRa. MARIA CAROLINA BURGOS COSTA

Campinas – SP

Março de 2012

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS – UNICAMP
FACULDADE ENGENHARIA QUÍMICA – FEQ
DEPARTAMENTO DE DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS – ACDPQ

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

ANA FLÁVIA PATTARO COELHO

**Desenvolvimento de Nanocompósitos de Nylon 6 em um Reator de Bancada
em Batelada: Polimerização *in situ* em unidade experimental**

Orientador: PROF. DR. RUBENS MACIEL FILHO

Co-Orientadora: PROFa. DRa. MARIA CAROLINA BURGOS COSTA

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de
Engenharia Química como parte dos requisitos
exigidos para a obtenção do título de Mestre em
Engenharia Química.

Campinas – SP

Março de 2012

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

C65d Coelho, Ana Flávia Pattaro
Desenvolvimento de nanocompósitos de nylon 6 em um reator de bancada em batelada: polimerização in situ em unidade experimental / Ana Flávia Pattaro Coelho. -- Campinas, SP: [s.n.], 2012.

Orientadores: Rubens Maciel Filho, Maria Carolina Burgos Costa.

Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Poliamida-6. 2. Nanocompósitos. 3. Polimerização in situ. 4. Simulação de processos. I. Maciel Filho, Rubens. II. Costa, Maria Carolina Burgos. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Título em Inglês: Development of nylon 6 nanocomposites in a batch reactor: in situ polymerization in experimental unit

Palavras-chave em Inglês: Polyamide-6, Nanocomposites, In situ polymerization, Process simulation

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Titulação: Mestre em Engenharia Química

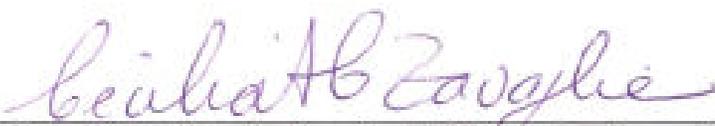
Banca examinadora: Cecilia Amelia de Carvalho Zavaglia, Antonio Carlos Papes Filho

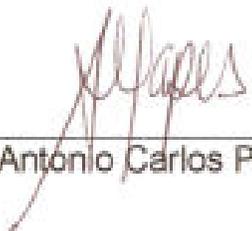
Data da defesa: 14-03-2012

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Ana Flávia Pattaro Coelho e aprovada em
14 de março de 2012 pela banca examinadora constituída pelos doutores:


Prof. Dr. Rubens Maciel Filho - Orientador


Prof(a). Dr(a). Cecilia Amelia de Carvalho Zavaglia


Dr. Antonio Carlos Papes Filho

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO
DEFENDIDA PELA ALUNA ANA FLÁVIA PATTARO COELHO, E ORIENTADA PELO PROF.DR. RUBENS MACIEL FILHO



PROF. DR. RUBENS MACIEL FILHO

CAMPINAS, 2012

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha família, em especial aos meus amados pais, Arlete e Augustinho, que sempre estiveram ao meu lado.

AGRADECIMENTOS

Ao escrever os agradecimentos deste trabalho, a sensação que tenho, é a de que não seria possível chegar até aqui, se Deus não tivesse colocado pessoas tão especiais em meu caminho.

Agradeço em primeiro lugar a Deus pela vida e por ter me dado a oportunidade de concluir mais esta etapa.

Aos meus pais e meu irmão, que sempre me apoiam em todos os momentos e participaram de cada dificuldade e conquista.

Ao meu marido Alexandre, pela paciência e palavras de incentivo durante todo o projeto.

Ao Prof. Rubens, pela orientação, confiança e ensinamentos transmitidos.

À minha co-orientadora Maria Carolina Burgos Costa, pela orientação, amizade, incentivos e participação em cada etapa.

Ao André Jardini, pelo apoio, confiança, sugestões e amizade.

À Maria Ingrid Rocha Barbosa, que sempre esteve ao meu lado, por toda a colaboração, conhecimento, sugestões e principalmente, por sua amizade.

Ao Viktor, Evandro e em especial ao Leandro, pelos ensinamentos, ajuda e sugestões durante a operação do reator.

À Delba Nisi Cosme Melo, Nadson Murilo Nascimento Lima e Vanessa Ito Funai, pela amizade, ajuda, paciência, conhecimentos e dedicação durante o período da obtenção da simulação do processo de polimerização.

À Lamia Zuniga Linan pela ajuda com o reômetro e pelas sugestões e discussões sobre o projeto.

Ao Anderson Bonon, pela amizade, pelos momentos de descontração, pelas discussões químicas e principalmente pela ajuda com a obtenção da porcentagem de extratáveis.

A Agatha Matsumoto, pela amizade e execução das análises de IV.

Ao Alexandre Lopes Parra pela companhia, ajuda e dedicação durante o projeto.

A todos que fazem parte do LOPCA – Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado, em especial aos meus amigos, Paula, Marcele, Aulus, Laís, Caio, Heitor, Guilherme e Astrid pela convivência, carinho, incentivo e paciência.

Ao Dr. Antonio Carlos Papes Filho pela confiança depositada em meu trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação e ao Departamento de Desenvolvimento de Processos Químicos da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp, professores e funcionários.

Ao Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Biofabricação (INCT-Biofabris).

Ao Sr. Geraldo da Valcamp por sempre ajudar com as modificações necessárias do reator durante o projeto.

À FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pelo apoio financeiro.

À Clariant pelo envio das amostras de surfactantes catiônicos utilizados neste trabalho.

À BUN (Bentonit União Nordeste) e Buntech pelo fornecimento das argilas bentoníticas utilizadas no projeto.

À Sigma-Aldrich pela parceria na aquisição de reagentes químicos.

RESUMO

Este projeto envolve o estudo e desenvolvimento de materiais compósitos (polímero/carga) nanoestruturados (nanocompósitos), produzidos em uma unidade experimental de polimerização, destinada ao desenvolvimento de Nylon -6 (Poliamida-6 ou PA-6) para novas aplicações como plástico de engenharia. O estudo envolve o processo de polimerização de PA-6 e nanocompósitos de PA-6/argila organofílica a partir do monômero ϵ -Caprolactama, como também a produção das argilas organofílicas. A mistura é feita em um reator de bancada em batelada no qual argilas bentoníticas sódica e organofilizada são adicionadas à massa reacional (matriz polimérica) durante o processo de polimerização. Os estudos para o desenvolvimento de PA-6 e de seus nanocompósitos com diferentes características pretendem correlacionar os parâmetros reacionais e operacionais às propriedades finais do polímero obtido. Para isto, estudos de simulação do processo de polimerização foram desenvolvidos, juntamente com análises experimentais do produto. Dessa forma, a PA-6 e os nanocompósitos produzidos por meio do processo de polimerização *in situ* foram avaliados levando em consideração a eficiência da incorporação ou grau de esfoliação da argila no polímero, a massa molecular dos polímeros/nanocompósitos obtidos e suas características térmicas, determinadas por análises de DSC e TGA. Com base nos resultados obtidos, conclui-se que a polimerização *in situ* de nanocompósitos de PA-6/Argila Organofílica, utilizando o processo de polimerização hidrolítica da PA-6, é um processo viável de produção de nanocompósitos, uma vez que foi observada, através da técnica de DRX, uma possível formação de nanocompósitos esfoliados e/ou intercalados. Além disso, as simulações do processo de polimerização da PA-6, com ou sem a adição de argilas, apresentaram boa concordância com os valores obtidos experimentalmente.

Palavras-chave: Poliamida-6, Nanocompósitos, Polimerização *in situ*, Simulação de Processos

ABSTRACT

This project involves the study and development of composite materials (polymer / filler) nanostructured (nanocomposites), produced in an experimental polymerization unit, for the development of Nylon-6 (Polyamide-6 or PA-6) for new applications such as engineering plastics. The study involves the PA-6 and PA-6/organoclay nanocomposites polymerization process using ϵ -caprolactam monomer, as well as the production of organoclays. The blend is done in a batch reactor in which organophilized and sodic bentonite are added to the reaction mass (polymeric matrix) during the polymerization process. The studies on the development of PA-6 and its nanocomposites with different characteristics intend to correlate the reaction and operational parameters to the final properties of the obtained polymer. Thus, simulation studies of the polymerization process were developed, along with experimental analysis of the product. In this sense, PA-6 and nanocomposites produced by the in situ polymerization process were evaluated taking into account the incorporation efficiency or the exfoliation rate of the clay in the polymer, the molecular weight of polymers / nanocomposites obtained and their thermal characteristics, determined by DSC and TGA analysis. Based on these results, the conclusion is that the in situ polymerization of PA-6 and PA-6/organoclay nanocomposites using the PA-6 hydrolytic polymerization process, is a viable process for the production of nano-composites, since it was observed through the DRX technique a possible formation of exfoliated and/or intercalary nanocomposites. In addition, the PA-6 polymerization process simulations, with or without the addition of clays, presented a good fit with the experimental values.

Keywords: Polyamide-6, Nanocomposites, *In Situ* Polymerization, Process Simulation

SUMÁRIO

Capítulo 1: Introdução	1
1.1 Contribuição da Pesquisa.....	3
1.2 Objetivos.....	4
1.3 Organização do Trabalho.....	4
Capítulo 2: Fundamentação Teórica	6
2.1 Poliamidas.....	6
2.1.1 Polimerização hidrolítica da Poliamida-6.....	7
2.2 Argilas.....	13
2.2.1 Argilominerais.....	13
2.2.2 Capacidade de troca de Íons.....	16
2.2.3 Argilas organicamente modificadas.....	17
2.2.4 Agentes Organofilizantes.....	20
2.2.5 Argila Montmorilonita brasileira.....	21
2.3 Nanocompósitos Poliméricos.....	22
2.3.1 Preparação de Nanocompósitos Polímero/Argila.....	23
2.3.2 Tipos de Nanocompósitos.....	27
2.3.3 Nanocompósitos e o Mercado Consumidor.....	28
2.4 Simulação do processo de de polimerização hidrolítica da Poliamida-6.....	31
2.5 Conclusões Parciais.....	34
Capítulo 3: Organofilização de Argilas Bentoníticas	35
3.1 Materiais.....	35
3.1.1 Argilas Bentoníticas.....	35
3.1.2 Surfactantes Catiônicos.....	36
3.1.3 Aminoácido.....	37
3.1.4 Ácido Clorídrico.....	38
3.2 Metodologia.....	38
3.2.1 Organofilização da Argila Bentonítica com a utilização de Surfactantes Catiônicos.....	38
3.2.2 Organofilização da Argila Bentonítica com a utilização de Aminoácido.....	41

3.2.3 Caracterização das Argilas Bentoníticas.....	43
3.3 Resultados e Discussão.....	45
3.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA) dos Surfactantes Catiônicos e Aminoácido.....	45
3.3.2 Difração de Raios-X (DR-X) das Argilas Bentoníticas Sódicas e Organofilizadas.....	48
3.3.3 Análise Termogravimétrica (TGA) das Argilas Bentoníticas Sódicas e Organofilizadas.....	52
3.3.4 Espectroscopia Vibracional de absorção no Infravermelho (IV).....	55
3.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	57
3.4 Conclusões Parciais.....	61
Capítulo 4: Síntese e Caracterização de Nanocompósitos de Poliamida-6.....	63
4.1 Materiais.....	63
4.1.1 Produção da Poliamida-6 Pura.....	63
4.1.2 Produção da Poliamida-6 com adição de Argila Bentonítica.....	63
4.1.3 Determinação da Porcentagem de Extratáveis.....	64
4.2 Metodologia.....	64
4.2.1 Unidade Experimental de Polimerização: Funcionamento e Modificações Realizadas.....	64
4.2.1.1 Descrição da Unidade Experimental de Polimerização.....	64
4.2.1.2 Válvula de fundo do reator (saída do material).....	66
4.2.1.3 Termopar do meio reacional.....	68
4.2.1.4 Válvula de controle de Vácuo.....	68
4.2.1.5 Alinhamento da tampa do vaso reacional.....	69
4.2.1.6 Procedimento de Limpeza do Reator.....	69
4.2.2 Produção da Poliamida-6 Pura e com adição de Argila Bentonítica.....	69
4.2.3 Determinação da Porcentagem de Extratáveis.....	73
4.2.4 Determinação da Massa Molar Ponderal Média.....	73
4.2.5 Caracterização da Poliamida-6 Pura e da Poliamida-6 com adição de argila.....	74
4.3 Resultados e Discussão.....	75
4.3.1 Espectroscopia Vibracional de absorção no Infravermelho (IV).....	75
4.3.2 Difração de Raios X (DR-X).....	79

4.3.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	84
4.3.4 Análise Termogravimétrica (TGA).....	88
4.3.5 Determinação da Massa Molar Ponderal Média.....	90
4.3.6 Determinação da Porcentagem de Extratáveis.....	93
4.4 Conclusões Parciais.....	94
Capítulo 5: Implementação e Validação da Simulação do Processo de Polimerização.....	96
5.1 Materiais.....	96
5.2 Metodologia.....	96
5.3 Modelo Matemático pelo Método de Contribuição de Grupos.....	97
5.4 Implementação do Modelo pelo Método de Contribuição de Grupos.....	102
5.5 Sensibilidade das Variáveis de Processo.....	107
5.5.1 Seleção dos Parâmetros Cinéticos.....	107
5.5.2 Obtenção dos Modelos para seu uso no ajuste dos Parâmetros.....	113
5.5.3 Obtenção dos Modelos para Massa Molar Numérica Média (Mn)	114
5.5.4 Obtenção dos Modelos para Porcentagem de Extratável (X_E).....	125
5.5.5 Ajuste de parâmetros cinéticos utilizando algoritmo genético.....	145
5.5.6 Validação do Simulador.....	149
5.6 Conclusões Parciais.....	151
Capítulo 6: Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros.....	153
6.1 Conclusão Geral.....	153
6.2 Sugestões para trabalhos futuros.....	155
Referências Bibliográficas.....	156
Anexo I.....	161
Anexo II.....	166
Anexo III.....	169
Anexo IV.....	174
Anexo V.....	175

NOMENCLATURA

Símbolo	Variável
a	Parâmetro adimensional que descreve a região de transição entre $\gamma^8=0$ e a região das leis das Potências
A_i	Fator de frequência para a i -ésima constante de taxa
d_{001}	Distância Interplanar
E_i	Taxa de evaporação do componente i
ΔH	Varição da entalpia
H	Entalpia
ΔH_r^0	Varição da entalpia padrão de reação
ΔH_m	Entalpia de fusão
ΔH_c	Entalpia de cristalinidade
IPD	Índice de polidispersão
k	Constante da taxa de reação no sentido direto
k'	Constante da taxa de reação no sentido reverso
M_w	Massa molar ponderal média
M_n	Massa molar média numérica
P	Pressão
r_I	Grau de polimerização do componente I
$r_{i,I}$	Número de segmentos de i componente polimérico I
R_i	Taxa global da reação i
ΔS_i	Varição de entropia para a reação i
T	Temperatura, temperatura do sistema reacional
X_E	Porcentagem de Extratáveis

Símbolos gregos	Variável
σ_i	Desvio padrão da variável i
λ	Comprimento de onda da radiação de raios X
θ	Ângulo de difração medido
γ^*	Taxa de cisalhamento
η	Viscosidade em regime permanente de cisalhamento
η_∞	Viscosidade quando $\gamma^8 \rightarrow \infty$
η_0	Viscosidade do platô Newtoniano quando $\gamma^8 \rightarrow \infty$
λ^*	Constante de tempo
ν	Graus de liberdade

Abreviaturas	
PA-6	Poliamida-6 (nylon-6)
DRX	Difração de raios X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
IV	Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
TGA	Termogravimetria

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Fórmula Química e parâmetros característicos dos filossilicatos 2:1.....	14
Tabela 2.2. Lista com algumas indústrias que já produzem nanocompósitos.....	30
Tabela 2.4. Constantes das taxas das reações de equilíbrio.....	34
Tabela 3.1. Características analíticas dos tipos de Argilas Bentoníticas.....	36
Tabela 3.2. Distâncias interplanares das argilas estudadas.....	51
Tabela 4.1. Proporção dos reagentes utilizados para a produção de Poliamida-6.....	63
Tabela 4.2. Proporção dos reagentes utilizados para a produção dos Nanocompósitos de Poliamida-6.....	64
Tabela 4.3. Temperatura de fusão e cristalização e as respectivas entalpias do primeiro aquecimento dos polímeros produzidos.....	87
Tabela 4.4. Temperatura de fusão e cristalização e as respectivas entalpias do segundo aquecimento dos polímeros produzidos.....	87
Tabela 4.5. Dados de viscosidade obtidos a partir do reômetro e M_w calculada.....	92
Tabela 4.6. Extratáveis obtidos de cada polímero produzido.....	93
Tabela 5.1. Grupos funcionais para as espécies poliméricas, sendo o prefixo T para grupos terminais e B para os de ligação.....	98
Tabela 5.2. Espécies químicas não poliméricas e nomenclatura.....	98
Tabela 5.3. Moléculas com grau de polimerização 1.....	99
Tabela 5.4. Moléculas com grau de polimerização 2.....	99
Tabela 5.5. Moléculas com grau de polimerização n, $n > 3$	100
Tabela 5.6. Taxas de reação para a polimerização da poliamida-6.....	101
Tabela 5.7. Componentes definidos para a simulação	103
Tabela 5.8. Segmentos definidos no simulador.....	103
Tabela 5.9. Reações inseridas manualmente no simulador e expressão para a taxa (reações 1-31).....	104
Tabela 5.10. Parâmetros das taxas de reação referentes a Tabela 5.9.....	106
Tabela 5.11. Valores por nível dos parâmetros do planejamento Plackett-Burman.....	109
Tabela 5.12. Nomenclatura padrão e simplificada utilizada para a análise estatística.....	110

Tabela 5.13. Variáveis significativas de acordo com planejamento Plackett-Burman.....	112
Tabela 5.14. Variáveis significativas de acordo com planejamento Plackett-Burman.....	113
Tabela 5.15. Níveis utilizados no planejamento experimental para obtenção do modelo Mn ($E_i^j = \text{cal/mol}$).....	114
Tabela 5.16. Matriz de Planejamento para a obtenção de Mn para o polímero com adição de argila organofilizada com Dodigen 1611.....	115
Tabela 5.17. Resultados estatísticos para a obtenção do modelo de Mn para o polímero com adição de argila organofilizada com Dodigen 1611.....	115
Tabela 5.18. Matriz de Planejamento para a obtenção de Mn para o polímero com adição de argila organofilizada com Praepagen WKTE.....	117
Tabela 5.19. Resultados estatísticos para a obtenção do modelo de Mn para o polímero com adição de argila organofilizada com Praepagen WKTE.....	117
Tabela 5.20. Matriz de Planejamento para a obtenção de Mn para o polímero com adição de argila organofilizada com Aminoácido.....	119
Tabela 5.21. Resultados estatísticos para a obtenção do modelo de Mn para o polímero com adição de argila organofilizada com Aminoácido.....	119
Tabela 5.22. Matriz de Planejamento para a obtenção de Mn para o polímero com adição de argila sódica.....	121
Tabela 5.23. Resultados estatísticos para a obtenção do modelo de Mn para o polímero com adição de argila sódica.....	121
Tabela 5.24. Matriz de Planejamento para a obtenção de Mn para o polímero puro.....	123
Tabela 5.25. Resultados estatísticos para a obtenção do modelo de Mn para o polímero puro.....	123
Tabela 5.26. Níveis utilizados no planejamento experimental para obtenção do modelo X_E	125
Tabela 5.27. Matriz de Planejamento para a obtenção de X_E para o polímero com adição de argila organofilizada com Dodigen 1611.....	126
Tabela 5.28. Resultados estatísticos para a obtenção do modelo de X_E para o polímero com adição de argila organofilizada com Dodigen 1611.....	127

Tabela 5.29. Matriz de Planejamento para a obtenção de X_E para o polímero com adição de argila organofilizada com Praepagen WKTE.....	130
Tabela 5.30. Resultados estatísticos para a obtenção do modelo de X_E para o polímero com adição de argila organofilizada com Praepagen WKTE.....	131
Tabela 5.31. Matriz de Planejamento para a obtenção de X_E para o polímero com adição de argila organofilizada com Aminoácido.....	134
Tabela 5.32. Resultados estatísticos para a obtenção do modelo de X_E para o polímero com adição de argila organofilizada com Aminoácido.....	135
Tabela 5.33. Matriz de Planejamento para a obtenção de X_E para o polímero com adição de argila sódica.....	138
Tabela 5.34. Resultados estatísticos para a obtenção do modelo de X_E para o polímero com adição de argila sódica.....	139
Tabela 5.35. Matriz de Planejamento para a obtenção de X_E para o polímero puro.....	142
Tabela 5.36. Resultados estatísticos para a obtenção do modelo de X_E para o polímero puro.....	143
Tabela 5.37. Valores otimizados dos parâmetros cinéticos (cal/mol) através da primeira abordagem.....	148
Tabela 5.38. Valores otimizados dos parâmetros cinéticos (cal/mol) através da segunda abordagem.....	149
Tabela 5.39. Comparação dos resultados experimentais e simulados após otimização pela primeira abordagem.....	149
Tabela 5.40. Comparação dos resultados experimentais e simulados após otimização pela segunda abordagem.....	150
Tabela 5.41. Comparação dos resultados experimentais e simulados após ajuste fino da otimização pela segunda abordagem.....	151
Tabela 5.42. Valores otimizados dos parâmetros cinéticos (cal/mol) através da segunda abordagem após ajuste fino.....	151

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Representação do monômero ϵ -caprolactama.....	7
Figura 2.2. Representação esquemática da estrutura cristalina da Montmorilonita.....	15
Figura 2.3. Representação da hidratação da montmorilonita sódica e cálcica.....	16
Figura 2.4. Modelos de agregação de cadeias alquil: (a) cadeias curtas de alquil: moléculas isoladas, monocamadas laterais; (b) comprimento intermediário de cadeia alquil: desordem em um plano quase formando bicamadas e (c) comprimento de cadeia longo: aumento da ordem interlamelar, do tipo de líquido cristalino.....	19
Figura 2.5. Esquema de troca de cátions em argilas.....	20
Figura 2.6. Modelo proposto para a difusão em nanocompósitos esfoliados de polímero-argila silicato quando usados como barreira a gases.....	23
Figura 2.7. Nanocompósito de PA-6 obtido utilizando o processo de polimerização <i>in situ</i>	25
Figura 2.8: Ilustração da intercalação das camadas de silicato na matriz polimérica por solução.....	26
Figura 2.9. Esquema ilustrativo do mecanismo de intercalação da argila organofílica na matriz polimérica no estado fundido.....	26
Figura 2.10. Representação da morfologia dos tipos de nanocompósitos em função da dispersão da carga de aluminossilicatos no polímero: (a) microcompósito de fases separadas, (b) nanocompósito intercalado e (c) nanocompósito esfoliado.....	28
Figura 2.11. Reação de abertura do anel do monômero.....	31
Figura 2.12. Reação de poliadição da ϵ -caprolactama.....	32
Figura 2.13. Reação de policondensação.....	32
Figura 2.14. Reação de abertura de anel do dímero cíclico.....	32
Figura 2.15. Reação de poliadição do dímero cíclico.....	33
Figura 2.16. Reação de condensação com ácido acético.....	33
Figura 3.1. Estruturas Moleculares dos surfactantes catiônicos (a) Dodigen 1611 e (b) Praepagen WKT-E.....	37
Figura 3.2. Estrutura molecular do Ácido 12-aminododecanóico.....	37

Figura 3.3. Fluxograma do procedimento de organofilização da argila bentonítica com surfactante catiônico.....	40
Figura 3.4. Fluxograma do procedimento de organofilização da argila bentonítica com aminoácido.....	42
Figura 3.5. Argilas sódicas durante o processo de organofilização usando o aminoácido. (a) Argila CN-40 amarelada e (b) Argila CN-10 esbranquiçada.....	43
Figura 3.6. Eliminação de Hoffman para argilas organofílicas.....	45
Figura 3.7. Surfactante catiônico Dodigen 1611 (a) Curva TGA; (b) Curva da Derivada TGA.....	46
Figura 3.8. Surfactante catiônico Praepagen WKT-E (a) Curva TGA; (b) Curva da Derivada TGA.....	46
Figura 3.9. Aminoácido Ácido 12-aminododecanóico (a) Curva TGA; (b) Curva da Derivada TGA.....	47
Figura 3.10. DR-X das Argilas Bentoníticas (a) Argel CN 10; (b) Argel CN 40.....	48
Figura 3.11. DR-X da Argila Bentonítica Argel CN 10 sódica e organicamente modificada.....	50
Figura 3.12. DR-X da Argila Bentonítica Argel CN 40 sódica e organicamente modificada.....	50
Figura 3.13. Argila Bentonítica Argel CN-10 (a) Curva TGA; (b) Curva da Derivada TGA.....	53
Figura 3.14. Argila Bentonítica Argel CN-40 (a) Curva TGA; (b) Curva da Derivada TGA.....	53
Figura 3.15. Argila Bentonítica Argel CN-10 organofilizada (a) Curva TGA; (b) Curva da Derivada TGA.....	54
Figura 3.16. Argila Bentonítica Argel CN-40 organofilizada (a) Curva TGA; (b) Curva da Derivada TGA.....	54
Figura 3.17. Espectros vibracionais de absorção no Infravermelho das argilas bentoníticas Argel CN-10 e Argel CN-40.....	56
Figura 3.18. Espectros vibracionais de absorção no Infravermelho das argilas bentoníticas organofilizadas: (a) Argel CN-10 e (b) Argel CN-40.....	56
Figura 3.19. Micrografia e análise elementar da argila Argel CN-10 sódica.....	57

Figura 3.20. Micrografia e análise elementar da argila Argel CN-10 organofilizada com o surfactante catiônico Dodigen 1611.....	58
Figura 3.21. Micrografia e análise elementar da argila Argel CN-10 organofilizada com o surfactante catiônico Prapagen WKT-E.....	58
Figura 3.22. Micrografia e análise elementar da argila Argel CN-10 organofilizada com Aminoácido.....	58
Figura 3.23. Micrografia e análise elementar da argila Argel CN-40 sódica.....	59
Figura 3.24. Micrografia e análise elementar da argila Argel CN-40 organofilizada com surfactante catiônico Dodigen 1611.....	59
Figura 3.25. Micrografia e análise elementar da argila Argel CN-40 organofilizada com surfactante catiônico Praepagen WKT-E.....	60
Figura 3.26. Micrografia e análise elementar da argila Argel CN-40 organofilizada com Aminoácido.....	60
Figura 4.1. Fluxograma simplificado da unidade experimental de polimerização.....	65
Figura 4.2. Unidade Experimental utilizada no projeto.....	65
Figura 4.3. Painel de Controle da Unidade Experimental.....	66
Figura 4.4. Válvula de fundo com a fita de aquecimento.....	67
Figura 4.5. Sede e sistema de vedação original da válvula de fundo.....	67
Figura 4.6. Perfil típico da temperatura em função do tempo do processo industrial de polimerização da Poliamida-6.....	72
Figura 4.7. Perfil típico da pressão em função do tempo do processo industrial de polimerização Poliamida-6.....	72
Figura 4.8. Aspecto do polímero puro produzido na Unidade Experimental.....	75
Figura 4.9. Espectro vibracional de absorção no Infravermelho da Poliamida -6 pura produzida na Unidade Experimental.....	76
Figura 4.10. Aspecto dos polímeros produzidos na Unidade Experimental com adição de argila: (a) CN-40 Sódica; (b) CN-40 Dodigen 1611; (c) CN-40 Praepagen WKT-E e (d) CN-40 Aminoácido.....	77
Figura 4.11. Espectro vibracional de absorção no Infravermelho dos polímeros produzidos na Unidade Experimental.....	78

Figura 4.12. Comparação dos difratogramas de DR-X do polímero produzido e das argilas: (a) Poliamida-6 com adição de argila sódica; (b) Poliamida-6 com adição de argila organofilizada com Dodigen 1611; (c) Poliamida-6 com a adição de argila organofilizada com Praepaen WKTE e (d) Poliamida-6 com adição de argila organofilizada com Aminoácido.....	80
Figura 4.13. Ilustração da formas cristalinas α e γ da Poliamida-6.....	82
Figura 4.14. Formas cristalinas dos polímeros produzidos: (a) puro; (b) adição de argila sódica CN-40; (c) Adição de argila CN-40 organofilizada com Dodigen 1611; (d) adição de argila CN-40 organofilizada com Praepagen WKTE; (e) adição de argila CN-40 organofilizada com Aminoácido.....	83
Figura 4.15. Análise de DSC realizada para o polímero produzido na Unidade Experimental de polimerização.....	84
Figura 4.16. Análise de DSC realizada para a amostra industrial de Poliamida-6, fornecida pela Empresa Mazzaferro.....	85
Figura 4.17. Análise de DSC realizada para os polímeros produzidos com adição de argila CN-40: (a) sódica; (b) organofilizada com Dodigen 1611; (c) organofilizada com Praepagen WKTE e (d) organofilizada com Aminoácido.....	86
Figura 4.18. Análise termogravimétrica da Poliamida-6 pura: (a) TGA e (b) Derivada da TGA.....	88
Figura 4.19. TGA dos polímeros produzidos na Unidade Experimental.....	89
Figura 4.20. Derivada da TGA dos polímeros produzidos na Unidade Experimental.....	89
Figura 4.21. Curvas obtidas do Reômetro: (a) PA-6 pura e (b) PA-6 com adição da argila CN-40 organofilizada com Dodigen 1611.....	90
Figura 4.22. Curvas obtidas do Reômetro: (a) PA-6 com argila CN-40 organofilizada com Praepagen WKTE e (b) PA-6 com adição da argila CN-40 organofilizada com Aminoácido.....	91
Figura 4.23. Curvas obtidas do Reômetro da Poliamida-6 com argila CN-40 sódica.....	91
Figura 5.1. Fluxograma utilizado na simulação.....	102
Figura 5.2. Gráfico de Pareto do planejamento Plackett-Burman 30 variáveis considerando Massa Molar numérica como resposta (nível de confiança de 95%).....	111

Figura 5.3. Gráfico de Pareto do planejamento Plackett-Burman 30 variáveis considerando Porcentagem de Extratáveis como resposta (nível de confiança de 95%).....	111
Figura 5.4. Gráfico de Pareto do planejamento Plackett-Burman 18 variáveis considerando Porcentagem de Extratáveis como resposta (nível de confiança de 95%).....	113
Figura 5.5. Valores de Mn previstos versus observados considerando todos os fatores no modelo.....	116
Figura 5.6. Valores de Mn previstos versus observados considerando todos os fatores no modelo.....	118
Figura 5.7. Valores de Mn previstos versus observados considerando todos os fatores no modelo.....	120
Figura 5.8. Valores de Mn previstos versus observados considerando todos os fatores no modelo.....	122
Figura 5.9. Valores de Mn previstos versus observados considerando todos os fatores no modelo.....	124
Figura 5.10. Valores de X_E previstos versus observados considerando todos os fatores no modelo.....	128
Figura 5.11. Valores de X_E previstos versus observados considerando todos os fatores no modelo.....	132
Figura 5.12. Valores de X_E previstos versus observados considerando todos os fatores no modelo.....	136
Figura 5.13. Valores de X_E previstos versus observados considerando todos os fatores no modelo.....	140
Figura 5.14. Valores de X_E previsto versus observados considerando todos os fatores no modelo.....	144
Figura 5.15. Fluxograma mostrando as principais etapas do algoritmo genético básico.....	146

Capítulo 1

Introdução

O desenvolvimento de materiais, bem como a possibilidade de identificar novas propriedades de materiais já existentes, a partir da correlação estrutura-propriedade e da modificação de suas estruturas, de maneira a conferir novas propriedades, vem cada vez mais atraindo o interesse de vários pesquisadores em todo o mundo. Esse interesse deve-se ao enorme potencial de aplicação nos variados setores industriais e ao impacto que seus resultados podem dar ao desenvolvimento tecnológico e econômico. Desta forma, os compósitos e nanocompósitos de matriz polimérica são fontes de muitos estudos na busca de novos materiais que atendam estas necessidades.

Os compósitos poliméricos têm sido reforçados com muitos compostos inorgânicos sintéticos e/ou naturais para melhorar muitas de suas propriedades. Geralmente possuem uma significativa quantidade de reforço inorgânico (superior a 10 % em massa) para alcançar as propriedades mecânicas desejadas. Entretanto, esta quantidade de reforço resulta em certa deterioração de algumas propriedades dos compósitos, tais como o aumento da densidade do produto e perda da tenacidade, devido à incompatibilidade entre o polímero orgânico e o reforço inorgânico. Além disso, a incorporação de uma elevada quantidade de carga/reforço pode causar problemas durante o processamento, como um aumento no nível do torque do equipamento de mistura, como no caso de uma extrusora, e uma baixa dispersão do reforço inorgânico [1].

Em geral, elementos de reforço macroscópicos sempre possuem imperfeições. A perfeição estrutural pode ser melhorada, entretanto, se os elementos de reforço possuem dimensões menores [2]. Assim, as nanopartículas (nanocargas) desempenham papel importante no desenvolvimento de novos produtos, como os nanocompósitos, utilizados nas mais diversas aplicações.

Os nanocompósitos são uma nova classe de materiais compósitos, que podem apresentar natureza orgânica ou inorgânica, cuja interface pode ser de origem: orgânica/orgânica, orgânica/inorgânica e inorgânica/inorgânica [4].

Recentemente, nanocompósitos de polímero/silicatos, em especial materiais em escala nanométrica, tem atraído grande interesse, tanto na indústria quanto na área acadêmica, pois eles conferem uma notável melhoria nas propriedades dos materiais quando comparados com o polímero puro ou com compósitos convencionais micro ou macro. Dentre os nanocompósitos estudados, os nanocompósitos de matriz polimérica reforçados com materiais inorgânicos de escala nanométrica, têm recebido atenção especial por parte de vários pesquisadores [3,4].

Numerosos benefícios dos nanocompósitos formados com uma variedade de matrizes poliméricas têm sido descritos. As melhorias em suas propriedades podem ser divididas, em geral, nas seguintes áreas: propriedades mecânicas, resistência ao calor, estabilidade dimensional, resistência à chama e barreira à gases [5].

A transição de micropartículas a nanopartículas produz mudanças drásticas nas propriedades físicas. Muitas interações químicas e físicas são governadas por superfícies e propriedades superficiais e, desta forma, um material nanoestruturado pode ter propriedades substancialmente diferentes quando comparado a um material de dimensão maior, de mesma composição, considerando que materiais em nanoescala possuem uma grande área superficial por um dado volume.

Na década de 1990, o Laboratório de Pesquisa da Toyota, no Japão, publicou um trabalho sobre nanocompósito de Poliamida-6, em que a adição de uma quantidade muito pequena de nanocargas levou a resultados com melhoras pronunciadas nas propriedades mecânicas e térmicas.

Em geral, as propriedades dos nanocompósitos são fortemente influenciadas pelo tamanho da escala de seus componentes de fases e do grau de mistura entre as duas fases. Dependendo da natureza dos componentes usados (camadas de silicato ou nanofibras, capacidade de troca catiônica e matriz polimérica) e o método de preparação, diferenças significativas nas propriedades dos nanocompósitos podem ser obtidas. Quando o polímero não é capaz de intercalar (ou penetrar) entre as lamelas de silicato, há uma separação de fases no compósito, e as propriedades obtidas têm as mesmas características dos microcompósitos tradicionais. Quando as camadas de silicato são completamente e uniformemente dispersas em uma matriz polimérica

contínua, uma estrutura esfoliada ou delaminada é obtida. Em cada caso, as propriedades físicas resultantes do compósito são significativamente diferentes [6].

Do ponto de vista comercial, os tipos de silicatos usados em nanocompósitos poliméricos devem ser abundantes e ter um custo razoável. Dentre eles, a montmorilonita sódica (neste trabalho, denominada por argila) aparece como uma boa candidata neste sentido, tendo sido largamente estudada para a formulação de nanocompósitos [7].

Tratamentos prévios de superfície da montmorilonita sódica com sais quaternários de amônio ou um aminoácido são comuns para minimizar ou eliminar a baixa interação entre a matriz polimérica e a argila. Estas substâncias permitem reduzir a energia superficial da argila, melhorando a sua molhabilidade/interação com a matriz polimérica. Desta forma, há um aumento de adesão entre a fase inorgânica e a matriz, além de uma maior facilidade de penetração de moléculas orgânicas entre as camadas da argila [8].

1.1 Contribuição da Pesquisa

Os plásticos são uma parte crucial da vida em pleno século 21, não apenas porque fornecem produtos duráveis, leves e úteis, mas porque representam uma função chave no desenvolvimento mundial. Permitem a fabricação de produtos desde embalagens a dispositivos eletrônicos e, por serem mais leves, permitem também soluções na área de eficiência energética para automóveis e aeronaves, além de aplicações na área da saúde, como em membros artificiais e articulações, lentes de contato e córneas artificiais, suturas absorvíveis e em talas e parafusos [9].

Os plásticos possuem uma história de sucesso global. A indústria tem crescido continuamente por mais de 50 anos. A produção passou de 1,5 milhões de toneladas em 1950 para 230 milhões de toneladas em 2009, gerando um crescimento médio de 9 % [9].

A Poliamida-6 vem sendo produzida no Brasil quase que exclusivamente para o emprego no setor de fibras, setor este que atualmente se encontra um tanto quanto saturado. Assim, o desenvolvimento de nanocompósitos de Poliamida-6 possibilita sua utilização em novos mercados, como no setor de embalagens e automotivo, trazendo novas possibilidades para a expansão da produção deste polímero no Brasil.

Diante deste cenário, verifica-se a importância deste trabalho, uma vez que ele permite a inserção de um produto estagnado em setores da economia em constante crescimento.

1.2 Objetivos

O objetivo principal desta pesquisa é estudar a viabilidade de obtenção de materiais nanocompósitos de Poliamida-6/argila por meio da Polimerização *in situ*.

A pesquisa, no domínio desse trabalho, compreende a definição e análise do material nanocompósito Poliamida-6/argila; organofilização de argilas montmorilonitas (bentonitas); relação entre otimização do processo de polimerização estudado e as características dos polímeros obtidos e; análise de ferramentas computacionais para determinar a modelagem matemática do processo de obtenção do nanocompósito. Deste modo, os objetivos específicos deste projeto são:

- Selecionar, modificar, organofilizar e caracterizar as argilas (montmorilonitas/bentonitas).
- Estudar o processo de polimerização *in situ*, investigando o efeito das variáveis operacionais e reacionais no desempenho do processo e, especificamente, nas propriedades finais da Poliamida-6 e dos nanocompósitos produzidos;
- Comparar as propriedades dos nanocompósitos com as propriedades da Poliamida-6 produzida;
- Caracterizar os polímeros produzidos e avaliar a eficiência da incorporação direta das argilas na formação de nanocompósitos;
- Implementar um modelo matemático determinístico para o processo considerado, e validar este modelo utilizando simulação computacional.

1.3 Organização do Trabalho

Este trabalho está dividido em seis capítulos. No primeiro Capítulo é apresentada uma breve introdução sobre o tema abordado, os objetivos e a contribuição desta pesquisa.

No Capítulo 2 é apresentada uma fundamentação teórica com as principais definições dos tópicos necessários para o desenvolvimento do trabalho, assim como o embasamento teórico desde o início da pesquisa até sua finalização.

O Capítulo 3 descreve todas as etapas necessárias para a obtenção de argilas organofilizadas, caracterização, resultados, discussão e conclusões parciais referentes à esta etapa do trabalho.

O Capítulo 4 apresenta os problemas e soluções encontradas durante as produções dos polímeros e as etapas necessárias para produção. Também é realizada uma discussão sobre a caracterização dos materiais produzidos com a adição de argila sódica e organofilizada comparados com a Poliamida-6 pura.

O Capítulo 5 apresenta a simulação realizada para cada polímero produzido, a otimização e a validação do simulador através da comparação de resultados experimentais com resultados simulados.

O Capítulo 6 apresenta as conclusões obtidas por meio da análise dos resultados apresentados e as sugestões para trabalhos futuros. As referências bibliográficas são apresentadas no final da dissertação.

Os Anexos I, II, III, IV e V apresentam, respectivamente, os perfis de pressão e temperatura de cada polímero produzido, as curvas obtidas de calorimetria exploratória diferencial (DSC), os resultados obtidos através da utilização de reômetro de placas paralelas, apresentação de resultados obtidos para o cálculo de extratáveis e as matrizes dos planejamentos realizados no Capítulo 5.

Capítulo 2

Fundamentação Teórica

2.1 Poliamidas

Wallace H. Carothers (1896 – 1937), químico norte-americano, trabalhando na empresa DuPont, formalizou a partir de 1929, as reações de condensação que deram origem aos poliésteres e às poliamidas. A esta última classe de novos materiais ele batizou de nylon [11].

A ligação amida ($-\text{NH}-\text{CO}-$) define as poliamidas, subdividindo-as em produtos naturais (proteínas, seda, lã) e sintéticos. Os produtos sintéticos são ditos termoplásticos de engenharia, devido à alta resistência mecânica e estabilidade dimensional. A alta resistência mecânica que estes materiais possuem se deve às ligações de hidrogênio, formadas entre as carbonilas de uma cadeia e o hidrogênio da ligação amida da outra cadeia. Por outro lado, a presença desta ligação facilita a permeação de moléculas de água, que se difundem entre as cadeias e se posicionam na ligação de hidrogênio, o que as tornam higroscópicas [11].

A Poliamida-6 (PA-6) e a Poliamida-6.6 (PA-6.6) são responsáveis pela maior parte da produção das poliamidas. Esta classe de polímeros inclui ainda a Poliamida-6.10 (PA-6.10), Poliamida-11 (PA-11), Poliamida-12 (PA-12) e outros. As macromoléculas de PA-6, PA-11 e PA-12 são constituídas de apenas uma única base que possui o número de átomos de carbono correspondendo ao número da poliamida. As poliamidas PA-6.6, PA-6.10 são constituídas de dois materiais base; cada um com um número de átomos de carbono correspondente ao número da poliamida [10]. A produção das poliamidas utilizada para aplicações em peças plásticas é da ordem de 12% da produção total. As poliamidas PA-6.6 e PA-6 e os seus tipos reforçados com fibras de vidro, e em menor escala as demais poliamidas, são consideradas os principais termoplásticos de engenharia, sendo responsáveis, nos Estados Unidos, por 30% do consumo total dos termoplásticos [31, citado por 10].

Existem muitas rotas de polimerização para a obtenção de poliamidas, tais como polimerização via aniônica, que consiste na utilização de bisimida como iniciador e brometo de magnésio-caprolactama como catalisador; o processo de polimerização interfacial, que envolve a

polimerização de dois monômeros dissolvidos em duas fases imiscíveis, que reagem nas proximidades da interface das duas fases de um sistema líquido-líquido ou gás-líquido e; a polimerização hidrolítica, que consiste na utilização do monômero ϵ -caprolactama, água e ácido acético, sendo esta última a rota de polimerização utilizada neste trabalho [10].

2.1.1 Polimerização Hidrolítica da Poliamida-6

Os polímeros são constituídos por pequenas moléculas denominadas monômeros, que podem reagir quimicamente com outras do mesmo tipo para formarem moléculas poliméricas. A propriedade fundamental de um polímero é o tamanho da cadeia, que o diferencia dos compostos tradicionais, por apresentar tamanho muito grande e variável. O comprimento desta cadeia determina, em grande parte, variações significativas nas propriedades desse material [10].

Na polimerização hidrolítica, a PA-6 é obtida a partir do monômero ϵ -caprolactama, que é um composto orgânico que possui 6 átomos de carbono (Figura 2.1), água e ácido acético, sendo este último um terminador monofuncional. O mecanismo de reação que ocorre para a obtenção de PA-6 por meio da polimerização hidrolítica está descrito a seguir [12].

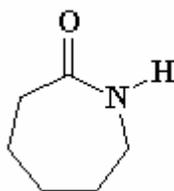
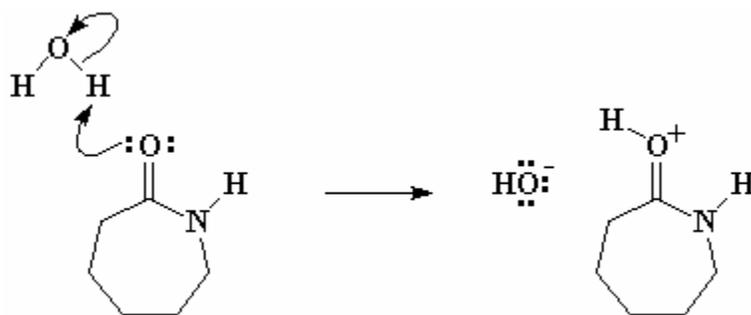
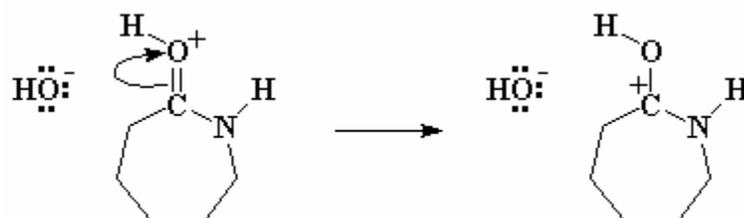


Figura 2.1. Representação do monômero ϵ -caprolactama [12].

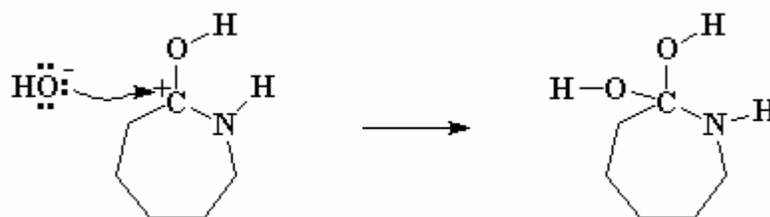
A reação de polimerização é iniciada com a presença da água, onde o oxigênio da carbonila retira um dos hidrogênios da molécula de água vizinha, adquirindo então uma carga positiva. O oxigênio da carbonila doa um par de elétrons ao átomo de hidrogênio formando uma carbonila protonada e um grupo hidroxila livre.



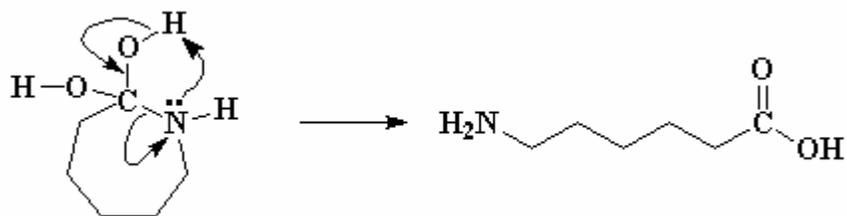
Como o oxigênio da carbonila com a carga positiva não é estável, ocorre a transferência de uma par de elétrons da dupla ligação ao oxigênio, tornando o átomo de carbono da carbonila positivo (carbocátion).



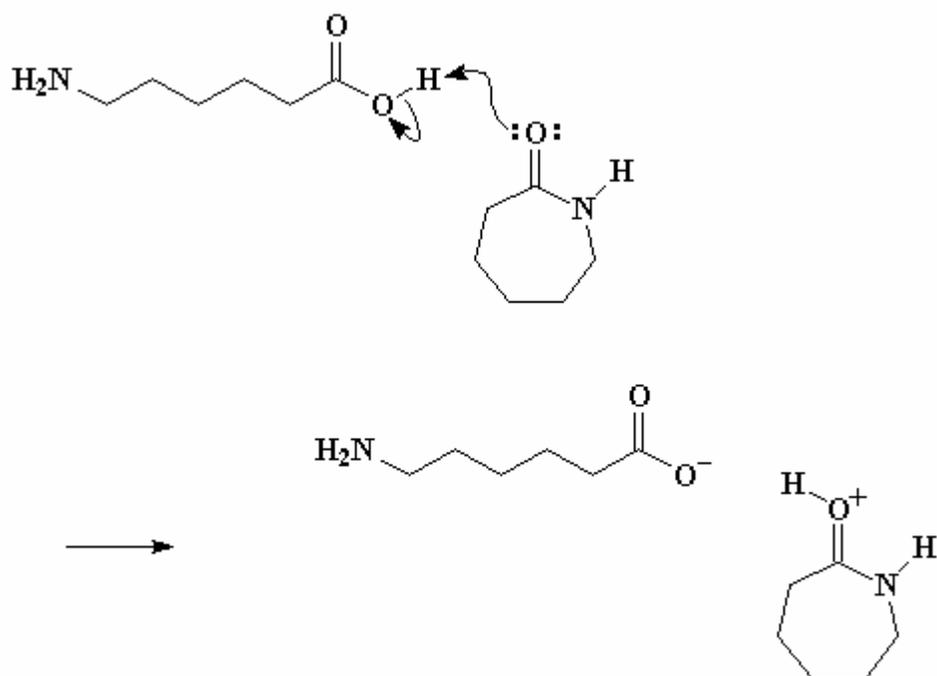
Nesta etapa, há presença de um carbocátion, que necessita de elétrons e há a presença de um nucleófilo: a hidroxila formada no início da reação. Desta forma, a hidroxila ataca o carbocátion formando um diol instável.



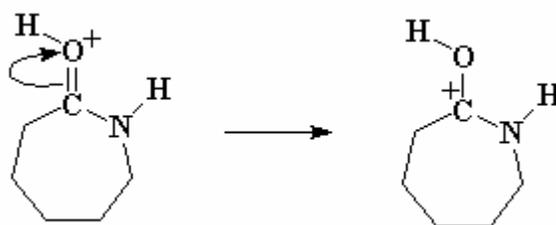
O átomo de nitrogênio do diol instável doa um par de elétrons ao átomo de hidrogênio de um dos grupos O-H. Os elétrons da ligação deste hidrogênio com o oxigênio fluem para a ligação C-O formando uma dupla ligação. Já os elétrons da ligação C-N migram para o nitrogênio, quebrando a ligação C-N. Nesta etapa há a formação de um aminoácido linear.



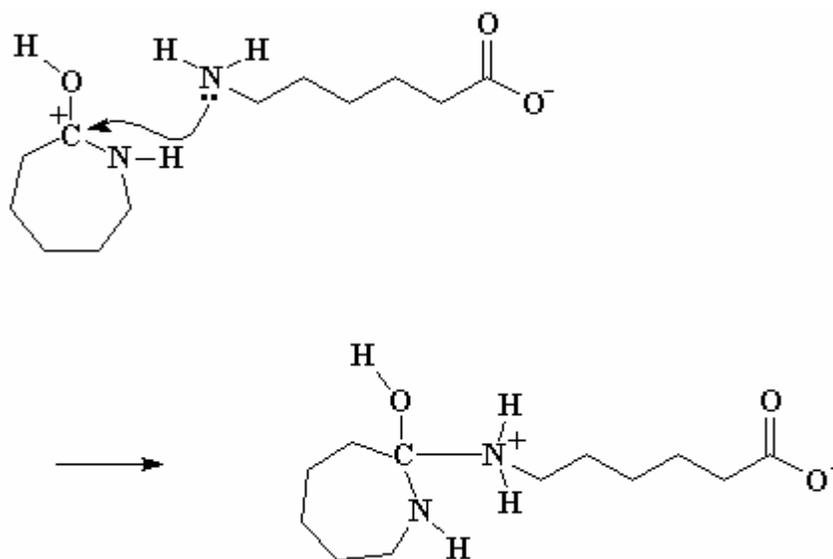
O aminoácido linear formado pode reagir com uma molécula de ϵ -caprolactama da mesma forma que ocorreu com a molécula de água. A molécula de ϵ -caprolactama retira o hidrogênio do ácido carboxílico, doando um par de elétrons que sai do oxigênio da carbonila, fazendo com que fique com uma carga positiva.



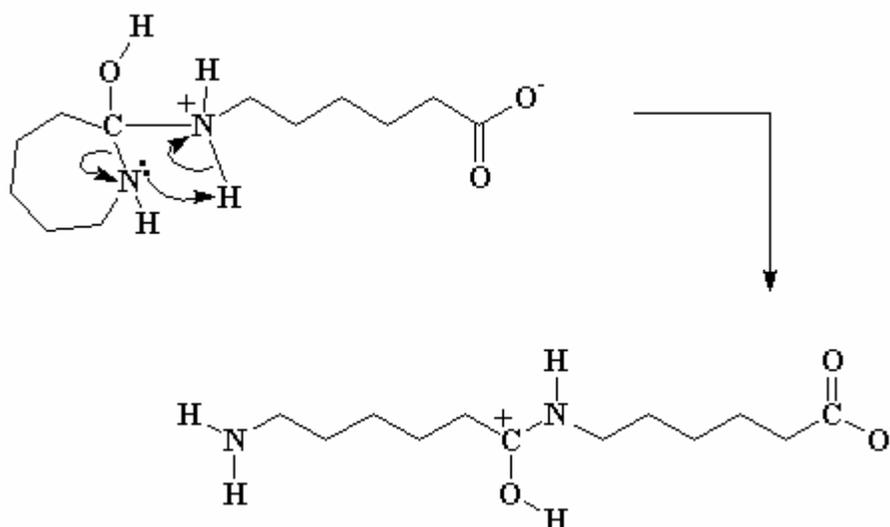
Como dito anteriormente, há um rearranjo dos elétrons com a formação do carbocátion, que está sujeito à um ataque nucleofílico.



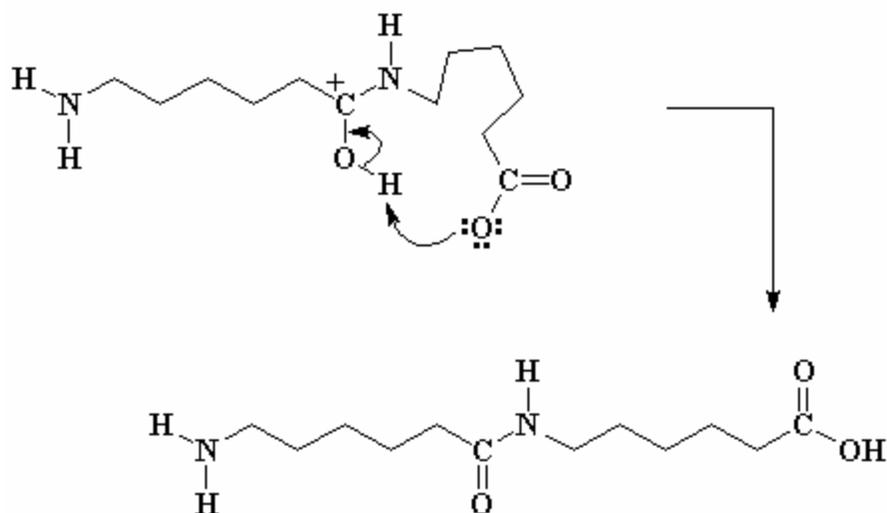
Neste momento, tem-se a presença de um novo nucleófilo no meio reacional, que é justamente o aminoácido que perdeu o hidrogênio do ácido carboxílico, e a reação ocorre da mesma forma da que ocorreu com o íon hidroxila.



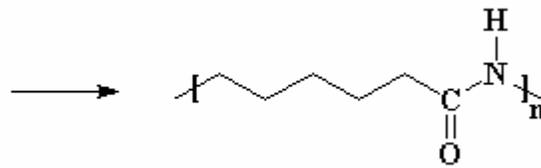
Como houve a formação de uma espécie de amônia, que é extremamente instável, há um rearranjo dos elétrons. O nitrogênio do anel retira um hidrogênio do nitrogênio da amônia. Da mesma forma, a ligação entre o carbono e o nitrogênio é quebrada, abrindo o anel.



O grupo carboxilato, no final da molécula, retira o hidrogênio do álcool, formando um dímero. Há a formação de um novo grupo carbonila no meio da molécula e ocorre a regeneração do ácido carboxílico.



O ácido carboxílico regenerado reage com a outra molécula de ϵ -caprolatama e assim por diante, até a obtenção de longas cadeias de PA-6.



Costa (2009) realizou o estudo cinético e a simulação do processo da polimerização de PA-6 em um reator de bancada em batelada. A seguir estão descritas as principais etapas do processo [10].

1. Abertura dos anéis: reação de abertura do anel do monômero ϵ -caprolactama;
2. Reação de polimerização por policondensação: envolve a eliminação de água pela união/ligação de duas cadeias poliméricas. A reação ocorre quando um grupo terminal amina realiza um ataque nucleofílico em um grupo terminal carboxílico para formar um grupo amida;
3. Reação de polimerização por poliadição: ocorre quando um grupo terminal amina de uma molécula de poliamida abre o anel da ϵ -caprolactama;
4. Reação de abertura do anel do dímero cíclico: o dímero cíclico reage com a água da mesma forma que a ϵ -caprolactama. O dímero cíclico é um oligômero cíclico contendo apenas dois grupos monoméricos na molécula;
5. Reação de poliadição do dímero cíclico: esta reação é análoga à reação de poliadição da caprolactama.

Outras reações de ciclização são ignoradas devido à complexidade e indisponibilidade de dados na literatura, como taxas e constantes de reação.

A combinação entre materiais inorgânicos e polímeros tem sido cada vez mais utilizada na obtenção de compósitos. Entende-se por compósito um material formado por dois ou mais materiais fisicamente distintos e mecanicamente separáveis. A fase em maior quantidade (contínua) é denominada matriz polimérica e a outra fase é denominada carga ou enchimento. Tal associação resulta também em mudanças em diversas propriedades, tais como, módulos de elasticidade e resistência mecânica, que podem ser melhoradas com a inserção de partículas inorgânicas micrométricas.

Microcompósitos vêm sendo utilizados em dispositivos avançados nas indústrias automotiva, aeroespacial e biomédica. Contudo, uma maior integração entre os diferentes materiais componentes de tais compósitos é dependente da dimensão das fases envolvidas. Para maximizá-

la, ou seja, utilizar as potencialidades intrínsecas de cada material, torna-se necessária a ampliação da área superficial e das interfaces disponíveis por unidade de massa. Assim, para se obter um maior grau de dispersão, desenvolveu-se procedimentos que compõem o atual conceito de nanocompósitos [19].

2.2 Argilas

A argila é um material natural, terroso, de granulação fina, que geralmente adquire, quando umedecido com água, certa plasticidade; quimicamente, são formadas essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. Designa-se ainda o nome “argila” um grupo de partículas do solo cujas dimensões se encontram entre uma faixa especificada de valores [13].

Todas as argilas são constituídas essencialmente por partículas cristalinas, extremamente pequenas, de um número restrito de minerais, conhecidos como “argilominerais”. Uma argila qualquer pode ser composta por partículas de um argilomineral ou por uma mistura de diversos argilominerais. Os argilominerais são compostos por silicatos hidratados de alumínio e ferro, contendo ainda, geralmente, certo teor de elementos alcalinos e alcalinos terrosos. Além dos argilominerais, as argilas contêm, geralmente, outros materiais e minerais, tais como matéria orgânica, sais solúveis e partículas de quartzo, pirita, mica, calcita, dolomita e outros minerais residuais, e podem conter também minerais não-cristalinos ou amorfos [13].

Devido às suas características e propriedades, as argilas são matérias-primas com amplas possibilidades de aplicação industrial, além de serem abundantes e, geralmente, disponíveis em lugares de fácil acesso, o que as tornam muito baratas [13].

2.2.1 Argilominerais

Os argilominerais são subdivididos em duas classes gerais: a) silicatos cristalinos com estrutura em camadas ou lamelar e b) silicatos cristalinos com estrutura fibrosa. O maior número de argilominerais tem a estrutura lamelar e são chamados de filossilicatos, enquanto que silicatos de estrutura fibrosa são constituídos por apenas dois argilominerais: sepiolita e paligorsquita [13]. As montmorilonitas, argilas de interesse para este estudo, encontra-se no grupo dos filossilicatos.

Filossilicatos são definidos como silicatos contendo folhas tetraédricas bidimensionais contínuas de composição Si_2O_5 , em que cada tetraedro individual está ligado aos tetraedros vizinhos por meio de três vértices comuns. Os quatro vértices do tetraedro podem estar apontando para qualquer sentido. As folhas tetraédricas estão ligadas na “unidade estrutural” às folhas octaédricas, a grupos de cátions coordenados ou a cátions individualizados [13].

Os argilominerais do grupo esmectita, Filossilicatos 2:1, são constituídos pela montmorilonita propriamente dita, beidelita, nontronita, volconscoíta, saponita, sauconita, hectorita e são constituídos por duas folhas de silicato tetraédricas, com uma folha central octaédrica, unidas entre si por oxigênios comuns às folhas. As folhas são contínuas nas direções dos eixos a e b e estão empilhadas ao acaso uma sobre as outras, em alguns tipos, e com alguma ordem, em outros [13].

As argilas esmectitas (Filossilicatos 2:1), necessitam como elementos essenciais para a sua formação, o silício, o alumínio ou o ferro, o magnésio, o cálcio, além de hidrogênio e o oxigênio, estes últimos geralmente na forma de água; portanto, podem ser formadas pela ação do intemperismo sobre rochas (geralmente ferromagnéticas) que contem esses elementos, em ambiente rico em água ou em condições hidrotérmicas, em temperaturas baixas, geralmente próximas à ambiente [13].

Na Tabela 2.1 verifica-se a fórmula química e os parâmetros característicos dos filossilicatos 2:1 comercialmente usados na indústria.

Tabela 2.1. Fórmula Química e parâmetros característicos dos filossilicatos 2:1 [3].

Filossilicatos 2:1	Fórmula Química	Comprimento da Partícula (nm)
Montmorilonita	$\text{M}_x(\text{Al}_{4-x}\text{Mg}_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	100-150
Hectorita	$\text{M}_x(\text{Mg}_{6-x}\text{Li}_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	200-300
Saponita	$\text{M}_x\text{Mg}_6(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	50-60

No Brasil, são utilizados os termos bentonita e bentonítico para materiais argilosos montmoriloníticos, sem qualquer informação quanto à origem geológica ou à composição mineralógica [14]. Neste trabalho as argilas utilizadas serão chamadas de bentoníticas, pois possuem em sua composição majoritariamente a montmorilonita.

Na Figura 2.2 encontra-se a representação esquemática da estrutura cristalina da Montmorilonita.

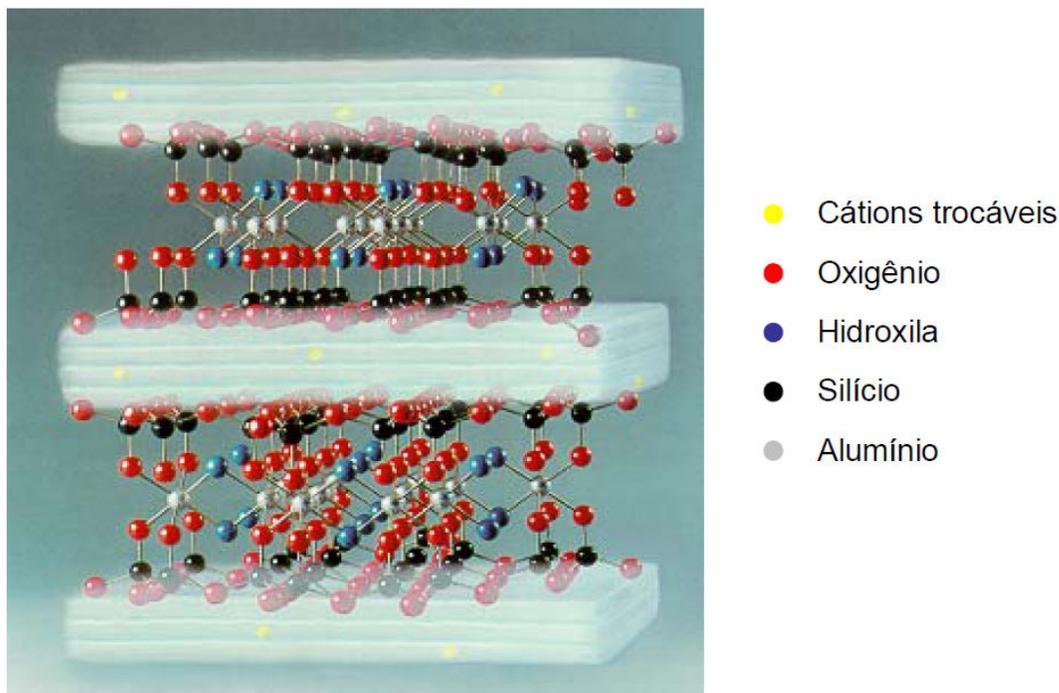


Figura 2.2. Representação esquemática da estrutura cristalina da Montmorilonita [14].

Pode haver substituições isomórficas, em porcentagem moderada (até cerca de 15%), do alumínio por silício, nas posições tetraédricas. A população das posições octaédricas pode ser: alumínio, ferro, magnésio e outras, isoladamente ou em combinação. Todas as posições octaédricas ou somente dois terços delas podem ser preenchidas. A população das posições catiônicas é tal que as camadas estão desequilibradas eletricamente, com uma deficiência de cargas positivas de cerca de 0,66 cátion monovalente por célula unitária, deficiência essa que é equilibrada principalmente por cátions hidratados entre as camadas estruturais. Os cátions neutralizantes não estão fixados irreversivelmente e podem ser trocados por outros cátions. As camadas sucessivas estão ligadas fracamente entre si e, camadas de água ou de moléculas polares, de espessuras variáveis, podem entrar entre elas, chegando a separá-las totalmente, deixando-as livres, quando as distâncias interplanares ficam superiores a 40 Å. Quando argilominerais montmoriloníticos anidros são colocados em água ou em ambientes úmidos, os cátions trocáveis se hidratam, entra água e o espaçamento basal aumenta: nessas condições, os

cátions interlamelares são suscetíveis de serem trocados por outros cátions por uma reação química estequiométrica [13].

A Figura 2.3 apresenta uma representação da hidratação do argilomineral montmorilonita.

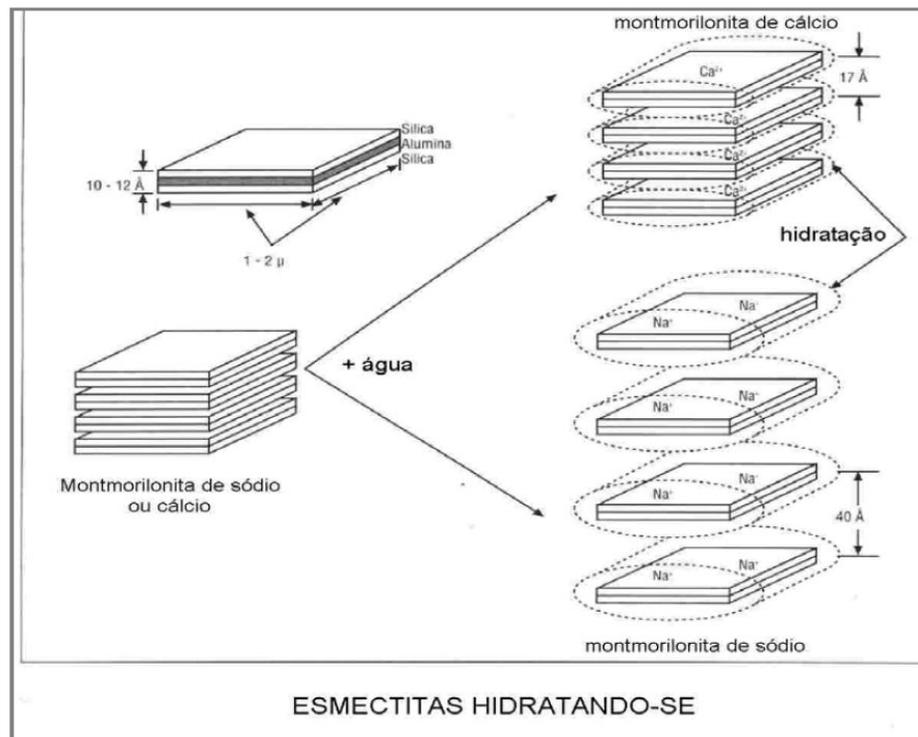


Figura 2.3. Representação da hidratação da montmorilonita sódica e cálcica [14].

2.2.2 Capacidade de Troca de Íons

Os argilominerais têm capacidade de troca de íons, isto é, tem íons fixados na superfície, entre as camadas e dentro dos canais da estrutura cristalina, que podem ser trocados por reação química por outros íons em solução aquosa sem que isso venha trazer modificação de sua estrutura cristalina. A capacidade de troca iônica representa uma propriedade importante dos argilominerais, visto que os íons permutáveis influem poderosamente sobre suas propriedades físico-químicas e tecnológicas. As propriedades plásticas e outras propriedades de uma argila podem ser modificadas pela permuta do íon adsorvido. Em uma esmectita, os íons trocáveis podem ser orgânicos ou inorgânicos; a capacidade de troca catiônica varia para uma esmectita de

80 a 150 meq/100 g, isto é devido, principalmente, às substituições isomórficas da camada tetraédrica [13].

A capacidade de troca de cátions de um argilomineral pode ser o resultado do desequilíbrio de cargas, resultante da substituição isomórfica na própria estrutura cristalina, das ligações químicas quebradas nas arestas das partículas e da substituição de hidrogênio por hidroxila. Os íons trocáveis são mantidos, geralmente, em torno das arestas laterais das partículas de argilominerais; em alguns casos, particularmente na montmorilonita e vermiculita, nos próprios planos basais; 80 % dos cátions estão nos planos basais e 20 %, nas superfícies laterais das partículas [13].

Os cátions trocáveis estão fixos eletrostaticamente ao longo das faces e entre as camadas estruturais, devido ao desbalanceamento estrutural pelas substituições isomórficas e por ligações químicas partidas ao longo das arestas das partículas; os cátions estão rigidamente fixos na superfície do argilomineral (não a certa distância), o que está de acordo com a hipótese de Stern sobre a dupla camada iônica das partículas coloidais [13].

Uma troca de cátions interlamelares por íons alquil amônio torna a argila organofílica e a energia de superfície das camadas de argila diminui. Isto permite que espécies orgânicas se difundam entre as camadas e, eventualmente, possibilita sua separação. A capacidade de troca catiônica da argila influencia na quantidade de íons alquil amônio que pode estar presente entre as camadas da argila e, portanto, controla o espaço útil para difusão das moléculas orgânicas durante a mistura [8].

2.2.3 Argilas Organicamente Modificadas

Modificações das superfícies dos argilominerais têm recebido muita atenção, pois permitem a criação de novos materiais e novas aplicações. O principal foco da modificação superficial das argilas é a ciência dos materiais, pois as argilas organofílicas são essenciais para o desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos, que é uma das áreas mais desenvolvidas da nanotecnologia [16].

Em sistemas imiscíveis, em que há uma interação física pobre entre os componentes orgânicos e inorgânicos, tem-se propriedades térmicas e mecânicas pobres. Por outro lado, interações fortes entre polímero e silicatos lamelares em nanocompósitos fazem com que a fase

orgânica e inorgânica estejam dispersas em nível nanométrico. Como resultado, os nanocompósitos exibem propriedades únicas [17].

As argilas organofílicas são constituídas basicamente por esmectitas que são modificadas com substâncias orgânicas que apresentam afinidade química com sua estrutura cristalina, tornando-se hidrofóbicas. Além disso, apresentam a propriedade de inchar em dispersantes orgânicos compatíveis, podendo fornecer dispersões tixotrópicas, mesmo em baixas concentrações de argila. Estudos mostram que o tipo de dispersante orgânico em que uma esmectita organofílica poderá inchar irá depender do tipo de bentonita que serviu de matéria-prima, do tipo de agente organofilizante e do processo de obtenção [15].

A inserção de moléculas orgânicas faz com que ocorra expansão entre os planos d_{001} da argila esmectítica, e muda sua natureza, de hidrofílica, para hidrofóbica ou organofílica [15].

Uma teoria recente que descreve o arranjo dos alquil amônio nas argilas foi proposta por Vaia e colaboradores [52 citado por 18], baseada em experimentos através de análises de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). Monitorando-se as mudanças de frequência das vibrações e estiramentos assimétricos do CH_2 , verificou-se que cadeias intercaladas existem em diferentes estados com diferentes graus de ordem. Em geral, conforme a densidade de empacotamentos interlamelar ou o comprimento das cadeias diminuem (ou a temperatura diminui), as cadeias intercaladas se tornam mais desordenadas, como um líquido, conforme a razão de conformação *trans/gauche* aumenta. Quando a área superficial disponível por molécula está em determinada faixa, as cadeias não estão completamente desordenadas, mas permanecem com alguma ordem de orientação similar a um estado cristalino líquido, conforme a Figura 2.4 [18].

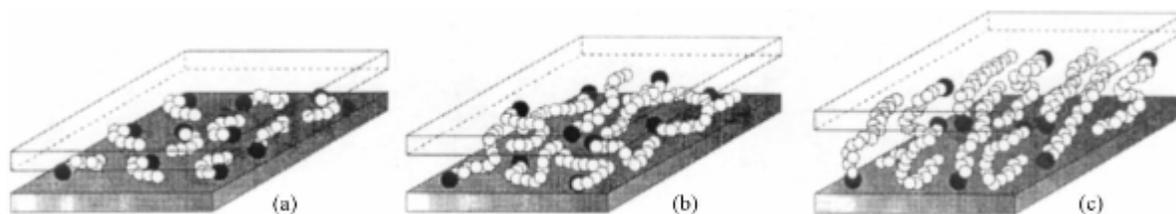


Figura 2.4. Modelos de agregação de cadeias alquil: (a) cadeias curtas de alquil: moléculas isoladas, monocamadas laterais; (b) comprimento intermediário de cadeia alquil: desordem em um plano quase formando bicamadas e (c) comprimento de cadeia longo: aumento da ordem interlamelar, do tipo de líquido cristalino [18].

A síntese de bentonitas, esmectitas ou montmorilonitas organofílicas, é geralmente realizada com a técnica de troca de cátions. Nesta técnica, é feita a modificação superficial da argila bentonítica com a substituição de cátions trocáveis presentes entre as lamelas da argila, geralmente Na^+ , que é mais facilmente trocável, por serem monovalentes, por cátions orgânicos de sais quaternários de amônio (surfactantes catiônicos), ou mesmo outros tipos de sais, em solução aquosa. A quantidade de intercalante (surfactante catiônico) ligado à superfície das lamelas da argila é limitada pela capacidade de troca de cátions da argila [15].

Diversas outras rotas podem ser empregadas na modificação de argilas. Essas técnicas incluem: adsorção ou interações íon-dipolo; troca de cátions inorgânicos e complexos catiônicos; graftização de compostos orgânicos; reação com ácidos; pilarização com cátions metálicos; polimerização interlamelar ou intrapartícula; desidroxilação e calcinação; delaminação e reagregação de argilominerais esmectíticos; e tratamentos físicos como liofilização, ultrassom e plasma [15].

Um esquema da síntese de argilas organofílicas pela técnica de troca de cátions está ilustrado na Figura 2.5.

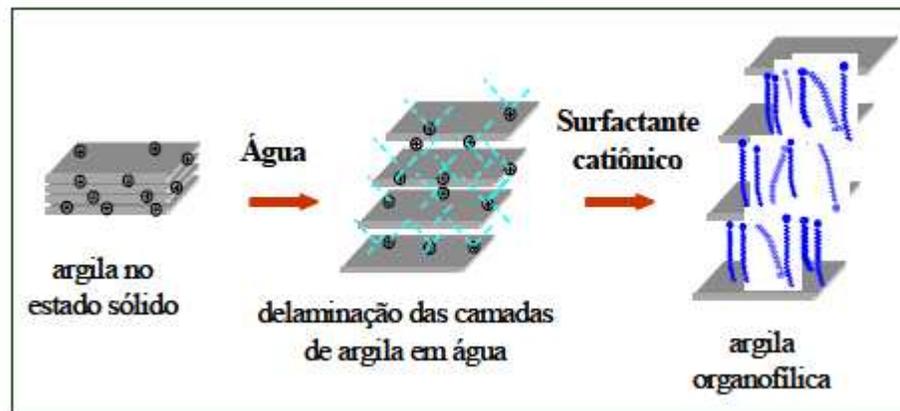


Figura 2.5. Esquema de troca de cátions em argilas [15].

Outra técnica utilizada na preparação de argilas organofílicas é a técnica de intercalação íon-dipolo, que começou a ser utilizada pela empresa Nanocor na década de 1990. A técnica consiste em afixar moléculas orgânicas com grupos polares aos cátions interlamelares (trocáveis), onde as espécies negativas interagem com as cargas positivas dos cátions, formando estruturas nas quais estão presentes regiões rígidas em torno de cada cátion, em um processo em que geralmente não se utiliza água ou outro solvente [15].

A efetiva intercalação das moléculas dos sais quaternários de amônio entre as camadas dos argilominerais pode ser acompanhada por difração de raios X (DRX) dos materiais organofílicos na forma de pó, observando-se o aumento da distância interlamelar d_{001} , a qual passa a valores geralmente situados entre 12 a 16 Å dependendo da umidade da amostra da bentonita sódica que serviu de matéria-prima, para valores situados geralmente entre 20 e 40 Å, para as argilas com sais quaternários de amônio intercalados entre as camadas dos argilominerais [8].

2.2.4 Agentes Organofilizantes

Os primeiros agentes organofilizantes usados na produção de nanocompósitos de PA-6/argila foram aminoácidos. Desde então, outros tipos de agentes de compatibilização foram usados na produção de nanocompósitos [8].

Os sais quaternários de amônio são, desde a década de 1920, os principais compostos utilizados para transformação das argilas esmectitas sódicas em organofílicas. Os sais utilizados

na organofilização possuem um ou dois grupos de hidrocarbonetos de cadeia longa (derivados geralmente de ácidos graxos) ligados diretamente a um átomo de nitrogênio onde se situa a parte catiônica da molécula. Ao se adicionar esses sais às dispersões aquosas de argilas esmectíticas, esses cátions orgânicos substituem os cátions sódio que são facilmente trocáveis; assim, os cátions dos sais quaternários de amônio, com longas cadeias de hidrocarbonetos livres, se acomodam entre as camadas 2:1 do argilomineral, tornando as argilas organofílicas [24].

Além de poderem ser trocados com facilidade, os íons de alquil amônio podem ser intercalados facilmente entre as camadas de argila e podem oferecer uma boa alternativa para substituir os aminoácidos durante a produção dos nanocompósitos [8]. Outro fator, segundo Souza Santos [13 citado por 8], os compostos com argilas organofílicas obtidas a partir de sais quaternários de amônio não são tóxicos; são biodegradáveis e tensoativos ou surfactantes. Em usos domésticos, são empregados como amaciantes de tecido; como condicionadores de cabelo e como germicidas; são utilizados também em cosméticos, graxas, lubrificantes e tintas [8].

No caso de argilas organofílicas comerciais para nanocompósitos poliméricos, observa-se que o tipo de sal empregado na modificação da argila tem influência na afinidade com os diferentes tipos de polímero em função da sua polaridade, ou seja, polímeros mais polares requerem argilas mais polares, enquanto que, para polímeros apolares, argilas com menor polaridade são mais adequadas [24].

2.2.5 Argila Montmorilonita Brasileira

As argilas montmorilonitas brasileiras são classificadas como policatiônicas, isto é, não possuem nenhum tipo de cátion interlamelar preponderante. A única argila montmorilonita brasileira contendo sódio como cátion trocável está localizada a 60 Km da cidade de Campina Grande, no Estado da Paraíba, nos sítios de Bravo, Lajes e Juá, no município de Boa Vista [8].

Atualmente, na Paraíba atuam nove empresas entre mineradoras e beneficiadoras de bentonita, das quais a Bentonit União Nordeste – BUN, maior beneficiadora da América do Sul, responde por 74 % da produção de argila beneficiada [14].

As bentonitas, na forma de pó, encontram amplo uso industrial. Existem dois tipos de argilas bentoníticas: o primeiro, corresponde às argilas que tem sódio como cátion interlamelar

preponderante (estas são homocatiônicas). A maior reserva encontra-se em Wyoming, EUA, e apresentam a propriedade de inchar em água, formando géis tixotrópicos (entende-se aqui tixotropia como a transformação sol-gel isotérmica e reversível) em dispersões aquosas e baixas concentrações de argila; o segundo tipo engloba as argilas que não incham em água, que geralmente são policatiônicas ou preponderantemente cálcicas. As policatiônicas não contêm nenhum cátion interlamelar preponderante (ou presença de ambos os cátions, Na^+ e Ca^{2+}), e é o caso da maioria das ocorrências no Brasil, a exemplo das jazidas de Boa Vista, PB. Existem, no mundo, quatro linhas de pesquisa envolvendo a utilização industrial de argilas esmectíticas: a) obtenção e/ou uso de argilas esmectíticas sódicas com alto grau de inchamento em água; b) ativação com ácidos fortes, visando obter materiais para uso em ab/adsorção, catálise e na filtração, clarificação e descoloramento de óleos minerais, vegetais e animais; c) obtenção e uso de argilas esmectíticas pilarizadas para uso em ab/adsorção e catálise e d) obtenção e uso de compostos argilas esmectíticas – substâncias orgânicas [8].

2.3 Nanocompósitos Poliméricos

Os nanocompósitos constituem uma classe de materiais multifásicos em que pelo menos uma das fases possui dimensões nanométricas, geralmente em uma faixa de 1-100 nm, e exibem melhoras nas propriedades quando comparadas aos micro e macro-compósitos [20].

Materiais em nanoescala possuem uma grande área superficial por um dado volume e, muitas interações químicas e físicas são governadas pelas superfícies e propriedades superficiais, de modo que um material nanoestruturado pode ter propriedades substancialmente diferentes de materiais com dimensão maior e mesma composição [6]. Algumas dessas alterações são: aumento nas propriedades térmicas e mecânicas, além de melhorias nas propriedades de barreira à gases. Também existem estudos que mostram melhoras nas propriedades de retardância à chama.

Com relação à propriedade de barreira a gases, os reforços com alto fator de forma exercem efeito similar ao da cristalinidade, pois também são impermeáveis e o agente penetrante precisará desviar do obstáculo, tornando a difusão um processo mais lento [8]. A Figura 2.6 representa a difusão em nanocompósitos de polímero/argila.

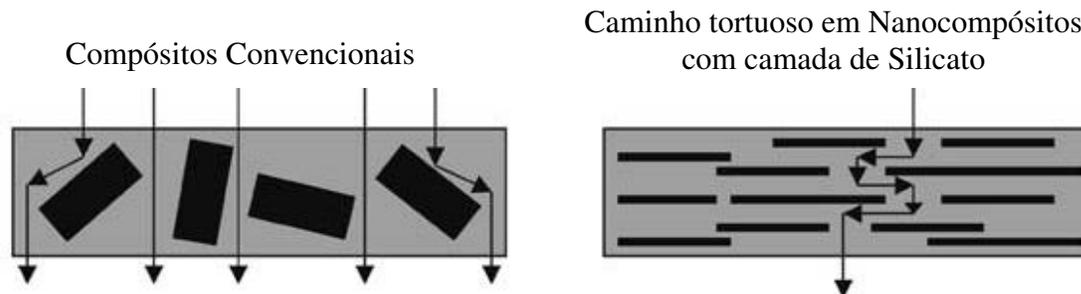


Figura 2.6. Modelo proposto para a difusão em nanocompósitos esfoliados de polímero-argila silicato quando usados como barreira a gases [8].

De uma forma geral, os nanocompósitos polímero/argila podem apresentar [8]:

- Elevada rigidez sem perda de tenacidade;
- Elevada temperatura de distorção térmica;
- Elevada resistência ao impacto através de uma eficiente dissipação de energia;
- Aumento de resistência ao rasgamento de elastômeros;
- Melhor brilho superficial,
- Efeito de balanceamento de fases do silicato tensoativo em blendas e compósitos;
- Menor desgaste nos equipamentos de transformação, uma vez que os filossilicatos, ao contrário das fibras curtas de vidro, são relativamente flexíveis e macios;
- Melhoria das propriedades de barreira contra a permeação de gases e líquidos como, por exemplo, em embalagens, particularmente em termos de restrição de oxigênio e vapor.

2.3.1 Preparação de Nanocompósitos Polímero/Argila

Para a preparação de nanocompósitos polímero/argila, o mecanismo de interação do polímero com a argila é dependente de diversos fatores, entre eles, polaridade, massa molecular, hidrofobicidade e grupos reativos do polímero e tipo de solvente, por exemplo, água, líquidos orgânicos polares e apolares e o tipo do argilomineral [6].

As metodologias usadas para a obtenção de nanocompósitos poliméricos são descritas abaixo [6, 8, 18, 22]:

- Polimerização intercalativa *in situ*

Utilizando esta técnica, a formação do polímero pode ocorrer entre as lâminas intercaladas da argila. A polimerização *in situ* é baseada no seguinte procedimento: a argila é inchada no líquido monomérico e a polimerização pode ser iniciada através de calor ou radiação, por difusão de um iniciador adequado, ou por um iniciador orgânico. A primeira vez que esta técnica foi usada com sucesso, foi na produção de nanocompósitos de Poliamida-6/montmorilonita, realizada por pesquisadores da Toyota. Em seguida, foi estendido para a produção de outros termoplásticos. O método da polimerização intercalativa *in situ* é conveniente para a produção de nanocompósitos com resinas termofixas. A Figura 2.7 ilustra este método de obtenção de nanocompósitos polímero/argila.

Acredita-se que a força motriz indireta de direção da esfoliação está na polimerização. A argila, devido à sua alta energia de superfície, atrai moléculas monoméricas polares nas suas galerias até o equilíbrio ser alcançado. As reações de polimerização ocorrem entre as camadas de polaridade mais baixas das moléculas intercaladas e deslocam o equilíbrio. Isto permite que novas espécies polares se difundam entre as camadas para progressivamente esfoliar a argila.

A polimerização intercalativa *in situ* é uma técnica altamente atrativa devido a sua versatilidade e compatibilidade com vários monômeros reativos, tornado este processo viável para aplicações comerciais [25].

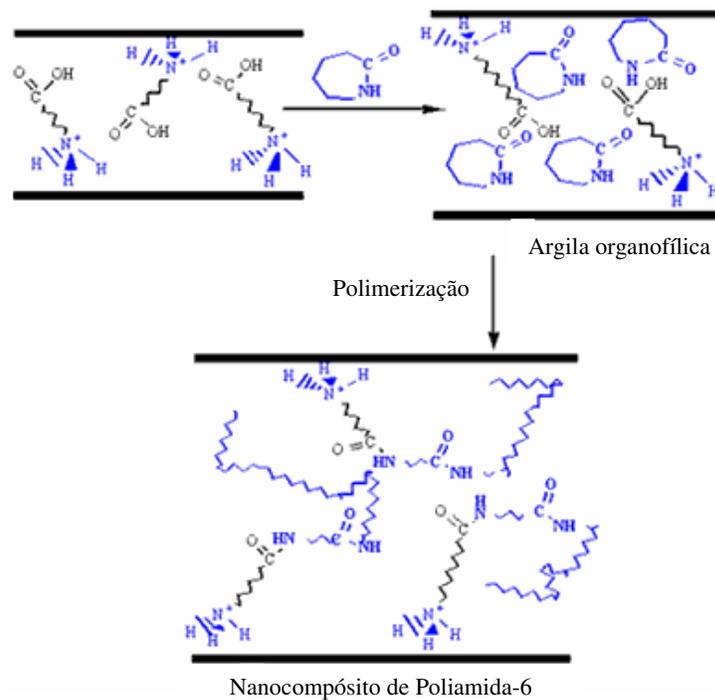


Figura 2.7. Nanocompósito de PA-6 obtido utilizando o processo de polimerização *in situ* [6].

- Adsorção – Esfoliação

Nesta técnica, mostrada esquematicamente na Figura 2.8, a argila é esfoliada em camadas com o uso de um solvente em que o polímero (ou pré-polímero, no caso de matriz polimérica termofixa) é solúvel. As forças que mantêm as camadas de argila juntas são fracas, assim o material pode ser facilmente disperso em solvente adequado e o polímero é adsorvido nessa estrutura esfoliada e, quando o solvente é evaporado, essas superfícies se reúnem. No entanto, não é um método adequado para ser empregado em escala industrial, devido à grande quantidade de solvente requerida.

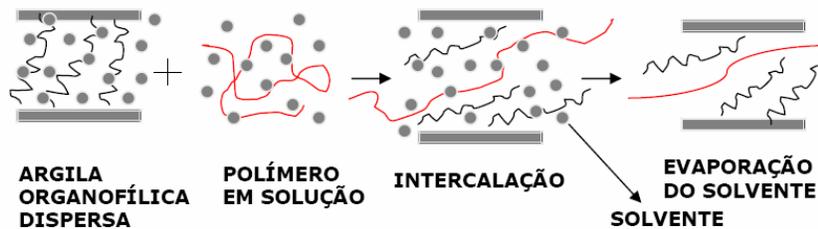


Figura 2.8: Ilustração da intercalação das camadas de silicato na matriz polimérica por solução [8].

- Intercalação do fundido

Esta técnica não utiliza solventes. A argila é mecanicamente misturada com a matriz polimérica fundida, por métodos convencionais como extrusão e injeção. As cadeias poliméricas são então, intercaladas ou esfoliadas para formar os nanocompósitos. Este é o método mais comum de preparação de nanocompósitos poliméricos. Os polímeros que não podem ser produzidos pelas técnicas de polimerização *in situ* ou por adsorção, podem ser processados utilizando-se esta técnica (Figura 2.9).

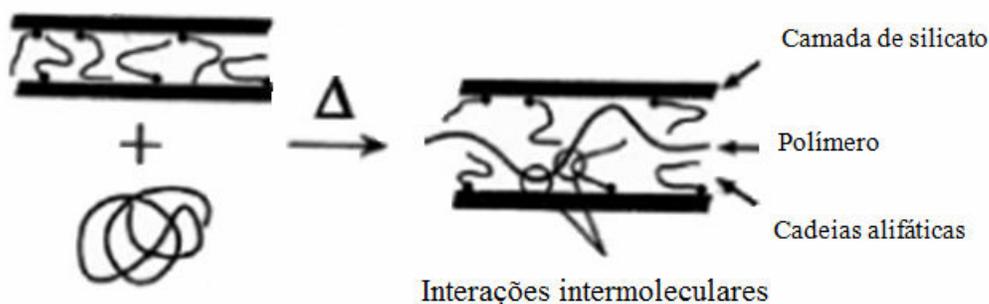


Figura 2.9. Esquema ilustrativo do mecanismo de intercalação da argila organofílica na matriz polimérica no estado fundido [3].

O caminho para a formação de nanocompósitos poliméricos é alcançar níveis de esfoliação da argila em uma variedade de matrizes poliméricas. Entretanto, é relativamente difícil alcançar uma completa esfoliação das argilas esmectitas dentro de uma matriz polimérica, por causa da forte atração eletrostática entre as camadas de silicato e os cátions entre as galerias da

argila. Para alcançar completa esfoliação da argila, são utilizados cátions de alquilamônio normalmente contendo cadeias mais longas que oito carbonos [8].

Há evidências de que a estrutura do surfactante afeta a extensão da esfoliação alcançada pela técnica de polimerização *in situ*. Por exemplo, Usuk e colaboradores, [28 citado por 8], mostraram que o inchamento da montmorilonita modificada com ácidos ω -amino pela ϵ -caprolactama aumentou significativamente quando o número de carbonos do ácido amino foi maior que oito. Além disso, os mesmo autores compararam quatro tipos de silicatos inorgânicos: montmorilonita, mica sintética, saponita e hectorita. Eles descobriram que argilas com capacidade de troca de cátions maior, como a mica sintética e a montmorilonita, favorecem a uma esfoliação mais eficiente de suas partículas [8].

2.3.2 Tipos de Nanocompósitos

Em geral, silicatos lamelares possuem lamelas na ordem de 1 nm e uma razão de aspecto muito alta (por exemplo 10-1000). Uma pequena quantidade percentual de silicatos lamelares que estão propriamente dispersos na matriz polimérica produzem uma área superficial muito maior do que a existente entre um polímero/carga convencional. Dependendo das interações interfaciais entre a matriz polimérica e os silicatos lamelares (modificados ou não), três tipos de nanocompósitos são aceitáveis termodinamicamente [3,23]:

- **Microcompósitos:** onde há a formação de duas fases separadas. A cadeia polimérica não difunde entre as camadas da argila;
- **Nanocompósitos intercalados:** em um nanocompósito intercalado, a inserção do polímero dentro da estrutura da argila ocorre de uma maneira cristalograficamente regular, independentemente da razão argila/polímero. Um nanocompósito deste tipo normalmente é intercalado por apenas poucas camadas moleculares de polímero. No sistema intercalado, o polímero incha as galerias das camadas de silicato, mas preserva o empilhamento das camadas. A distância interplanar (d_{001}) entre as camadas é na faixa de 20-30 Å;
- **Nanocompósitos esfoliados:** em um nanocompósito esfoliado, as lamelas individuais da argila são separadas em uma matriz polimérica contínua por distâncias médias que dependem do carregamento. Geralmente, o teor de argila de um compósito esfoliado é

muito mais baixo que de um nanocompósito intercalado. Apresentam distância entre as camadas na faixa de 80 a 100 Å ou mais.

A Figura 2.10 apresenta um esquema dos três tipos de nanocompósitos.

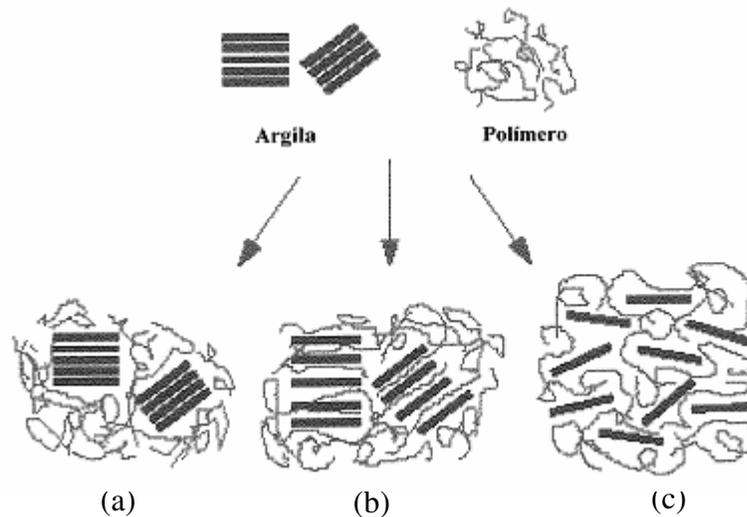


Figura 2.10. Representação da morfologia dos tipos de nanocompósitos em função da dispersão da carga de aluminossilicatos no polímero: (a) microcompósito de fases separadas, (b) nanocompósito intercalado e (c) nanocompósito esfoliado [23].

2.3.3 Nanocompósitos e o Mercado Consumidor

Os nanocompósitos ainda contribuem com uma pequena parcela no mercado de polímeros (termoplásticos, termofixos, e elastômeros). Segundo Silva e colaboradores [15], esse cenário começou a mudar a partir de 2010 e, nos próximos 15 anos, os mesmos irão representar 10 % do mercado de plásticos e borrachas. Como resultado, espera-se um crescimento de cerca de 30 % ao ano para os nanocompósitos polímero/argila nos próximos 15 anos. As projeções para 2015 apontam para um mercado global de 11 bilhões de dólares, sendo 650 milhões no Brasil [15].

Já estão consolidadas as aplicações de compósitos de argilas organofílicas na indústria automobilística, visando aumento da resistência mecânica e térmica. Os casos mais conhecidos são os componentes para motores desenvolvidos e aplicados pela Toyota, e os revestimentos de carrocerias (peças externas), pela GM (a GM usa cerca de 270 toneladas de nanocompósito por ano) [15].

As indústrias de embalagens alimentícias e de bebidas e a indústria de artigos esportivos também vêm utilizando estes materiais, devido à boa propriedade à barreira a gases que este tipo de material apresenta, sendo esta uma das mais requeridas aos nanocompósitos. [15].

Atualmente, a utilização de nanocompósitos tem sido explorada aproveitando-se sua condutividade elétrica, para permitir a pintura eletrostática em partes plásticas. Em partes estruturais, seu uso não está difundido, possivelmente devido à dificuldade de sua compatibilização com polímeros, no entanto, espera-se que, no futuro, os nanocompósitos possam ser aplicados em diversos ramos de aplicação, desempenhando funções como armazenamento de energia e de hidrogênio [15].

Em relação ao desenvolvimento desses nanocompósitos polímero/argila, é importante ressaltar que o Brasil praticamente não produz argilas organofílicas.

Atualmente há alguns produtores de bentonitas organofílicas em São Paulo, que utilizam bentonitas nacionais e importadas, provenientes de São Paulo, da Paraíba e da Argentina. Os compostos quaternários de amônio mais empregados nesses produtos são fabricados no Brasil, especialmente a partir de óleo de coco (C12 a C16) e de sebo (C18), ambos ricos em ácidos graxos para a produção das alquilaminas com cadeias de C12 a C18. Logo, quanto ao aspecto tecnológico, torna-se interessante, para a economia do Brasil, que se desenvolvam pesquisas sobre a obtenção de argilas organofílicas, visando uma forma de produzi-las em escala comercial [15].

Da mesma forma, os nanocompósitos com argilas ganham um conjunto de propriedades que possibilitam novas e valiosas aplicações. Melhorias na resistência mecânica, química e térmica possibilitam utilização desses nanocompósitos em condições críticas. Propriedades únicas como a de barreira à fluidos, retardamento de chamas e antiestaticidade suportam novas aplicações em diversas indústrias [15].

Para aplicações na área médica os nanocompósitos, ou bionanocompósitos, possuem grande interesse para as tecnologias biomédicas tais como a engenharia tecidual, substituição

óssea/reparação, aplicações dentárias e liberação controlada de fármacos [53]. A Tabela 2.2 apresenta alguns dos fornecedores de nanocompósitos e suas principais características.

Tabela 2.2. Lista com algumas indústrias que já produzem nanocompósitos [24].

Fornecedores	Resina	Carga	Aplicação
Bayer AG (Durethan LPDU)	PA-6	Argila	Filmes
Clariant	PP	Argila	Filmes e frascos
Creanova (Vestamid)	PA-12	Nanotubos de carbono	Condutores elétricos
GE Plastics (Noryl GTX)	PPO/PA	Nanotubos de carbono	Peças para automóveis
Honeywell (Aegis)	PA-6	Argila	Filmes e garrafas
Hyperion	PETG, PBT, PPS, PC, PP	Nanotubos de carbono	Condutores elétricos
Kabelwerk Eupen of Belgium	EVA	Argila	Fios e cabos
Nanocor	PA-6 PP	Argila	Diversos Peças injetadas
RTP	PA-6, PP	Argila	Diversos, Condutores elétricos
Showa Denko (Systemer)	PA-6 Acetal	Argila Mica	Retardante de chama Multiuso

2.4 Simulação do processo de polimerização hidrolítica da Poliamida-6

A polimerização hidrolítica da Poliamida-6 foi amplamente estudada na década de 1950 e, em 1960 os mecanismos de reação e cinéticas já haviam sido estabelecidos [47].

A etapa inicial para o desenvolvimento de um modelo cinético da reação consiste na definição das espécies químicas a serem consideradas. As espécies químicas presentes no processo de polimerização hidrolítica são: água, caprolactama, dímero cíclico, um terminador ácido monofuncional (neste caso, o ácido acético) e o polímero [10].

O esquema cinético considerado neste trabalho consiste nas reações: de abertura de anel do monômero, seguido da reação de poliadição do monômero, policondensação, abertura do anel do dímero cíclico, poliadição do dímero cíclico e terminação de cadeia com ácido monofuncional [10,47].

A descrição detalhada das reações consideradas é apresentada a seguir e tem como base os estudos realizados por Costa [10] e Funai [47]:

- Abertura de anel do monômero

A Figura 2.11 apresenta a reação de abertura de anel da ϵ -caprolactama (C_1), formando o ácido aminocapróico (P_1).

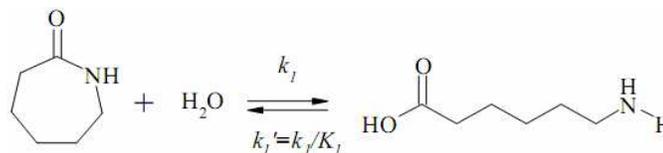
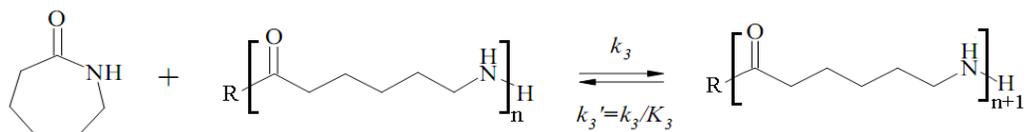


Figura 2.11. Reação de abertura do anel do monômero [47].

- Poliadição do monômero

Ocorre uma reação reversível de poliadição da ϵ -caprolactama por meio da incorporação de uma molécula de monômero (C_1) à cadeia polimérica (P_n). A Figura 2.12 apresenta esta reação reversível.

Figura 2.12. Reação de poliadição da ϵ -caprolactama [47].

- Policondensação

Na reação reversível de policondensação, há a formação de uma molécula polimérica a partir de duas moléculas de polímero e a eliminação de uma molécula de água.

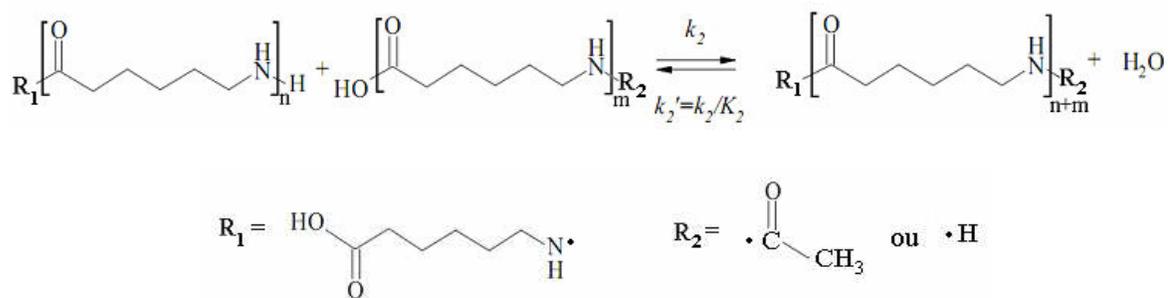


Figura 2.13. Reação de policondensação.

- Abertura do anel do dímero cíclico

Nesta reação reversível ocorre a abertura do anel de dímero cíclico (C_2) por uma molécula de água (W) e a formação de uma molécula de polímero de grau de polimerização igual a 2 (P_2).

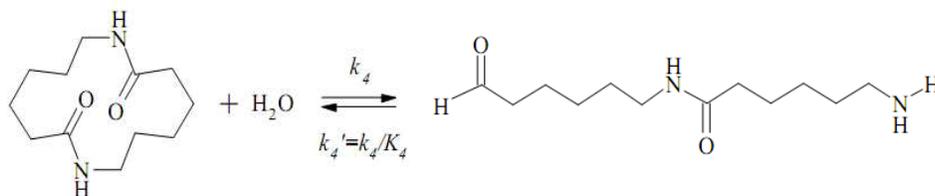


Figura 2.14. Reação de abertura de anel do dímero cíclico [47].

- Poliadição do dímero cíclico

Esta reação ocorre da mesma forma da reação de poliadição do monômero descrita anteriormente.

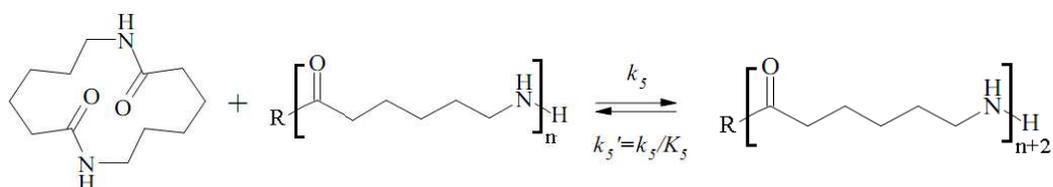


Figura 2.15. Reação de poliadição do dímero cíclico [47].

- Condensação com ácido monofuncional

Quando o ácido acético (AA) reage com o grupo terminal amina da molécula de polímero não finalizado (P_n) ocorre a reação de condensação, liberando uma molécula de água (W).

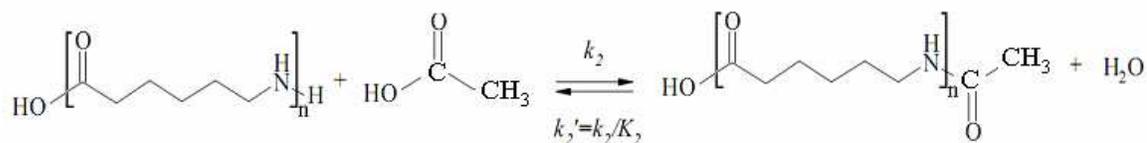


Figura 2.16. Reação de condensação com ácido acético [47].

A Tabela 2.4 apresenta as constantes das taxas para as principais reações de equilíbrio.

Uma vez estabelecidos os mecanismos e as cinéticas de polimerização, a ênfase nos estudos de polimerização hidrolítica foi dada para a compreensão do processo em diversos tipos de reatores [47].

As simulações computacionais baseadas na modelagem matemática do processo de polimerização são importantes para o controle da qualidade, controle de processo e otimização operacional da planta existente, bem como para o projeto de novas plantas similares [47].

Tabela 2.4. Constantes das taxas das reações de equilíbrio, sendo k_i^0 a constante da taxa da reação i não catalisada, k_i^c a constante da taxa da reação i catalisada [47].

Constante da taxa:	$k_i = k_i^0 + k_i^c [-COOH] = A_i^0 \cdot \exp\left(-\frac{E_i^0}{RT}\right) + A_i^c \cdot \exp\left(-\frac{E_i^c}{RT}\right) \cdot [-COOH] (i = 1, 2, \dots, 5);$					
Constante de equilíbrio:	$K_i = \frac{k_i}{k_i^0} = \exp\left(\frac{\Delta S_i - \frac{\Delta H_i}{T}}{R}\right)$					
i	A_i^0 (kg/mol.h)	E_i^0 (J/mol)	A_i^c (kg ² /mol ² h)	E_i^c (J/mol)	ΔH_i (J/mol)	ΔS_i (J/mol.K)
1 ^a	$5,9875 \times 10^5$	$8,3234 \times 10^4$	$4,3074 \times 10^7$	$7,8722 \times 10^4$	$8,0287 \times 10^3$	$-3,3005 \times 10^1$
1 ^b	$5,9874 \times 10^5$	$8,3198 \times 10^4$	$4,3075 \times 10^7$	$7,8703 \times 10^4$	$8,0268 \times 10^3$	$-3,2997 \times 10^1$
2 ^a	$1,8942 \times 10^{10}$	$9,7431 \times 10^4$	$1,2114 \times 10^{10}$	$8,6525 \times 10^4$	$-2,4889 \times 10^4$	$3,9505 \times 10^0$
2 ^b	$1,8942 \times 10^{10}$	$9,7389 \times 10^4$	$1,2114 \times 10^{10}$	$8,6504 \times 10^4$	$-2,4883 \times 10^4$	$3,9496 \times 10^0$
3 ^a	$2,8558 \times 10^9$	$9,5647 \times 10^4$	$1,6377 \times 10^{10}$	$8,4168 \times 10^4$	$-1,6927 \times 10^4$	$-2,9075 \times 10^1$
3 ^b	$2,8558 \times 10^9$	$9,5606 \times 10^4$	$1,6377 \times 10^{10}$	$8,4148 \times 10^4$	$-1,6923 \times 10^4$	$-2,9068 \times 10^1$
3 ^c	$2,8558 \times 10^9$	$9,5606 \times 10^4$	$1,6377 \times 10^{10}$	$7,5733 \times 10^4$	$-1,5231 \times 10^4$	$-2,9068 \times 10^1$
3 ^d	$2,8558 \times 10^9$	$9,5606 \times 10^4$	$1,6377 \times 10^{10}$	$8,4182 \times 10^4$	$-1,5150 \times 10^4$	$-2,9068 \times 10^1$
4 ^a	$8,5777 \times 10^{11}$	$1,7585 \times 10^5$	$2,3307 \times 10^{12}$	$1,5656 \times 10^5$	$-4,0186 \times 10^4$	$-6,0781 \times 10^1$
4 ^b	$8,5778 \times 10^{11}$	$1,7577 \times 10^5$	$2,3307 \times 10^{12}$	$1,5652 \times 10^5$	$-4,0176 \times 10^4$	$-6,0766 \times 10^1$
5 ^a	$2,5701 \times 10^8$	$8,9179 \times 10^4$	$3,0110 \times 10^9$	$8,5394 \times 10^4$	$-1,3266 \times 10^4$	$2,4390 \times 10^0$
5 ^b	$2,5701 \times 10^8$	$8,9141 \times 10^4$	$3,0110 \times 10^9$	$8,5347 \times 10^4$	$-1,3263 \times 10^4$	$2,4384 \times 10^0$

^aArai et al (1981) [49], ^bTai e Tagawa[55] (1983), ^cWajge et al. (1994) [56], ^dRamteke e Gupta (2008) [57].

2.5 Conclusões Parciais

Neste capítulo foram apresentados a fundamentação teórica e os principais conceitos dos assuntos considerados neste trabalho. Observa-se a importância de se conhecer os fenômenos e processos envolvidos, pois existe um considerável espaço para a investigação de novas técnicas e procedimentos alternativos além das tecnologias já estabelecidas. A obtenção de novos materiais com melhorias nas propriedades e características são de fundamental importância para a indústria de diversas áreas.

Capítulo 3

Organofilização de Argilas Bentoníticas

Neste capítulo são apresentados os materiais, as metodologias utilizadas, os resultados e discussão e as conclusões parciais obtidas referentes à organofilização de argilas bentoníticas. Esta etapa do trabalho, teve como objetivos o desenvolvimento do processo de organofilização de argilas bentoníticas por meio da troca catiônica direta, utilizando dois tipos de surfactantes catiônicos e um tipo de aminoácido, como também a caracterização das argilas após o processo de organofilização.

3.1 Materiais

3.1.1 Argilas Bentoníticas

Foram escolhidas duas argilas bentoníticas, conhecidas comercialmente por Argel CN-40 (argila sódica natural) e Argel CN-10 (argila semi-sódica natural). As argilas foram doadas pela Empresa Bentonit União Nordeste LTDA (BUN) para a realização da pesquisa. A Tabela 3.1 apresenta as características analíticas dos dois tipos de argilas estudados (dados fornecidos pela BUN).

Tabela 3.1. Características analíticas dos tipos de Argilas Bentoníticas.

Propriedades Físico-Químicas (Valores Médios)			
	Unidade	Argel CN- 40	Argel CN-10
Aspecto:		Creme	Branca
Alvura (Minolta - L, a, b)	L	84	89
	a	0,46	0,5
	b	6,00	3,0
Umidade	%	9,0 a 13,0	10 a 14
Granulometria – em pó	Mesh	10 % + 200 #	10 % + 200 #
Granulometria – granulada	mm	0,3 a 1,0	-
Inchamento (2,0g./100mL)	mL	35,0	10,0
pH (2,0g./100mL)		7,5	7,0
Capacidade de troca catiônica	meq/100g	110	Min. 85
Análise Química (Valores Médios)			
SiO ₂	%	62	64
Al ₂ O ₃	%	19	20
Fe ₂ O ₃	%	2	0,5
MgO	%	3	3
CaO	%	2	2,5
Na ₂ O	%	2,5	1,4
TiO ₂	%	< 1	<1
K ₂ O	%	< 1	<1
Perda ao Fogo	%	7,5	8,5
Sílica Cristalina	%	< 1	<9

3.1.2 Surfactantes Catiônicos

De acordo com estudos apresentados na literatura, foi verificado um grande uso de surfactantes catiônicos ou alquilamônios no processo de organofilização de argilas bentoníticas. Avaliando-se os dados disponíveis, foram selecionados dois tipos de surfactantes catiônicos conhecidos comercialmente por Dodigen 1611 e Praepagen WKT-E. Esses surfactantes foram cedidos pela Empresa Clariant.

A Figura 3.1 apresenta as estruturas moleculares destes dois tipos de surfactantes catiônicos.

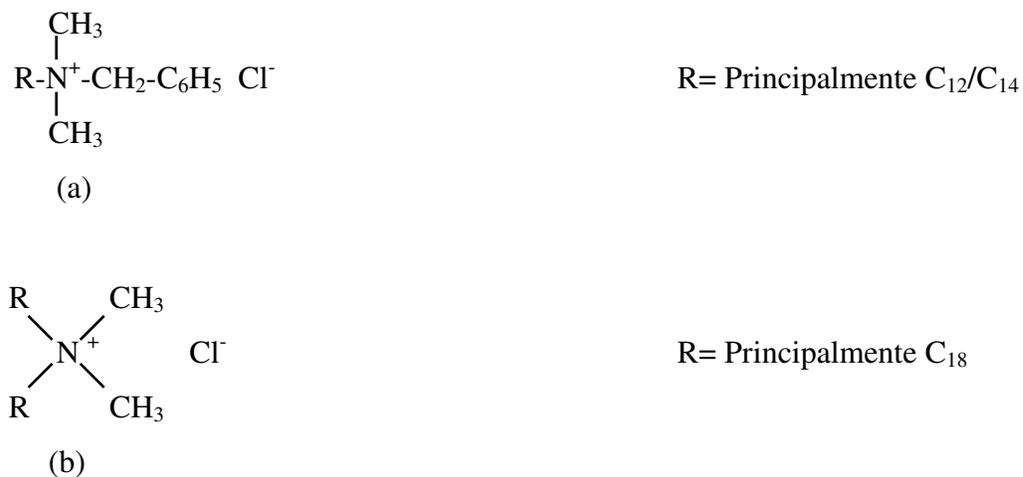


Figura 3.1. Estruturas Moleculares dos surfactantes catiônicos (a) Dodigen 1611 e (b) Praepagen WKT-E.

3.1.3 Aminoácido

O primeiro trabalho publicado apresentando o nanocompósito de PA-6 com melhoras nas propriedades, utilizou um aminoácido para a organofilização das argilas. Desta forma, o Ácido 12-aminododecanóico também foi selecionado para o estudo da organofilização das argilas bentoníticas. Este material foi obtido a partir de uma parceria do grupo de pesquisa do LOPCA/FEQ/UNICAMP com a Empresa Sigma-Aldrich.

Na Figura 3.2 encontra-se a estrutura molecular do Ácido 12-aminododecanóico.

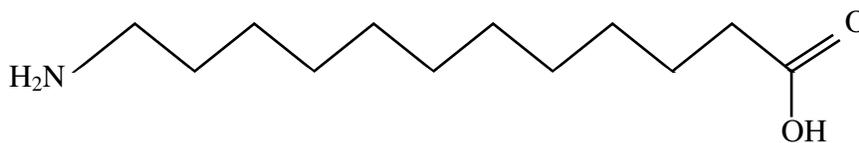


Figura 3.2. Estrutura molecular do Ácido 12-aminododecanóico.

3.1.4 Ácido Clorídrico

Para a organofilização das argilas utilizando o aminoácido foi utilizado Ácido Clorídrico P.A. para a acidificação do meio e protonação do Ácido 12-aminododecanóico, possibilitando desta forma que ocorra a troca de cátions.

3.2 Metodologia

3.2.1 Organofilização da Argila Bentonítica com a utilização de Surfactantes Catiônicos [27]

Para o processo de organofilização das argilas foi utilizado um dispersor de solos da marca Marconi, modelo MA-147, com velocidade máxima de agitação de 27000 rpm e volume máximo de 600 mL. A metodologia seguida para organofilização das argilas foi a seguinte: inicialmente, 600 mL de água destilada foi adicionada ao recipiente do dispersor de solos e, em seguida, 25 g de argila foi adicionada lentamente sob agitação com velocidade de 9000 rpm. Após a completa adição da argila, a agitação foi mantida a uma velocidade de 12000 rpm durante 20 minutos para garantir a completa dispersão da argila em meio aquoso.

Em um béquer adicionou-se 20 mL de água destilada e aproximadamente 20 g do surfactante; a quantidade do sal quaternário de amônio é dependente da sua massa molecular e da capacidade de troca de cátions da argila e da massa molecular do sal quaternário de amônio. Esta solução de surfactante e água destilada foi adicionada ao recipiente do dispersor no qual se encontrava a dispersão da argila mantendo-se a agitação a uma velocidade de 6000 rpm, aumentando-se, em seguida, a agitação para 9000 rpm por 20 minutos e, finalmente, mais 10 minutos com agitação com 12000 rpm. A variação na velocidade de agitação foi necessária para impedir a formação de espuma no sistema e vazamento do recipiente. Após o período em que o sistema permaneceu sob agitação, a mistura, agora homogênea, apresentou aspecto de uma emulsão.

A emulsão foi então transferida para um béquer, onde permaneceu em repouso por 24 horas, a temperatura ambiente. Após este período, realizou-se filtração à vácuo com uso de funil de Buchner e Kitassato para a retirada do excesso de sal. Nesta etapa, utilizou-se 2000 mL de água destilada para a lavagem do material.

O material foi seco em estufa a uma temperatura de 60 ± 5 °C por um período de 48 horas e, em seguida, foi macerado em um almofariz e peneirado em peneira ABNT nº 200 ($\phi = 0,074$ mm).

A Figura 3.3 apresenta um fluxograma do procedimento descrito.

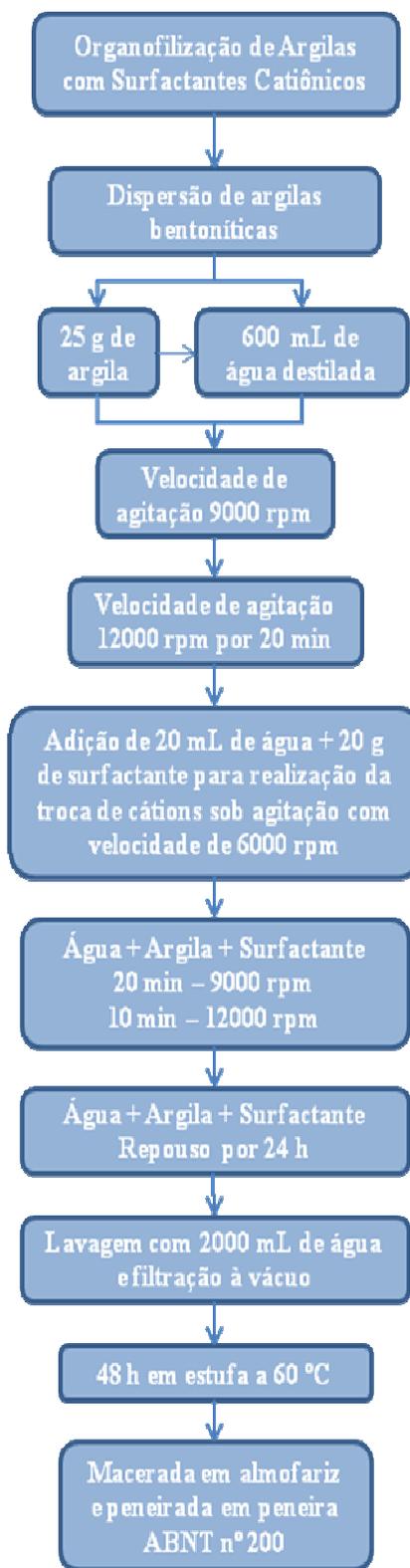


Figura 3.3. Fluxograma do procedimento de organofilização da argila bentonítica com surfactante catiônico.

Esta metodologia foi utilizada para a organofilização das argilas bentoníticas com os surfactantes catiônicos estudados.

3.2.2 Organofilização da Argila Bentonítica com a utilização de Aminoácido [28]

Assim como descrito na metodologia apresentada anteriormente, foi utilizado o dispersor de solos para a dispersão da argila em meio aquoso. Neste processo, 600 mL de água destilada, a temperatura de 100 °C para facilitar a solubilização do aminoácido, foi colocada no recipiente do dispersor de solos e, em seguida, 25 g de argila foi adicionada lentamente ao recipiente sob agitação constante a velocidade de 9000 rpm. Após a completa adição da argila, a velocidade de agitação foi aumentada para 12000 rpm e mantida constante por 20 minutos, para a completa dispersão da argila.

Em um béquer adicionou-se 100 mL de água destilada a 80 °C, 2,9 mL de ácido clorídrico P.A., 6,23 g de aminoácido. É necessária a adição do ácido clorídrico neste procedimento para que ocorra a protonação do aminoácido e este adquira uma carga positiva tornando viável o processo de troca de cátions nas argilas em estudo. Assim como observado para os surfactantes, a quantidade de aminoácido também é dependente da capacidade de troca de cátions da argila e de sua massa molecular. A solução de aminoácido foi, então, adicionada a dispersão da argila sob agitação constante a velocidade de 6000 rpm. Após a completa adição da solução de aminoácido, a mistura foi mantida sob agitação a velocidade para 9000 rpm durante 20 minutos. Após esse período de 20 min, a velocidade de agitação foi aumentada para 12000 rpm mantendo-se esta velocidade durante 10 minutos. Também não foi possível usar uma velocidade superior a 12000 rpm nesta etapa, para impedir a formação de espuma e vazamento do recipiente. Após o período de agitação, a mistura ficou completamente homogênea, com o aspecto semelhante à uma emulsão. A finalização deste processo é a mesma apresentada no item 3.2.1. A Figura 3.4 apresenta o fluxograma do procedimento de organofilização das argilas bentoníticas utilizando aminoácido.

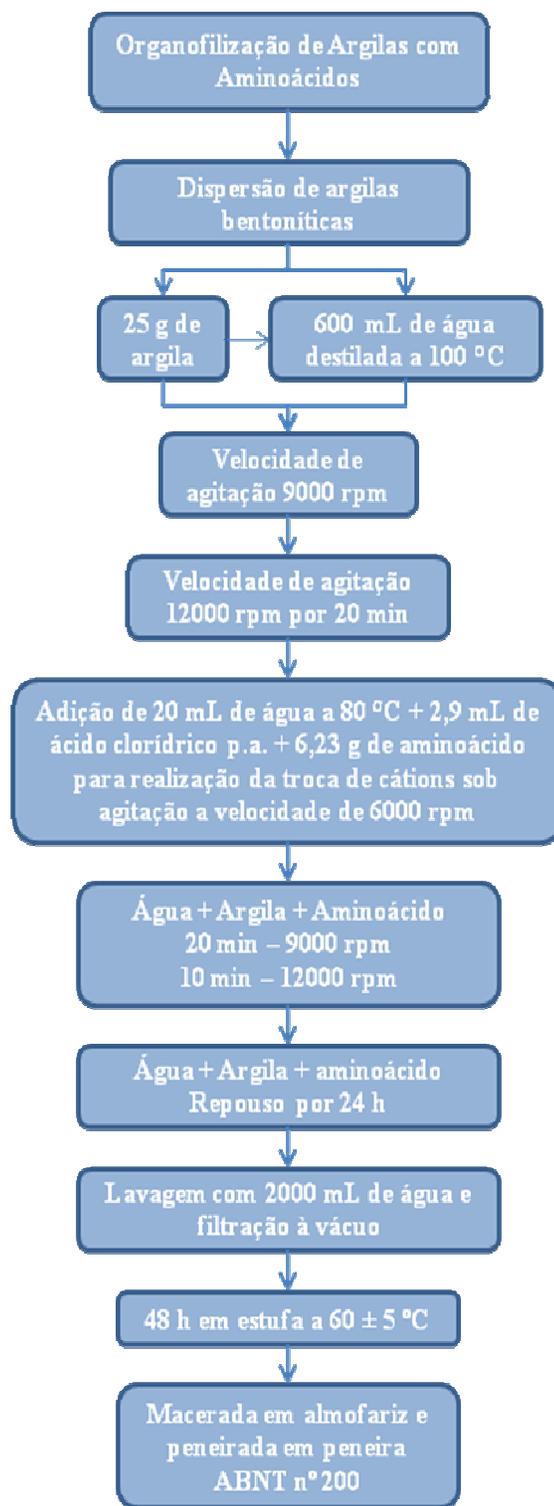


Figura 3.4. Fluxograma do procedimento de organofilização da argila bentonítica com aminoácido.

Esta metodologia foi utilizada para a organofilização das argilas bentoníticas em estudo utilizando o aminoácido.

A Figura 3.5 mostra os dois tipos de argilas durante o processo de organofilização com o aminoácido.

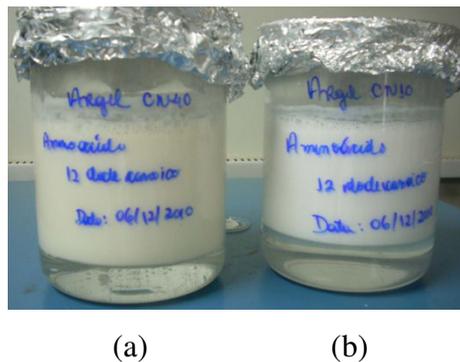


Figura 3.5. Argilas sódicas durante o processo de organofilização usando o aminoácido. (a) Argila CN-40 amarelada e (b) Argila CN-10 esbranquiçada.

3.2.3 Caracterização das Argilas Bentoníticas

As argilas bentoníticas sem tratamento (sódica e semi-sódica) e as argilas obtidas após o processo de organofilização, foram caracterizadas por meio das técnicas de Difração de Raios-X (DRX), Termogravimetria (TGA), Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho (IV) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

A técnica de DRX utiliza o espalhamento coerente da radiação X por estruturas organizadas (cristais), permitindo realizar estudos morfológicos em materiais, determinando sua estrutura cristalina e sua fração (percentual) cristalina [26].

Quando é realizada a troca do cátion sódio, a penetração das cadeias de alquilamônia aumenta o espaço interlamelar em comparação ao espaçamento da argila sódica que não passou pelo processo de organofilização. Isto resulta em uma modificação do pico de difração para valores mais baixos de ângulos referentes ao espaçamento interlamelar, sendo relacionado através da Lei de Bragg (Equação 3.1):

$$\lambda=2d\text{sen}\theta$$

3.1

onde λ corresponde ao comprimento de onda da radiação de raios X usado no experimento, d é o espaçamento entre os planos de rede difracional e θ é o ângulo de difração medido [8].

O equipamento utilizado para realização desta caracterização foi o Shimadzu-XRD 7000. A radiação utilizada foi a K_{α} do cobre, tensão de 40 kV, corrente 30 mA, varredura 2θ de 1,4 a 50° e velocidade de varredura de 2 °/min.

TGA é uma técnica de análise térmica na qual a variação da massa da amostra (perda ou ganho) é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma variação controlada de temperatura [26].

A estabilidade térmica das argilas, surfactantes e aminoácido foi determinada utilizando um analisador termogravimétrico TGA, modelo TGA-50 da marca Shimadzu (Japão). A taxa de aquecimento utilizada foi de 20 °C/min, com atmosfera inerte de nitrogênio e faixa de aquecimento de 30 a 950 °C.

Outra técnica utilizada para a caracterização das argilas foi a Espectroscopia Vibracional de absorção no Infravermelho (IV), que consiste no estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria. A espectroscopia vibracional estuda a transição das vibrações normais moleculares. Estas vibrações podem ser do tipo estiramento de ligação, deformação angular e torção [26].

O equipamento utilizado na realização desta análise foi o Perkin-Elmer *precisely*, modelo Spectrum 100 FTIR Spectrometer. A região estudada foi de 400 a 4000 cm^{-1} .

A análise morfológica das argilas sem tratamento e após processo de organofilização foi verificada por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para o recobrimento metálico com ouro das amostras, foi utilizado o equipamento Sputter Coater POLARON, modelo SC7620 da marca VG Microtech (Inglaterra). Para a obtenção das imagens e/ou microanálise utilizou-se o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) com detector de energia dispersiva de raios-X (EDX), da marca LEO Electron Microscopy/Oxford (Inglaterra), sendo o modelo do equipamento de MEV o Leo 440i e o modelo do EDX 6070. A tensão de aceleração utilizada nas análises foi igual a 20 kV e a corrente do feixe igual a 200 pA.

3.3 Resultados e Discussão

3.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA) dos Surfactantes Catiônicos e Aminoácido

As análises termogravimétricas dos surfactantes catiônicos e do aminoácido foram realizadas para a verificação da estabilidade térmica e da temperatura em que ocorre degradação completa destas substâncias. Isto se faz necessário, pois a temperatura de polimerização da Poliamida-6 atinge 260 °C e para a produção do polímero com adição da argila é necessário avaliar a faixa de temperatura na qual os materiais são estáveis.

Sabe-se que com a baixa estabilidade térmica dos sais de amônio, ocorrem degradações via eliminação de Hoffman, como apresentado na Figura 3.6.

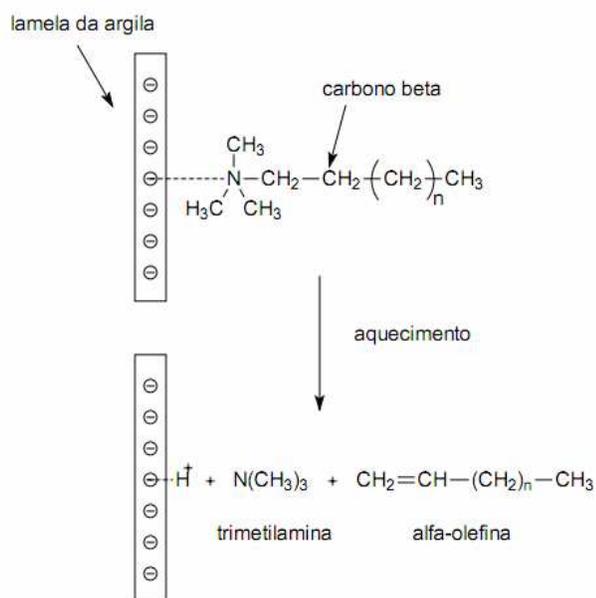


Figura 3.6. Eliminação de Hoffman para argilas organofílicas [24].

As argilas organofílicas se decompõem produzindo α -olefinas e aminas, entre outras espécies orgânicas, conforme o mecanismo de eliminação de Hoffman. No entanto, a eliminação de compostos α -olefínicos, ou seus intermediários, não é desejada, uma vez que estes podem iniciar a degradação do polímero [24].

As Figuras 3.7 e 3.8 apresentam o comportamento da curva de TGA e sua derivada para o surfactante catiônico Dodigen 1611 e Praepagen WKT-E, respectivamente.

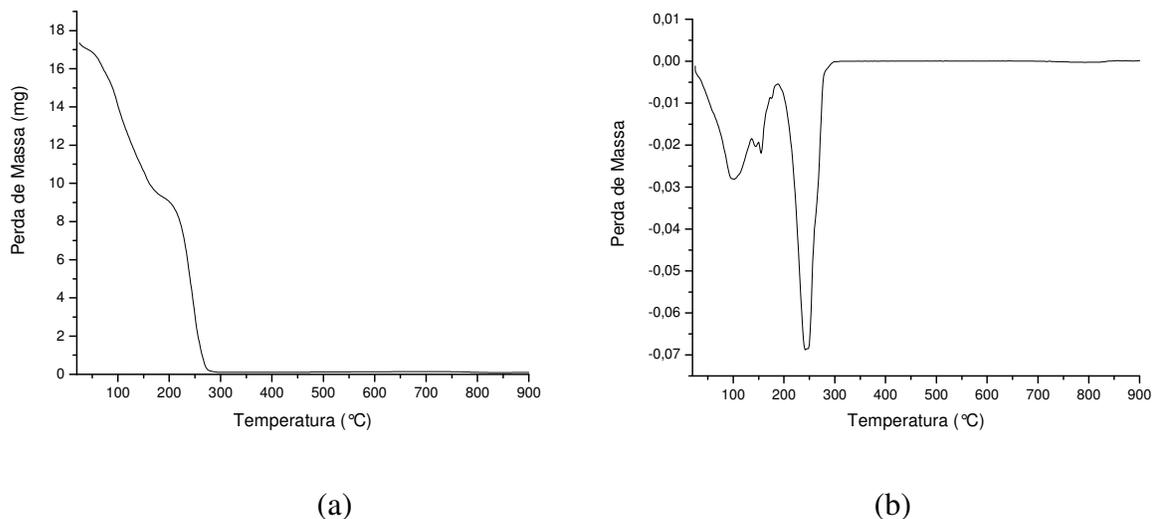


Figura 3.7. Surfactante catiônico Dodigen 1611 (a) Curva TGA; (b) Curva da Derivada TGA.

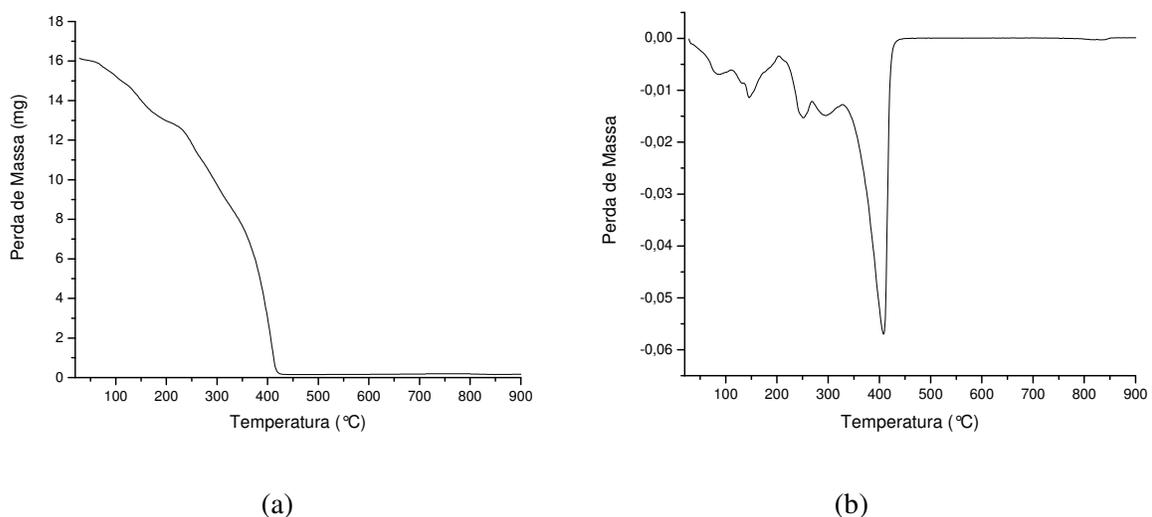


Figura 3.8. Surfactante catiônico Praepagen WKT-E (a) Curva TGA; (b) Curva da Derivada TGA.

Analisando a Figura 3.7, verifica-se que a primeira inflexão, na faixa de 40 a 125 °C corresponde possivelmente à perda de água, com pico correspondente na curva da derivada em, aproximadamente, 102 °C. A segunda inflexão corresponde à degradação inicial do surfactante catiônico e, na terceira inflexão entre 185 a 297 °C ocorre a degradação completa do surfactante Dodigen 1611 com maior perda a uma temperatura em torno de 241 °C.

A Figura 3.8 corresponde ao surfactante catiônico Praepagen WKT-E, onde verifica-se que a primeira inflexão entre 56 a 108 °C e a segunda inflexão entre 110 a 202 °C correspondem possivelmente à perda de água e início da degradação do surfactante; o pico da curva da derivada está em, aproximadamente, 145 °C. As seguintes inflexões também correspondem à degradação do surfactante catiônico apresentando na ultima inflexão a degradação completa do surfactante Praepagen WKT-E a uma faixa de temperatura em torno de 326 a 435 °C.

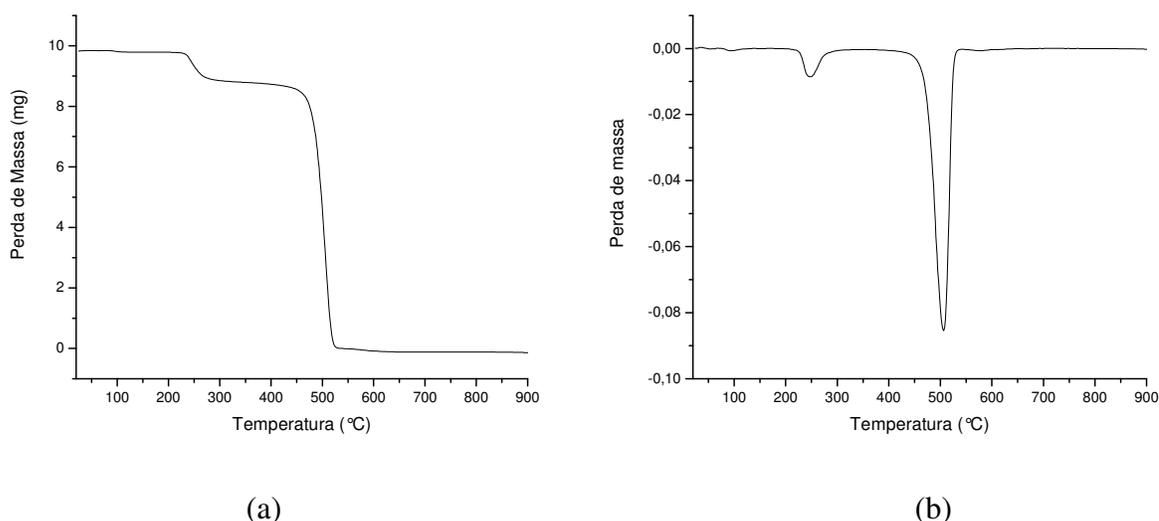


Figura 3.9. Aminoácido Ácido 12-aminododecanoico (a) Curva TGA; (b) Curva da Derivada TGA.

A Figura 3.9 corresponde à análise de TGA do Ácido 12-aminododecanoico e apresenta três inflexões. A primeira inflexão provavelmente corresponde à perda de água, tendo seu pico na curva da derivada correspondente a aproximadamente 94 °C. Na segunda inflexão, com uma faixa de temperatura entre 220 a 280 °C, verifica-se o início da degradação deste aminoácido, com um pico da curva da derivada em 247 °C. A última inflexão corresponde à degradação completa do material, com uma faixa de temperatura entre 440 a 535 °C, e o pico correspondente observado na curva da derivada em uma temperatura aproximada de 506 °C.

Este estudo permite avaliar e selecionar os agentes organofilizantes que possuem estabilidade térmica suficiente, evitando sua completa degradação, durante o processo de polimerização da PA-6 com a adição de argila. Diante das informações obtidas com a realização desta análise, verifica-se que o Aminoácido é o agente organofilizante com maior estabilidade

térmica, seguido do surfactante catiônico Praepagen WKT-E. O surfactante catiônico Dodigen 1611 apresenta a menor estabilidade térmica entre os agentes organofilizantes estudados.

3.3.2 Difração de Raios-X (DRX) das Argilas Bentoníticas Sódicas e Organofilizadas

A Figura 3.10 apresenta os difratogramas de Raios-X obtidos para as argilas bentoníticas sem tratamento e tratadas com os agentes organofilizantes.

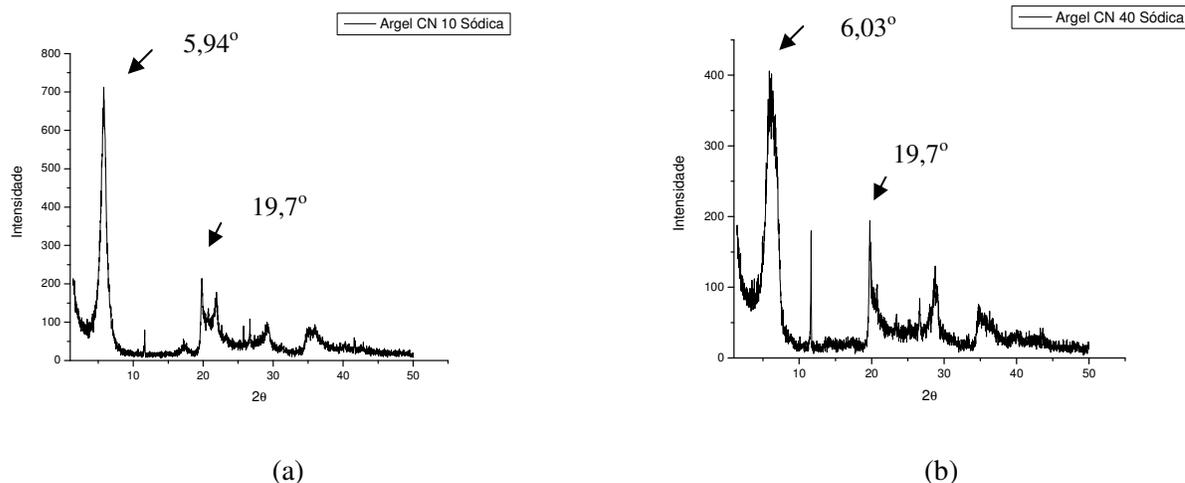


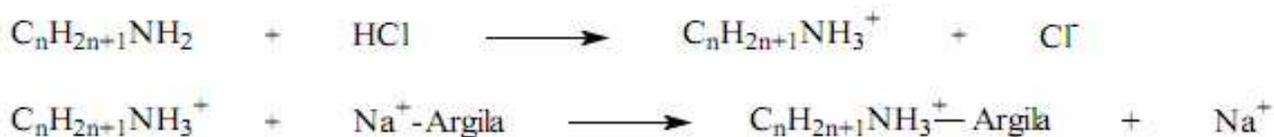
Figura 3.10. DRX das Argilas Bentoníticas (a) Argel CN 10; (b) Argel CN 40.

Analisando os difratogramas das argilas sódicas, verifica-se que o pico de 5,94° para a argila CN-10 e de 6,03° para a argila CN-40 correspondem ao pico característico da bentonita sódica e que deverá sofrer alterações após o tratamento químico das argilas. O pico de 19,7° para as duas argilas corresponde a um pico característico do quartzo.

Após o tratamento químico de organofilização das argilas, a parte catiônica das moléculas do sal quaternário de amônio ocupa os sítios, onde anteriormente estavam os cátions de sódio, e, portanto, as longas cadeias orgânicas se posicionam entre as camadas dos argilominerais [15].

De acordo com a quantidade de carbono presentes na cadeia do sal quaternário de amônio ou do aminoácido, ocorre uma diferença no espaçamento basal d_{001} . Quanto maior a cadeia, maior será o espaçamento basal da argila.

Após o tratamento com ácido clorídrico durante o processo químico de organofilização para o Aminoácido, ocorre a protonação do nitrogênio do aminoácido, como representado abaixo:



Esta modificação introduz um caráter hidrofóbico à argila, reduzindo sua tensão superficial e, conseqüentemente, melhorando a compatibilidade com matrizes poliméricas. Além disso, este tipo de modificação aumenta o espaçamento interlamelar da argila e reduz as interações lamela-lamela, facilitando a intercalação do polímero e, assim, a delaminação da argila [24].

As Figuras 3.11 e 3.12 apresentam os difratogramas comparativos das argilas CN-10 e CN-40 organicamente modificadas e sódicas, respectivamente.

Analisando os difratogramas apresentados nas Figuras 3.11 e 3.12, pode-se verificar que houve um deslocamento dos picos para ângulos menores, significando assim que houve um aumento no espaçamento basal das lamelas da argila. No caso do tratamento da Argila CN-10 com o surfactante catiônico Dodigen 1611, há o aparecimento de dois picos, sendo um deles em $5,55^\circ$, que corresponde ao pico da argila sódica. O aparecimento deste pico sugere que não houve a organofilização completa desta argila com o Dodigen 1611. Porém, usando o surfactante catiônico para organofilização da argila Argel CN-40, houve o aparecimento de um único pico em $4,88^\circ$, sugerindo que o processo de organofilização para a argila CN-40 ocorreu de forma completa.

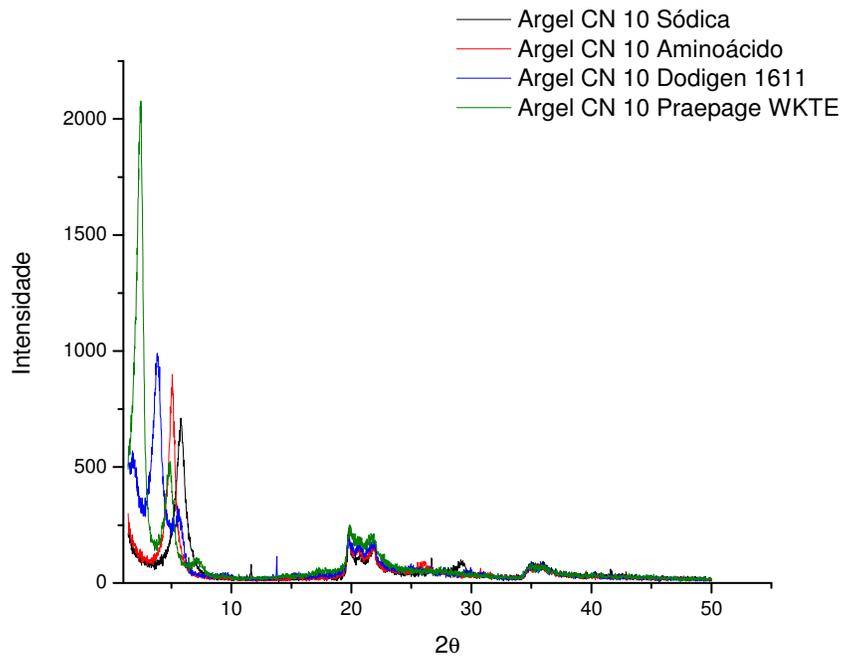


Figura 3.11. DRX da Argila Bentonítica Argel CN 10 sódica e organicamente modificada.

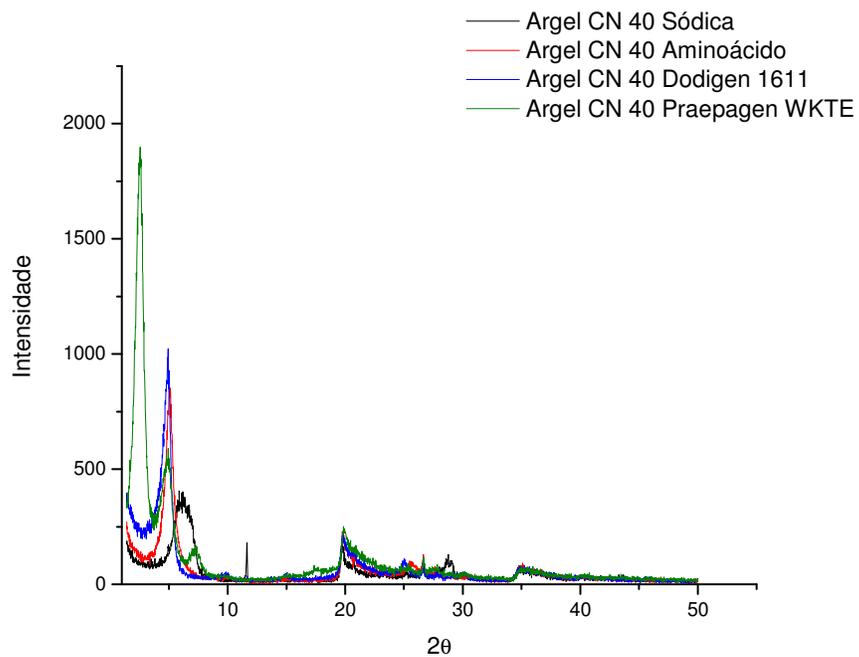


Figura 3.12. DRX da Argila Bentonítica Argel CN 40 sódica e organicamente modificada.

Observa-se também como característica intrínseca ao surfactante catiônico Praepagen WKT-E o aparecimento de três picos em ambas as argilas estudadas.

Para o processo de organofilização utilizando o aminoácido, o processo ocorreu completamente para as duas argilas.

A Tabela 3.2 apresenta as distâncias interplanares calculadas através da Lei de Bragg (Equação 3.1), sendo o comprimento de onda da radiação α do cobre 1,5418 Å.

Tabela 3.2. Distâncias interplanares das argilas estudadas.

Argila	2θ (°)	d_{001} (Å)
Argila CN-10 Sódica	5,80	15,24
Argila CN-10 Dodigen 1611	5,55 / 3,85	15,92/22,95
Argila CN-10 Praepagen WKT-E	7,10/4,89/2,49	12,45/18,07/35,48
Argila CN-10 Ácido 12-aminododecanóico	5,05	17,50
Argila CN-40 Sódica	6,03	14,66
Argila CN-40 Dodigen 1611	4,88	18,11
Argila CN-40 Praepagen WKT-E	7,26/4,86/2,65	12,18/18,18/33,34
Argila CN-40 Ácido 12-aminododecanóico	5,04	17,53

Analisando os valores da Tabela 3.2 verifica-se que a distância interplanar da argila sódica está entre 14 e 15 Å. Esta faixa já era esperada, pois os valores normalmente obtidos para a bentonita sódica estão entre 12 e 16 Å [13].

Os resultados obtidos para a argila Argel CN-10 indicam que houve um aumento na distância interplanar d_{001} para uma faixa entre 18,07 e 35,48 Å, para o Praepagen WKT-E. Para o tratamento desta argila com o aminoácido obteve-se um aumento na distância interplanar d_{001} para 17,50 Å. Porém, o maior resultado foi obtido para o surfactante catiônico Praepagen WKT-E, uma vez que este possui uma cadeia carbônica maior. Para o surfactante Dodigen 1611 há a presença de dois picos, como dito anteriormente, indicando que não houve organofilização completa da argila.

Para a Argila CN-40, os resultados indicam que em todos os casos houve a organofilização completa, sendo que a distância interplanar d_{001} passou de 14,66 Å para a argila sódica sem tratamento para, aproximadamente, 18,11 Å para a argila organofilizada com o

Dodigen 1611; uma faixa entre 18,18 e 33,34 Å foi observada para a argila organofilizada com Praepagen WKT-E e; finalmente, 17,53 Å para a argila organofilizada com o aminoácido (Ácido 12-aminododecanóico). Observa-se também que o maior valor obtido foi com o surfactante catiônico Praepagen WKT-E que, como dito anteriormente, possui uma cadeia carbônica maior. Os valores obtidos para o processo de organofilização utilizando o Ácido 12-aminododecanóico estão de acordo com os obtidos por Usuki e colaboradores [28]. Considerando os valores obtidos para o espaçamento interplanar d_{001} após o procedimento de organofilização para as duas argilas, verificou-se que a argila Argel CN-40 foi a que apresentou organofilização completa com os três tipos de agentes organofilizantes (surfactantes catiônicos e aminoácido) e devido a isto foi a escolhida para a realização dos experimentos da produção de PA-6 com a adição de argila.

3.3.3 Análise Termogravimétrica (TGA) das Argilas Bentoníticas Sódicas e Organofilizadas

As análises termogravimétricas das argilas bentoníticas sem tratamento e tratadas com os agentes organofilizantes, estão apresentadas nas Figuras 3.13 a 3.16, possibilitando a determinação da faixa de temperatura em que são estáveis e, a partir de qual temperatura se inicia a perda de componentes, até sua degradação completa.

Analisando a Figura 3.13, correspondente a argila Argel CN-10, verifica-se que há uma primeira inflexão com uma faixa de temperatura de 20 a 205 °C, com pico da derivada em 112 °C, indicando perda de água adsorvida, e uma segunda inflexão em uma faixa de temperatura entre 552 a 767 °C, referente a desidroxilação do argilomineral [30].

A TGA da argila Argel CN-40 (Figura 3.14), mostra que a primeira inflexão ocorre em uma faixa de temperatura de 27 a 133 °C, com pico da derivada a temperatura de, aproximadamente, 95 °C, sendo esta faixa referente a perda de água adsorvida, assim como a segunda inflexão, com faixa de temperatura entre 133 a 195 °C. A terceira inflexão representa a completa perda de material, com uma faixa de temperatura entre 552 a 769 °C [30].

De acordo com Xie e colaboradores [30], para a argila sódica e organofilizada a perda de água ocorre continuamente até aproximadamente 300 °C.

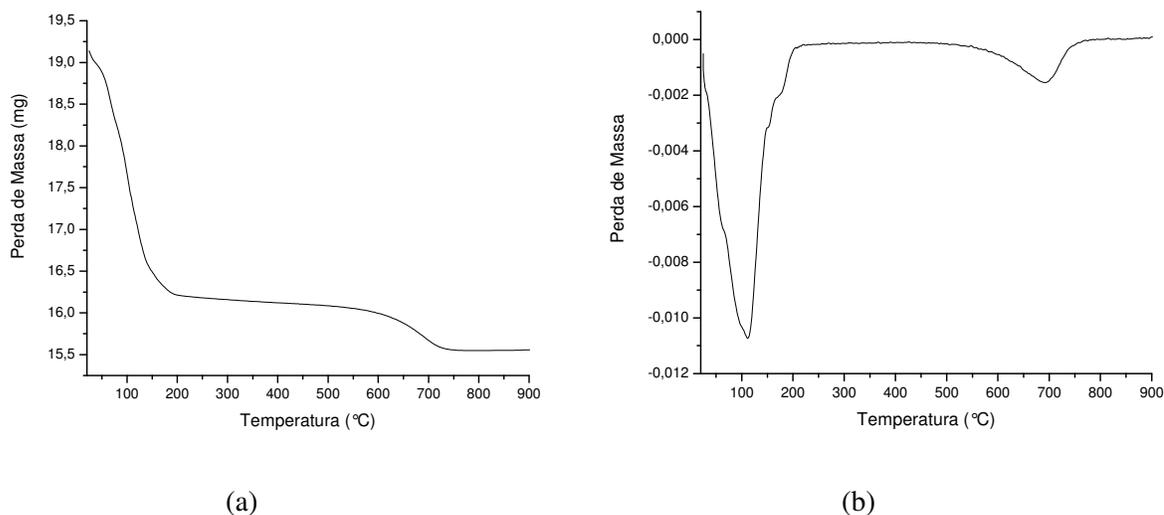


Figura 3.13. Argila Bentonítica Argel CN-10 (a) Curva TGA; (b) Curva da Derivada TGA.

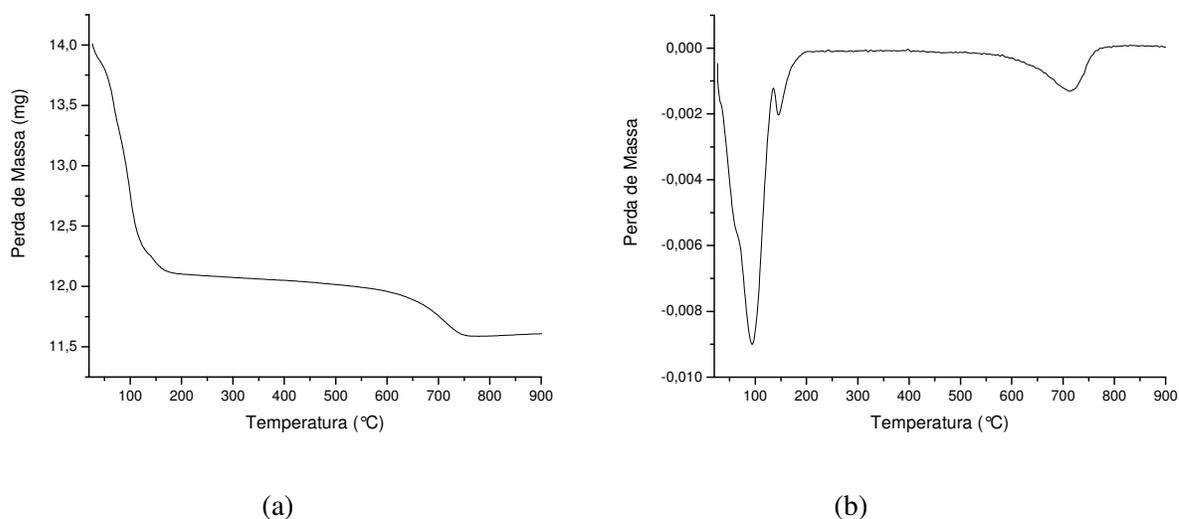


Figura 3.14. Argila Bentonítica Argel CN-40 (a) Curva TGA; (b) Curva da Derivada TGA.

De acordo com Xie e colaboradores [30], a decomposição térmica das argilas organofílicas é convencionalmente dividida em quatro regiões: I) Ocorre perda de massa abaixo de 180 °C, devido à água adsorvida e às espécies gasosas; II) Entre 200 e 500 °C há perda de massa devido às substâncias orgânicas; III) Perda de massa devido à desidroxilação dos aluminossilicatos ocorre entre 500 e 700 °C e IV) a perda de massa associada aos resíduos de carbonáceos orgânicos que ocorre entre 700 e 1000 °C.

As Figuras 3.15 e 3.16, apresentam as 4 regiões anteriormente citadas. Analisando as curvas de TGA para as duas argilas após o processo de organofilização, com o mesmo surfactante catiônico e aminoácido, as curvas apresentam as mesmas tendências.

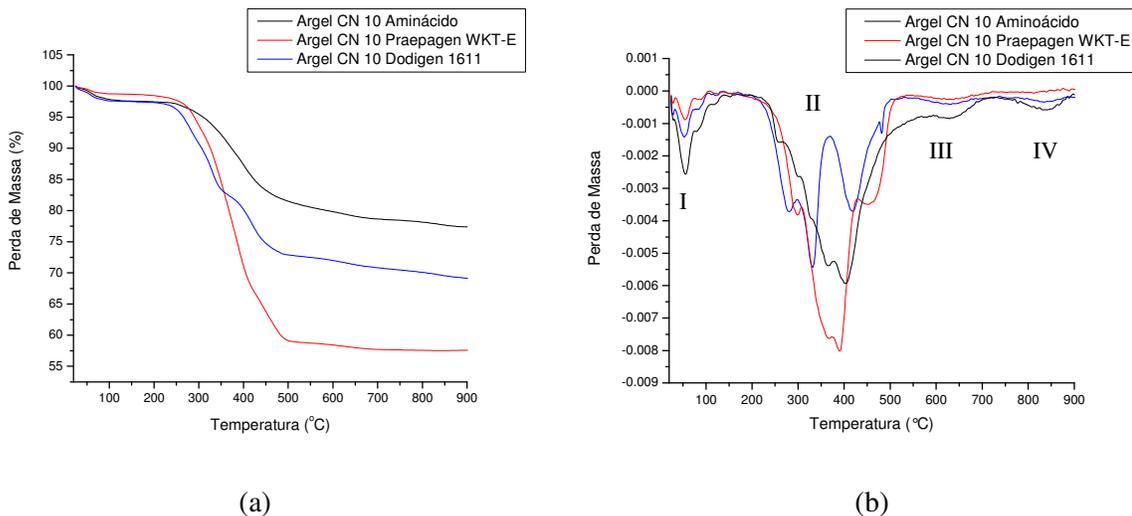


Figura 3.15. Argila Bentonítica Argel CN-10 organofilizada (a) Curva TGA; (b) Curva da Derivada TGA.

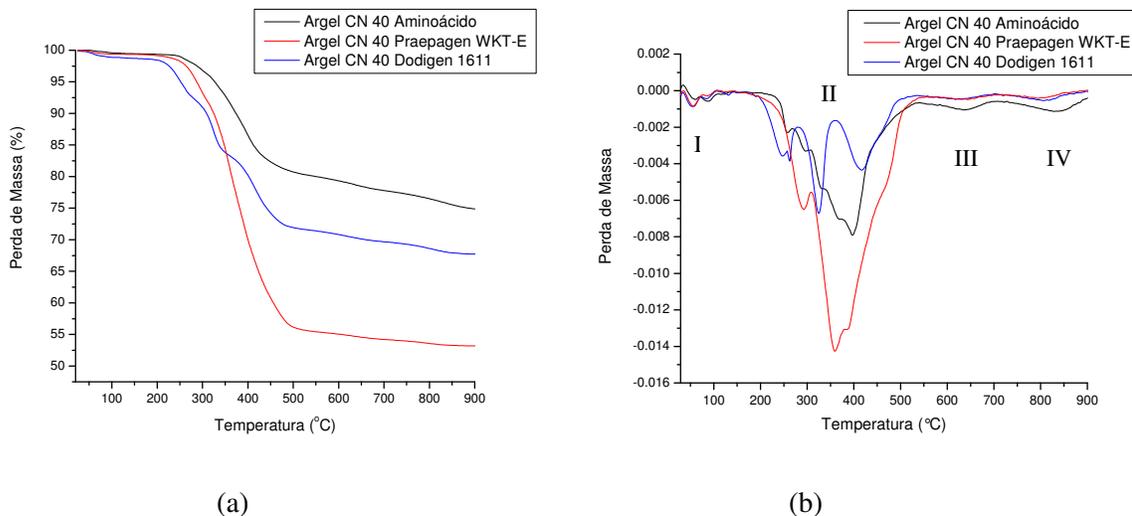


Figura 3.16. Argila Bentonítica Argel CN-40 organofilizada (a) Curva TGA; (b) Curva da Derivada TGA.

Em temperaturas entre 200 e 500 °C, os constituintes orgânicos das argilas organofílicas estão se decompondo. Os três picos na derivada da termogravimetria para cada um dos agentes organofilizantes indicam que a volatilização das substâncias orgânicas ocorre em estágios,

através de diferentes mecanismos. Em geral todas as argilas bentoníticas modificadas organicamente se decompõem deste mesmo modo [30].

Analisando as curvas de TGA para as duas argilas após o processo de organofilização, verifica-se que para o surfactante catiônico Dodigen 1611, há uma primeira faixa de temperatura em que se inicia a perda de massa devido sua degradação, que está entre 198 a 297 °C, para a argila Argel CN-10, e 195 a 280 °C para a argila Argel CN-40. Comportamento semelhante é verificado para o surfactante catiônico Praepagen WKT-E, sendo a temperatura entre 186 a 307 °C para a argila Argel CN-10, e 142 a 308 °C para a argila Argel CN-40. A faixa de temperatura em que ocorre a perda completa de massa referente aos surfactantes catiônicos corresponde a 369 a 499 °C para o Dodigen 1611, com a argila Argel CN-10, e 360 a 500 °C para a argila Argel CN-40; para o Praepagen WKT-E esta faixa é de 428 a 520 °C, para a argila Argel CN-10, e 385 a 540 °C, para a argila Argel CN-40.

No caso do aminoácido considerou-se uma única faixa de temperatura de degradação, pois ocorrem sucessivas perdas durante esta faixa. Para a argila Argel CN-10 esta faixa corresponde a temperatura de 215 a 560 °C e para a argila Argel CN-40, a faixa encontrada é de 206 a 532 °C.

Desta forma, verifica-se que o aminoácido é o agente organofilizante que possui a temperatura de início de degradação maior, comparado aos surfactantes catiônicos em estudo.

3.3.4 Espectroscopia Vibracional de absorção no Infravermelho (IV)

Os espectros obtidos para as argilas Argel CN-10 e Argel CN-40 sódicas estão representados na Figura 3.17.

Analisando a Figura 3.17, verifica-se que entre 3400 a 3600 cm^{-1} existem absorções que são características de estiramento da ligação O-H, sendo que a absorção em torno de 3400 cm^{-1} é referente à água interlamelar da argila bentonítica; em 1650 cm^{-1} há absorção referente à presença de água adsorvida; a absorção entre 1100 cm^{-1} e 980 cm^{-1} é referente ao estiramento assimétrico Si-O, e a banda com absorção na faixa de 715 cm^{-1} é característica da camada octaédrica [32, 35].

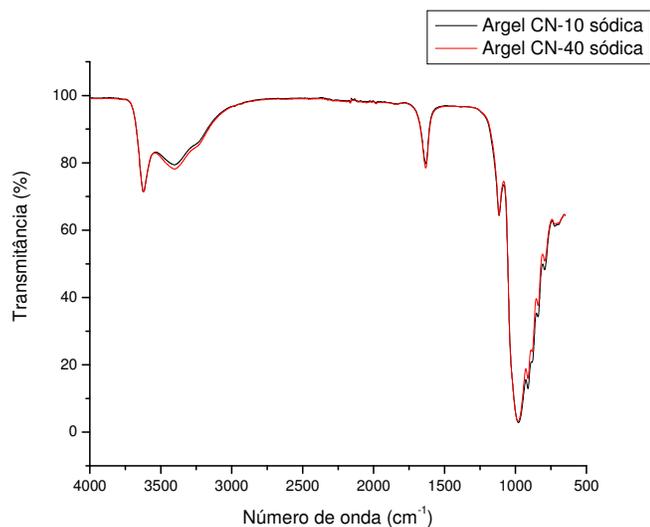


Figura 3.17. Espectros vibracionais de absorção no Infravermelho das argilas bentoníticas Argel CN-10 e Argel CN-40.

A Figura 3.18 apresenta os espectros obtidos para a argila Argel CN-10, após a organofilização, e os espectros obtidos para a argila Argel CN-40 após a organofilização.

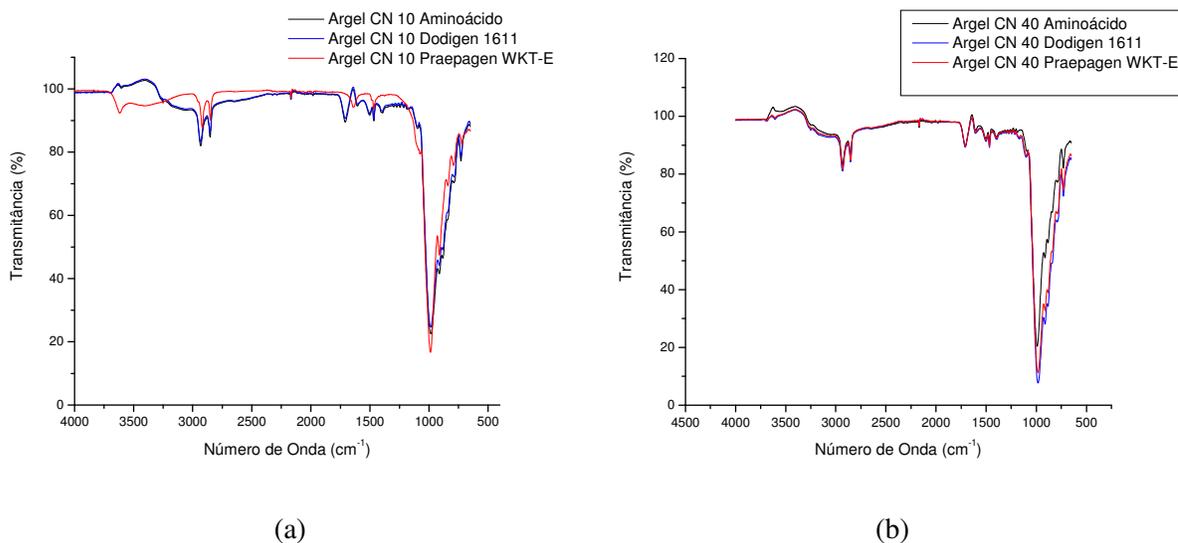


Figura 3.18. Espectros vibracionais de absorção no Infravermelho das argilas bentoníticas organofilizadas: (a) Argel CN-10 e (b) Argel CN-40.

A análise da Figura 3.18 mostra a presença de novas bandas de absorção além das presentes nas argilas sódicas. Estas bandas são referentes à cadeia carbônica adicionada após o tratamento de organofilização. Verifica-se que em 2935 cm^{-1} há absorção vibracional referente a deformação axial assimétrica dos grupos CH_3 e CH_2 ; em 2856 cm^{-1} há absorção referente a deformação simétrica dos grupos CH_3 e CH_2 e, em 1475 cm^{-1} há absorção referente a deformação angular assimétrica e simétrica dos grupos CH_3 e CH_2 . A presença destas bandas indica que houve incorporação de cadeias carbônicas nas argilas em estudo e está de acordo com os resultados obtidos pela técnica de DRX, apresentados anteriormente [35].

3.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As Figuras 3.19 a 3.22 mostram as micrografias obtidas por MEV e análise química elementar realizada por EDX (Espectroscopia de raios X por energia dispersiva) para a argila Argel CN-10 sódica e após organofilização com os surfactantes catiônicos e com o Aminoácido em estudo. Para a detecção da presença do Carbono, analisa-se o pico que está em $0,27\text{ keV}$, que é referente ao $\text{K}\alpha$ deste elemento.

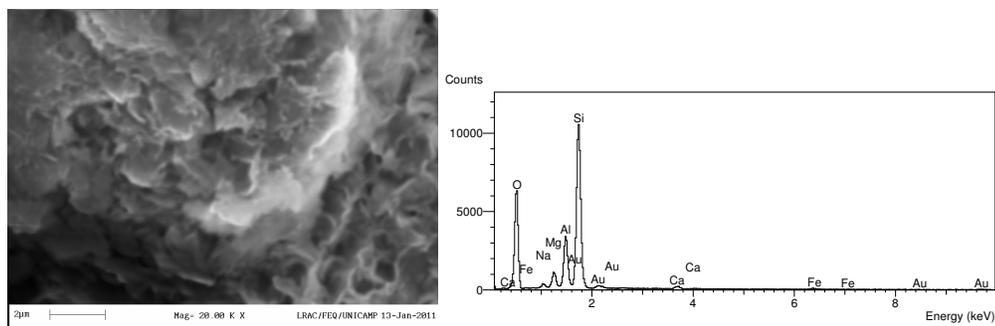


Figura 3.19. Micrografia e análise elementar da argila Argel CN-10 sódica.

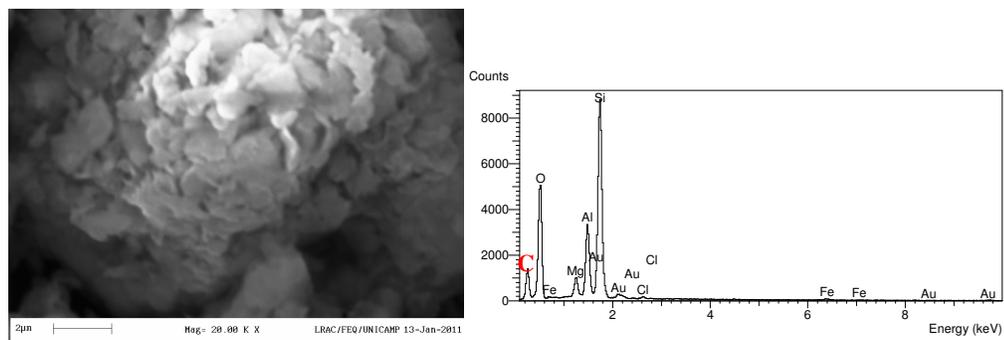


Figura 3.20. Micrografia e análise elementar da argila Argel CN-10 organofilizada com o surfactante catiônico Dodigen 1611.

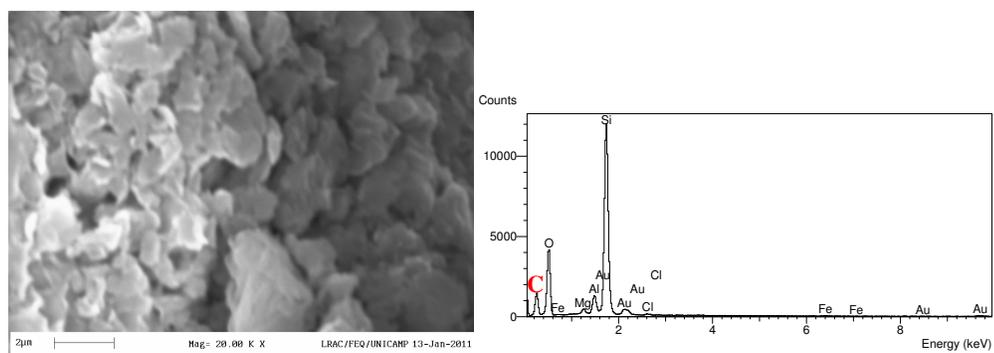


Figura 3.21. Micrografia e análise elementar da argila Argel CN-10 organofilizada com o surfactante catiônico Prapagen WKT-E.

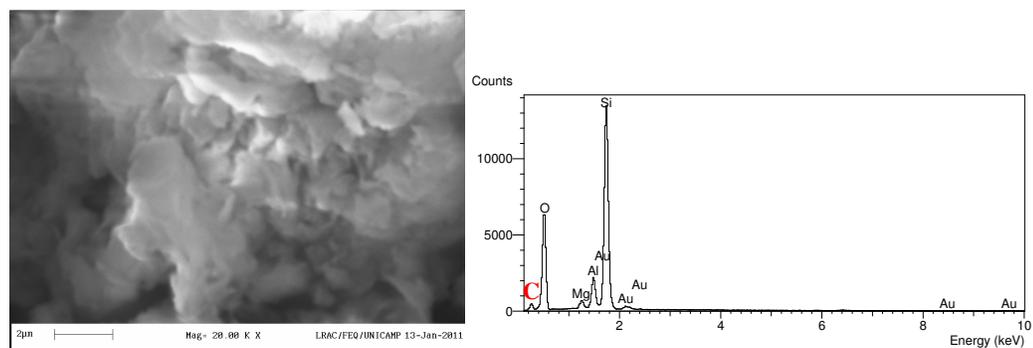


Figura 3.22. Micrografia e análise elementar da argila Argel CN-10 organofilizada com Aminoácido.

As Figuras 3.19 a 3.22 mostram que o tratamento químico de organofilização ocasiona uma descompactação da argila CN-10, e associado a caracterização por meio do DRX é possível afirmar que houve um aumento no espaçamento interlamelar, com exceção da argila organofilizada com o surfactante catiônico Dodigen 1611, como citado anteriormente. Com a análise quantitativa através de EDX, verifica-se a presença de sódio na argila CN-10 sem tratamento, e ausência deste elemento em todas as análises das argilas após o processo de organofilização. Por outro lado, as análises das argilas após o processo de organofilização mostram a presença de carbono, indicando que houve incorporação dos agentes organofilizantes às argilas.

As Figuras 3.23 a 3.26 apresentam as micrografias obtidas por MEV e por EDX para a argila Argel CN-40 sódica e organofilizada com os surfactantes catiônicos e com o Aminoácido.

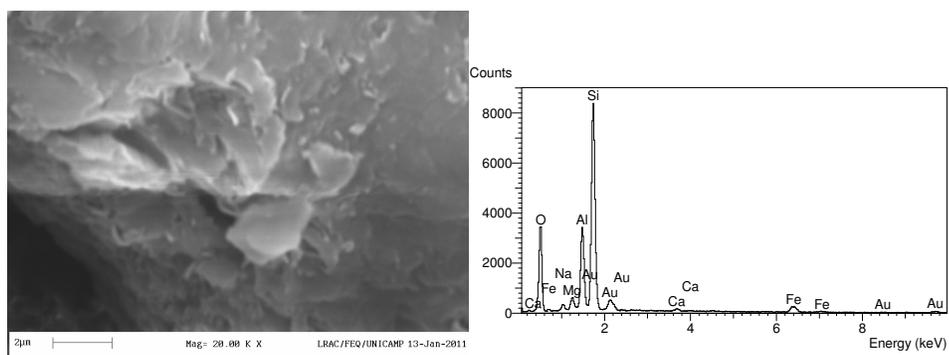


Figura 3.23. Micrografia e análise elementar da argila Argel CN-40 sódica.

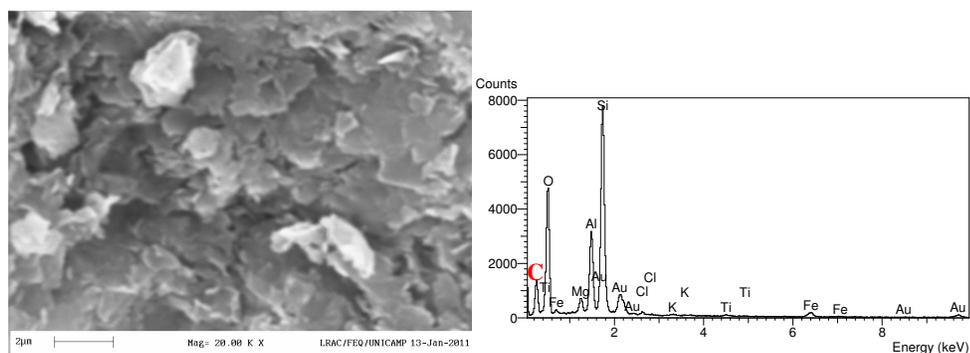


Figura 3.24. Micrografia e análise elementar da argila Argel CN-40 organofilizada com surfactante catiônico Dodigen 1611.

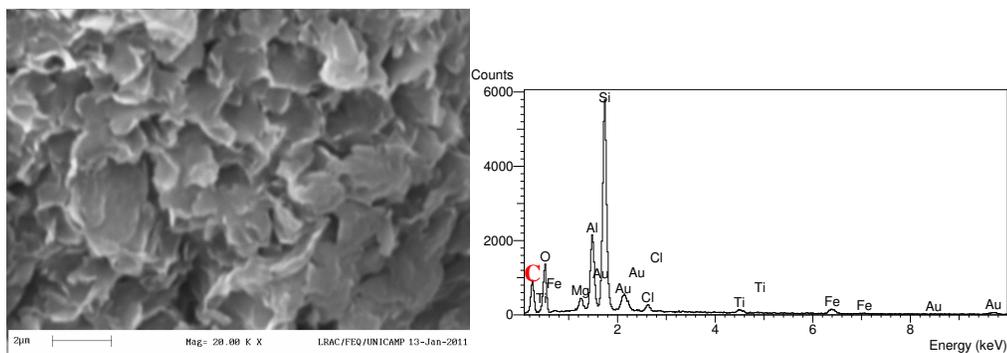


Figura 3.25 Micrografia e análise elemental da argila Argel CN-40 organofilizada com surfactante catiônico Praepagen WKT-E.

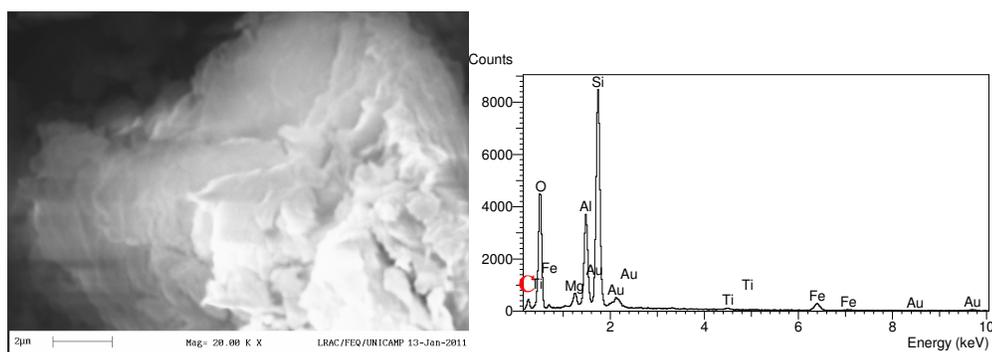


Figura 3.26. Micrografia e análise elemental da argila Argel CN-40 organofilizada com Aminoácido.

Analisando as Figuras 3.23 a 3.26, verifica-se que com o processo de organofilização também há uma descompactação da argila CN-40, e conseqüentemente um maior espaçamento interlamelar, como foi demonstrado através das análises de DRX. Com a análise quantitativa (EDX), verifica-se a presença de sódio na argila Argel CN-40 sem tratamento, e ausência deste elemento em todas as análises das argilas organofilizadas. Por outro lado, não há a presença de carbono na argila sódica, porém este elemento ocorre em todas as análises das argilas organofilizadas evidenciando a incorporação dos agentes organofilizantes nas lamelas da argila. É possível observar ainda que ocorre uma maior descompactação da argila com o surfactante catiônico Praepagen WKT-E, o que era esperado, uma vez que possui uma cadeia carbônica maior que os outros reagentes utilizados para o tratamento químico de organofilização, apresentando também um maior espaçamento interlamelar.

Após avaliação dos resultados obtidos para as duas argilas organofilizadas, decidiu-se pelo uso da Argel CN 40 para a produção dos nanocompósitos de Poliamida-6, pois foi esta argila que apresentou melhores respostas no processo de organofilização tanto com os surfactantes catiônicos quanto com o aminoácido, como verificado pela análise de DRX.

3.4 Conclusões Parciais

Neste capítulo foram apresentadas as etapas de produção e caracterização de argilas organofilizadas para a utilização na produção de nanocompósitos de Poliamida-6 com adição de argilas. De acordo com os resultados obtidos, nesta etapa do projeto, conclui-se que:

- As análises de TGA mostram que entre os três agentes utilizados para o processo químico de organofilização, o mais estável termicamente é o Aminoácido (Ácido 12-aminododecanóico), seguido do surfactante catiônico Praepagen WKT-E, sendo o menos estável o Dodigen 1611. Foi possível observar também que as argilas organofilizadas com o Aminoácido suportam uma temperatura mais elevada para o início da degradação térmica;
- O Processo de organofilização das argilas foi realizado com sucesso;
- As análises de DRX mostraram que houve um aumento no espaçamento basal das argilas tratadas com os agentes organofilizantes, sendo o surfactante catiônico Praepagen WKT-E o que proporcionou um maior espaçamento basal nas argilas estudadas. Para a argila Argel CN-10, o tratamento realizado com o surfactante catiônico Dodigen 1611 demonstrou que a troca de cátions não ocorreu por completo. Isto foi verificado pelo aparecimento do pico correspondente da argila sódica;
- As análises de IV indicaram a presença de cadeias carbônicas nas argilas após o processo de organofilização;
- Por meio das análises de MEV, verificou-se uma descompactação da argila após o processo químico de organofilização, sendo o surfactante catiônico Praepagen WKT-E o que apresentou esta característica mais claramente;

- Através da análise elementar fornecida pelo EDX, constatou-se a ausência de carbono e presença de sódio nas argilas sem o processo químico de organofilização e, ausência de sódio e presença de carbono nas argilas após o processo químico de organofilização.

Capítulo 4

Síntese e Caracterização de Nanocompósitos de Poliamida-6

Neste capítulo são apresentados os materiais, as metodologias utilizadas, os resultados e discussão e as conclusões parciais obtidas referentes à síntese e caracterização da Poliamida-6 pura e da Poliamida-6 com adição de argila.

4.1 Materiais

4.1.1 Produção da Poliamida-6 Pura

Para a produção da Poliamida-6 foram utilizados o monômero ϵ -caprolactama (extremamente higroscópico), o ácido acético P.A., utilizado como terminador de cadeia durante o processo de polimerização, e água destilada. A Tabela 4.1 descreve as quantidades de cada reagente utilizado.

Tabela 4.1. Proporção dos reagentes utilizados para a produção de Poliamida-6.

Reagentes	Massa (g)
ϵ -Caprolactama	1000,00
Água	32,12
Ácido Acético	3,10

4.1.2 Produção da Poliamida-6 Pura com adição de Argila Bentonítica

Para a produção da Poliamida-6 com adição de argila, além dos reagentes citados no item 4.1.1, foi realizada a incorporação de 1 % em massa de argila bentonítica no meio reacional. As diferentes bateladas foram produzidas com a argila bentonítica Argel CN-40 sódica e após tratamento de organofilização, pois foi esta argila que apresentou melhor resposta ao processo de

organofilização, como discutido no Capítulo 3. A Tabela 4.2 apresenta as quantidades de cada reagente utilizado nas bateladas produzidas.

Tabela 4.2. Proporção dos reagentes utilizados para a produção dos Nanocompósitos de Poliamida-6

Reagentes	Massa (g)
ϵ -Caprolactama	800,00
Água	25,70
Ácido Acético	2,48
Argila Bentonítica	8,00

4.1.3 Determinação da Porcentagem de Extratáveis

Para a determinação da porcentagem de extratáveis (monômero e oligômeros) dos polímeros produzidos, foram utilizados: Metanol, um conjunto contendo balão de fundo chato de 250 mL, um condensador de bolas e extrator Soxlet.

4.2 Metodologia

4.2.1 Unidade Experimental de Polimerização: Funcionamento e Modificações realizadas

4.2.1.1 Descrição da Unidade Experimental de Polimerização

A Unidade Experimental de Polimerização é constituída por um reator de polimerização com capacidade de volume de 5 L (autoclave), sistema de agitação (utilizando um motor de 1 HP), controle de temperaturas por resistência, um sistema de suprimento de nitrogênio (cilindros), um sistema de vácuo (bomba de vácuo) e um sistema de suprimento de água para refrigeração e lavagem.

A Figura 4.1 apresenta um esquema simplificado da Unidade Experimental de Polimerização.

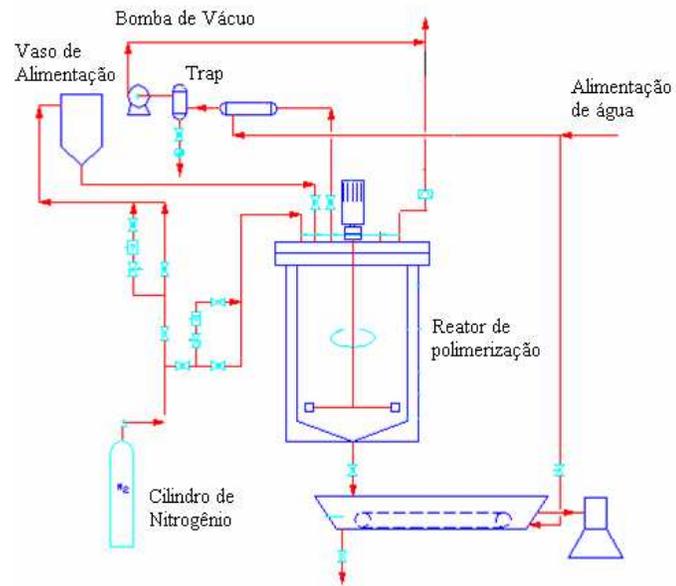


Figura 4.1. Fluxograma simplificado da unidade experimental de polimerização [10].

A seguir estão algumas fotos da unidade de polimerização utilizada nos experimentos (Figuras 4.2 e 4.3).



Figura 4.2. Unidade Experimental utilizada no projeto.



Figura 4.3. Painel de Controle da Unidade Experimental.

4.2.1.2 Válvula de fundo do reator (saída do material)

A primeira dificuldade encontrada durante o processo de polimerização foi a retirada do material do reator.

A válvula de fundo não possuía um sistema de aquecimento e, por isso, resfriava o material, que é extremamente viscoso, dificultando o escoamento. Desta forma, ocorriam a aderência e solidificação do polímero nas paredes da válvula de fundo. Após algumas tentativas, a solução encontrada foi a utilização de uma fita de aquecimento da Fisaton®, que resiste a uma temperatura de 300 °C. A válvula de fundo foi envolvida pela fita e sua temperatura foi mantida na mesma temperatura do meio reacional durante todo o processo para se evitar a perda de calor. Esta modificação facilitou o escoamento do material durante a descarga, evitando o entupimento da válvula. A Figura 4.4 mostra a válvula de fundo com a fita de aquecimento instalada, envolvida com papel alumínio, para evitar perdas de calor.



Figura 4.4. Válvula de fundo com a fita de aquecimento.

O reator foi projetado para utilização de válvula de fundo do tipo cogumelo (que se abre para dentro do reator) com a sede e juntas de Teflon®. Durante as produções de polímeros, verificou-se que a sede não resistia à temperatura de polimerização e detectou-se, por algumas vezes, que a válvula travava devido a sua deformação. Quando isto ocorria, perdia-se o lote e era necessário desmontar o vaso reacional e a válvula para sua limpeza e substituição da sede. Na Figura 4.5, podem ser visualizadas a sede e o sistema de vedação original da válvula de fundo.



Figura 4.5. Sede e sistema de vedação original da válvula de fundo.

Após várias modificações na válvula de fundo e muitos testes, decidiu-se pela substituição da sede por metal (aço) e, também, pela modificação do tipo de abertura da válvula, abrindo para fora do reator. Esta mudança no sentido da abertura da válvula foi necessária para aumentar o espaço de escoamento do polímero na sede de vedação da válvula.

Foi verificado que no início da reação de polimerização acontecia um pequeno vazamento (gotejamento), pois a vedação da sede metal-metal não era tão eficiente como a utilizada anteriormente, mas, conforme a viscosidade do meio reacional aumentava, havia uma interrupção deste gotejamento. Após alguns testes realizados notou-se que não ocorria o travamento da válvula de fundo, sendo possível realizar a descarga do material polimerizado.

Outra modificação realizada na válvula de fundo do reator foi dividir em duas partes a tubulação onde o material escoava pela válvula, facilitando o processo de limpeza da válvula após cada lote de produção.

Também foi produzido um “tampão” para se colocar no final da tubulação de escoamento do material pela válvula. Este “tampão” é utilizado durante o processo de limpeza do vaso reacional e válvula, pois permite que o solvente fique em contato com a válvula de fundo e sua tubulação por onde o material escoava, facilitando sua remoção.

4.2.1.3 Termopar do meio reacional

A reação de polimerização, descrita posteriormente, ocorre na presença de temperatura e pressão. Em um dos experimentos realizados, o termopar do meio reacional se deslocou devido a pressão necessária para o processo de polimerização, promovendo vazamento do meio reacional.

Foi constatado que o termopar estava preso no vaso por uma vedação de borracha que não suportou as condições de operação e se rompeu. A solução encontrada para que este fato não voltasse a ocorrer foi a substituição da vedação de borracha pela solda do termopar no poço por meio de uma solda de prata (resistente às condições de polimerização).

4.2.1.4 Válvula de controle de Vácuo

Ao final do processo de polimerização é necessária a utilização de vácuo que é controlado por uma válvula. Como ocorre a formação de espuma durante a reação de polimerização, ao se iniciar o vácuo, uma pequena quantidade de material é arrastada causando o entupimento da válvula, sendo necessária sua limpeza após cada produção.

A solução encontrada para este problema foi a abertura lenta da válvula durante a depressurização do reator e o início do vácuo para minimizar o arraste de material polimérico. Também é necessário após a descarga do material e durante a limpeza, permitir a passagem de vapor de solvente para que haja a limpeza desta válvula.

4.2.1.5 Alinhamento da tampa do Vaso Reacional

A última modificação necessária foi a do alinhamento da tampa do vaso reacional, pois o agitador estava descentralizado e entrando em contato com a parede do vaso.

Foram necessárias a retificação da tampa, do vaso reacional e a troca dos parafusos de fixação. Os novos parafusos passaram a possuir guias para evitar que a força realizada para a vedação do vaso permitisse a alteração do eixo do agitador.

4.2.1.6 Procedimento de Limpeza do Reator

Para a realização da limpeza do reator utiliza-se o solvente Dietilenoglicol (DEG), a uma temperatura de 220 °C, por um período de 4 horas com agitação constante, colocando o tampão na saída da válvula de fundo e mantendo-a aberta. Após a retirada do solvente, verifica-se se houve formação de crosta na saída da válvula e adiciona-se água por 1 hora sob agitação para a remoção do solvente que pode ter restado no interior do reator.

4.2.2 Produção da Poliamida-6 Pura e com adição de Argila Bentonítica

Para a produção da Poliamida-6 pura e com adição de argilas, foi utilizada a unidade de polimerização experimental, descrita anteriormente, existente no LOPCA (Laboratório de Otimização de Processos e Controle Avançado) da Faculdade de Engenharia Química, da Unicamp.

O procedimento utilizado para a produção de Poliamida-6 foi estudado por Costa [10] e serviu como base para a metodologia descrita a seguir.

Uma batelada ou corrida completa, através da utilização do método de polimerização hidrolítica da Poliamida-6, compreende as seguintes etapas:

1. Abertura dos anéis da ϵ – caprolactama.

- a) A ϵ -caprolactama sólida é alimentada no reator, juntamente com a água e o ácido acético e, no caso da produção do polímero com argila, adiciona-se 1 % em massa de argila.
- b) O reator é inertizado, através de três injeções sucessivas de nitrogênio (na faixa de pressão de 0,2 a 0,5 kgf/cm²) e purga com bomba de vácuo. Após realização deste procedimento, mantém-se uma pequena pressão de nitrogênio (0,25 kgf/cm²) para evitar a entrada de oxigênio devido a vazamentos presentes na Unidade e consequente degradação do meio reacional.
- c) A mistura é homogeneizada com agitação (36 rpm) à medida que a temperatura do processo vai aumentando até 90 °C, em um período de 1 h.
- d) Em seguida, a massa reacional continua sendo aquecida sob agitação, até a temperatura de 260 °C, completando 2 h de reação. Neste ponto, ocorre então a abertura dos anéis da ϵ -caprolactama, com a formação do ácido aminocapróico. Nessa temperatura, a massa reacional líquida torna-se superaquecida e, além da dessorção pela superfície livre do líquido, ocorre também a dessorção pela formação de bolhas, provocando a vaporização da água e de uma pequena quantidade de ϵ -caprolactama. Por este motivo, pode ser necessária a utilização de uma válvula de controle para aliviar a pressão, sempre que a mesma ultrapassar o valor previamente estabelecido (10 kgf/cm²). Vale ressaltar que o aumento de pressão também é necessário para que a etapa de abertura dos anéis ocorra completamente e, caso não ocorra aumento de pressão suficiente durante esta etapa, pode-se injetar nitrogênio dentro do reator, atingindo-se assim um valor pré-estabelecido de pressão, baseado em dados de processos industriais (Figuras 4.6 e 4.7).

2. Reação de Poliadição

- a) A mistura é mantida em 260 °C por 3 h, sob pressão de 4 kgf/cm² na primeira hora, e consequente decréscimo de pressão após duas horas, ocorrendo, então, a reação exotérmica de poliadição do ácido amino-capróico linear. Caso não ocorra a despressurização da reação até o nível da pressão atmosférica, deve-se acionar o sistema de vácuo para que a próxima etapa da reação aconteça.

3. Reação de Policondensação

- a) Prossegue-se com a despressurização, por acionamento da bomba de vácuo, por cerca de 2 h, atingindo-se assim -500 mmHg, para que ocorra a retirada da água, promovendo a reação de policondensação, na qual ocorre a junção das cadeias formadas na etapa anterior, minimizando a polidispersão, ou seja, levando à formação de cadeias poliméricas de tamanho uniforme.

4. Retirada e Purificação do polímero

- a) A bomba de vácuo é desligada e o polímero é retirado do reator, na forma de um líquido extremamente viscoso, pela abertura da válvula localizada no fundo do reator, mediante pressurização com nitrogênio, caso seja necessário.
- b) São realizadas 3 lavagens sucessivas com uma proporção em volume polímero: água de 1:3. Por último, após a etapa de lavagem, o polímero é colocado para secar em estufa, a uma temperatura de 100 °C por 24 h, para remoção de umidade, sendo, em seguida, armazenado para posterior caracterização de suas propriedades.

As Figuras 4.6 e 4.7 representam perfis típicos de temperatura e pressão para o processo industrial em batelada de polimerização hidrolítica da Poliamida-6.

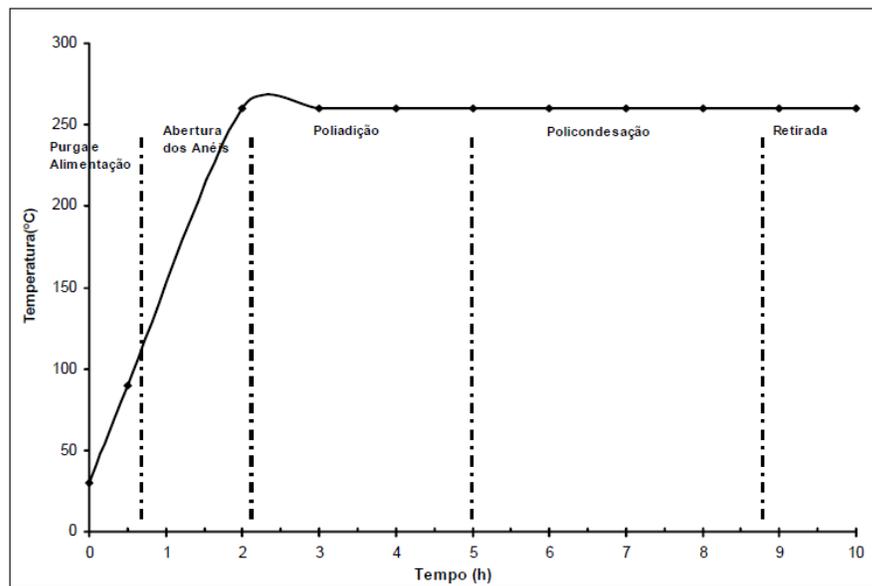


Figura 4.6. Perfil típico da temperatura em função do tempo do processo industrial de polimerização da Poliamida-6 [10].

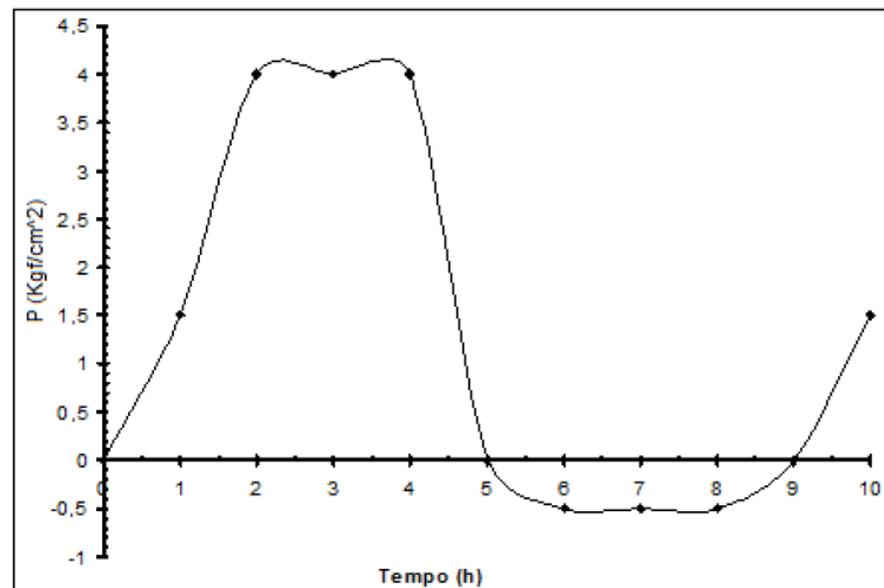


Figura 4.7. Perfil típico da pressão em função do tempo do processo industrial de polimerização da Poliamida-6 [10].

Estes perfis foram utilizados como referência nos experimentos realizados para a produção da Poliamida-6 pura e com adição de argila bentonítica sódica e organofilizada.

Os perfis de temperatura e pressão dos polímeros produzidos podem ser analisados no Anexo I.

4.2.3 Determinação da Porcentagem de Extratáveis

Para a determinação da porcentagem de extratáveis dos polímeros que consiste na determinação da quantidade de monômeros e oligômeros residuais foram pesados aproximadamente 5 g de cada amostra de polímero produzido e colocado no extrator Soxlet. Após esta etapa, adicionou-se 200 mL de Metanol em cada balão utilizado como o solvente para a extração de monômero residual e oligômeros. Também foi realizado um experimento em branco, ou seja, sem a adição da amostra de polímero.

Os conjuntos permaneceram em refluxo por um período de 18 h. Em seguida, retirou-se os polímeros, e o Metanol foi evaporado com o auxílio de um rotaevaporador. Após isto, os balões permaneceram em estufa a 80 °C até ficarem completamente secos.

A quantidade de Extratáveis presente em cada polímero é calculada seguindo a Equação 4.1.

$$\% \text{Extratáveis} = \frac{\text{Massa Balão resíduo} - \text{Massa Balão vazio} - \text{Valor branco}}{\text{Massa da amostra}} \times 100 \quad 4.1$$

4.2.4 Determinação da Massa Molar Ponderal Média

Para a determinação da massa molar dos polímeros produzidos, foi realizada a medida da viscosidade utilizando um reômetro de placas paralelas, marca Haake e modelo Rheostress 6000, sob regime estacionário. A viscosidade do material foi monitorada com o tempo, a uma temperatura de 250 °C e atmosfera de nitrogênio e determinada através da equação de Carreau-Yasuda:

$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = \left[1 + (\lambda^* \dot{\gamma})^a \right]^{\frac{n-1}{a}}$$

4.2

onde:

$\dot{\gamma}^*$ = taxa de cisalhamento

η = viscosidade em regime permanente de cisalhamento;

η_∞ = viscosidade quando $\dot{\gamma}^* \rightarrow \infty$;

η_0 = viscosidade do platô Newtoniano quando $\dot{\gamma}^* \rightarrow 0$;

λ^* = é uma constante de tempo;

a = parâmetro adimensional que descreve a região de transição entre $\dot{\gamma}^* = 0$ e a região de Lei das Potências [48].

A viscosidade foi medida sob uma taxa de cisalhamento de 0 a $0,4 \text{ s}^{-1}$ e, aplicando a Equação 4.3, foi possível determinar a massa molar ponderal média (M_w).

$$\eta_0 = k(M_w)^{3,4} \quad 4.3$$

onde, η_0 é a viscosidade obtida através da taxa de cisalhamento baixa, k é a constante de proporcionalidade que depende da estrutura química do polímero e da temperatura, neste caso $9,5 \times 10^{-14}$ ($250 \text{ }^\circ\text{C}$), e M_w a massa molar ponderal média [11, 36].

4.2.5 Caracterização da Poliamida-6 Pura e da Poliamida-6 com adição de argila

Todos os polímeros produzidos foram caracterizados utilizando as técnicas de IV, DRX, Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e TGA.

As análises de IV e TGA foram realizadas nos mesmos equipamentos e sob as mesmas condições descritas no Capítulo 3.

A análise de DRX foi realizada no mesmo equipamento e mesmas condições descritas no Capítulo 3, com a varredura 2θ de $1,4$ a 50° .

Para a caracterização e avaliação da qualidade do polímero obtido, foram realizadas análises por DSC. Foram feitas análises dinâmicas de aquecimento/resfriamento/aquecimento, para limpar a história térmica do polímero com taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, e faixa de temperatura de 25 a $300 \text{ }^\circ\text{C}$, com purga de gás nitrogênio de $45 \text{ mL}/\text{min}$.

As amostras, com massa variando entre 6 e 9 mg, foram colocadas em panela de alumínio de 40 μ l, com tampa furada, e fechada sob pressão. As amostras foram aquecidas para a obtenção da temperatura de fusão (T_m) e, em seguida, resfriadas, para a obtenção da temperatura de cristalização (T_c) das mesmas. As análises foram realizadas em calorímetro Mettler Toledo DSC 823e.

Na realização das análises, a configuração adotada para os picos foi:

- ↓ Endotérmico (pico para baixo)
- ↑ Exotérmico (pico para cima)

4.3 Resultados e Discussão

4.3.1 Espectroscopia Vibracional de absorção no Infravermelho (IV)

Após a produção do polímero sem a adição de argila, a Espectroscopia Vibracional de absorção no Infravermelho foi realizada para confirmação da presença das bandas características da Poliamida-6. As Figuras 4.8 e 4.9 apresentam o aspecto e o espectro de IV do polímero puro.



Figura 4.8. Aspecto do polímero puro produzido na Unidade Experimental.

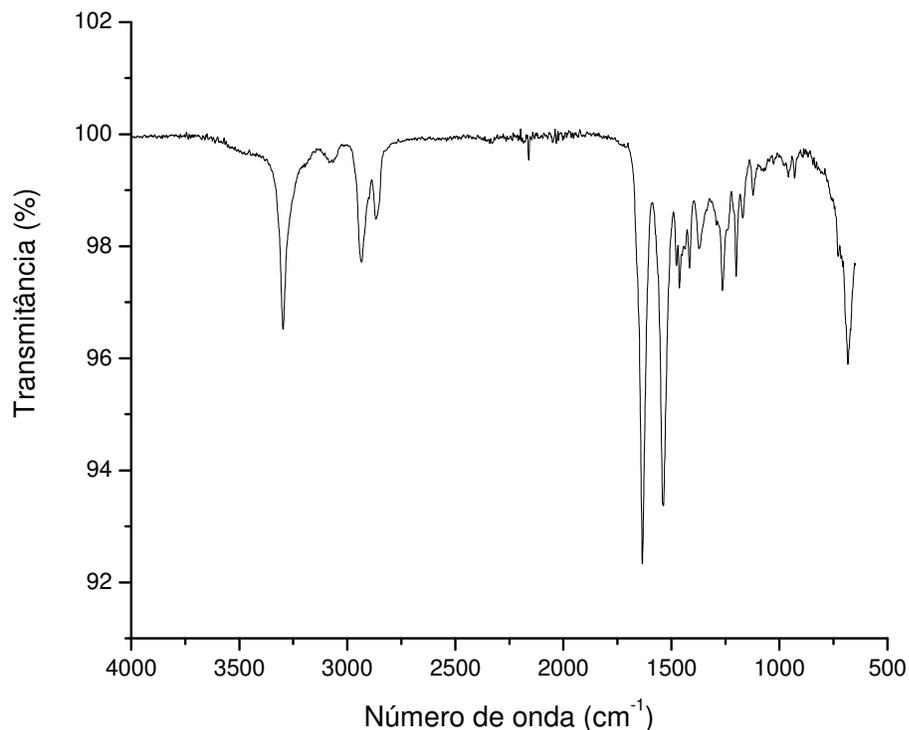


Figura 4.9. Espectro vibracional de absorção no Infravermelho da Poliamida -6 pura produzida na Unidade Experimental.

A análise do espectro da Figura 4.9, mostra as seguintes bandas de absorção: 3300 cm^{-1} , absorção devido ao estiramento da ligação de hidrogênio N-H; por volta de 1630 cm^{-1} há o estiramento da ligação C=O e, por volta de 1550 cm^{-1} , há estiramento devido a deformação da ligação N-H; 2930 e 2850 cm^{-1} correspondem ao grupo C-H [32, 38, 39]. Desta forma, pode-se afirmar que o polímero produzido na Unidade Experimental é a Poliamida-6.

A Figura 4.10 apresenta o aspecto dos polímeros obtidos com a adição da argila pura e organofilizada.

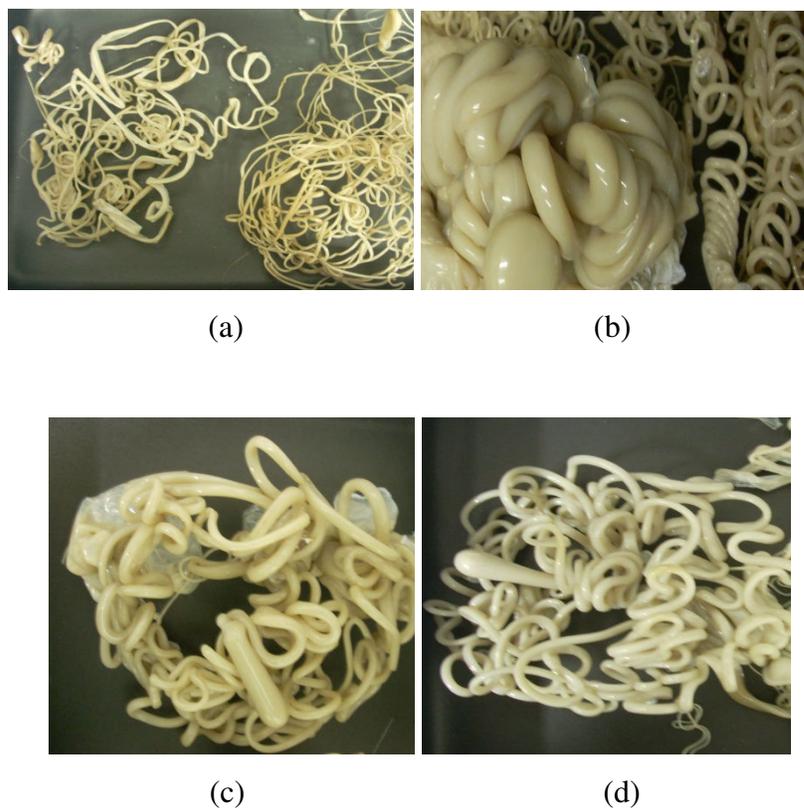


Figura 4.10. Aspecto dos polímeros produzidos na Unidade Experimental com adição de argila: (a) CN-40 Sódica; (b) CN-40 Dodigen 1611; (c) CN-40 Praepagen WKT-E e (d) CN-40 Aminoácido.

A Figura 4.11 apresenta os espectros de IV dos polímeros produzidos na Unidade Experimental.

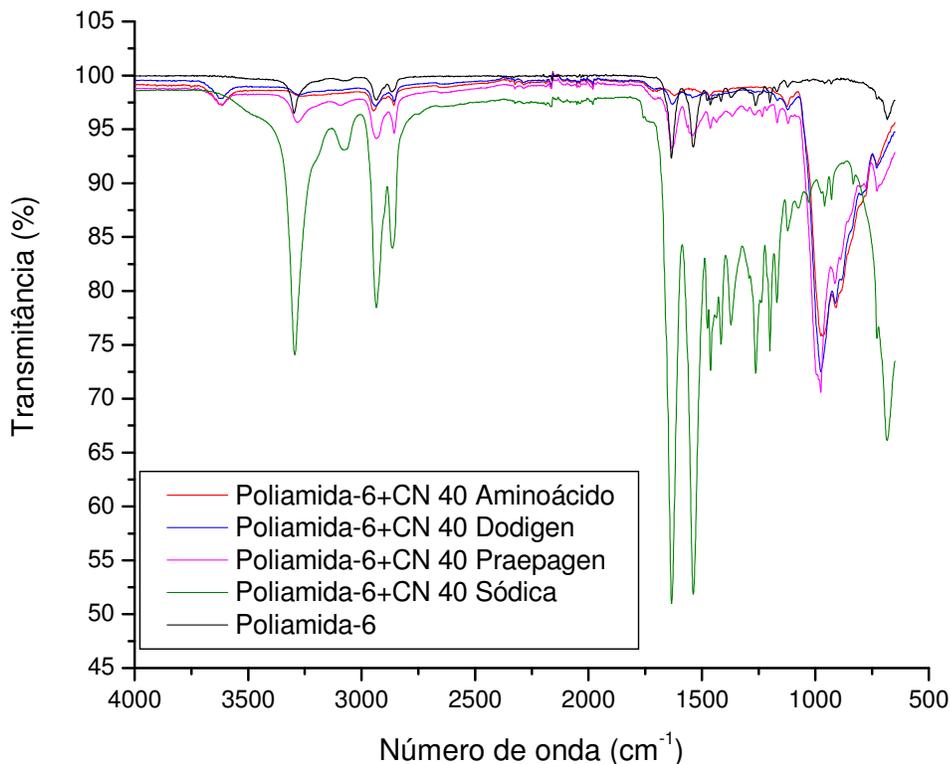


Figura 4.11 Espectro vibracional de absorção no Infravermelho dos polímeros produzidos na Unidade Experimental.

Analisando a Figura 4.10, verifica-se que os polímeros obtidos com a adição de argilas apresentam uma coloração amarelada quando comparado com a Poliamida -6 pura (Figura 4.8).

Geralmente, quanto mais intensa a formação da coloração maior a degradação da matriz polimérica, da argila organofilizada ou da combinação dos dois. É esperado que os nanocompósitos com uma maior quantidade de argila adicionada apresentem uma coloração amarelada mais escura [40].

Como pode ser visto na Figura 4.10, o polímero produzido com a adição da argila organofilizada com o Aminoácido apresenta uma coloração menos amarelada, isso se deve, como discutido no Capítulo 3, a maior estabilidade térmica do Aminoácido quando comparado aos outros agentes organofilizantes.

Em todos os espectros de IV presentes na Figura 4.11, observa-se as bandas de absorção características da Poliamida-6, como citado anteriormente, e há o aparecimento de um pico

acentuado em torno de 1000 cm^{-1} , referente a ligação Si-O, nos espectros dos polímeros com adição de argila, com exceção do polímero produzido com a Argel CN-40 sódica que apresenta este pico com uma intensidade consideravelmente baixa [38, 19], indicando interação entre o polímero produzido e a argila adicionada.

O espectro obtido do polímero com a adição da Argel CN-40 sódica possui maior intensidade quando comparado aos outros espectros obtidos. Este comportamento deve-se provavelmente a falta de uniformidade da espessura dos filmes produzidos, afetando assim a intensidades dos picos.

4.3.2 Difração de Raios-X (DRX)

Devido a sua facilidade e viabilidade, a técnica de DRX é comumente utilizada para a verificação da estrutura de um nanocompósito. Monitorando a posição, formato e intensidade das distribuições das reflexões basais das camadas dos silicatos, as estruturas de um nanocompósito (intercalado ou esfoliado) podem ser identificadas [17].

Foram obtidos difratogramas de Raios-X dos polímeros produzidos com a adição de argila sódica e organofilizada. A Figura 4.12 apresenta estes difratogramas e sua comparação com os obtidos para a argila, apresentados no Capítulo 3.

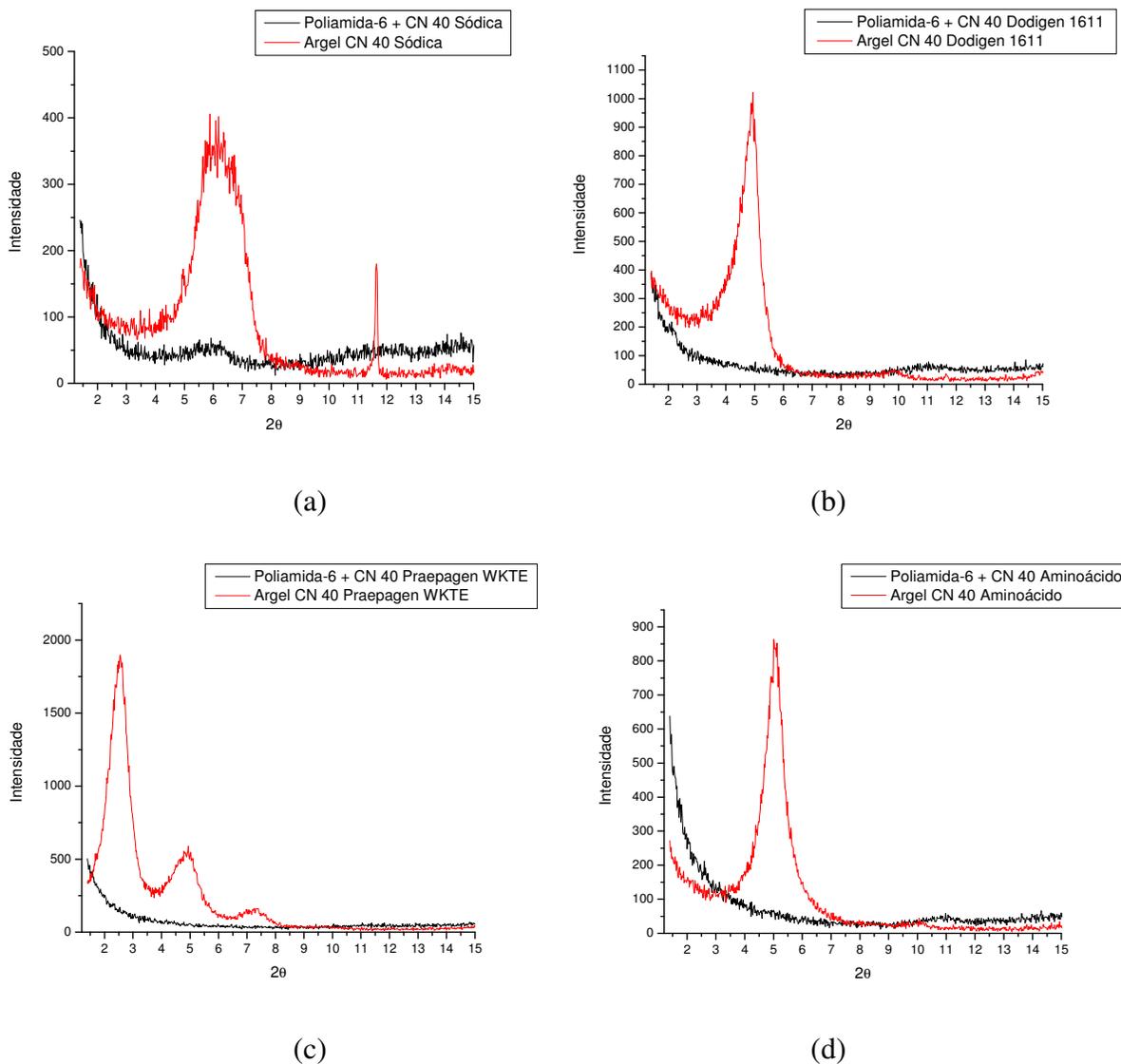


Figura 4.12. Comparação dos difratogramas de DR-X do polímero produzido e das argilas: (a) Poliamida-6 com adição de argila sódica; (b) Poliamida-6 com adição de argila organofilizada com Dodigen 1611; (c) Poliamida-6 com a adição de argila organofilizada com Praepaen WKTE e (d) Poliamida-6 com adição de argila organofilizada com Aminoácido.

Quando há formação de nanocompósito esfoliado, a separação extensiva das lamelas da argila associada a delaminação lamelar do silicato original na matriz polimérica, resulta no desaparecimento de qualquer difração de Raios-X referente as lamelas do silicato. Por outro lado, em um nanocompósito intercalado, a expansão lamelar finita associada com a intercalação com o polímero resulta no aparecimento de uma nova reflexão basal correspondendo ao maior espaçamento lamelar [17].

Analisando a Figura 4.12, observa-se que o pico d_{001} característico da argila desapareceu em todos os polímeros, com exceção do polímero com adição da argila sódica e do polímero com a adição da argila organofilizada com Dodigen 1611. No caso do polímero com a adição da argila sódica, nota-se que o pico d_{001} foi ligeiramente deslocado para a esquerda, indicando uma possível intercalação entre o polímero e a argila. Este fato já era esperado, pois a argila sódica possui a superfície do silicato hidrofílica e com um espaçamento basal menor comparado com as argilas organofilizadas que possuem espaçamento basal maior, devido ao processo de troca de cátions, e superfície do silicato com caráter organofílico, facilitando a interação durante o processo de polimerização.

Para o polímero com adição da argila organofilizada com Dodigen 1611, verifica-se um pequeno pico em $2,1^\circ$, indicando que o sistema possui uma mistura de formas, tendo regiões de argilas intercaladas e regiões em que ocorreu a esfoliação das lamelas da argila.

Nos outros polímeros produzidos com a adição de argila, nota-se a ausência do pico d_{001} , indicando uma possível esfoliação completa da argila no polímero.

A utilização da técnica de DRX também oferece informações sobre o grau de cristalinidade dos polímeros estudados. Segundo Fornes e colaboradores [42], a maximização das ligações de Hidrogênio no estado cristalino da Poliamida-6 requer que suas cadeias adotem uma configuração totalmente estendida ou torcida. Na configuração totalmente estendida, denominada de forma α , as cadeias poliméricas são orientadas de uma forma anti-paralela, como mostrada na Figura 4.13. A forma cristalina γ ocorre quando as ligações de Hidrogênio se formam entre as cadeias paralelas da Poliamida-6.

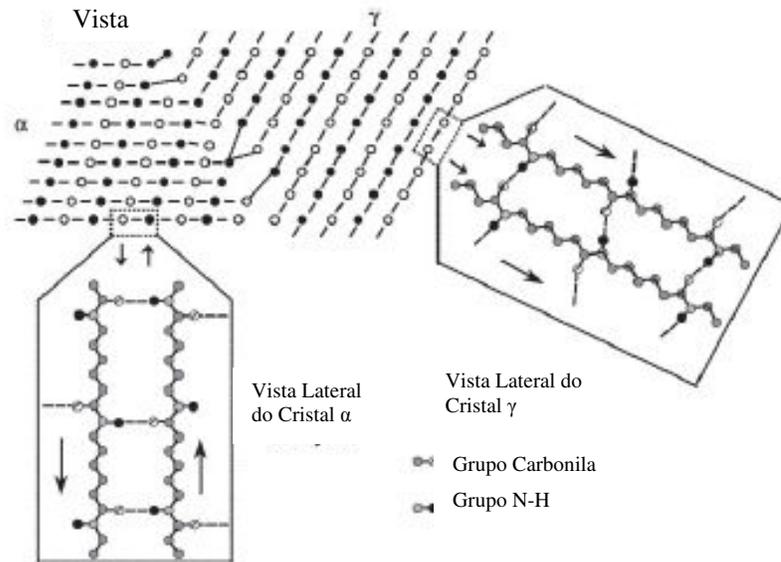


Figura 4.13. Ilustração da formas cristalinas α e γ da Poliamida-6 [42].

As formas cristalinas α e γ são identificadas através de picos intensos e estreitos com 2θ ocorrendo em, aproximadamente, 20 e $23,7^\circ$ para a forma α_1 e α_2 , e $21,3^\circ$ para a forma γ . O pico referente a forma amorfa é mais largo com 2θ ocorrendo em, aproximadamente, $21,43^\circ$ [42, 43, 44].

A Figura 4.14 apresenta os picos referentes às formas cristalinas para cada polímero produzido na Unidade Experimental.

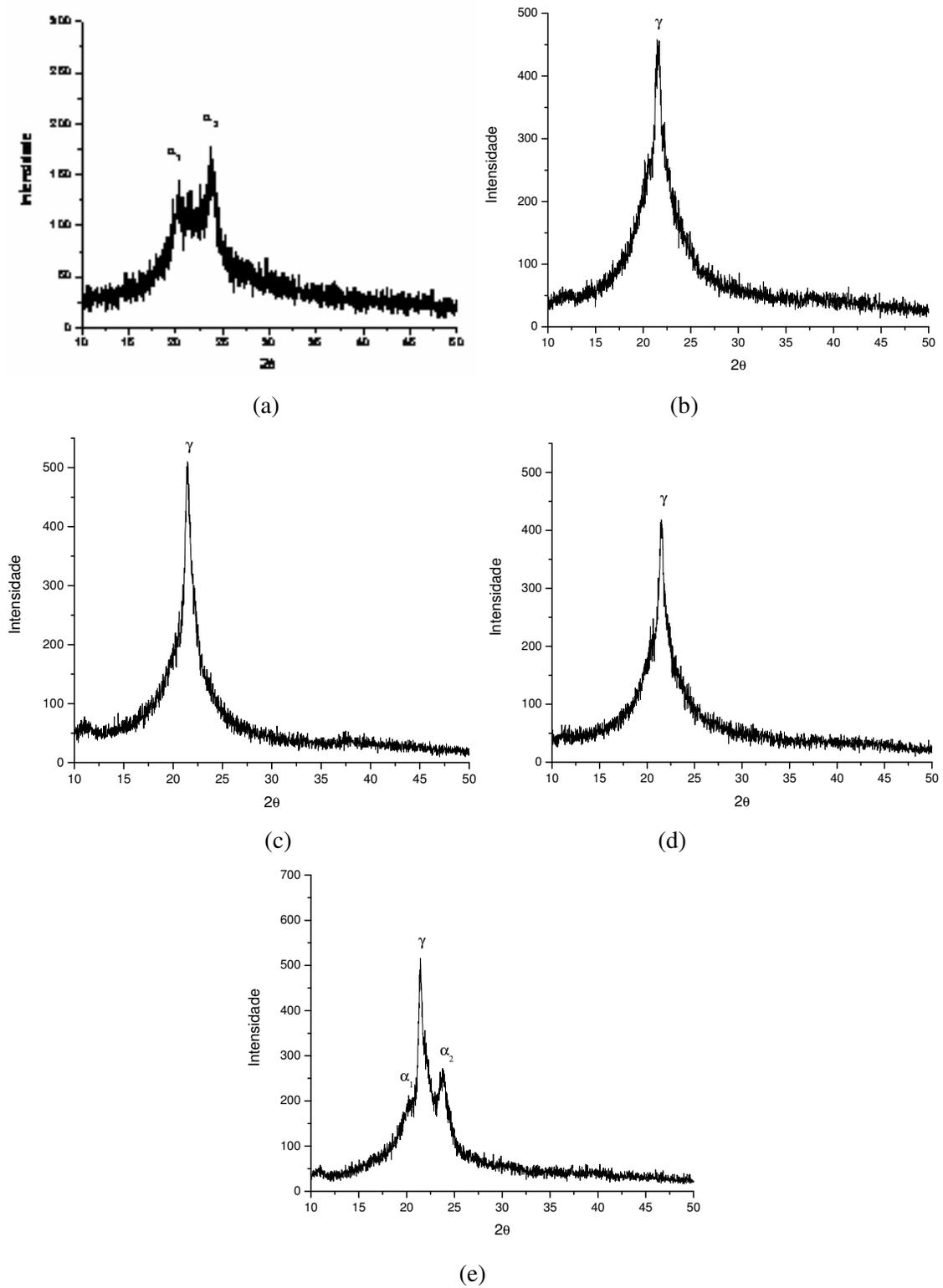


Figura 4.14. Formas cristalinas dos polímeros produzidos: (a) puro; (b) adição de argila sódica CN-40; (c) Adição de argila CN-40 organofilizada com Dodigen 1611; (d) adição de argila CN-40 organofilizada com Praepagen WKTE; (e) adição de argila CN-40 organofilizada com Aminoácido.

A análise da Figura 4.14 demonstra que a Poliamida-6 pura apresenta a forma cristalina α , sendo $\alpha_1 = 20,0^\circ$ e $\alpha_2 = 23,8^\circ$, enquanto os polímeros produzidos com a adição de argila apresentam forma cristalina γ , sendo $\gamma = 21,49^\circ$. O polímero com a adição de argila organofilizada com o Aminoácido apresenta, além da forma cristalina γ , a fase cristalina α , sendo $\alpha_1 = 20,2^\circ$ e $\alpha_2 = 23,7^\circ$.

Verifica-se também um alargamento da base do pico em todos os polímeros produzidos, indicando a presença da fase amorfa.

4.3.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 4.15 apresenta o gráfico obtido para a Poliamida-6 pura produzida na Unidade Experimental de polimerização.

Por meio das análises de DSC, pode-se verificar que a temperatura de fusão (T_m) do polímero produzido na Unidade Experimental é de 220°C , e a temperatura de cristalização (T_c) é de 187°C . Esses resultados comprovam que o polímero produzido na Unidade Experimental, apresenta as temperaturas características na faixa das encontradas na literatura para a Poliamida-6 industrial, que deve ter um T_m na faixa de 215 a 240°C .

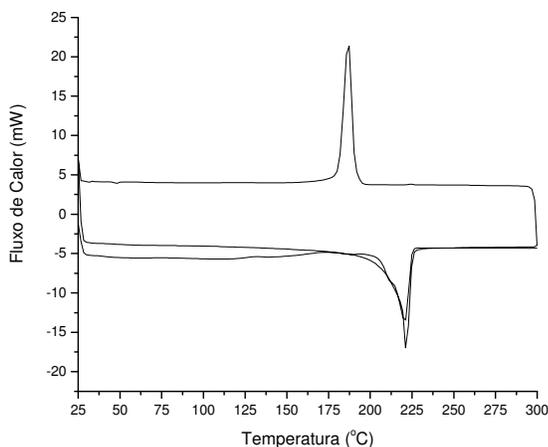


Figura 4.15. Análise de DSC realizada para o polímero produzido na Unidade Experimental de polimerização.

A Figura 4.16 mostra os resultados de análises de DSC para o polímero industrial, retirados de Costa [10].

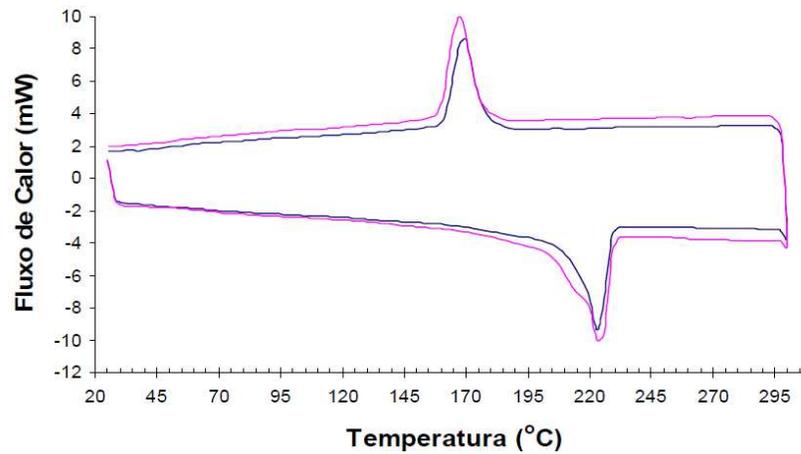


Figura 4.16. Análise de DSC realizada em duplicata para a amostra industrial de Poliamida-6, fornecida pela Empresa Mazzaferro [10].

A Figura 4.17 apresenta os gráficos obtidos para os polímeros com adição de argila sódica e organofilizada.

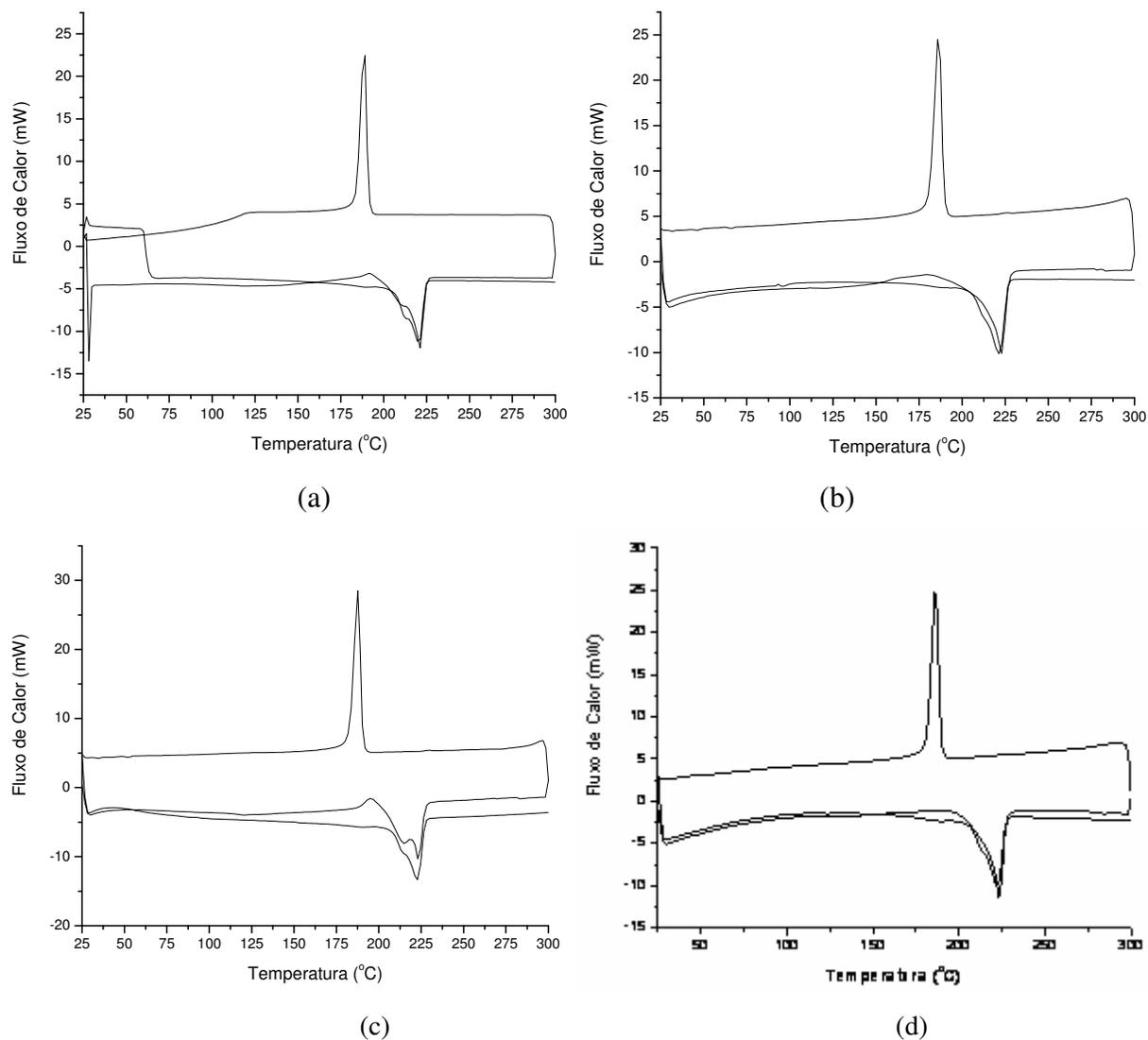


Figura 4.17. Análise de DSC realizada para os polímeros produzidos com adição de argila CN-40: (a) sódica; (b) organofilizada com Dodigen 1611; (c) organofilizada com Praepagen WKTE e (d) organofilizada com Aminoácido.

Observa-se, a partir da análise das curvas da Figura 4.17, dois picos endotérmicos, sendo um pico em torno de 220 °C relacionado a fusão da fase α e da fase amorfa, e outro em torno de 213 °C relacionado a fusão da fase γ . Verifica-se também um pico exotérmico antes dos dois picos de fusão, em torno de 190 °C, característico da temperatura de cristalização.

Liu e colaboradores [45] concluíram que a adição da argila nos nanocompósitos de Poliamida-6 age como agentes de nucleação e aceleram a cristalização durante o resfriamento após o processo de fusão, mas não afetam a temperatura inicial de cristalização. Esse fato pode

ser comprovado pelo estreitamento do pico exotérmico. Também foi verificado que a adição dos silicatos favorecem a formação da forma cristalina γ .

O favorecimento da formação da forma cristalina γ , é evidenciada pela análise dos difratogramas de Raios-X apresentados no item 4.3.2, e através das curvas de DSC apresentadas. Como explicado anteriormente, a forma cristalina γ ocorre quando as ligações de Hidrogênio se formam entre as cadeias paralelas da Poliamida-6.

A Tabela 4.3 apresenta os valores obtidos de T_m , T_c , entalpias de fusão (ΔH_m) e cristalização (ΔH_c) dos polímeros no primeiro aquecimento, e a Tabela 4.4 apresenta os mesmos valores para o segundo aquecimento.

Tabela 4.3. Temperatura de fusão e cristalização e as respectivas entalpias do primeiro aquecimento dos polímeros produzidos.

Polímeros	T_{m1} (°C)	T_{m2}(°C)	T_c(°C)	ΔH_m (J/g)	ΔH_c (J/g)
PA-6 pura	-	221	187	105,01	101,19
PA-6 + CN-40 Sódica	213	221	189	103,64	98,92
PA-6 + CN-40 Dodigen 1611	-	223	185	105,85	103,87
PA-6 + CN-40 Praepagen WKTE	214	223	188	109,03	104,87
PA-6 + CN-40 Aminoácido	-	223	186	99,57	106,44

Tabela 4.4. Temperatura de fusão e cristalização e as respectivas entalpias do segundo aquecimento dos polímeros produzidos.

Polímeros	T_{m1} (°C)	T_{m2}(°C)	ΔH_m (J/g)
PA-6 pura	-	221	78,35
PA-6 + CN-40 Sódica	213	221	81,66
PA-6 + CN-40 Dodigen 1611	212	221	79,42
PA-6 + CN-40 Praepagen WKTE	213	223	81,48
PA-6 + CN-40 Aminoácido	213	222	82,93

As Figuras com as áreas integradas são apresentadas no Anexo II.

4.3.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

Para a verificação da estabilidade térmica dos polímeros produzidos na Unidade Experimental, foi realizada a análise termogravimétrica.

A Figura 4.18 apresenta a análise termogravimétrica da Poliamida-6 pura.

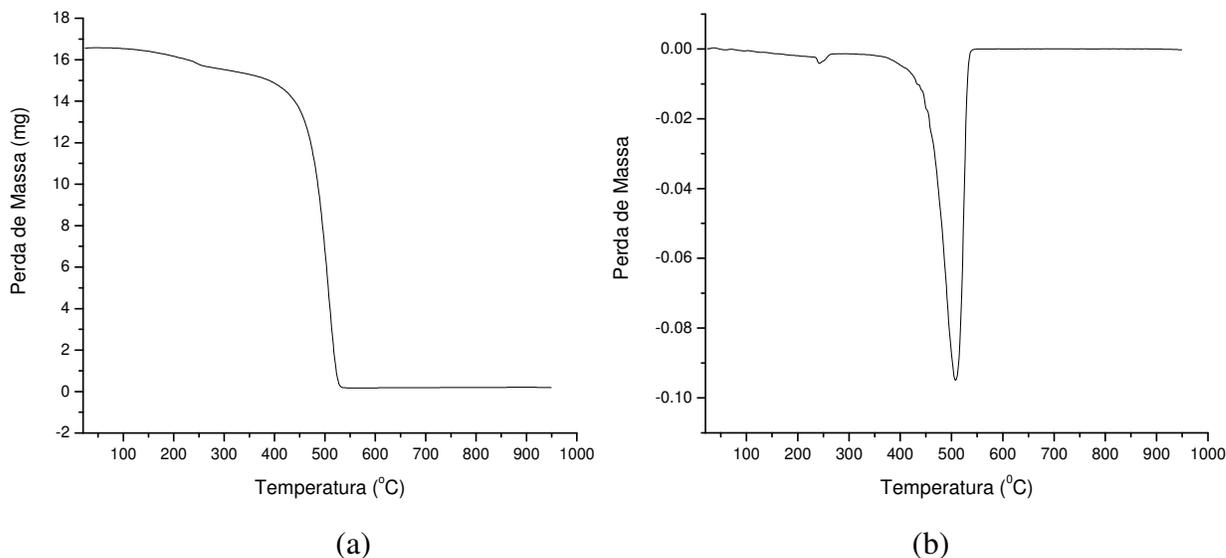


Figura 4.18. Análise termogravimétrica da Poliamida-6 pura: (a) TGA e (b) Derivada da TGA.

Analisando os gráficos da Figura 4.18, verifica-se que a Poliamida-6 pura tem sua decomposição entre 400 °C e 500 °C. Há uma pequena perda de massa em torno de 250 °C, podendo ser referente a monômeros residuais ou oligômeros.

As Figuras 4.19 e 4.20 apresentam uma comparação do comportamento térmico, por meio das análises termogravimétricas, entre a Poliamida-6 pura e com a adição de argila sódica e organofilizada.

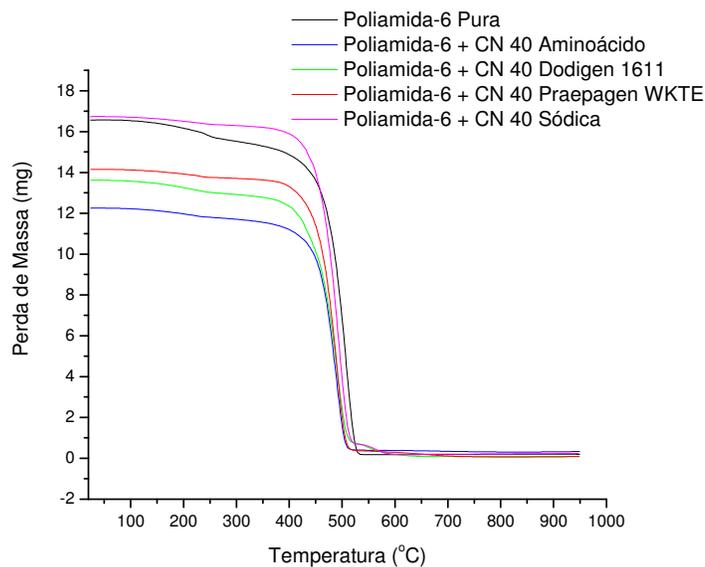


Figura 4.19. TGA dos polímeros produzidos na Unidade Experimental.

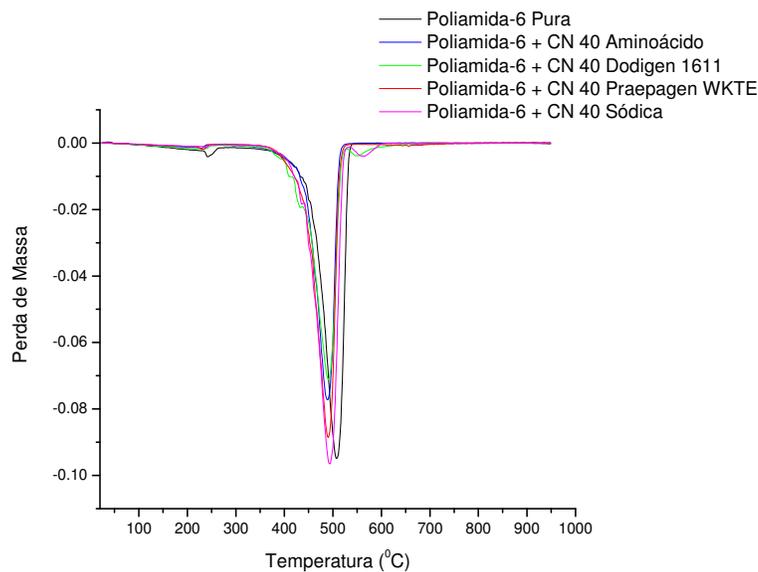


Figura 4.20. Derivada da TGA dos polímeros produzidos na Unidade Experimental.

Os materiais com a adição de argila não possuem nenhuma perda de massa até aproximadamente 350 °C, indicando que a decomposição dos sais de amônio quaternário e aminoácido ocorreram durante o processo de polimerização, restando apenas as placas de aluminossilicatos que se degradam em temperaturas maiores [19].

Portanto, verifica-se que a estabilidade térmica dos polímeros com adição de argila (nanocompósitos) não apresentou diferenças consideráveis quando comparada à estabilidade térmica do polímero puro [8].

4.3.5 Determinação da Massa Molar Ponderal Média

A técnica de Cromatografia de Permeação em Gel não foi utilizada para a determinação da massa molar ponderal média (M_w) dos polímeros obtidos, pois o solvente utilizado para a solubilização das poliamidas possui um custo extremamente elevado e também devido ao problema de entupimento da coluna cromatográfica pela argila adicionada a matriz polimérica.

Desta forma, optou-se na utilização de um reômetro de placas paralelas para a determinação da massa molar ponderal média de uma forma indireta.

As Figuras 4.21 a 4.23 apresentam os gráficos obtidos pelo reômetro e a Tabela 4.5 apresenta os valores de viscosidade e M_w para cada polímero em estudo.

Para a determinação da viscosidade dos polímeros foi utilizado o Software Thermo Scientific Haake RheoWin 3 e o ajuste da curva foi obtido através da equação de Carreau-Yasuda.

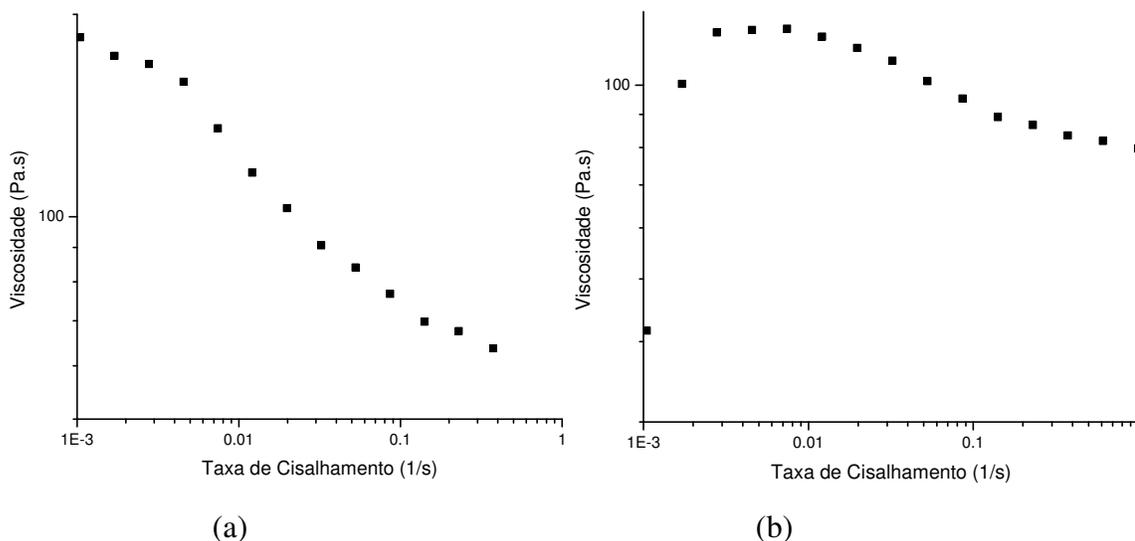


Figura 4.21. Curvas obtidas do Reômetro: (a) PA-6 pura e (b) PA-6 com adição da argila CN-40 organofílica com Dodigen 1611.

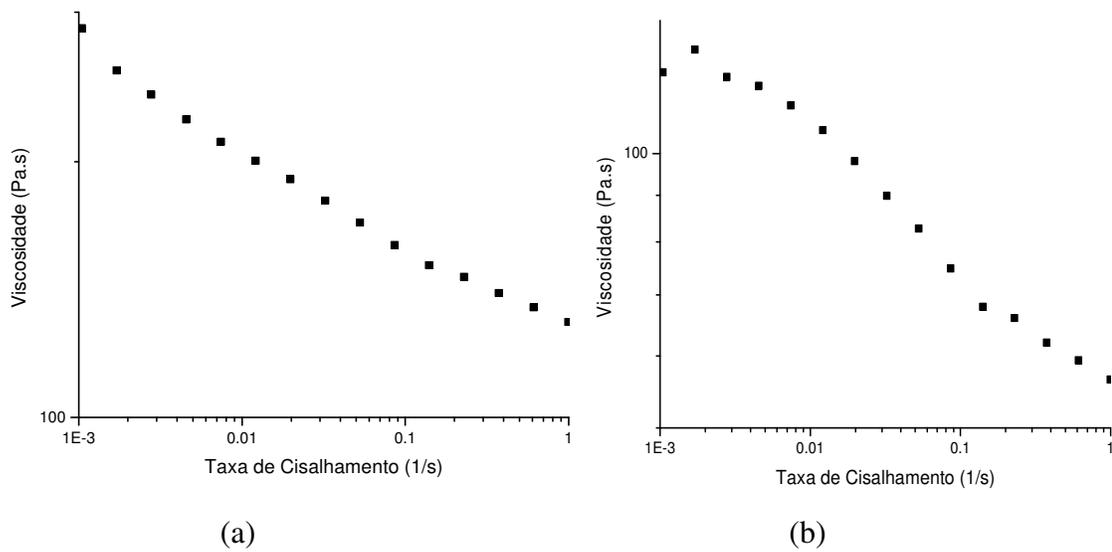


Figura 4.22. Curvas obtidas do Reômetro: (a) PA-6 com argila CN-40 organofilizada com Praepagen WKTE e (b) PA-6 com adição da argila CN-40 organofilizada com Aminoácido.

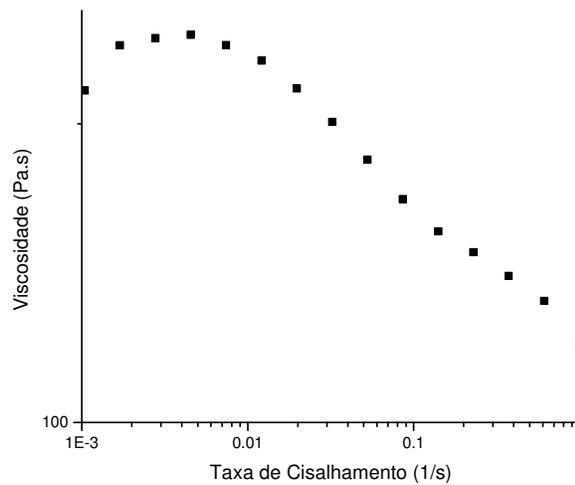


Figura 4.23. Curvas obtidas do Reômetro da Poliamida-6 com argila CN-40 sódica.

Tabela 4.5. Dados de viscosidade obtidos a partir do reômetro e M_w calculada.

Polímeros	Viscosidade não-Newtoniana (Pa.s)	Ajuste da curva (r)	M_w (g/mol)
PA-6 pura	192,7	0,9934	31776
PA-6 + CN-40 Sódica	246,3	0,9969	34154
PA-6 + CN-40 Dodigen 1611	123,4	0,9910	27872
PA-6 + CN-40 Praepagen WKTE	455,6	0,9932	40927
PA-6 + CN-40 Aminoácido	126,7	0,9963	28089

Em estudo detalhado sobre a influência da massa molecular da matriz polimérica na formação de nanocompósitos de PA-6 a partir de um extrusora dupla rosca, Fornes e colaboradores [46], concluíram que os nanocompósitos obtidos a partir de matrizes poliméricas de maior massa molecular apresentam maior esfoliação das lamelas das argilas, comparado aos nanocompósitos de matrizes poliméricas de baixa massa molecular, onde há presença de regiões com argilas intercaladas e esfoliadas. O maior cisalhamento durante o processo de extrusão em matrizes poliméricas de alta massa molecular acredita-se ser o maior contribuinte para a esfoliação das argilas.

Neste mesmo trabalho dados obtidos por um reômetro por capilaridade apresentaram viscosidades mais baixas dos nanocompósitos quando comparados com a matriz polimérica pura. Segundo Fornes [46], este fenômeno pode ser resultado de um maior alinhamento das lamelas das argilas, de partículas menores e/ou da degradação da matriz polimérica.

Nesse trabalho, a formação do nanocompósito ocorreu *in situ*, ou seja, a argila não foi adicionada em uma matriz polimérica.

Como foi verificado por Fornes e colaboradores, nos nanocompósitos produzidos com as argilas organofilizadas com o Dodigen 1611 e o Aminoácido, observa-se uma diminuição de M_w comparado ao polímero puro produzido, enquanto o nanocompósito produzido com o Praepagen WKTE apresentou um aumento de M_w considerável. Como a massa molar do polímero é dependente das variáveis do processo de polimerização, e este não possui um controle com extrema precisão, este aumento da massa molar deve-se, possivelmente, a variações no tempo total de reação e/ou na temperatura de polimerização.

Já o polímero com adição da argila CN-40 sódica apresentou massa molar próxima a do polímero puro, indicando também, como observado a partir das análises de DRX, que não houve boa interação entre o polímero e a argila.

Os valores de M_w obtidos na Tabela 4.5 foram utilizados para a modelagem computacional do processo, apresentada no Capítulo 5.

O Ajuste realizado nas curvas de viscosidade são apresentados no Anexo III.

4.3.6 Determinação da Porcentagem de Extratáveis

A determinação de extratáveis dos polímeros consiste na determinação da quantidade de monômeros e oligômeros residuais. Durante a produção dos polímeros observou-se muitos vazamentos durante todo o processo e uma quantidade de extratáveis foi perdida não sendo possível mensurar esta perda. A Tabela 4.6 apresenta a determinação de extratáveis (monômeros e oligômeros residuais) obtidos para cada polímero produzido.

Este teste é um indicativo da eficiência do processo de polimerização, pois uma porcentagem elevada de extratáveis indica que houve pouca formação de cadeias poliméricas sendo presente, em sua maioria, oligomômeros e monômeros residuais.

Apesar dos resultados obtidos não serem precisos, a análise conjunta destas porcentagens com a massa molar, indica que em todos os polímeros produzidos, houve a formação de cadeias poliméricas restando uma porcentagem pequena de oligômeros e monômero residual.

A porcentagem de extratáveis obtidas para os polímeros produzidos também foram utilizados para a modelagem computacional do processo.

Tabela 4.6. Extratáveis obtidos de cada polímero produzido.

Polímeros	% Extratáveis
PA-6 pura	3,14
PA-6 + CN-40 Sódica	3,32
PA-6 + CN-40 Dodigen 1611	5,59
PA-6 + CN-40 Praepagen WKTE	1,83
PA-6 + CN-40 Aminoácido	4,70

O Anexo IV apresenta os cálculos realizados para obtenção destes resultados.

4.4 Conclusões Parciais

Neste capítulo foram apresentadas as etapas de síntese e caracterização da Poliamida-6 pura e com adição de argila sódica e organofilizada. De acordo com os resultados obtidos, nesta etapa do projeto, conclui-se que:

- As análises de IV dos polímeros produzidos comprovaram a obtenção da Poliamida-6;
- Foi possível verificar que houve interação entre polímero e argila, com exceção do polímero com adição de argila sódica, através da técnica de IV;
- Através da técnica de DRX verificou-se uma possível a formação de nanocompósitos esfoliados para os polímeros com a adição de argila organofilizada com Aminoácido e Praepagen WKTE;
- O polímero produzido com a adição de argila organofilizada com Dodigen 1611 não apresentou esfoliação total, sendo também intercalado segundo análise de DRX;
- O polímero produzido com a adição de argila sódica apresentou pico acentuado na análise de DRX indicando uma pequena intercalação da argila na matriz polimérica;
- As técnicas de DRX e DSC apresentaram a presença da fase cristalina γ , favorecida quando há interação entre o polímero e a argila;
- As temperaturas de fusão encontradas em todos os polímeros produzidos estão na faixa encontrada para a Poliamida-6 industrial;
- Verificou-se através de TGA que a estabilidade térmica dos polímeros produzidos com adição de argila não apresentou diferença quando comparada à estabilidade térmica do polímero puro produzido;
- A determinação de M_w dos polímeros produzidos demonstrou que houve diminuição de M_w nos polímeros produzidos com Dodigen 1611 e Aminoácido comparado ao polímero puro produzido;
- O nanocompósito produzido com a argila organofilizada com Praepagen WKTE apresentou maior M_w comparado ao polímero puro produzido;

- Tanto o polímero puro quanto o polímero obtido com a argila sódica apresentaram M_w semelhantes;
- A determinação da porcentagem de extratáveis dos polímeros produzidos indica uma pequena quantidade de oligômeros e monômero residual, determinando que há predominância de cadeias poliméricas.

Capítulo 5

Implementação e Validação da Simulação do Processo de Polimerização

Neste capítulo é apresentada a simulação do processo de polimerização da Poliamida-6 pura e com adição de argila, através do modelo de contribuição de grupos utilizando o simulador *Aspen Plus*®, módulo *Polymer Plus*, e sua validação, que consiste na comparação entre o valor de saída de determinados parâmetros e o simulado que deve ser semelhante.

Foi realizado um ajuste dos parâmetros cinéticos das reações mais significativos para o processo, permitindo a validação dos valores de saída considerando-se como resposta do simulador a massa molar média numérica (M_n) e a porcentagem de extratáveis (X_E).

5.1 Materiais

Foram utilizados os programas *Aspen Plus*® (módulo *Polymer Plus*) e *Statistica*® versão 7.0.

5.2 Metodologia

Utilizou-se a implementação do processo no simulador *Aspen Plus*®, módulo *Polymer Plus*®, simulando o processo através do método de contribuição de grupos funcionais realizado por Funai [47].

Foram realizados planejamentos experimentais através do software *Statistica*® versão 7.0 para a análise dos parâmetros cinéticos e determinação dos mais significativos nas propriedades dos polímeros produzidos, considerando-se massa molar média numérica (M_n) e a porcentagem de extratáveis (X_E). Os parâmetros selecionados foram ajustados utilizando-se resultados obtidos experimentalmente (Capítulo 4) e um método de otimização utilizando Algoritmo Genético.

Por último foi realizada a validação do simulador a partir da comparação entre os dados experimentais e os resultados obtidos pelo simulador.

5.3 Modelo Matemático pelo Método dos Grupos Funcionais

O desenvolvimento e a descrição completa e detalhada do modelo matemático desenvolvido pelo método dos grupos funcionais foi apresentada por Funai [47]. Portanto, neste trabalho foi utilizada a abordagem desenvolvida por Funai [47] e será apresentado um resumo do modelo matemático utilizado nas simulações.

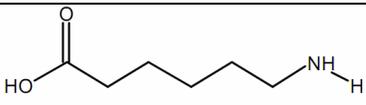
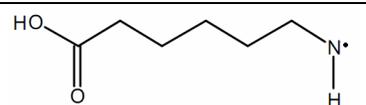
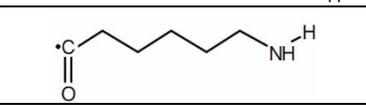
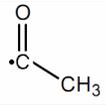
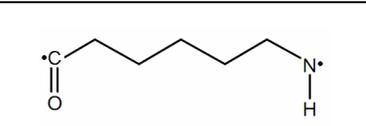
A polimerização por via hidrolítica da poliamida-6 em um reator em batelada utilizando o ácido acético como terminador de cadeia foi considerada nesta abordagem.

Considera-se no modelo matemático pelo método dos grupos funcionais que as moléculas poliméricas são compostas de um ou mais grupos funcionais. Desta forma, considera-se como se elas fossem uma cadeia linear, cujos segmentos são grupos funcionais conectados por ligações covalentes. Tais segmentos podem ser do tipo terminal (ou de extremidade) ou de ligação (repetitivo). A única espécie polimérica a ser ela mesma um grupo funcional é aquela com grau de polimerização igual a 1 e não finalizada (no caso da poliamida-6, o ácido aminocaprílico) [47].

O tipo terminal é encontrado somente nas extremidades da cadeia polimérica, e encontra-se sempre ligado a um segmento de ligação por ligação covalente. Já o segmento de ligação encontra-se no interior da molécula e possui duas ligações covalentes com outros segmentos [47].

A Tabela 5.1 apresenta a nomenclatura e fórmula adotada para os grupos funcionais poliméricos considerados.

Tabela 5.1. Grupos funcionais para as espécies poliméricas, sendo o prefixo T para grupos terminais e B para os de ligação [47].

Grupo funcional	Nomenclatura	Fórmula molecular	Massa molar (g/mol)
Ácido aminocapróico	P_1		$C_6H_{13}NO_2$ 131,1742
Ácido carboxílico	$[T-COOH]$		$C_6H_{12}NO_2$ 130,1668
Amina	$[T-NH_2]$		$C_6H_{12}NO$ 114,1674
Ácido acético	$[T-AA]$		C_2H_3O 43,04522
Unidade repetitiva da poliamida-6	$[B-ACA]$		$C_6H_{11}NO$ 113,1595

As espécies químicas não poliméricas e a representação de todas as moléculas poliméricas, que estão divididas em 3 grupos de acordo com o grau de polimerização (DP), usando este modelo, estão nas Tabelas 5.2 a 5.5.

Tabela 5.2. Espécies químicas não poliméricas e nomenclatura [47].

Componente	Nomenclatura	Fórmula molecular	Massa molar (g/mol)
Água	W	H_2O	18,01528
ϵ -caprolactama	C_1	$C_6H_{11}NO$	113,1595
Ácido acético	AA	$C_2H_4O_2$	60,05256
Dímero cíclico	C_2	$C_{12}H_{22}N_2O_2$	226,3180

Tabela 5.3. Moléculas com grau de polimerização 1 [47].

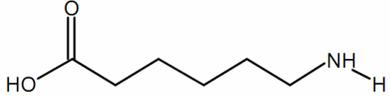
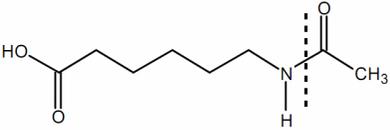
Molécula polimérica	Representação por grupos funcionais
P_1	 P_1
$P_{1,T-AA}$	 T-COOH : T-AA

Tabela 5.4. Moléculas com grau de polimerização 2 [47].

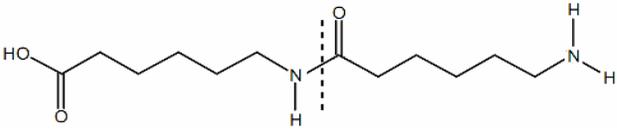
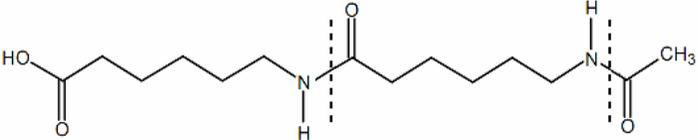
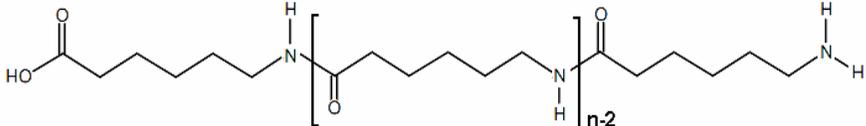
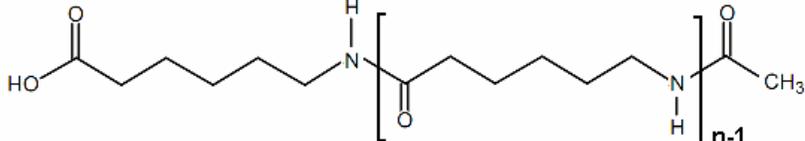
Molécula polimérica	Representação por grupos funcionais
P_2	 T-COOH : T-NH2
$P_{2,T-AA}$	 T-COOH : B-ACA : T-AA

Tabela 5.5. Moléculas com grau de polimerização n , $n > 3$ [47].

Molécula polimérica	Representação por grupos funcionais
P_n	 <p style="text-align: center;">T-COOH : [B-ACA]_{n-2} : T-NH₂</p>
$P_{n,T-AA}$	 <p style="text-align: center;">T-COOH: [B-ACA]_{n-1} : T-AA</p>

Considera-se P_n as espécies poliméricas não finalizadas, $P_{n,x}$ as espécies finalizadas em que n representa o grau de polimerização e x o tipo de terminação. Como só foi utilizado o ácido acético como terminador de cadeia, os polímeros finalizados serão representados por $P_{n,T-AA}$.

As taxas de reações utilizadas e que foram deduzidas por Funai [47] e que são as mesmas utilizadas pelo simulador Aspen Polymer Plus® estão apresentadas na Tabela 5.6.

Tabela 5.6. Taxas de reação para a polimerização da poliamida-6 [47].

Reação	Taxa de reação
$W + C_1 \xrightleftharpoons[k_1' = \frac{k_1}{K_1}]{} P_1$	$R_1 = k_1 \cdot [C_1][W] - k_1' [P_1]$
$P_1 + P_1 \xrightleftharpoons[k_2' = \frac{k_2}{K_2}]{} T-COOH:T-NH_2 + W$	$R_2 = 2 \cdot k_2 \cdot [P_1]^2 - k_2' [W][T-NH_2] \frac{[T-COOH]}{[T-COOH] + [B-ACA]}$
$P_1 + T-COOH \xrightleftharpoons[k_2' = \frac{k_2}{K_2}]{} T-COOH : B-ACA + W$	$R_3 = k_2 [P_1][T-COOH] - k_2' [W][T-COOH] \cdot \frac{[B-ACA]}{[B-ACA] + [T-NH_2] + [T-AA]}$
$P_1 + T-NH_2 \xrightleftharpoons[k_2' = \frac{k_2}{K_2}]{} T-NH_2 : B-ACA + W$	$R_4 = k_2 [P_1][T-NH_2] - k_2' [W][T-NH_2] \frac{[B-ACA]}{[B-ACA] + [T-COOH]}$
$T-COOH + T-NH_2 \xrightleftharpoons[k_2' = \frac{k_2}{K_2}]{} B-ACA : B-ACA + W$	$R_5 = k_2 [T-COOH][T-NH_2] - k_2' [W][B-ACA] \cdot \frac{[B-ACA]}{[B-ACA] + [T-NH_2] + [T-AA]}$
$C_1 + P_1 \xrightleftharpoons[k_3' = \frac{k_3}{K_3}]{} T-NH_2 : T-COOH$	$R_6 = k_3 [C_1][P_1] - k_3' [T-NH_2] \frac{[T-COOH]}{[T-COOH] + [B-ACA]}$
$C_1 + T-NH_2 \xrightleftharpoons[k_3' = \frac{k_3}{K_3}]{} T-NH_2 : B-ACA$	$R_7 = k_3 [C_1][T-NH_2] - k_3' [T-NH_2] \frac{[B-ACA]}{[B-ACA] + [T-COOH]}$
$C_2 + W \xrightleftharpoons[k_4' = \frac{k_4}{K_4}]{} T-NH_2 : T-COOH$	$R_8 = 2 \cdot k_4 [C_2][W] - k_4' [T-NH_2] \frac{[T-COOH]}{[T-COOH] + [B-ACA]}$
$C_2 + P_1 \xrightleftharpoons[k_{5,m}' = \frac{k_5}{K_5}]{} T-NH_2 : B-ACA : T-COOH$	$R_9 = 2 \cdot k_5 [C_2][P_1] - k_5' [T-NH_2] \frac{[B-ACA]}{[B-ACA] + [T-COOH]} \cdot \frac{[T-COOH]}{[T-COOH] + [B-ACA]}$
$C_2 + T-NH_2 \xrightleftharpoons[k_{5,m}' = \frac{k_5}{K_5}]{} T-NH_2 : B-ACA : B-ACA$	$R_{10} = 2k_5 [C_2][T-NH_2] - k_5' [T-NH_2] \cdot \left(\frac{[B-ACA]}{[B-ACA] + [T-COOH]} \right)^2$
$P_1 + AA \xrightleftharpoons[k_2' = \frac{k_2}{K_2}]{} T-COOH : T-AA + W$	$R_{11} = k_2 [P_1][T-AA] - k_2' [W][T-AA] \frac{[T-COOH]}{[B-ACA] + [T-COOH]}$
$T-NH_2 + AA \xrightleftharpoons[k_2' = \frac{k_2}{K_2}]{} B-ACA : T-AA + W$	$R_{12} = k_2 [AA][T-NH_2] - k_2' [T-AA] \frac{[B-ACA]}{[B-ACA] + [T-COOH]}$

5.4 Implementação do Modelo pelo Método de Contribuição de Grupos

A implementação do modelo foi realizada por Funai [47], tendo como reator modelo o RBatch, reator batelada ou semi-batelada rigoroso com reações controladas pelas taxas e cinéticas conhecidas.

A Figura 5.1 apresenta o fluxograma utilizado no simulador Aspen Plus®. O processo real de polimerização ocorre com a presença de nitrogênio para a inertização do meio reacional, evitando sua oxidação devido à presença de oxigênio. No entanto, este fato não foi considerado na simulação, pois não é fundamental para a representação do processo e para a avaliação do impacto das condições operacionais em seu desempenho.

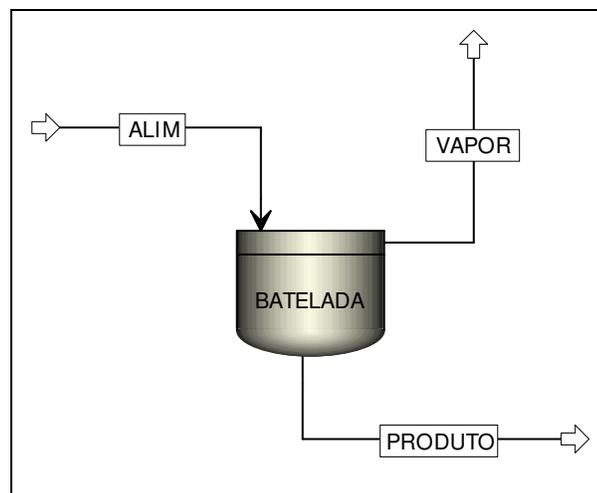


Figura 5.1. Fluxograma utilizado na simulação [47].

Os componentes utilizados para a simulação são apresentados na Tabela 5.7. Esses componentes se encontravam no próprio banco de dados do Aspen Plus®.

Tabela 5.7. Componentes definidos para a simulação [47].

Nomenclatura	Tipo	Nome do Componente	Fórmula
W	Convencional	Water	H ₂ O
C1	Convencional	Epsilon-Caprolactam	C ₆ H ₁₁ NO
C2	Convencional	Epsilon-Caprolactam	C ₆ H ₁₁ NO
P1	Convencional	Epsilon-Caprolactam	C ₆ H ₁₁ NO
AA	Convencional	Acetic-Acid	C ₂ H ₄ O ₂ -1
NYLON-6	Polímero	Nylon-6	NYLON6
B-ACA	Segmento	Caprolactam-R	C ₆ H ₁₁ NO-R-1
T-NH ₂	Segmento	Caprolactam-E-1	C ₆ H ₁₂ NO-E-1
T-COOH	Segmento	Caprolactam-E-2	C ₆ H ₁₂ NO ₂ -E-1
T-AA	Segmento	Oxyvinyl-E	C ₂ H ₃ O-E-1

Na Tabela 5.8 estão definidos os segmentos de acordo com sua função na molécula, sendo grupo terminal (END) ou repetitivo (REPEAT). O mecanismo de polimerização do componente dado como polímero (Poliamida-6) também foi definido como sendo a policondensação (Step-growth).

Tabela 5.8. Segmentos definidos no simulador [47].

Segmento	Tipo
B-ACA	REPEAT
T-NH ₂	END
T-COOH	END
T-AA	END

Com essa seleção, o simulador fornece automaticamente o conjunto de reações que ocorrem por esse mecanismo, sendo necessário inserir manualmente somente as equações que não fazem parte deste grupo. As equações inseridas manualmente estão presentes na Tabela 5.9. Maiores detalhes podem ser encontrados no trabalho realizado por Funai [47].

Tabela 5.9. Reações inseridas manualmente no simulador e expressão para a taxa (reações 1-31) [47].

n	Reagente	Produto	Expressão da Taxa
1	$C_1 + W$	$\rightarrow P_1$	$k_1^0[C_1][W]$
2	$C_1 + W$	$\rightarrow P_1$	$k_1^0.[C_1][W][P_1]$
3	$C_1 + W$	$\rightarrow P_1$	$k_1^0.[C_1][W][T-COOH]$
4	$C_1 + W$	$\rightarrow P_1$	$k_1^0.[C_1][W][AA]$
5	P_1	$\rightarrow C_1 + W$	$k_1^0[P_1]$
6	P_1	$\rightarrow C_1 + W$	$k_1^c[P_1]^2$
7	P_1	$\rightarrow C_1 + W$	$k_1^c[P_1][T-COOH]$
8	P_1	$\rightarrow C_1 + W$	$k_1^c[P_1][AA]$
9	$P_1 + C_1$	$\rightarrow T-NH_2 + T-COOH$	$k_3^0[C_1][P_1]$
10	$P_1 + C_1$	$\rightarrow T-NH_2 + T-COOH$	$k_3^c[C_1][P_1]^2$
11	$P_1 + C_1$	$\rightarrow T-NH_2 + T-COOH$	$k_3^c[C_1][P_1][T-COOH]$
12	$P_1 + C_1$	$\rightarrow T-NH_2 + T-COOH$	$k_3^c[C_1][P_1][AA]$
13	$T-NH_2 + T-COOH$	$\rightarrow P_1 + C_1$	$k_3^0.[P_1]$
14	$T-NH_2 + T-COOH$	$\rightarrow P_1 + C_1$	$k_3^c.[P_1]^2$
15	$T-NH_2 + T-COOH$	$\rightarrow P_1 + C_1$	$k_3^c.[P_1][T-COOH]$
16	$T-NH_2 + T-COOH$	$\rightarrow P_1 + C_1$	$k_3^c.[P_1][AA]$
17	Cl	$\rightarrow B-ACA$	$k_3^0[C_1][T-NH_2]$
18	Cl	$\rightarrow B-ACA$	$k_3^c[C_1][T-NH_2][P_1]$
19	Cl	$\rightarrow B-ACA$	$k_3^c[C_1][T-NH_2][T-COOH]$
20	Cl	$\rightarrow B-ACA$	$k_3^c[C_1][T-NH_2][AA]$
21	$B-ACA$	$\rightarrow Cl$	$k_3^0[T-NH_2]$
22	$B-ACA$	$\rightarrow Cl$	$k_3^c[T-NH_2][P_1]$
23	$B-ACA$	$\rightarrow Cl$	$k_3^c[T-NH_2][T-COOH]$
24	$B-ACA$	$\rightarrow Cl$	$k_3^c[T-NH_2][AA]$
25	Cl	$\rightarrow B-ACA$	$k_3^0[P_1]$
26	Cl	$\rightarrow B-ACA$	$k_3^c[P_1]^2$
27	Cl	$\rightarrow B-ACA$	$k_3^c[P_1][T-COOH]$
28	Cl	$\rightarrow B-ACA$	$k_3^c[P_1][AA]$
29	$C_2 + W$	$\rightarrow T-NH_2 + TCOOH$	$k_4^0[C_2][W]$
30	$C_2 + W$	$\rightarrow T-NH_2 + TCOOH$	$k_4^c[C_2][W][T-COOH]$

31	$C2 + W$	\rightarrow	$T-NH2 + TCOOH$	$k_4^c [C_2][W]$
32	$C2 + W$	\rightarrow	$T-NH2 + TCOOH$	$k_4^c [C_2][W][AA]$
33	$T-NH2 + TCOOH$	\rightarrow	$C2 + W$	$k_4^0 [P_1]$
34	$T-NH2 + TCOOH$	\rightarrow	$C2 + W$	$k_4^c [P_1]^2$
35	$T-NH2 + TCOOH$	\rightarrow	$C2 + W$	$k_4^c [P_1][T-COOH]$
36	$T-NH2 + TCOOH$	\rightarrow	$C2 + W$	$k_4^c [P_1][AA]$
37	$P1 + C2$	\rightarrow	$T-NH2+B-ACA+T-COOH$	$k_5^0 [C_2][P_1]$
38	$P1 + C2$	\rightarrow	$T-NH2+B-ACA+T-COOH$	$k_5^c [C_2][P_1]^2$
39	$P1 + C2$	\rightarrow	$T-NH2+B-ACA+T-COOH$	$k_5^c [C_2][P_1][T-COOH]$
40	$P1 + C2$	\rightarrow	$T-NH2+B-ACA+T-COOH$	$k_5^c [C_2][P_1][AA]$
41	$T-NH2+B-ACA+T-COOH$	\rightarrow	$P1 + C2$	$k_5^0 [P_1]$
42	$T-NH2+B-ACA+T-COOH$	\rightarrow	$P1 + C2$	$k_5^c [P_1]^2$
43	$T-NH2+B-ACA+T-COOH$	\rightarrow	$P1 + C2$	$k_5^c [P_1][T-COOH]$
44	$T-NH2+B-ACA+T-COOH$	\rightarrow	$P1 + C2$	$k_5^c [P_1][AA]$
45	$C2$	\rightarrow	$2 B-ACA$	$k_5^0 [C_2][T-NH2]$
46	$C2$	\rightarrow	$2 B-ACA$	$k_5^c [C_2][T-NH2][P_1]$
47	$C2$	\rightarrow	$2 B-ACA$	$k_5 [C_2][T-NH2][T-COOH]$
48	$C2$	\rightarrow	$2 B-ACA$	$k_5^c [C_2][T-NH2][AA]$
49	$2 B-ACA$	\rightarrow	$C2$	$k_5^0 [T-NH2]$
50	$2 B-ACA$	\rightarrow	$C2$	$k_5^c [T-NH2][P_1]$
51	$2 B-ACA$	\rightarrow	$C2$	$k_5 [T-NH2][T-COOH]$
24	$2 B-ACA$	\rightarrow	$C2$	$k_5^c [T-NH2][AA]$
53	$C2$	\rightarrow	$2B-ACA$	$2.k_5^0 .[P_1]$
54	$C2$	\rightarrow	$2B-ACA$	$2.k_5^c .[P_1]^2$
55	$C2$	\rightarrow	$2B-ACA$	$2.k_5^c .[P_1][T-COOH]$
56	$C2$	\rightarrow	$2B-ACA$	$2.k_5^c .[P_1][AA]$

A Tabela 5.10 apresenta os parâmetros da taxa de reação inseridos para cada equação presente na Tabela 5.9.

Tabela 5.10. Parâmetros das taxas de reação referentes a Tabela 5.9 [47].

n	A_i (kg/mol.h)	E_i (cal/mol)	n	A_i (kg/mol.h)	E_i (cal/mol)	n	A_i (kg/mol.h)	E_i (cal/mol)
1	5,9874E+05	19880	20	1,6380E+10	20107	39	3,0110E+09	20400
2	4,3080E+07	18806	21	9,4150E+10	26888	40	3,0110E+09	20400
3	4,3080E+07	18806	22	5,3990E+11	24151	41	1,9169E+08	24469
4	4,3080E+07	18806	23	5,3990E+11	24151	42	2,2458E+09	23569
5	3,1660E+07	17962	24	5,3990E+11	24151	43	2,2458E+09	23569
6	2,2780E+09	16888	25	9,4150E+10	26888	44	2,2458E+09	23569
7	2,2780E+09	16888	26	5,3990E+11	24151	45	2,5701E+08	21300
8	2,2780E+09	16888	27	5,3990E+11	24151	46	3,0110E+09	20400
9	2,8560E+09	22845	28	5,3990E+11	24151	47	3,0110E+09	20400
10	1,6380E+10	20107	29	8,5778E+11	42000	48	3,0110E+09	20400
11	1,6380E+10	20107	30	2,3307E+12	37400	49	1,9169E+08	24469
12	1,6380E+10	20107	31	2,3307E+12	37400	50	2,2458E+09	23569
13	9,4150E+10	26888	32	2,3307E+12	37400	51	2,2458E+09	23569
14	5,3990E+11	24151	33	1,2793E+15	51600	52	2,2458E+09	23569
15	5,3990E+11	24151	34	3,4761E+15	47000	53	3,8338E+08	24469
16	5,3990E+11	24151	35	3,4761E+15	47000	54	4,4916E+09	23569
17	2,8560E+09	22845	36	3,4761E+15	47000	55	4,4916E+09	23569
18	1,6380E+10	20107	37	2,5701E+08	21300	56	4,4916E+09	23569
19	1,6380E+10	20107	38	3,0110E+09	20400			

Para o cálculo das propriedades físicas, verificou-se que o modelo de coeficiente de atividade Polymer-Non-Random-Two-Liquid (PolyNRTL) apresenta as seguintes vantagens sobre os modelos Flory-Huggins e UNIFAC [47]:

- Cobre amplas faixas de temperatura e pressão, mantendo a precisão;
- Tem a vantagem de dispor de uma extensa base de dados de parâmetros de interação binária NRTL.

Com base nessas sugestões, o modelo de propriedades polyNRTL, para a modelagem do equilíbrio de fases do processo de polimerização da Poliamida-6, foi escolhido para ser aplicado neste trabalho.

Após a definição de todas as espécies químicas e reações que ocorrem no reator, configurou-se as correntes e equipamentos. O fluxo de calor e as condições da saída de produto são calculados pelo próprio simulador.

Corrente de alimentação

Para a corrente de alimentação especificou-se a quantidade inicial dos reagentes (W, C₁ e AA) e as condições de pressão e temperatura ambientes (1 kgf/cm² e 25 °C). No caso dos nanocompósitos, a quantidade de argila não foi inserida no simulador.

As quantidades dos reagentes foram apresentadas no Capítulo 4, tanto para a Poliamida-6 pura quanto para as poliamidas produzidas com a adição de argila.

Operação do reator

O reator foi configurado para trabalhar durante as 6 horas de polimerização para a obtenção da Poliamida-6.

Os perfis de temperatura e pressão foram definidos utilizando os dados experimentais para cada produção de polímero que se encontram no Anexo I.

5.5 Sensibilidade das Variáveis de Processo

Realizada a implementação do modelo no simulador, foi feito um estudo utilizando os perfis de temperatura e pressão do polímero produzido com a adição da argila organofilizada com Dodigen 1611, para a seleção dos parâmetros cinéticos mais significativos no processo, considerando como resposta a massa molar média numérica (Mn) e porcentagem de extratáveis (X_E).

5.5.1 Seleção dos Parâmetros Cinéticos

Como descrito por Funai [47], o esquema cinético utilizado no trabalho contém como constantes da taxa de reação: k₁, k₂, k₃, k₄, k₅, sendo que cada constante da taxa é calculada pela equação:

$$k_i = k_i^0 + k_i^c \cdot [-COOH] = A_i^0 \cdot \exp\left(-\frac{E_i^0}{RT}\right) + A_i^c \cdot \exp\left(-\frac{E_i^c}{RT}\right) \cdot [-COOH] \quad (i=1,2,\dots,5); \quad (5.1)$$

As constantes reversas são calculadas através da constante de equilíbrio, K_i , obtida pela seguinte equação:

$$K_i^j = \frac{k_i^j}{k_i'^j} = \exp\left(\frac{\Delta S_i - \frac{\Delta H_i}{T}}{R}\right) \quad (i = 1, 2, \dots, 5; j = 0, c) \quad (5.2)$$

A análise das duas equações mostra que para cada i , são necessários 6 parâmetros cinéticos para definir as constantes das taxas de reação: A^0 , A^c , E^0 , E^c , ΔS e ΔH , sendo necessário 30 parâmetros cinéticos para que se possam ser definidas as constantes das taxas de reação k_i e k_i' .

Quando o intuito é apenas trabalhar na seleção de variáveis, é possível trabalhar com planejamentos do tipo fatorial fracionário ou de Plackett-Burman. Neste caso, eles permitem obter um resultado significativo quando comparado com um planejamento do tipo fatorial completo, porém com apenas uma fração da quantidade de ensaios. Verifica-se neles uma perda de informações sobre interações de ordens maiores, no entanto, tais interações costumam ser de difícil interpretação e costumam não ser significantes. A resolução indica a habilidade do planejamento para distinguir efeitos principais e de ordens menores [47].

Neste primeiro momento, foi utilizado um planejamento Plackett-Burman com quantidade de ensaios $N=36$. Desta forma tem-se 30 fatores para 36 ensaios, sobrando 5 graus de liberdade (v) para serem utilizados na análise de erro.

Na Tabela 5.11 encontram-se os parâmetros que foram avaliados e os valores reais para cada nível codificado do planejamento. Os valores do ponto central são dados da literatura de Arai et al [49] e a variação entre o nível 0 e os níveis +1 e -1 é de $\pm 5\%$.

Tabela 5.11. Valores por nível dos parâmetros do planejamento Plackett-Burman.

Nível	-1	0	+1
A_1^0	5,6881E+05	5,9875E+05	6,2868E+05
E_1^0	1,8886E+04	1,9880E+04	2,0874E+04
A_3^c	4,0920E+07	4,3074E+07	4,5234E+07
E_1^c	1,7862E+04	1,8802E+04	1,9742E+04
ΔS_1	-7,4890E+00	-7,8831E+00	-8,2773E+00
ΔH_1	1,8217E+03	1,9176E+03	2,0135E+03
A_2^0	1,7995E+10	1,8942E+10	1,9887E+10
E_2^0	2,2107E+04	2,3271E+04	2,4435E+04
A_2^c	1,1508E+10	1,2114E+10	1,2716E+10
E_2^c	1,9633E+04	2,0666E+04	2,1704E+04
ΔS_2	8,9638E-01	9,4356E-01	9,9074E-01
ΔH_2	-5,6474E+03	-5,9446E+03	-6,2419E+03
A_3^0	2,7130E+09	2,8558E+09	2,9988E+09
E_3^0	2,1703E+04	2,2845E+04	2,3987E+04
A_3^c	1,5558E+10	1,6377E+10	1,7199E+10
E_3^c	1,9098E+04	2,0103E+04	2,1112E+04
ΔS_3	-6,5972E+00	-6,9444E+00	-7,2917E+00
ΔH_3	-3,8408E+03	-4,0429E+03	-4,2451E+03
A_4^0	8,1488E+11	8,5777E+11	9,0067E+11
E_4^0	3,9901E+04	4,2001E+04	4,4100E+04
A_4^c	2,2142E+12	2,3307E+12	2,4472E+12
E_4^c	3,5524E+04	3,7394E+04	3,9270E+04
ΔS_4	-1,3791E+01	-1,4517E+01	-1,5243E+01
ΔH_4	-9,1184E+03	-9,5983E+03	-1,0078E+04
A_5^0	2,4416E+08	2,5701E+08	2,6986E+08
E_5^0	2,0235E+04	2,1300E+04	2,2365E+04
A_5^c	2,8605E+09	3,0110E+09	3,1616E+09
E_5^c	1,9376E+04	2,0396E+04	2,1420E+04
ΔS_5	5,5342E-01	5,8255E-01	6,1167E-01
ΔH_5	-3,0101E+03	-3,1685E+03	-3,3270E+03

A Tabela 5.12 apresenta a nomenclatura de cada símbolo utilizado na identificação dos parâmetros cinéticos padrão e simplificada. A nomenclatura simplificada foi utilizada para as análises realizadas no software Statistica 7.0 (devido a limitações intrínsecas ao programa) enquanto a nomenclatura padrão é utilizada no decorrer do texto.

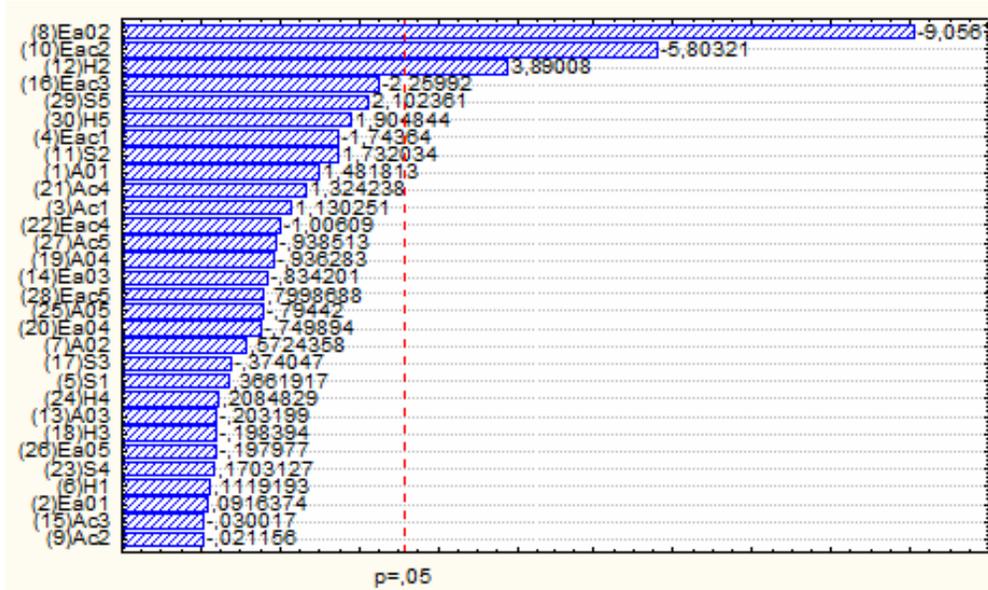
Tabela 5.12. Nomenclatura padrão e simplificada utilizada para a análise estatística.

Parâmetro	Nomenclatura	
	Padrão	Simplificada
Fator pré-exponencial da reação não catalisada	A_i^0	A0i
Fator pré-exponencial catalisado	A_i^c	Ac1
Energia de ativação para a reação i não catalisada	E_i^0	Ea0i
Energia de ativação para a reação i catalisada	E_i^c	Eaci
Variação de entalpia da reação i	ΔH_i	Hi
Variação de entropia da reação i	ΔS_i	Si

A matriz de planejamento obtida e os resultados são apresentados no Anexo V.

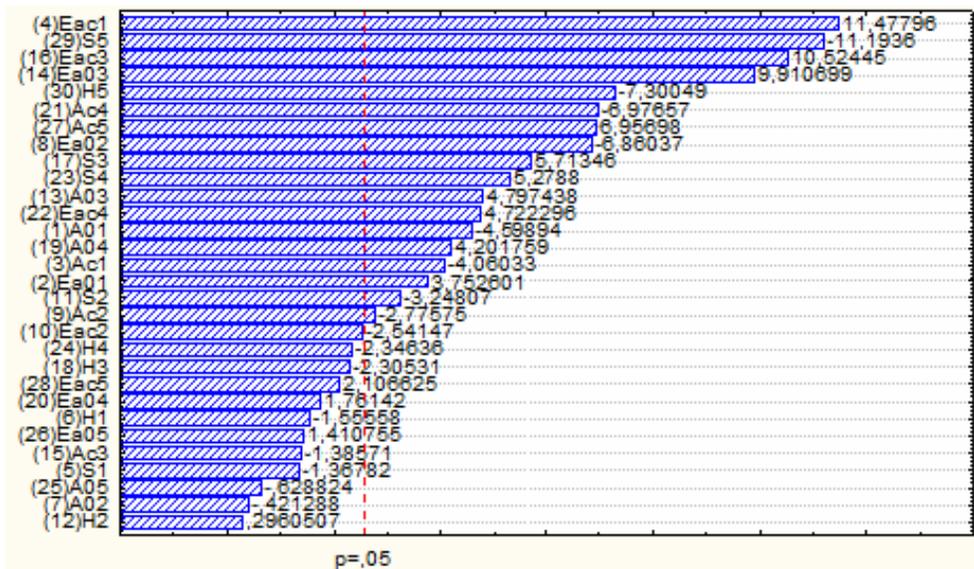
Com os resultados da matriz do planejamento realizou-se a análise estatística através do programa Statistica®, considerando um nível de confiança padrão de 95%.

As Figuras 5.2 e 5.3 apresentam os gráficos de Pareto para as duas variáveis Mn e X_E . Este gráfico permite uma boa visualização das variáveis estatisticamente significativas. Cada barra no gráfico fornece uma medida do efeito da variável no valor da resposta observada. O valor indicado ao lado da barra corresponde a t, que é o valor do efeito dividido pelo desvio padrão. A linha tracejada é o limiar de significância e indica o valor mínimo de t que a variável deve possuir para que possa ser considerada significativa no nível de confiança utilizado. Dessa forma, as barras em que o comprimento ultrapassa a linha vertical são consideradas significativas [47].



Estimativa dos efeitos (normalizados) em valor absoluto

Figura 5.2. Gráfico de Pareto do planejamento Plackett-Burman 30 variáveis considerando Massa Molar numérica como resposta (nível de confiança de 95%).



Estimativa dos efeitos (normalizados) em valor absoluto

Figura 5.3. Gráfico de Pareto do planejamento Plackett-Burman 30 variáveis considerando Porcentagem de Extratáveis como resposta (nível de confiança de 95%).

Observa-se, analisando as Figuras 5.2 e 5.3, que 3 fatores foram significativos quando a resposta é a massa molar numérica, enquanto para a porcentagem de extratáveis 18 fatores foram significativos. Estes fatores são apresentados na Tabela 5.13

Tabela 5.13. Variáveis significativas de acordo com planejamento Plackett-Burman.

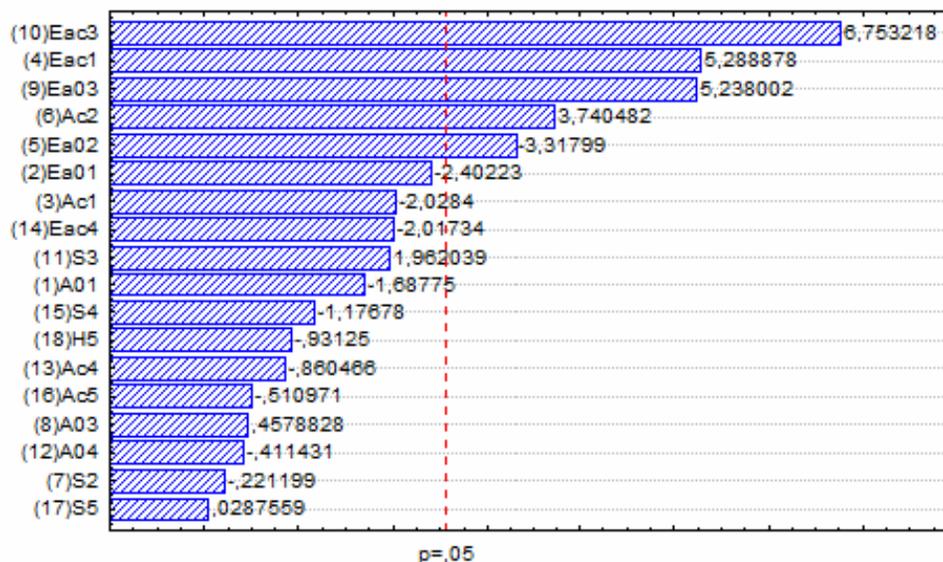
Resposta	Variáveis Significativas
Mn	E_2^0, E_2^c, H_2
X_E	$A_1^0, E_1^0, A_1^c, E_1^c, E_2^0, A_2^c, S_2, A_3^0, E_3^0, E_3^c, S_3, A_4^0, A_4^c, E_4^c, S_4, A_5^c, S_5, H_5$

Como foi verificado para a massa molar numérica é possível a determinação de um modelo através de planejamento experimental fatorial completo, pois somente 3 fatores são significativos. Já no caso da porcentagem de extratáveis fica inviável a realização de um planejamento experimental fatorial completo, pois exigiria uma quantidade muito elevada de pontos. Desta forma optou-se em realizar um novo planejamento Plackett-Burman para a verificação das mais significativas entre as 18 variáveis encontradas.

Os valores do ponto central e a variação entre os níveis foram os mesmos adotados anteriormente.

A matriz planejamento obtida e os resultados são apresentados no Anexo V.

A Figura 5.4 apresenta o gráfico de Pareto deste novo planejamento para a porcentagem de extratáveis.



Estimativa dos efeitos (normalizados) em valor absoluto

Figura 5.4. Gráfico de Pareto do planejamento Plackett-Burman 18 variáveis considerando Porcentagem de Extratáveis como resposta (nível de confiança de 95%).

A análise da Figura 5.4 demonstra que 5 fatores foram considerados estatisticamente significativos entre os 18 encontrados anteriormente. A Tabela 5.14 apresenta estes fatores.

Tabela 5.14. Variáveis significativas de acordo com planejamento Plackett-Burman.

Resposta	Variáveis Significativas
X_E	$E^c_1, E^0_2, A^c_2, E^0_3, E^c_3$

5.5.2 Obtenção dos Modelos para seu uso no ajuste de Parâmetros

Como descrito no ítem anterior, para a determinação dos parâmetros mais significativos para a massa molar numérica média e a porcentagem de extratáveis foi utilizado o perfil experimental da produção do polímero com a adição da argila organofilizada com Dodigen 1611.

Para a obtenção dos modelos de massa molar numérica média e a porcentagem de extratáveis foram realizados planejamentos fatoriais completos com ponto central, utilizando o perfil de temperatura e pressão para cada polímero obtido, conforme apresentado no Anexo I.

5.5.3 Obtenção dos Modelos para Massa Molar Numérica Média (M_n)

Para a realização do planejamento de experimentos considerou-se as 3 variáveis significativas para a massa molar numérica média: E_2^0 , E_2^c , H_2 . Portanto foram coletados 9 pontos no total, sendo 8 do planejamento fatorial de 2 níveis (2^3) e 1 referente ao ponto central.

Os valores dos níveis adotados para as variáveis são apresentados na Tabela 5.15.

Para este planejamento foi realizado um deslocamento dos valores do ponto central, que foram obtidos de Arai e colaboradores [49], para o nível +1. Os valores adotados para o nível central tiveram uma variação de -8% e os valores considerados para nível -1 foram obtidos de uma variação de -16% do nível +1.

Tabela 5.15. Níveis utilizados no planejamento experimental para obtenção do modelo M_n ($E_i^j =$ cal/mol, $H_i =$ cal/mol).

Nível	-1	0	+1
E_2^0	1,95E+0	2,14E+04	2,33E+04
E_2^c	1,74E+04	1,90E+04	2,07E+04
H_2	-4,99E+03	-5,47E+03	-5,94E+03

Obtenção do modelo para Massa Molar Numérica Média (M_n) para o polímero com adição de argila organofilizada com Dodigen 1611

A Tabela 5.16 apresenta a matriz de planejamento e a resposta para M_n e a Tabela 5.17 apresenta os resultados estatísticos.

Tabela 5.16. Matriz de Planejamento para a obtenção de Mn para o polímero com adição de argila organofilizada com Dodigen 1611.

	E_2^0	E_2^c	H_2	Mn
1	-1	-1	-1	11837,09
2	1	-1	-1	11815,98
3	-1	1	-1	11758,64
4	1	1	-1	8127,34
5	-1	-1	1	15155,60
6	1	-1	1	14279,18
7	-1	1	1	15043,84
8	1	1	1	9908,58
9	0	0	0	12308,58

Tabela 5.17. Resultados estatísticos para a obtenção do modelo de Mn para o polímero com adição de argila organofilizada com Dodigen 1611.

Fator	Efeito	σ_{efeito}	t (1)	p	Coefficiente	$\sigma_{\text{coeficiente}}$
Média	12248,31	21,30643	574,8647	0,001107	12248,31	21,30643
$E_2^0(1)$	-2416,02	45,19776	-53,4545	0,011908	-1208,01	22,59888
$E_2^c(2)$	-2062,36	45,19776	-45,6298	0,013950	-1031,18	22,59888
$H_2(3)$	2712,04	45,19776	60,0038	0,010609	1356,02	22,59888
1 x 2	-1967,25	45,19776	-43,5255	0,014624	-983,63	22,59888
1 x 3	-589,82	45,19776	-13,0498	0,048689	-294,91	22,59888
2 x 3	-178,82	45,19776	-3,9564	0,157607	-89,41	22,59888
1 x 2 x 3	-162,16	45,19776	-3,5879	0,173044	-81,08	22,59888

Através da análise do valor de p apresentado na Tabela 5.17, é possível identificar quais fatores são significativos. O valor de p representa a probabilidade de erro envolvida ao se aceitar o valor observado como válido. Desta forma, um efeito é significativo sempre que seu valor de p calculado for menor que 0,05 (considerando o limite de confiança de 95%).

Neste caso, os valores que não são significativos são as interações entre os fatores 2x3 e 1x2x3.

Existem duas correntes na literatura sobre a utilização dos modelos estatísticos. Uma delas propõe usar o modelo completo nas análises subsequentes ao planejamento, mesmo que

alguns fatores ou interações não sejam significativos. Outra corrente, opta por desenvolver o modelo completo e depois retirar todos os efeitos e interações não significativos.

Neste caso, optou-se em utilizar o modelo estatístico completo mesmo que algumas interações não sejam significativas, pois o coeficiente de correlação (R^2), apresentou uma valor mais próximo da unidade. Quanto mais próximo da unidade é o valor de R^2 melhor é o ajuste do modelo desenvolvido. Esta tendência foi observada em todos modelos gerados deste trabalho e optou-se na utilização do modelo completo para todos os polímeros em estudo.

A Equação 5.3 apresenta o modelo estatístico completo utilizando todos os fatores no qual posteriormente será realizado o ajuste dos parâmetros cinéticos para a validação do modelo.

$$\begin{aligned} Mn_{\text{Dodigen1611}} = & 12248,31 - 1208,01 * E_2^0 - 1031,18 * E_2^2 + 1356,02 * H_2 - 983,63 * E_2^0 * E_2^2 \\ & - 294,91 * E_2^0 * H_2 - 89,41 * E_2^2 * H_2 + 81,08 * E_2^0 * E_2^2 * H_2 \end{aligned} \quad 5.3$$

A Figura 5.5 apresenta o gráfico que compara os valores calculados pelo modelo completo com os valores obtidos pela simulação.

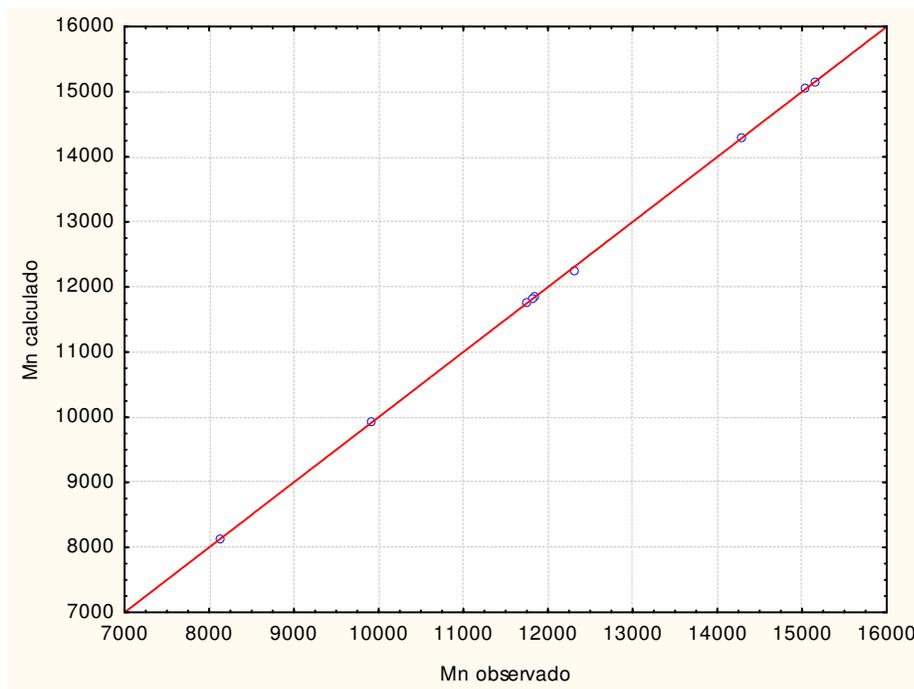


Figura 5.5. Valores de Mn previstos versus observados considerando todos os fatores no modelo.

Observa-se através da Figura 5.5 que o ajuste para a faixa em estudo é satisfatório.

Obtenção do modelo para Massa Molar Numérica Média (Mn) para o polímero com adição de argila organofilizada com Praepagen WKTE

A Tabela 5.18 apresenta os resultados do planejamento fatorial de 2 níveis obtidos pelo simulador com os perfis de pressão e temperatura obtidos na produção do polímero com a adição de argila organofilizada com Praepagen WKTE, e a Tabela 5.19 apresenta os resultados estatísticos.

Tabela 5.18. Matriz de Planejamento para a obtenção de Mn para o polímero com adição de argila organofilizada com Praepagen WKTE.

	E_2^0	E_2^c	H_2	Mn
1	-1	-1	-1	12137,97
2	1	-1	-1	11595,03
3	-1	1	-1	12005,72
4	1	1	-1	9033,730
5	-1	-1	1	15215,52
6	1	-1	1	14430,99
7	-1	1	1	14945,32
8	1	1	1	10899,80
9	0	0	0	12975,37

Tabela 5.19. Resultados estatísticos para a obtenção do modelo de Mn para o polímero com adição de argila organofilizada com Praepagen WKTE.

Fator	Efeito	σ_{efeito}	t (1)	p	Coefficiente	$\sigma_{\text{coeficiente}}$
Média	12582,16	139,0216	90,50506	0,007034	12582,16	139,0216
$E_2^0(1)$	-2086,25	294,9094	-7,07419	0,089400	-1043,12	147,4547
$E_2^c(2)$	-1623,73	294,9094	-5,50588	0,114379	-811,87	147,4547
$H_2(3)$	2679,79	294,9094	9,08683	0,069779	1339,90	147,4547
1 x 2	-1422,51	294,9094	-4,82355	0,130138	-711,25	147,4547
1 x 3	-328,78	294,9094	-1,11484	0,465463	-164,39	147,4547
2 x 3	-276,96	294,9094	-0,93913	0,519977	-138,48	147,4547
1 x 2 x 3	-207,99	294,9094	-0,70526	0,608960	-103,99	147,4547

Analisando-se os valores de p apresentado na Tabela 5.19, nenhum parâmetro foi significativo. Optou-se por usar o modelo da Equação 5.4 que é o modelo estatístico completo utilizando todos os fatores.

$$\begin{aligned} Mn_{\text{prapagenWKTE}} = & 12582,16 - 1043,12 * E_2^0 - 811,87 * E_2^c + 1339,90 * H_2 - 711,25 * E_2^0 * E_2^c \\ & - 164,39 * E_2^0 * H_2 - 138,48 * E_2^c * H_2 - 103,99 * E_2^0 * E_2^c * H_2 \end{aligned} \quad 5.4$$

A Figura 5.6 apresenta o gráfico que compara os valores calculados pelo modelo completo com os valores obtidos pela simulação.

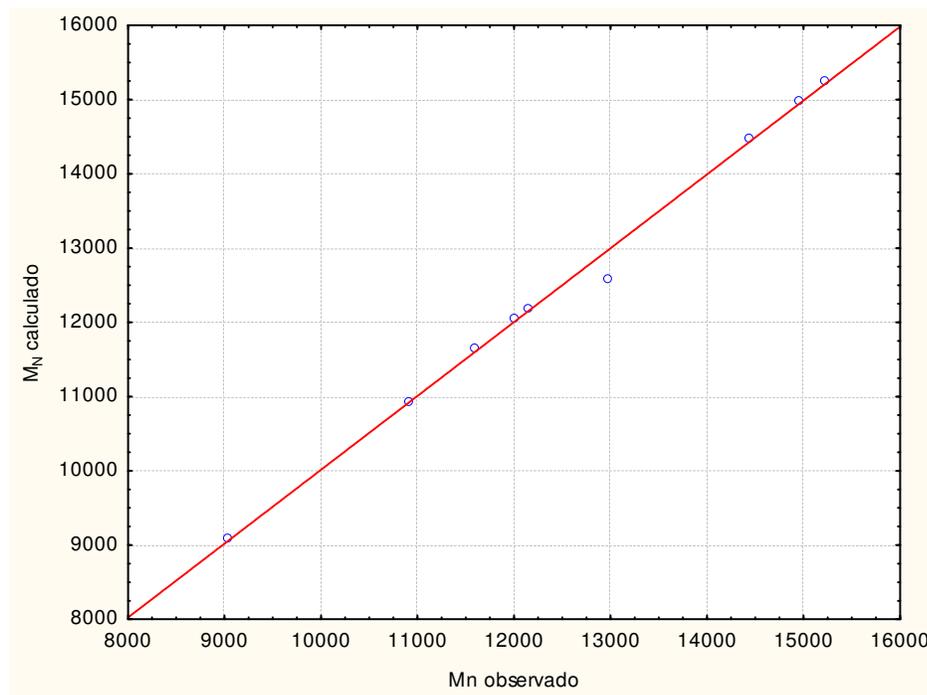


Figura 5.6. Valores de Mn previstos versus observados considerando todos os fatores no modelo.

Observa-se pela análise da Figura 5.6 que o modelo obtido para a faixa em estudo é satisfatório.

Obtenção do modelo para Massa Molar Numérica Média (M_n) para o polímero com adição de argila organofilizada com Aminoácido

A Tabela 5.20 apresenta os resultados do planejamento fatorial de 2 níveis obtidos pelo simulador com os perfis de pressão e temperatura obtidos na produção do polímero com a adição de argila organofilizada com Aminoácido e a Tabela 5.21 apresenta os resultados estatísticos.

Tabela 5.20. Matriz de Planejamento para a obtenção de M_n para o polímero com adição de argila organofilizada com Aminoácido.

	E_2^0	E_2^c	H_2	Mn
1	-1	-1	-1	12174,11
2	1	-1	-1	11566,74
3	-1	1	-1	12429,91
4	1	1	-1	8738,57
5	-1	-1	1	15072,40
6	1	-1	1	14375,49
7	-1	1	1	15103,04
8	1	1	1	10582,08
9	0	0	0	12636,56

Tabela 5.21. Resultados estatísticos para a obtenção do modelo de M_n para o polímero com adição de argila organofilizada com Aminoácido.

Fator	Efeito	σ_{efeito}	t (1)	p	Coefficiente	$\sigma_{\text{coeficiente}}$
Média	12519,88	41,25179	303,4990	0,002098	12519,88	41,25179
E_2^0 (1)	-2379,14	87,50827	-27,1876	0,023405	-1189,57	43,75414
E_2^c (2)	-1583,79	87,50827	-18,0987	0,035139	-791,89	43,75414
H_2 (3)	2555,92	87,50827	29,2077	0,021788	1277,96	43,75414
1 x 2	-1727,00	87,50827	-19,7353	0,032230	-863,50	43,75414
1 x 3	-229,79	87,50827	-2,6259	0,231640	-114,90	43,75414
2 x 3	-297,60	87,50827	-3,4008	0,182065	-148,80	43,75414
1 x 2 x 3	-185,02	87,50827	-2,1143	0,281252	-92,51	43,75414

Analisando-se os valores de p apresentado na Tabela 5.21, verifica-se que as interações 1x3, 2x3 e 1x2x3 não são significativas.

A Equação 5.5 apresenta o modelo estatístico completo utilizando todos os fatores.

$$\begin{aligned} Mn_{\text{aminoácido}} = & 12519,88 - 1189,57 * E_2^0 - 791,89 * E_2^c + 1277,96 * H_2 - 863,50 * E_2^0 * E_2^c - 114,90 * \\ & E_2^0 * H_2 - 148,80 * E_2^c * H_2 - 92,51 * E_2^0 * E_2^c * H_2 \end{aligned} \quad 5.5$$

A Figura 5.7 apresenta o gráfico que compara os valores calculados pelo modelo completo com os valores obtidos pela simulação.

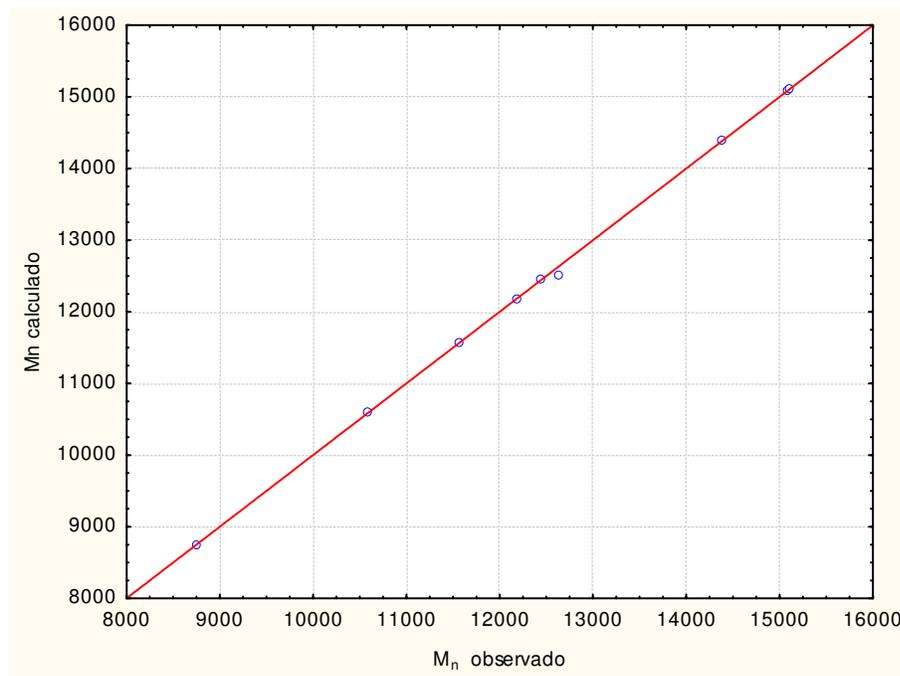


Figura 5.7. Valores de Mn previstos versus observados considerando todos os fatores no modelo.

Através da Figura 5.7 é verificado que o ajuste para a faixa em estudo foi adequado.

Obtenção do modelo para Massa Molar Numérica Média (Mn) para o polímero com adição de argila sódica

A Tabela 5.22 apresenta os resultados do planejamento fatorial de 2 níveis obtidos pelo simulador com os perfis de pressão e temperatura obtidos na produção do polímero com a adição de argila sódica e a Tabela 5.23 apresenta os resultados estatísticos.

Tabela 5.22. Matriz de Planejamento para a obtenção de Mn para o polímero com adição de argila sódica.

	E_2^0	E_2^c	H_2	Mn
1	-1	-1	-1	12069,94
2	1	-1	-1	11986,69
3	-1	1	-1	11947,54
4	1	1	-1	8994,25
5	-1	-1	1	15455,66
6	1	-1	1	14489,83
7	-1	1	1	15082,15
8	1	1	1	11193,13
9	0	0	0	12881,48

Tabela 5.23. Resultados estatísticos para a obtenção do modelo de Mn para o polímero com adição de argila sódica.

Fator	Efeito	σ_{efeito}	t (1)	p	Coefficiente	$\sigma_{\text{coeficiente}}$
Média	12677,85	71,9941	176,0957	0,003615	12677,85	71,99411
$E_2^0(1)$	-1972,85	152,7226	-12,9179	0,049184	-986,42	76,36128
$E_2^c(2)$	-1696,26	152,7226	-11,1068	0,057164	-848,13	76,36128
$H_2(3)$	2805,58	152,7226	18,3705	0,034620	1402,79	76,36128
1 x 2	-1448,31	152,7226	-9,4833	0,066884	-724,15	76,36128
1 x 3	-454,58	152,7226	-2,9765	0,206341	-227,29	76,36128
2 x 3	-138,85	152,7226	-0,9091	0,530278	-69,42	76,36128
1 x 2 x 3	-13,29	152,7226	-0,0870	0,944748	-6,64	76,36128

Analisando-se os valores de p apresentado na Tabela 5.23, verifica-se que os fatores E_2^0 e H_2 são significativos.

A Equação 5.6 apresenta o modelo estatístico completo utilizando todos os fatores.

$$\begin{aligned} Mn_{sódica} = & 12677,85 - 986,42 * E_2^0 - 848,13 * E_2^c + 1402,79 * H_2 - 724,15 * E_2^0 * E_2^c - \\ & 227,29 * E_2^0 * H_2 - 69,42 * E_2^c * H_2 - 6,64 * E_2^0 * E_2^c * H_2 \end{aligned} \quad 5.6$$

A Figura 5.8 apresenta o gráfico que compara os valores calculados pelo modelo completo com os valores obtidos pela simulação.

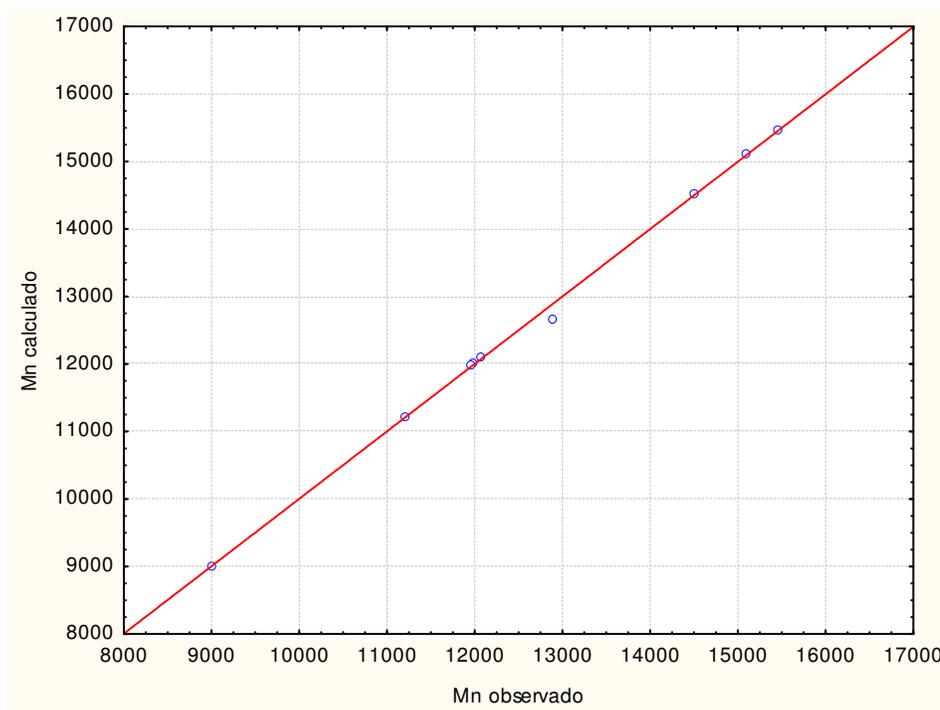


Figura 5.8. Valores de Mn previstos versus observados considerando todos os fatores no modelo.

O ajuste verificado na Figura 5.8 obtido do modelo para a faixa em estudo foi considerado adequado.

Obtenção do modelo para Massa Molar Numérica Média (Mn) para o polímero puro

A Tabela 5.24 apresenta os resultados do planejamento fatorial de 2 níveis obtidos pelo simulador com os perfis de pressão e temperatura obtidos na produção do polímero puro e a Tabela 5.25 apresenta os resultados estatísticos.

Tabela 5.24. Matriz de Planejamento para a obtenção de Mn para o polímero puro.

	E_2^0	E_2^c	H_2	Mn
1	-1	-1	-1	10085,00
2	1	-1	-1	10096,16
3	-1	1	-1	10086,97
4	1	1	-1	8576,03
5	-1	-1	1	13326,20
6	1	-1	1	13346,23
7	-1	1	1	13404,26
8	1	1	1	10794,65
9	0	0	0	11562,82

Tabela 5.25. Resultados estatísticos para a obtenção do modelo de Mn para o polímero puro.

Fator	Efeito	σ_{efeito}	t (1)	p	Coefficiente	$\sigma_{\text{coeficiente}}$
Média	11253,15	109,4867	102,7810	0,006194	11253,15	109,4867
$E_2^0(1)$	-1022,34	232,2563	-4,4018	0,142214	-511,17	116,1282
$E_2^c(2)$	-997,92	232,2563	-4,2966	0,145575	-498,96	116,1282
$H_2(3)$	3006,79	232,2563	12,9460	0,049077	1503,40	116,1282
1 x 2	-1037,94	232,2563	-4,4689	0,140146	-518,97	116,1282
1 x 3	-272,45	232,2563	-1,1731	0,449410	-136,22	116,1282
2 x 3	-238,84	232,2563	-1,0283	0,491110	-119,42	116,1282
1 x 2 x 3	-276,89	232,2563	-1,1922	0,444339	-138,44	116,1282

Analisando-se os valores de p apresentado na Tabela 5.25, verifica-se que H_2 é significativo.

A Equação 5.7 apresenta o modelo estatístico completo utilizando todos os fatores.

$$\begin{aligned} Mn_{\text{puro}} = & 11253,15 - 511,17 * E_2^0 - 498,96 * E_2^c + 1503,40 * H_2 - 518,97 * E_2^0 * E_2^c - 136,22 * E_2^0 * H_2 - \\ & 119,42 * E_2^c * H_2 - 138,44 * E_2^0 * E_2^c * H_2 \end{aligned} \quad 5.7$$

A Figura 5.9 apresenta o gráfico que compara os valores calculados pelo modelo completo com os valores obtidos pela simulação.

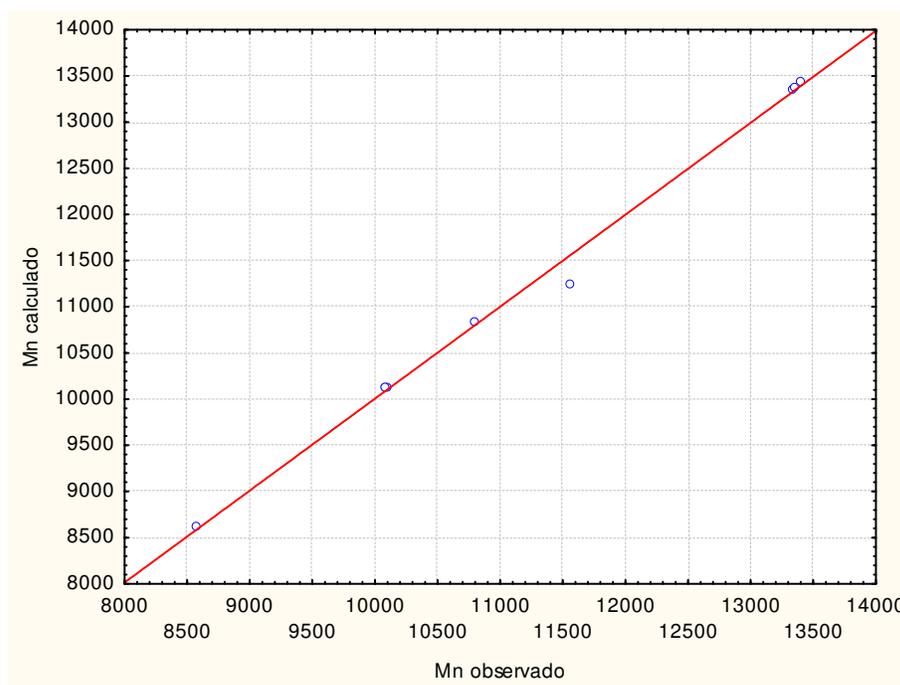


Figura 5.9. Valores de Mn previstos versus observados considerando todos os fatores no modelo.

Observa-se através da Figura 5.9 que o ajuste para a faixa em estudo é satisfatória.

5.5.4 Obtenção dos Modelos para Porcentagem de Extratáveis (X_E)

O procedimento utilizado para a obtenção dos modelos para porcentagem de extratáveis (X_E) seguiu os mesmos passos descritos para a obtenção da massa molar numérica média (M_n).

Para a realização do planejamento de experimentos considerou-se as 5 variáveis significativas encontradas para a porcentagem de extratáveis: E_1^c , E_2^0 , A_2^c , E_3^0 , E_3^c . Portanto, foram coletados 33 pontos no total, sendo 32 do planejamento fatorial de 2 níveis (2^5) e 1 referente ao ponto central.

Para este planejamento também foi realizado um deslocamento dos valores do ponto central, que foram obtidos de Arai e colaboradores [49], para o nível +1. Os valores adotados para o nível central tiveram uma variação de -8% e os valores considerados para nível -1 foram obtidos de uma variação de -16% do nível +1.

A Tabela 5.26 apresenta os valores utilizados em cada nível para o planejamento experimental.

Tabela 5.26. Níveis utilizados no planejamento experimental para obtenção do modelo X_E (cal/mol).

Nível	-1	0	+1
E_1^c	1,5794E+04	1,7298E+04	1,8802E+04
E_2^0	1,9548E+04	2,1409E+04	2,3271E+04
A_2^c	1,0176E+10	1,1145E+10	1,2114E+10
E_3^0	1,9190E+04	2,1017E+04	2,2845E+04
E_3^c	1,6887E+04	1,8495E+04	2,0103E+04

Obtenção do modelo para porcentagem de extratáveis (X_E) para o polímero com adição de argila organofilizada com Dodigen 1611

A Tabela 5.27 apresenta a matriz de planejamento para a obtenção de X_E e a Tabela 5.28 os resultados estatísticos.

Tabela 5.27. Matriz de Planejamento para a obtenção de X_E para o polímero com adição de argila organofilizada com Dodigen 1611.

	E_1^c	E_2^0	A_2^c	E_3^0	E_3^c	X_E
1	-1	-1	-1	-1	-1	8,19%
2	-1	-1	-1	-1	1	7,78%
3	-1	-1	-1	1	-1	8,13%
4	-1	-1	-1	1	1	8,01%
5	-1	-1	1	-1	-1	8,18%
6	-1	-1	1	-1	1	7,83%
7	-1	-1	1	1	-1	8,14%
8	-1	-1	1	1	1	7,99%
9	-1	1	-1	-1	-1	8,49%
10	-1	1	-1	-1	1	8,23%
11	-1	1	-1	1	-1	8,48%
12	-1	1	-1	1	1	7,79%
13	-1	1	1	-1	-1	8,48%
14	-1	1	1	-1	1	8,21%
15	-1	1	1	1	-1	8,47%
16	-1	1	1	1	1	7,77%
17	1	-1	-1	-1	-1	8,16%
18	1	-1	-1	-1	1	7,76%
19	1	-1	-1	1	-1	8,10%
20	1	-1	-1	1	1	9,50%
21	1	-1	1	-1	-1	8,17%
22	1	-1	1	-1	1	7,76%
23	1	-1	1	1	-1	8,12%
24	1	-1	1	1	1	9,51%
25	1	1	-1	-1	-1	8,40%
26	1	1	-1	-1	1	8,16%
27	1	1	-1	1	-1	8,55%
28	1	1	-1	1	1	7,83%
29	1	1	1	-1	-1	8,40%
30	1	1	1	-1	1	8,25%
31	1	1	1	1	-1	8,39%
32	1	1	1	1	1	7,82%
33	0	0	0	0	0	7,92%

Tabela 5.28. Resultados estatísticos para a obtenção do modelo de X_E para o polímero com adição de argila organofilizada com Dodigen 1611.

Fator	Efeito	σ_{efeito}	t (7)	p	Coefficiente	$\sigma_{\text{coeficiente}}$
Média	0,082120	0,000418	196,4812	0,000000	0,082120	0,000418
E_1^c (1)	-0,001647	0,000849	-1,9403	0,093487	-0,000824	0,000424
E_2^0 (2)	0,001340	0,000849	1,5791	0,158327	0,000670	0,000424
A_2^c (3)	-0,000049	0,000849	-0,0578	0,955559	-0,000025	0,000424
E_3^0 (4)	0,000244	0,000849	0,2878	0,781800	0,000122	0,000424
E_3^c (5)	0,001693	0,000849	1,9945	0,086318	0,000847	0,000424
1x2	0,001466	0,000849	1,7275	0,127706	0,000733	0,000424
1x3	0,000166	0,000849	0,1955	0,850562	0,000083	0,000424
1x4	-0,002845	0,000849	-3,3514	0,012227	-0,001422	0,000424
1x5	0,002043	0,000849	2,4064	0,047023	0,001021	0,000424
2x3	-0,000190	0,000849	-0,2240	0,829187	-0,000095	0,000424
2x4	-0,003262	0,000849	-3,8428	0,006351	-0,001631	0,000424
2x5	0,002114	0,000849	2,4909	0,041544	0,001057	0,000424
3x4	-0,000146	0,000849	-0,1716	0,868615	-0,000073	0,000424
3x5	-0,000012	0,000849	-0,0141	0,989120	-0,000006	0,000424
4x5	-0,001838	0,000849	-2,1657	0,067043	-0,000919	0,000424
1x2x3	-0,000020	0,000849	-0,0241	0,981453	-0,000010	0,000424
1x2x4	-0,003641	0,000849	-4,2897	0,003612	-0,001821	0,000424
1x2x5	0,001920	0,000849	2,2613	0,058216	0,000960	0,000424
1x3x4	0,000124	0,000849	0,1464	0,887741	0,000062	0,000424
1x3x5	0,000132	0,000849	0,1553	0,880999	0,000066	0,000424
1x4x5	-0,001727	0,000849	-2,0346	0,081355	-0,000864	0,000424
2x3x4	-0,000131	0,000849	-0,1547	0,881394	-0,000066	0,000424
2x3x5	-0,000120	0,000849	-0,1417	0,891334	-0,000060	0,000424
2x4x5	-0,001766	0,000849	-2,0801	0,076075	-0,000883	0,000424
3x4x5	-0,000014	0,000849	-0,0170	0,986895	-0,000007	0,000424

Através da análise do valor de p apresentado na Tabela 5.28, verifica-se que os fatores significativos são as interações 1x4, 1x5, 2x4, 2x5, 1x2x4.

O modelo estatístico completo foi gerado a partir dos coeficientes da Tabela 5.28 sendo apresentado pela equação 5.8.

$$\begin{aligned}
X_{EDodigen} = & 0,082120 - 0,000824 * E^c_1 + 0,000670 * E^0_2 - 0,000025 * A^c_2 + 0,000122 * E^0_3 + 0,000847 * \\
& E^c_3 + 0,000733 * E^c_1 * E^0_2 + 0,000083 * E^c_1 * A^c_2 - 0,001422 * E^c_1 * E^0_3 + 0,001021 * E^c_1 * E^c_3 - \\
& 0,000095 * E^0_2 * A^c_2 - 0,001631 * E^0_2 * E^0_3 + 0,001057 * E^0_2 * E^c_3 - 0,000073 * A^c_2 * E^0_3 - 0,000006 * \\
& A^c_2 * E^c_3 - 0,000919 * E^0_3 * E^c_3 - 0,000010 * E^c_1 * E^0_2 * A^c_2 \\
& - 0,001821 * E^c_1 * E^0_2 * E^0_3 + 0,000960 * E^c_1 * E^0_2 * E^c_3 + 0,000062 * E^c_1 * A^c_2 * E^0_3 + 0,000066 * E^c_1 * \\
& A^c_2 * E^c_3 - 0,000864 * E^c_1 * E^0_3 * E^c_3 - 0,000066 * E^0_2 * A^c_2 * E^0_3 - 0,000060 * E^0_2 * A^c_2 * E^c_3 - 0,000883 \\
& * E^0_2 * E^0_3 * E^c_3 - 0,000007 * A^c_2 * E^0_3 * E^c_3 \quad 5.8
\end{aligned}$$

A Figura 5.10 apresenta o gráfico que compara os valores calculados pelo modelo completo com os valores obtidos pela simulação.

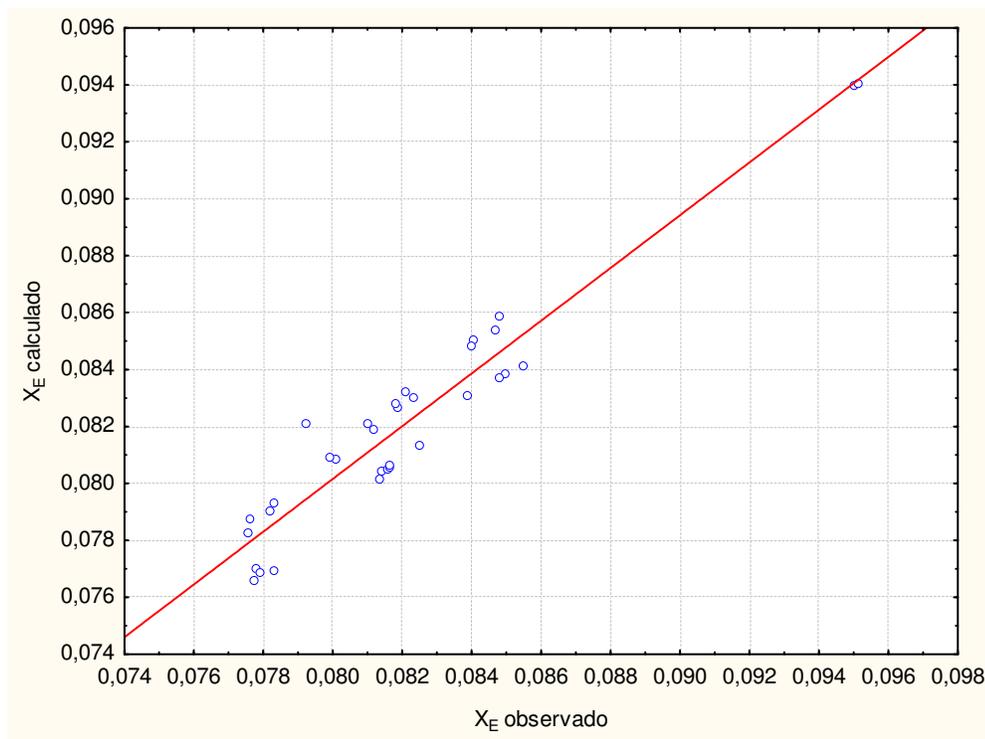


Figura 5.10. Valores de X_E previstos versus observados considerando todos os fatores no modelo.

Observa-se através da Figura 5.10 que o ajuste obtido para a faixa em estudo não foi tão preciso quando comparado aos modelos gerados para Mn.

Obtenção do modelo para porcentagem de extratáveis (X_E) para o polímero com adição de argila organofilizada com Praepagen WKTE

A Tabela 5.29 apresenta os resultados do planejamento fatorial de 2 níveis e a Tabela 5.30 apresenta os resultados estatísticos.

Tabela 5.29. Matriz de Planejamento para a obtenção de X_E para o polímero com adição de argila organofilizada com Praepagen WKTE.

	E_1^c	E_2^0	A_2^c	E_3^0	E_3^c	X_E
1	-1	-1	-1	-1	-1	8,43%
2	-1	-1	-1	-1	1	8,02%
3	-1	-1	-1	1	-1	8,28%
4	-1	-1	-1	1	1	8,06%
5	-1	-1	1	-1	-1	8,31%
6	-1	-1	1	-1	1	8,07%
7	-1	-1	1	1	-1	8,32%
8	-1	-1	1	1	1	8,04%
9	-1	1	-1	-1	-1	8,63%
10	-1	1	-1	-1	1	8,38%
11	-1	1	-1	1	-1	8,60%
12	-1	1	-1	1	1	7,88%
13	-1	1	1	-1	-1	8,62%
14	-1	1	1	-1	1	8,36%
15	-1	1	1	1	-1	8,59%
16	-1	1	1	1	1	7,83%
17	1	-1	-1	-1	-1	8,46%
18	1	-1	-1	-1	1	7,93%
19	1	-1	-1	1	-1	8,33%
20	1	-1	-1	1	1	9,43%
21	1	-1	1	-1	-1	8,30%
22	1	-1	1	-1	1	7,95%
23	1	-1	1	1	-1	8,27%
24	1	-1	1	1	1	9,52%
25	1	1	-1	-1	-1	8,54%
26	1	1	-1	-1	1	8,33%
27	1	1	-1	1	-1	8,65%
28	1	1	-1	1	1	7,88%
29	1	1	1	-1	-1	8,54%
30	1	1	1	-1	1	8,31%
31	1	1	1	1	-1	8,61%
32	1	1	1	1	1	7,88%
33	0	0	0	0	0	8,07%

Tabela 5.30. Resultados estatísticos para a obtenção do modelo de X_E para o polímero com adição de argila organofilizada com Praepagen WKTE.

Fator	Efeito	σ_{efeito}	t (7)	p	Coefficiente	$\sigma_{\text{coeficiente}}$
Média	0,083457	0,000414	201,5559	0,000000	0,083457	0,000414
E_1^c (1)	-0,002277	0,000841	-2,7079	0,030291	-0,001139	0,000420
E_2^0 (2)	0,000615	0,000841	0,7316	0,488179	0,000308	0,000420
A_2^c (3)	-0,000175	0,000841	-0,2083	0,840927	-0,000088	0,000420
E_3^0 (4)	-0,000056	0,000841	-0,0662	0,949048	-0,000028	0,000420
E_3^c (5)	0,001581	0,000841	1,8796	0,102219	0,000790	0,000420
1x2	0,000826	0,000841	0,9820	0,358827	0,000413	0,000420
1x3	0,000266	0,000841	0,3169	0,760583	0,000133	0,000420
1x4	-0,002655	0,000841	-3,1565	0,016006	-0,001327	0,000420
1x5	0,001658	0,000841	1,9714	0,089311	0,000829	0,000420
2x3	0,000122	0,000841	0,1452	0,888612	0,000061	0,000420
2x4	-0,002824	0,000841	-3,3578	0,012120	-0,001412	0,000420
2x5	0,002143	0,000841	2,5487	0,038176	0,001072	0,000420
3x4	-0,000006	0,000841	-0,0075	0,994263	-0,000003	0,000420
3x5	-0,000002	0,000841	-0,0025	0,998046	-0,000001	0,000420
4x5	-0,001749	0,000841	-2,0793	0,076160	-0,000874	0,000420
1x2x3	-0,000151	0,000841	-0,1800	0,862243	-0,000076	0,000420
1x2x4	-0,003398	0,000841	-4,0408	0,004928	-0,001699	0,000420
1x2x5	0,001871	0,000841	2,2245	0,061468	0,000935	0,000420
1x3x4	-0,000291	0,000841	-0,3458	0,739674	-0,000145	0,000420
1x3x5	0,000180	0,000841	0,2138	0,836824	0,000090	0,000420
1x4x5	-0,001598	0,000841	-1,8999	0,099225	-0,000799	0,000420
2x3x4	-0,000185	0,000841	-0,2202	0,831984	-0,000093	0,000420
2x3x5	0,000055	0,000841	0,0652	0,949851	0,000027	0,000420
2x4x5	-0,001653	0,000841	-1,9658	0,090051	-0,000827	0,000420
3x4x5	0,000062	0,000841	0,0736	0,943357	0,000031	0,000420

Através da análise do valor de p apresentado na Tabela 5.30, verifica-se que os fatores significativos são E_1^c e as interações 1x4, 2x4, 2x5, 1x2x4.

Mais uma vez, optou-se em utilizar o modelo estatístico completo, conforme é verificado pela equação 5.9.

$$\begin{aligned}
 X_{E\text{Praepagen}} = & 0,083457 - 0,001139 * E_1^c + 0,000308 * E_2^0 - 0,000088 * A_2^c - 0,000028 * E_3^0 + 0,000790 * \\
 & E_3^c + 0,000413 * E_1^c * E_2^0 + 0,000133 * E_1^c * A_2^c - 0,001327 * E_1^c * E_3^0 + 0,000829 * E_1^c * E_3^c \\
 & + 0,000061 * E_2^0 * A_2^c - 0,001412 * E_2^0 * E_3^0 + 0,001072 * E_2^0 * E_3^c - 0,000003 * A_2^c * E_3^0 - 0,000001 * \\
 & A_2^c * E_3^c - 0,000874 * E_3^0 * E_3^c - 0,000076 * E_1^c * E_2^0 * A_2^c - 0,001699 * E_1^c * E_2^0 * E_3^0 + 0,000935 * E_1^c * \\
 & E_2^0 * E_3^c - 0,000145 * E_1^c * A_2^c * E_3^0 + 0,000090 * E_1^c * A_2^c * E_3^c - 0,000799 * E_1^c * E_3^0 * E_3^c - 0,000093 * \\
 & E_2^0 * A_2^c * E_3^0 + 0,000027 * E_2^0 * A_2^c * E_3^c - 0,000827 * E_2^0 * E_3^0 * E_3^c + 0,000031 * A_2^c * E_3^0 * E_3^c
 \end{aligned}$$

5.9

A Figura 5.11 apresenta o gráfico que compara os valores calculados pelo modelo completo com os valores obtidos pela simulação.

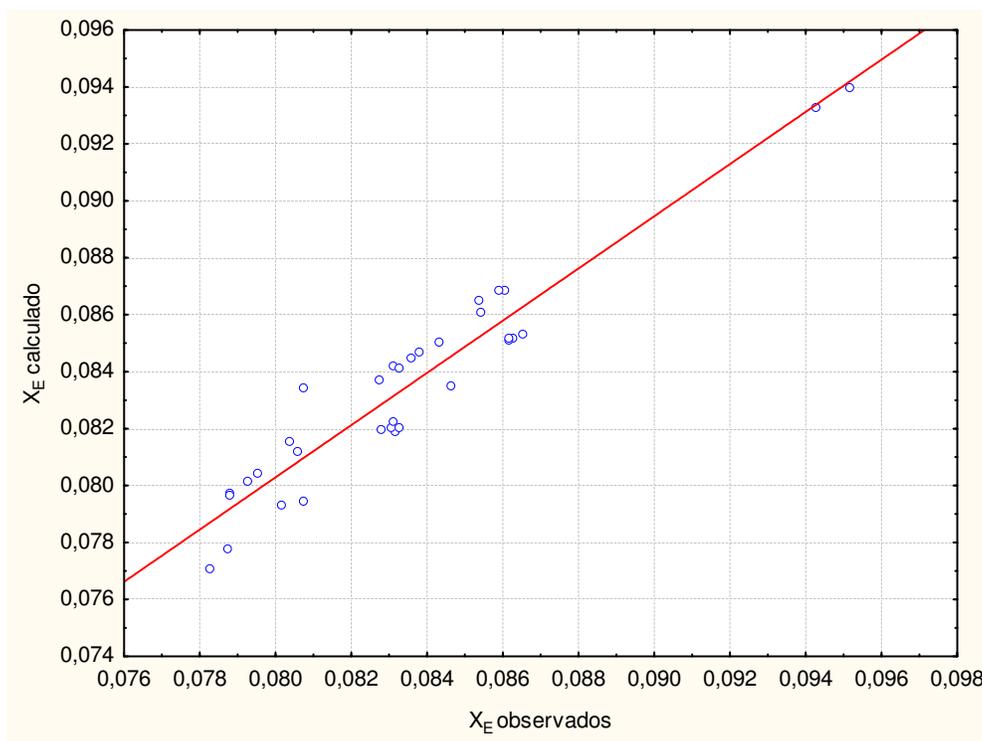


Figura 5.11. Valores de X_E previstos versus observados considerando todos os fatores no modelo.

A Figura 5.11 demonstra que o ajuste para a faixa em estudo é satisfatório.

Obtenção do modelo para porcentagem de extratáveis (X_E) para o polímero com adição de argila organofilizada com Aminoácido

A Tabela 5.31 apresenta os resultados do planejamento fatorial de 2 níveis e a Tabela 5.32 apresenta os resultados estatísticos.

Tabela 5.31. Matriz de Planejamento para a obtenção de X_E para o polímero com adição de argila organofilizada com Aminoácido.

	E_1^c	E_2^0	A_2^c	E_3^0	E_3^c	X_E
1	-1	-1	-1	-1	-1	8,46%
2	-1	-1	-1	-1	1	7,88%
3	-1	-1	-1	1	-1	8,27%
4	-1	-1	-1	1	1	7,86%
5	-1	-1	1	-1	-1	8,32%
6	-1	-1	1	-1	1	7,88%
7	-1	-1	1	1	-1	8,27%
8	-1	-1	1	1	1	7,85%
9	-1	1	-1	-1	-1	8,64%
10	-1	1	-1	-1	1	8,36%
11	-1	1	-1	1	-1	8,61%
12	-1	1	-1	1	1	7,84%
13	-1	1	1	-1	-1	8,62%
14	-1	1	1	-1	1	8,34%
15	-1	1	1	1	-1	8,60%
16	-1	1	1	1	1	7,79%
17	1	-1	-1	-1	-1	8,31%
18	1	-1	-1	-1	1	8,03%
19	1	-1	-1	1	-1	8,24%
20	1	-1	-1	1	1	9,02%
21	1	-1	1	-1	-1	8,31%
22	1	-1	1	-1	1	7,86%
23	1	-1	1	1	-1	8,38%
24	1	-1	1	1	1	9,01%
25	1	1	-1	-1	-1	8,69%
26	1	1	-1	-1	1	8,31%
27	1	1	-1	1	-1	8,54%
28	1	1	-1	1	1	7,90%
29	1	1	1	-1	-1	8,56%
30	1	1	1	-1	1	8,30%
31	1	1	1	1	-1	8,53%
32	1	1	1	1	1	7,83%
33	0	0	0	0	0	8,02%

Tabela 5.32. Resultados estatísticos para a obtenção do modelo de X_E para o polímero com adição de argila organofilizada com Aminoácido.

Fator	Efeito	σ_{efeito}	t (7)	p	Coefficiente	$\sigma_{\text{coeficiente}}$
Média	0,082861	0,000267	310,0285	0,000000	0,082861	0,000267
E_1^c (1)	-0,003304	0,000543	-6,0869	0,000497	-0,001652	0,000271
E_2^0 (2)	-0,000197	0,000543	-0,3636	0,726855	-0,000099	0,000271
A_2^c (3)	-0,000313	0,000543	-0,5770	0,581983	-0,000157	0,000271
E_3^0 (4)	0,000938	0,000543	1,7289	0,127457	0,000469	0,000271
E_3^c (5)	0,001389	0,000543	2,5594	0,037585	0,000695	0,000271
1x2	0,000376	0,000543	0,6930	0,510648	0,000188	0,000271
1x3	-0,000098	0,000543	-0,1800	0,862285	-0,000049	0,000271
1x4	-0,001840	0,000543	-3,3892	0,011613	-0,000920	0,000271
1x5	0,001682	0,000543	3,0993	0,017339	0,000841	0,000271
2x3	0,000293	0,000543	0,5391	0,606514	0,000146	0,000271
2x4	-0,002523	0,000543	-4,6478	0,002348	-0,001261	0,000271
2x5	0,001559	0,000543	2,8727	0,023901	0,000780	0,000271
3x4	-0,000088	0,000543	-0,1625	0,875536	-0,000044	0,000271
3x5	-0,000005	0,000543	-0,0083	0,993615	-0,000002	0,000271
4x5	-0,001555	0,000543	-2,8653	0,024154	-0,000778	0,000271
1x2x3	-0,000208	0,000543	-0,3825	0,713461	-0,000104	0,000271
1x2x4	-0,002532	0,000543	-4,6654	0,002300	-0,001266	0,000271
1x2x5	0,001425	0,000543	2,6243	0,034194	0,000712	0,000271
1x3x4	0,000117	0,000543	0,2148	0,836027	0,000058	0,000271
1x3x5	-0,000215	0,000543	-0,3966	0,703451	-0,000108	0,000271
1x4x5	-0,001499	0,000543	-2,7619	0,028021	-0,000750	0,000271
2x3x4	-0,000244	0,000543	-0,4495	0,666678	-0,000122	0,000271
2x3x5	0,000155	0,000543	0,2854	0,783617	0,000077	0,000271
2x4x5	-0,001481	0,000543	-2,7275	0,029445	-0,000740	0,000271
3x4x5	-0,000139	0,000543	-0,2552	0,805876	-0,000069	0,000271

Através da análise do valor de p apresentado na Tabela 5.32, verifica-se que os fatores significativos são E_1^c e E_3^c e as interações 1x4, 1x5, 2x4, 2x5, 4x5, 1x2x4, 1x2x5, 1x4x5, 2x4x5.

O modelo estatístico completo é apresentado pela equação 5.10, devido a sua melhor representatividade na validação do processo.

$$\begin{aligned}
X_{E\text{Aminoácido}} = & 0,082861 - 0,001652 * E_1^c - 0,000099 * E_2^0 - 0,000157 * A_2^c + 0,000469 * E_3^0 + 0,000695 * \\
& E_3^c + 0,000188 * E_1^c * E_2^0 - 0,000049 * E_1^c * A_2^c - 0,000920 * E_1^c * E_3^0 + 0,000841 * E_1^c * E_3^c \\
& + 0,000146 * E_2^0 * A_2^c - 0,001261 * E_2^0 * E_3^0 + 0,000780 * E_2^0 * E_3^c - 0,000044 * A_2^c * E_3^0 - 0,000002 * \\
& A_2^c * E_3^c - 0,000778 * E_3^0 * E_3^c - 0,000104 * E_1^c * E_2^0 * A_2^c - 0,001266 * E_1^c * E_2^0 * E_3^0 + 0,000712 * E_1^c * \\
& E_2^0 * E_3^c + 0,000058 * E_1^c * A_2^c * E_3^0 - 0,000108 * E_1^c * A_2^c * E_3^c - 0,000750 * E_1^c * E_3^0 * E_3^c - 0,000122 * \\
& E_2^0 * A_2^c * E_3^0 + 0,000077 * E_2^0 * A_2^c * E_3^c - 0,000740 * E_2^0 * E_3^0 * E_3^c - 0,000069 * A_2^c * E_3^0 * E_3^c
\end{aligned}$$

5.10

A Figura 5.12 apresenta o gráfico que compara os valores calculados pelo modelo completo com os valores obtidos pela simulação.

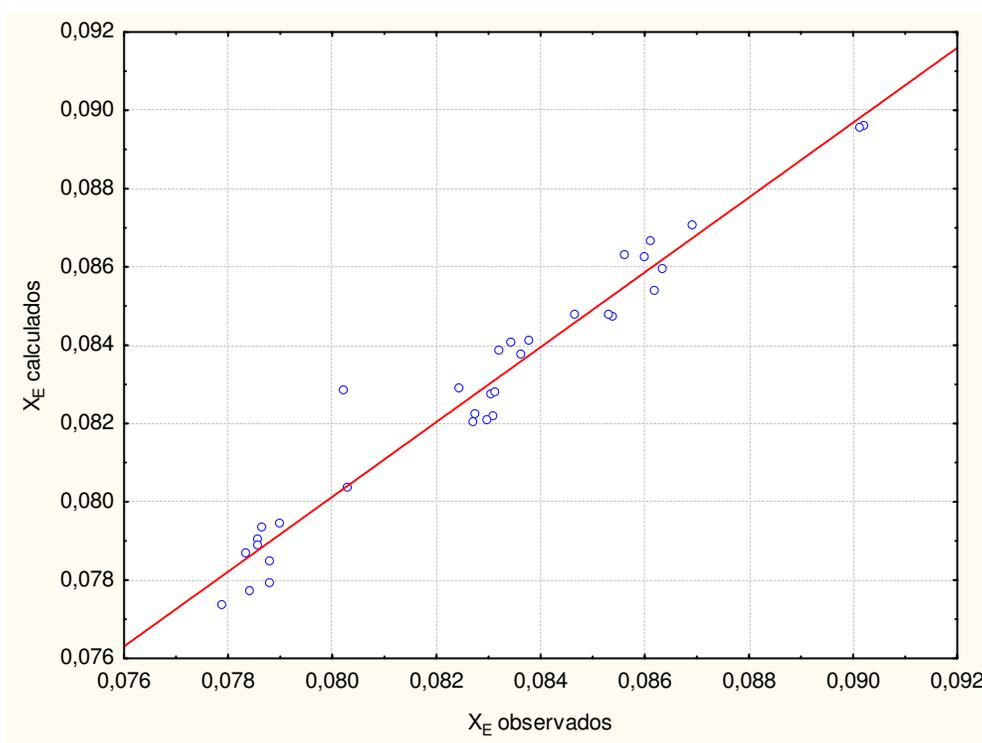


Figura 5.12. Valores de X_E previstos versus observados considerando todos os fatores no modelo.

Observa-se que houve uma boa concordância dos valores preditos com os observados.

Obtenção do modelo para porcentagem de extratáveis (X_E) para o polímero com adição de argila sódica

A Tabela 5.33 apresenta os resultados do planejamento fatorial de 2 níveis e a Tabela 5.34 apresenta os resultados estatísticos.

Tabela 5.33. Matriz de Planejamento para a obtenção de X_E para o polímero com adição de argila sódica.

	E_1^c	E_2^0	A_2^c	E_3^0	E_3^c	X_E
1	-1	-1	-1	-1	-1	8,49%
2	-1	-1	-1	-1	1	8,05%
3	-1	-1	-1	1	-1	8,35%
4	-1	-1	-1	1	1	8,04%
5	-1	-1	1	-1	-1	8,46%
6	-1	-1	1	-1	1	8,04%
7	-1	-1	1	1	-1	8,49%
8	-1	-1	1	1	1	8,03%
9	-1	1	-1	-1	-1	8,82%
10	-1	1	-1	-1	1	8,84%
11	-1	1	-1	1	-1	8,78%
12	-1	1	-1	1	1	7,94%
13	-1	1	1	-1	-1	8,62%
14	-1	1	1	-1	1	8,52%
15	-1	1	1	1	-1	8,59%
16	-1	1	1	1	1	7,88%
17	1	-1	-1	-1	-1	8,49%
18	1	-1	-1	-1	1	7,95%
19	1	-1	-1	1	-1	8,29%
20	1	-1	-1	1	1	9,64%
21	1	-1	1	-1	-1	8,38%
22	1	-1	1	-1	1	8,04%
23	1	-1	1	1	-1	8,31%
24	1	-1	1	1	1	9,64%
25	1	1	-1	-1	-1	8,55%
26	1	1	-1	-1	1	8,48%
27	1	1	-1	1	-1	8,77%
28	1	1	-1	1	1	7,93%
29	1	1	1	-1	-1	8,74%
30	1	1	1	-1	1	8,48%
31	1	1	1	1	-1	8,78%
32	1	1	1	1	1	7,93%
33	0	0	0	0	0	8,24%

Tabela 5.34. Resultados estatísticos para a obtenção do modelo de X_E para o polímero com adição de argila sódica.

Fator	Efeito	σ_{efeito}	t (7)	p	Coefficiente	$\sigma_{\text{coeficiente}}$
Média	0,084416	0,000429	196,7761	0,000000	0,084416	0,000429
E_1^c (1)	-0,002179	0,000871	-2,5008	0,040944	-0,001089	0,000436
E_2^0 (2)	0,000266	0,000871	0,3049	0,769309	0,000133	0,000436
A_2^c (3)	-0,000299	0,000871	-0,3430	0,741668	-0,000149	0,000436
E_3^0 (4)	0,000609	0,000871	0,6989	0,507136	0,000304	0,000436
E_3^c (5)	0,001542	0,000871	1,7693	0,120150	0,000771	0,000436
1x2	0,000508	0,000871	0,5836	0,577828	0,000254	0,000436
1x3	-0,000086	0,000871	-0,0989	0,923983	-0,000043	0,000436
1x4	-0,002390	0,000871	-2,7427	0,028804	-0,001195	0,000436
1x5	0,001907	0,000871	2,1889	0,064780	0,000954	0,000436
2x3	0,000197	0,000871	0,2265	0,827283	0,000099	0,000436
2x4	-0,003335	0,000871	-3,8275	0,006479	-0,001667	0,000436
2x5	0,002466	0,000871	2,8299	0,025411	0,001233	0,000436
3x4	-0,000406	0,000871	-0,4662	0,655218	-0,000203	0,000436
3x5	0,000539	0,000871	0,6191	0,555473	0,000270	0,000436
4x5	-0,001959	0,000871	-2,2485	0,059326	-0,000980	0,000436
1x2x3	0,000038	0,000871	0,0433	0,966662	0,000019	0,000436
1x2x4	-0,004054	0,000871	-4,6527	0,002335	-0,002027	0,000436
1x2x5	0,002228	0,000871	2,5571	0,037709	0,001114	0,000436
1x3x4	-0,000156	0,000871	-0,1796	0,862563	-0,000078	0,000436
1x3x5	0,000070	0,000871	0,0804	0,938172	0,000035	0,000436
1x4x5	-0,002374	0,000871	-2,7241	0,029588	-0,001187	0,000436
2x3x4	-0,000066	0,000871	-0,0761	0,941455	-0,000033	0,000436
2x3x5	-0,000358	0,000871	-0,4104	0,693784	-0,000179	0,000436
2x4x5	-0,001482	0,000871	-1,7004	0,132850	-0,000741	0,000436
3x4x5	0,000691	0,000871	0,7930	0,453839	0,000345	0,000436

Através da análise do valor de p apresentado na Tabela 5.34, verifica-se que os fatores significativos são E_1^c e as interações 1x4, 2x4, 2x5, 1x2x4, 1x2x5, 1x4x5 e o modelo estatístico completo gerado se encontra na equação 5.11.

$$\begin{aligned}
 X_{\text{Esódica}} = & 0,084416 - 0,001089 * E^c_1 + 0,000133 * E^0_2 - 0,000149 * A^c_2 + 0,000304 * E^0_3 + 0,000771 * \\
 & E^c_3 + 0,000254 * E^c_1 * E^0_2 - 0,000043 * E^c_1 * A^c_2 - 0,001195 * E^c_1 * E^0_3 + 0,000954 * E^c_1 * \\
 & E^c_3 + 0,000099 * E^0_2 * A^c_2 - 0,001667 * E^0_2 * E^0_3 + 0,001233 * E^0_2 * E^c_3 - 0,000203 * A^c_2 * E^0_3 + 0,000270 * \\
 & A^c_2 * E^c_3 - 0,000980 * E^0_3 * E^c_3 + 0,000019 * E^c_1 * E^0_2 * A^c_2 - 0,002027 * E^c_1 * E^0_2 * E^0_3 + 0,001114 * E^c_1 * \\
 & E^0_2 * E^c_3 - 0,000078 * E^c_1 * A^c_2 * E^0_3 + 0,000035 * E^c_1 * A^c_2 * E^c_3 - 0,001187 * E^c_1 * E^0_3 * E^c_3 - 0,000033 * \\
 & E^0_2 * A^c_2 * E^0_3 - 0,000179 * E^0_2 * A^c_2 * E^c_3 - 0,000741 * E^0_2 * E^0_3 * E^c_3 + 0,000345 * A^c_2 * E^0_3 * E^c_3
 \end{aligned}$$

5.11

A Figura 5.13 apresenta o gráfico que compara os valores calculados pelo modelo completo com os valores obtidos pela simulação.

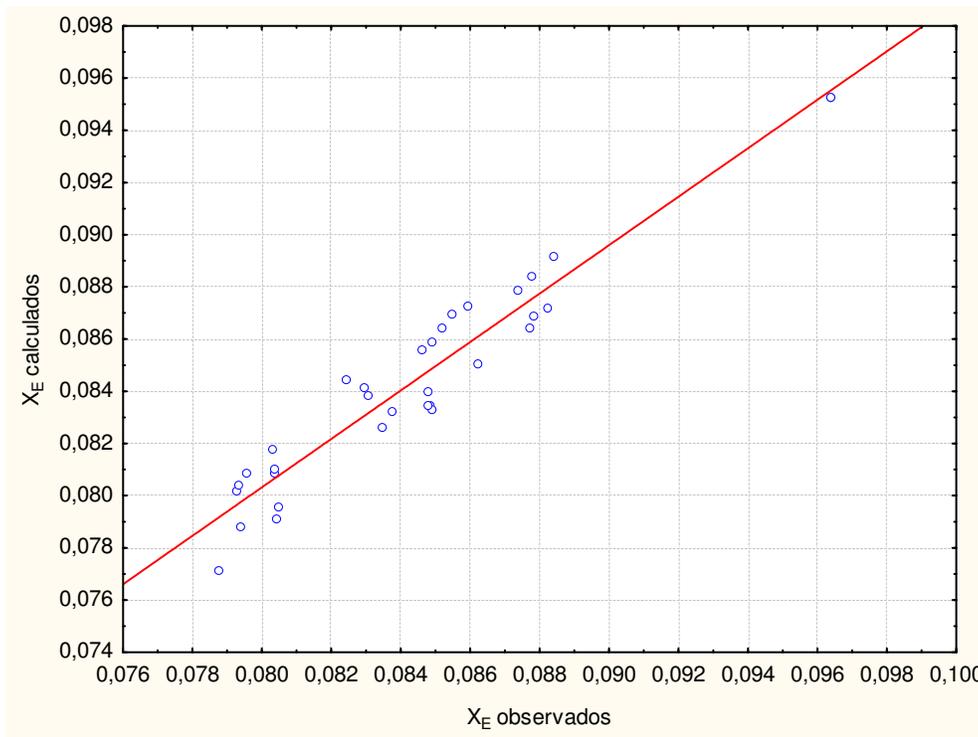


Figura 5.13. Valores de X_E previstos versus observados considerando todos os fatores no modelo.

Observa-se através da Figura 5.13 que houve uma boa concordância dos valores preditos com os observados.

Obtenção do modelo para porcentagem de extratáveis (X_E) para o polímero puro

A Tabela 5.35 apresenta os resultados do planejamento fatorial de 2 níveis e a Tabela 5.36 apresenta os resultados estatísticos.

Tabela 5.35. Matriz de Planejamento para a obtenção de X_E para o polímero puro.

	E_1^c	E_2^0	A_2^c	E_3^0	E_3^c	X_E
1	-1	-1	-1	-1	-1	8,11%
2	-1	-1	-1	-1	1	8,33%
3	-1	-1	-1	1	-1	8,19%
4	-1	-1	-1	1	1	8,67%
5	-1	-1	1	-1	-1	8,12%
6	-1	-1	1	-1	1	8,33%
7	-1	-1	1	1	-1	8,19%
8	-1	-1	1	1	1	8,66%
9	-1	1	-1	-1	-1	7,89%
10	-1	1	-1	-1	1	8,47%
11	-1	1	-1	1	-1	8,16%
12	-1	1	-1	1	1	8,40%
13	-1	1	1	-1	-1	7,91%
14	-1	1	1	-1	1	8,55%
15	-1	1	1	1	-1	7,97%
16	-1	1	1	1	1	8,41%
17	1	-1	-1	-1	-1	8,13%
18	1	-1	-1	-1	1	8,30%
19	1	-1	-1	1	-1	8,18%
20	1	-1	-1	1	1	10,19%
21	1	-1	1	-1	-1	8,16%
22	1	-1	1	-1	1	8,33%
23	1	-1	1	1	-1	8,18%
24	1	-1	1	1	1	10,19%
25	1	1	-1	-1	-1	7,82%
26	1	1	-1	-1	1	8,43%
27	1	1	-1	1	-1	7,88%
28	1	1	-1	1	1	8,42%
29	1	1	1	-1	-1	7,82%
30	1	1	1	-1	1	8,49%
31	1	1	1	1	-1	7,91%
32	1	1	1	1	1	8,43%
33	0	0	0	0	0	8,43%

Tabela 5.36. Resultados estatísticos para a obtenção do modelo de X_E para o polímero puro.

Fator	Efeito	σ_{efeito}	t (7)	p	Coefficiente	$\sigma_{\text{coeficiente}}$
Média	0,083528	0,000337	248,0043	0,000000	0,083528	0,000337
E_1^c (1)	0,006230	0,000684	9,1070	0,000039	0,003115	0,000342
E_2^0 (2)	0,003016	0,000684	4,4093	0,003122	0,001508	0,000342
A_2^c (3)	0,000037	0,000684	0,0545	0,958083	0,000019	0,000342
E_3^0 (4)	-0,003299	0,000684	-4,8234	0,001914	-0,001650	0,000342
E_3^c (5)	0,001570	0,000684	2,2945	0,055438	0,000785	0,000342
1x2	0,002147	0,000684	3,1382	0,016419	0,001073	0,000342
1x3	0,000178	0,000684	0,2603	0,802159	0,000089	0,000342
1x4	-0,000928	0,000684	-1,3565	0,217061	-0,000464	0,000342
1x5	0,002131	0,000684	3,1152	0,016958	0,001065	0,000342
2x3	-0,000219	0,000684	-0,3204	0,758033	-0,000110	0,000342
2x4	-0,002789	0,000684	-4,0778	0,004702	-0,001395	0,000342
2x5	0,001854	0,000684	2,7097	0,030212	0,000927	0,000342
3x4	-0,000024	0,000684	-0,0354	0,972764	-0,000012	0,000342
3x5	0,000150	0,000684	0,2196	0,832435	0,000075	0,000342
4x5	-0,002275	0,000684	-3,3260	0,012660	-0,001138	0,000342
1x2x3	0,000031	0,000684	0,0451	0,965315	0,000015	0,000342
1x2x4	-0,003102	0,000684	-4,5350	0,002684	-0,001551	0,000342
1x2x5	0,002173	0,000684	3,1769	0,015557	0,001087	0,000342
1x3x4	0,000179	0,000684	0,2621	0,800822	0,000090	0,000342
1x3x5	-0,000137	0,000684	-0,2007	0,846643	-0,000069	0,000342
1x4x5	-0,001597	0,000684	-2,3345	0,052265	-0,000798	0,000342
2x3x4	-0,000137	0,000684	-0,2003	0,846957	-0,000068	0,000342
2x3x5	0,000138	0,000684	0,2015	0,846006	0,000069	0,000342
2x4x5	-0,001904	0,000684	-2,7830	0,027181	-0,000952	0,000342
3x4x5	0,000074	0,000684	0,1079	0,917134	0,000037	0,000342

Através da análise do valor de p apresentado na Tabela 5.36, verifica-se que os fatores significativos são E_1^c , E_2^0 e E_3^0 e as interações 1x2, 1x5, 2x4, 2x5, 4x5, 1x2x4, 1x2x5, 2x4x5.

O modelo completo foi o escolhido e apresentado na equação 5.12.

$$\begin{aligned}
 X_{E_{\text{puro}}} = & 0,083528 + 0,003115 * E^c_1 + 0,001508 * E^0_2 + 0,000019 * A^c_2 - 0,001650 * E^0_3 + 0,000785 * \\
 & E^c_3 + 0,001073 * E^c_1 * E^0_2 + 0,000089 * E^c_1 * A^c_2 - 0,000464 * E^c_1 * E^0_3 + 0,001065 * E^c_1 * E^c_3 - 0,000110 * \\
 & E^0_2 * A^c_2 - 0,001395 * E^0_2 * E^0_3 + 0,000927 * E^0_2 * E^c_3 - 0,000012 * A^c_2 * E^0_3 + 0,000075 * A^c_2 * E^c_3 - \\
 & 0,001138 * E^0_3 * E^c_3 + 0,000015 * E^c_1 * E^0_2 * A^c_2 - 0,001551 * E^c_1 * E^0_2 * E^0_3 + 0,001087 * E^c_1 * E^0_2 * \\
 & E^c_3 + 0,000090 * E^c_1 * A^c_2 * E^0_3 - 0,000069 * E^c_1 * A^c_2 * E^c_3 - 0,000798 * E^c_1 * E^0_3 * E^c_3 - 0,000068 * E^0_2 * \\
 & A^c_2 * E^0_3 + 0,000069 * E^0_2 * A^c_2 * E^c_3 - 0,000952 * E^0_2 * E^0_3 * E^c_3 + 0,000037 * A^c_2 * E^0_3 * E^c_3
 \end{aligned}$$

5.12

A Figura 5.14 apresenta o gráfico que compara os valores calculados pelo modelo completo com os valores obtidos pela simulação.

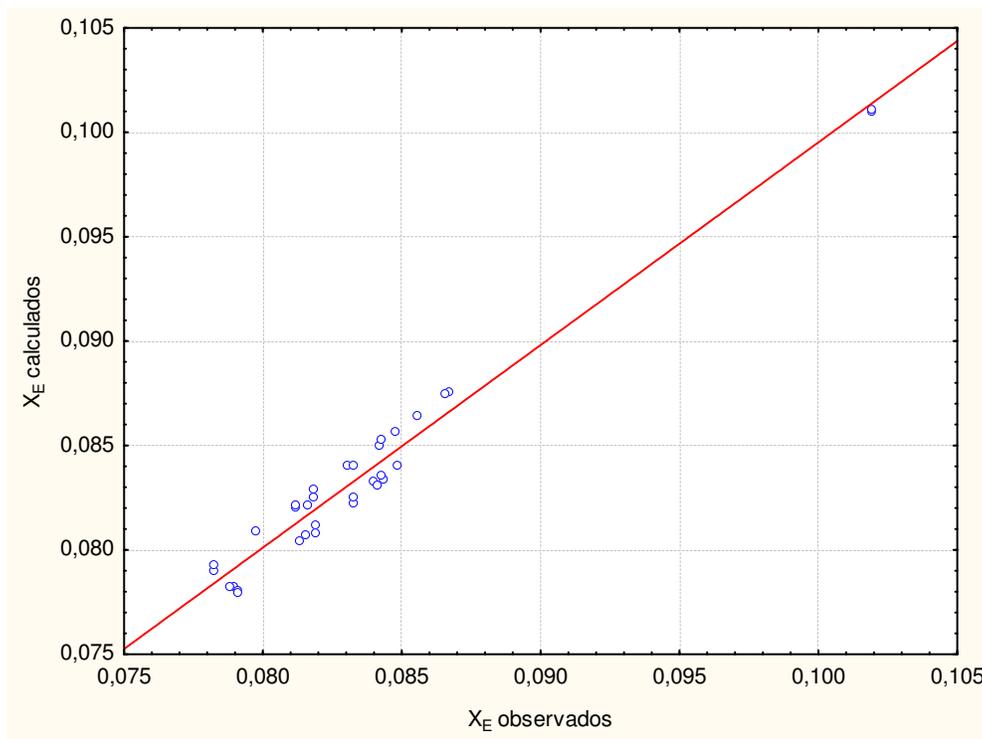


Figura 5.14. Valores de X_E previstos versus observados considerando todos os fatores no modelo.

A Figura 5.14 apresenta o ajuste realizado entre os valores observados e previstos referente ao modelo gerado.

5.5.5 Ajuste de parâmetros cinéticos utilizando algoritmo genético

Utilizou-se o algoritmo genético de codificação binária (GA), desenvolvido por David Carroll [54], como método de otimização para o ajuste dos parâmetros cinéticos selecionados anteriormente.

O algoritmo genético foi estruturado de forma que as informações referentes a um determinado sistema pudessem ser codificadas de maneira análoga aos cromossomos biológicos. Desta forma, o algoritmo proposto assemelha-se muito ao processo evolutivo natural [50].

O algoritmo genético básico envolve cinco passos: codificação das variáveis, criação da população inicial, avaliação da resposta, cruzamento e mutação [50].

A Figura 5.15 apresenta as principais etapas do algoritmo genético básico. Os passos 2 a 6 são continuamente repetidos até que um critério de parada seja satisfeito. Como critério de parada para algoritmo genético, normalmente adota-se um número máximo de gerações ou até que um erro mínimo seja alcançado [50].

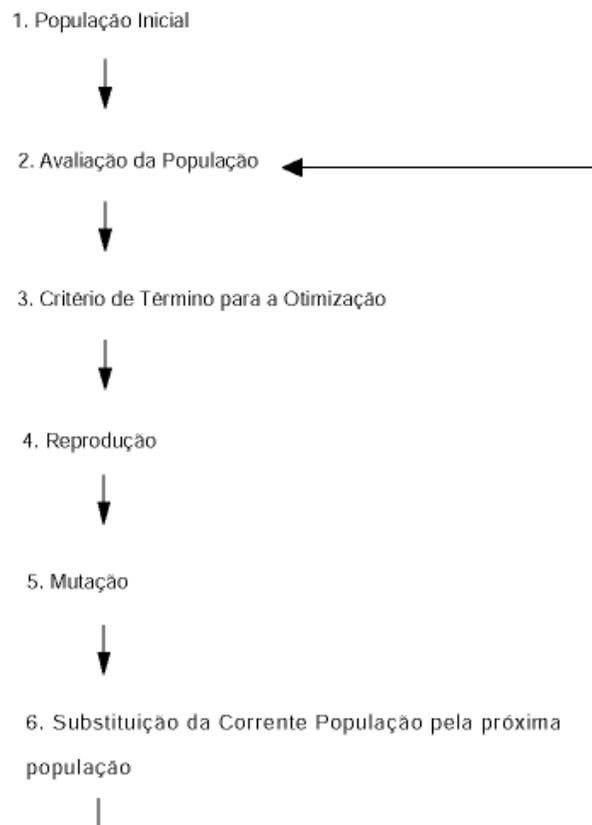


Figura 5.15. Fluxograma mostrando as principais etapas do algoritmo genético básico [50].

O algoritmo genético utilizado levou em consideração os seguintes parâmetros genéticos: 125 gerações, 11 indivíduos, 70% de probabilidade de cruzamento, mutação jump de 1% e mutação creep de 1,6%.

Os modelos estatísticos apresentados anteriormente para M_n e X_E foram utilizados para a formulação das duas funções objetivo a serem atingidas pelo algoritmo genético.

Foram considerados duas abordagens diferentes para a otimização do ajuste dos parâmetros cinéticos. A primeira abordagem de otimização foi utilizada individualmente para cada polímero produzido e teve como função objetivo:

$$\text{Minimizar: } F = (M_{n,\text{calculado}} - M_{n,\text{experimental}})^2 - (X_{E1,\text{calculado}} - X_{E1,\text{experimental}})^2$$

$$\text{onde: } F = f(E_2^0, E_1^c, E_2^c, A_2^c, H_2, E_3^0, E_3^c)$$

5.13

Sendo que E_2^0 é um parâmetro cinético significativo para as duas variáveis de resposta.

Na segunda abordagem de otimização foram utilizados os modelos obtidos de cada polímero produzido com a adição de argila sem considerar o modelo obtido para o polímero puro, pois os parâmetros cinéticos foram otimizados simultaneamente. Foi obtida uma função objetivo para Mn e outra para X_E , sendo que na função objetivo para determinação de extratáveis fixou-se o valor do parâmetro cinético E_2^0 obtido da otimização dos modelos de Mn:

$$\text{Minimizar: } F_{Mn} = \sum_{i=1}^4 (Mn_{\text{calculado } i} - Mn_{\text{experimental } i})^2$$

$$\text{onde: } F_{Mn} = f(E_2^0, E_2^2, H_2)$$

$$\text{Minimizar: } F_{X_E} = \sum_{i=1}^4 (X_{E_{\text{calculado } i}} - X_{E_{\text{experimental } i}})^2$$

$$\text{onde: } F_{X_E} = f(E_1^v, A_2^v, E_3^0, E_3^v)$$

5.14

Nenhuma restrição foi feita quanto as variáveis dependentes, porém, foi estabelecido que os valores dos parâmetros cinéticos a serem ajustados deveriam ter um valor mínimo correspondente ao nível -1 e o valor máximo no nível +1. Essa restrição é necessária pois o modelo estatístico para cada polímero produzido foi obtido utilizando-se essa faixa de valores não podendo ser extrapolado.

Como dito anteriormente no caso da função objetivo para a determinação de X_E , o valor do parâmetro cinético E_2^0 assumiu o valor encontrado na otimização realizada para Mn.

Após a realização da otimização, comparou-se os valores obtidos experimentalmente dos polímeros com adição de argila com os valores obtidos pelo simulador.

A massa molar média numérica (Mn) experimental foi obtida indiretamente através da massa ponderal média obtida através do reômetro de placas paralelas (Capítulo 4). A Equação 5.15 apresenta o cálculo utilizado para a obtenção de Mn.

$$M_n = \frac{M_w}{IPD}$$

5.15

onde:

Mw: massa molar obtida pela reometria;

IPD: índice de polidispersão.

Segundo Funai [47], o valor de equilíbrio para o índice de polidispersão quando se trabalha com ácido monofuncional tende assintoticamente a 2. No entanto, antes de atingir o equilíbrio, seu valor é superior a 2. Para o cálculo de Mn foi considerado um IPD de 2,7.

Foi verificado por Ahn [51], que para uma concentração de ácido acético de 0,5% vol. e 3 horas de reação (tempo em que a temperatura permanece constante), tem-se um IPD de aproximadamente 3 [47].

A massa molar média numérica (Mn) obtida após o ajuste dos parâmetros cinéticos é obtida diretamente pela simulação.

A Tabela 5.37 apresenta os valores otimizados dos parâmetros cinéticos significativos através da função objetivo referente a primeira abordagem para cada polímero.

Tabela 5.37. Valores otimizados dos parâmetros cinéticos (cal/mol) através da primeira abordagem.

Polímero	E_2^0	E_2^c	H_2	E_1^c	A_2^c	E_3^0	E_3^c
PA + argila Dodigen 1611	2,25E+04	1,93E+04	-5,08E+03	1,88E+04	1,20E+10	2,26E+04	1,70E+04
PA + argila Praepagen WKTE	1,96E+04	1,74E+04	-5,92E+03	1,88E+04	1,07E+10	1,92E+04	1,71E+04
PA + argila Aminoácido	2,25E+04	2,05E+04	-5,35E+03	1,88E+04	1,17E+10	1,95E+04	1,69E+04
PA + argila Sódica	2,15E+04	1,80E+04	-5,29E+03	1,87E+04	1,09E+10	1,92E+04	1,69E+04
PA puro	1,95E+04	1,74E+04	-5,50E+03	1,59E+04	1,21E+10	2,28E+04	1,69E+04

A Tabela 5.38 apresenta os valores otimizados dos parâmetros cinéticos significativos através da função objetivo referente a segunda abordagem. Nesta abordagem, os parâmetros cinéticos foram otimizados considerando o ajuste dos modelos obtidos dos 4 polímeros com adição de argila simultaneamente.

Tabela 5.38. Valores otimizados dos parâmetros cinéticos (cal/mol) através da segunda abordagem.

E_2^0	E_2^c	H_2	E_1^c	A_2^c	E_3^0	E_3^c
2,30E+04	1,96E+04	-5,94E+03	1,88E+04	1,21E+10	2,28E+04	1,71E+04

5.5.6 Validação do Simulador

Após a realização da otimização dos parâmetros cinéticos através do método de algoritmo genético utilizando os modelos estatísticos para Mn e X_E foi realizada a validação do simulador. Esta validação consiste na inserção dos valores otimizados dos parâmetros cinéticos ajustados no simulador utilizando as mesmas condições experimentais para cada polímero produzido e a comparação dos resultados obtidos de Mn e X_E com os resultados experimentais.

A Tabela 5.39 apresenta os valores obtidos no simulador usando a primeira abordagem e a comparação com os valores obtidos experimentalmente de Mn e X_E .

Tabela 5.39: Comparação dos resultados experimentais e simulados após otimização pela primeira abordagem.

Polímero	Variável de resposta	Resultado Experimental	Resultado Simulado	Erro (%)
PA + argila Dodigen 1611	Mn (g/mol)	10323,10	10366,20	0,42
	X_E (%)	5,59	8,54	52,77
PA + argila Praepagen WKTE	Mn (g/mol)	15158,42	14995,30	1,08
	X_E (%)	1,83	8,26	351,37
PA + argila Aminoácido	Mn (g/mol)	10403,54	10930,27	5,06
	X_E (%)	4,70	8,61	83,19
PA + argila Sódica	Mn (g/mol)	12649,97	12871,20	1,75
	X_E (%)	3,32	8,57	158,13
PA puro	Mn (g/mol)	11851,00	11073,31	6,56
	X_E (%)	3,14	8,18	160,51

Através da análise da Tabela 5.39 é possível verificar que o erro obtido com relação a massa molar média numérica (Mn) variou de 0,42% a 6,56%, um erro pequeno e aceitável, uma vez que a análise da massa molar experimental também possui erros intrínsecos ao procedimento.

Em relação a porcentagem de extratáveis (X_E), como dito no Capítulo 4, devido as perdas ocorridas durante o processo de polimerização, devido a vazamentos do reator e ao próprio

procedimento de descarga, era esperado um erro elevado quando realizada a comparação entre os valores experimentais e simulados. Acredita-se que através do valor simulado é possível mensurar a quantidade de extratáveis perdida durante o procedimento. Desta forma, a validação do simulador é garantida através da comparação dos valores de Mn, enquanto os valores de X_E obtidos pelo simulador permitem a obtenção de um valor aproximado da quantidade de material que é perdido durante o processo de polimerização.

A Tabela 5.40 apresenta os valores obtidos no simulador usando a segunda abordagem e a comparação com os valores obtidos experimentalmente de Mn e X_E .

Tabela 5.40: Comparação dos resultados experimentais e simulados após otimização pela segunda abordagem.

Polímero	Variável de resposta	Resultado Experimental	Resultado Simulado	Erro (%)
PA + argila Dodigen 1611	Mn (g/mol)	10323,10	11869,00	14,98
	X_E (%)	5,59	8,31	48,65
PA + argila Praepagen WKTE	Mn (g/mol)	15158,42	12872,49	15,08
	X_E (%)	1,83	8,42	360,11
PA + argila Aminoácido	Mn (g/mol)	10403,54	12401,73	19,21
	X_E (%)	4,70	8,43	79,36
PA + argila Sódica	Mn (g/mol)	12649,97	12832,99	1,45
	X_E (%)	3,32	8,44	154,22

Observa-se, analisando a Tabela 5.40, que os erros de Mn foram muito maiores nesta abordagem quando comparado a primeira abordagem de otimização. Para melhorar o resultado desta otimização, optou-se em realizar um ajuste fino, não sendo necessário para o polímero com adição de argila sódica que apresentou um erro de 1,45%.

O ajuste fino consiste na variação dos parâmetros cinéticos manualmente até a obtenção dos valores mais próximos dos resultados experimentais.

Como discutido anteriormente, os valores simulados da porcentagem de extratáveis servem como um referencial da quantidade perdida durante o processo.

Os resultados obtidos após o ajuste fino dos parâmetros cinéticos e os valores reais adotados estão na Tabela 5.41 e 5.42, respectivamente.

Tabela 5.41: Comparação dos resultados experimentais e simulados após ajuste fino da otimização pela segunda abordagem.

Polímero	Variável de resposta	Resultado Experimental	Resultado Simulado	Erro (%)
PA + argila Dodigen 1611	Mn (g/mol)	10323,10	10263,49	0,58
	X_E (%)	5,59	8,54	52,77
PA + argila Praepagen WKTE	Mn (g/mol)	15158,42	13616,83	10,17
	X_E (%)	1,83	8,28	352,46
PA + argila Aminoácido	Mn (g/mol)	10403,54	10395,20	0,08
	X_E (%)	4,70	8,71	85,32
PA + argila Sódica	Mn (g/mol)	12649,97	12832,99	1,45
	X_E (%)	3,32	8,44	154,22

Tabela 5.42. Valores otimizados dos parâmetros cinéticos (cal/mol) através da segunda abordagem após ajuste fino.

Polímero	E_2^0	E_2^c	H_2	E_1^c	A_2^c	E_3^0	E_3^c
PA + argila Dodigen 1611	2,30E+04	1,96E+04	-5,23E+03	1,88E+04	1,21E+10	2,28E+04	1,71E+04
PA + argila Praepagen WKTE	2,30E+04	1,74E+04	-5,94E+03	1,88E+04	1,21E+10	2,28E+04	1,71E+04
PA + argila Aminoácido	2,30E+04	1,96E+04	-5,09E+3	1,88E+04	1,21E+10	2,28E+04	1,71E+04
PA + argila Sódica	2,30E+04	1,96E+04	-5,94E+03	1,88E+04	1,21E+10	2,28E+04	1,71E+04

Verifica-se que após o ajuste fino dos parâmetros, os resultados obtidos do simulador para Mn apresentaram erros pequenos quando comparados aos valores experimentais.

Desta forma, é possível considerar que o simulador foi validado através das duas abordagens de otimização, ressaltando que no método utilizado pela segunda abordagem foi necessário um ajuste fino dos parâmetros cinéticos.

5.6 Conclusões Parciais

Neste capítulo foram apresentadas as etapas de implantação e validação da simulação do processo de polimerização em estudo. De acordo com os resultados obtidos, conclui-se que:

- Foram realizados dois planejamentos experimentais para a seleção das variáveis mais importantes dos 30 parâmetros cinéticos em estudo, considerando como variáveis de resposta massa molar média numérica (M_n) e porcentagem de extratáveis (X_E);
- Verificou-se que para M_n os parâmetros cinéticos mais significativos foram: E_2^0 , E_2^c , H_2 e para X_E os mais significativos foram E_1^c , E_2^0 , A_2^c , E_3^0 , E_3^c ;
- Foram obtidos modelos através de planejamento fatorial completo com ponto central para as duas variáveis de resposta e para os polímeros produzidos com e sem adição de argila;
- Os modelos estatísticos obtidos foram aplicados a um processo de otimização através do método algoritmo genético utilizando duas funções objetivo, ou seja, através de duas abordagens diferentes;
- Observou-se que os valores obtidos pelo simulador da porcentagem de extratáveis apresentou um erro extremamente elevado quando comparado aos valores obtidos experimentalmente, podendo ser utilizado como uma estimativa da quantidade de extratáveis perdidos durante o processo de polimerização em cada batelada;
- O método de otimização utilizando a primeira abordagem apresentou valores simulados de M_n próximos aos valores experimentais, sem a necessidade da realização de um ajuste fino;
- O método de otimização utilizando a segunda abordagem precisou passar por um ajuste fino para que M_n simulado estivesse próximo a M_n experimental;
- Os valores da simulação e os experimentais obtidos após a otimização em ambas abordagens foram próximos, validando o simulador utilizado para o processo de polimerização em estudo.

Capítulo 6

Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

6.1 Conclusão Geral

A busca por novos materiais cada vez mais eficientes nas diversas áreas de atuação tem exigido grande demanda de pesquisas e investimentos. Diante deste cenário, os nanocompósitos poliméricos tem encontrado grande interesse na área acadêmica e industrial devido a melhoras em suas características finais e, também, a baixa quantidade de carga utilizada para a obtenção destas propriedades. O desenvolvimento de nanocompósitos de Poliamida-6 *in situ*, aqui discutido e realizado, também possui este mesmo interesse, assim como a obtenção das cargas utilizadas (argila bentonítica sódica e organofilizada) e a simulação do processo em questão.

Os resultados apresentados no Capítulo 3, referentes a obtenção de argila bentoníticas organofilizadas, mostraram que a argila bentonítica Argel CN-40 apresentou uma resposta mais eficiente ao método de organofilização quando comparada a argila Argel CN-10. Este comportamento foi comprovado pelas análises de DRX que indicaram que houve a intercalação dos agentes organofilizantes entre as lamelas da argila Argel CN-40. A estabilidade térmica dos agentes organofilizantes e das argilas organofilizadas foi avaliada por meio de análises de TGA. Estas análises ajudaram a verificar a viabilidade da utilização destes materiais no processo de polimerização hidrolítica da Poliamida-6. De acordo com os resultados obtidos pela técnica de TGA, pode-se concluir que, entre os agentes organofilizantes estudados, o Ácido 12-aminododecanóico (aminoácido) e o surfactante catiônico Praepagen WKTE apresentaram melhor estabilidade térmica. A partir da análise dos resultados, apresentados no Capítulo 3, a argila Argel-CN40 foi escolhida para dar continuidade à pesquisa, iniciando, assim, o processo de produção de polímeros com adição de argila, com o intuito de formar nanocompósitos.

Os polímeros produzidos com e sem adição de argila foram caracterizados, como apresentado no Capítulo 4, e confirmaram primeiramente, a formação da Poliamida-6, e a interação da argila com a matriz polimérica. Foram observadas possivelmente a formação de

nanocompósitos esfoliados de Poliamida-6 quando utilizou-se a argila CN-40 organofilizada com o aminoácido e com o surfactante catiônico Praepagen WKTE. O polímero obtido utilizando a argila organofilizada com o surfactante catiônico Dodigen 1611 apresentou a formação de nanocompósito esfoliado e intercalado e no caso do polímero com a adição da argila CN-40 sódica, verificou-se que houve apenas uma pequena intercalação da matriz polimérica com a argila, indicando a não viabilidade da utilização da argila sódica neste processo de polimerização. Estes resultados demonstram a viabilidade do uso do aminoácido e do surfactante Praepagen WKTE na formação de nanocompósitos. Indicando, ainda, que além de manter a estabilidade térmica, estes agentes organofilizantes suportam de maneira adequada a pressão a qual são submetidos durante o processo de polimerização da PA-6. Este comportamento, possivelmente, favorece a formação de nanocompósitos esfoliados de PA-6/Argila organofílica.

Após a obtenção dos polímeros realizou-se a simulação do processo de polimerização hidrolítica da Poliamida-6 utilizando o simulador Aspen Plus®, módulo Polymer Plus®, para todos os polímeros produzidos com e sem adição de argila, considerando como variáveis de resposta M_n e X_E .

Foi realizado planejamento de experimentos para a obtenção de modelos matemáticos para as duas variáveis de resposta, considerando os perfis de temperatura e pressão obtidos para cada polímero produzido, e a otimização dos parâmetros cinéticos em estudo, utilizando duas abordagens: a primeira considerando individualmente cada polímero e a segunda todos os polímeros com adição de argila simultaneamente.

O simulador foi validado utilizando as duas abordagens de otimização e as respostas desejadas (M_n e X_E) foram preditas aceitavelmente nas condições de processo utilizadas neste trabalho. observou-se que houve uma predição aceitável .

Com base nos resultados apresentados, a conclusão geral deste trabalho é a de que a polimerização *in situ* de nanocompósitos de Poliamida-6/Argila Organofílica utilizando o processo de polimerização hidrolítica da Poliamida-6, é um processo viável de produção de nanocompósitos, uma vez que foi possível observar a formação de nanocompósitos completamente esfoliados e esfoliados e/ou intercalado.

6.2 Sugestões para trabalhos futuros

Os resultados obtidos demonstraram o potencial da aplicação deste processo na produção de nanocompósitos de Poliamida-6/Argila organofílica. Levando isto em consideração, algumas sugestões para continuidade do trabalho são:

1. Avaliação de outros tipos de agentes organofilizantes, que possuam maior estabilidade térmica e diferentes tamanhos de cadeia carbônica, na organofilização de argilas;
2. Verificar a morfologia dos polímeros obtidos por este processo de polimerização, utilizando a técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET);
3. Avaliar as propriedades mecânicas dos polímeros com adição de argila (nanocompósitos) e comparação com o polímero puro, obtidos pelo processo estudado.
4. Estudar o efeito da adição de diferentes quantidades de argila, nas características finais dos nanocompósitos obtidos por meio do processo de polimerização *in situ* de nanocompósitos de Poliamida-6/Argila organofílica;
5. Determinação da temperatura de transição vítrea dos polímeros produzidos.

Referências Bibliográficas

- [1] PARK, C. I.; PARK, O. O.; LIM, J. G.; KIM, H. J. The fabrication of syndiotactic polystyrene/organophilic clay nanocomposites and their properties. *Polymer*, vol 42, p. 7465-7475, 2001.
- [2] FISCHER, H. Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications. *Materials Science and Engineering C*, vol. 23, p. 763-772, 2003.
- [3] RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, vol. 28, p. 1539-1641, 2003.
- [4] ESTEVES, A. C. C.; BARROS-TIMMONS, A.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. *Quím. Nova*, vol. 27, p. 798-806, 2004.
- [5] FORNES, T. D., PAUL, D. R. Formation and properties of nylon 6 nanocomposites. *Polímeros*, vol. 13, p. 212-217.
- [6] HUSSAIN, F.; HOJJATI, M.; OKAMOTO, M.; GORGA, R. E. Review article: Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview. *Journal of Composite Materials*, vol. 40; p. 1511-1575.
- [7] FORNES, T. D.; HUNTER, D. I.; PAUL, D. R. Effect of sodium montmorillonite source on nylon 6/clay nanocomposites. *Polymer*, vol. 45, p. 2321-2331, 2004.
- [8] SOUZA, MICHELLE ANDRADE. Obtenção de nanocompósitos de poliamida 6/argila nacional com diferentes agentes compatibilizantes. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, 2006. Dissertação (Mestrado).
- [9] http://www.plasticseurope.org/documents/document/20101006091310-final_plasticsthefacts_28092010_lr.pdf. Acesso em Dezembro de 2011.
- [10] COSTA, MARIA CAROLINA BURGOS. Desenvolvimento de Nylon-6 em unidade experimental de polimerização para aplicação em prototipagem rápida com laser de CO₂. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas – Unicamp, 2009. Tese (Doutorado).
- [11] CANEVAROLO, S. V. Ciência dos Polímeros. 2ª ed. São Paulo: Artliber Editora, 2007.
- [12] <http://www.pslc.ws/mactest/level4.htm>. Acesso em Novembro de 2010.
- [13] SANTOS, P. S. Ciência e Tecnologia de Argilas: Fundamentos. 2ª ed. São Paulo: Edgard Blucher, Vol. 1, 1989.

- [14] AMORIM, LUCIANA VIEIRA. Melhoria, Proteção e Recuperação da Reologia de Fluidos Hidroargilosos para Uso na Perfuração de Poços de Petróleo. Campinas Grande:UFMG, 2003. Tese (Doutorado).
- [15] SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C. Esmectitas organofílicas: conceitos, estruturas, propriedades, síntese, usos industriais e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, vol. 3, p. 01-11, 2008.
- [16] PAIVA, L. B. P.; MORALES, A. R.; DIAZ, F. R. V. Organoclays: Properties, preparation and applications. *Applied Clay Science*, vol 42, p. 8-24, 2008.
- [17] RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, vol. 28, p. 1539-1641, 2003.
- [18] ALEXANDRE, M.; DUBBOIS, P. Polymer layered silicate nanocomposite: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering*, vol. 28, p. 1-63, 2000.
- [19] JUNIOR, JOÃO GARGALAKA. Preparação, caracterização e propriedades de nanocompósitos de poliamida 6 e argilas organofílicas. São Paulo: Instituto de Química da Universidade de São Paulo, 2010. Dissertação (Mestrado)
- [20] MENEGHETTI, P.; QUTUBUDDIN, S. Synthesis, thermal properties and applications of polymer-clay nanocomposites. *Thermochimica Acta*, vol. 442, p. 74-77, 2006.
- [21] DASARI, A.; YU, Z.Z.; MAI, Y. W.; LIU, S. Flame retardancy of highly filled polyamide 6/clay nanocomposites. *Nanotechnology*, vol. 18, 2007.
- [22] PAIVA, LUCILENE BETEGA DE. Estudo das propriedades de nanocompósitos de polipropileno/polipropileno grafitizado com anidrido maleico e montmorilonita organofílica. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Unicamp, 2005. Dissertação (Mestrado).
- [23] GONELLA, LAURA BERASAIN. Nanocompósitos de Poliamida 6 com Montmorilonitas e Xisto. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007. Tese (Doutorado).
- [24] OLIVEIRA JUNIOR, ADAIR RANGEL DE. Obtenção de Nanocompósitos Polipropileno-Argila Compatibilizados com Organossilanos. Campinas: Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2006. Tese (Doutorado).
- [25] MORALES, L., FRANCO, L., CASAS, M.T., PUIGGALÍ, J. Poly(ester amide)/clay nanocomposites prepared by in situ polymerization of the sodium salt of N-chloroacetyl-6-

aminohexanoic acid. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol.47, p. 3616-3629, 2009.

[26] CANEVAROLO, S. V. Técnicas de Caracterização de Polímeros. 1ª ed. São Paulo: Artliber Editora, 2004.

[27] BARBOSA, R.; ARAÚJO, E. M.; de OLIVEIRA, A. D.; de MELO, T. J. A. Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional. *Cerâmica*, vol. 52, p. 264-268, 2006.

[28] USUKI, A.; KAWASUMI, M.; KOJIMA, Y.; OKADA, A. Swelling behavior of montmorillonite cation-exchanged for ω -amino acids by ϵ -caprolactam. *Journal of Materials Research*, vol. 8, p. 1174-1178, 1993.

[29] ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A. O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios x. *Revista Cerâmica*, vol. 48, p. 305-310, 2002.

[30] XIE, W.; GAO, Z.; PAN, W. P.; HUNTER, D.; SINGH, A.; VAIA, R. Thermal Degradation chemistry of alkyl quaternary ammonium montmorillonite. *Chemistry of Materials*, vol. 13, p. 2979-2990, 2001.

[31] WIEBECK, H.; HARADA, J. J. *Plásticos de Engenharia-Tecnologia e Aplicações*. Artliber Editora, São Paulo, 2005.

[32] SILVA, TACIANA REGINA DE GOUVEIA. Obtenção de filmes poliméricos a partir de nanocompósitos poliamida 6/argila bentonítica. Campinas Grande: Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, 2010. Dissertação (Mestrado).

[33] <http://www.tede.ufsc.br/teses/PCEM0057.pdf> Acessado em Maio de 2011.

[34] COELHO, PAULO HENRIQUE DA SILVA LEITE. Estudo do efeito de compatibilização de argilas organofílicas em blendas imiscíveis da poliamida-6 e polietileno de baixa densidade. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas – Unicamp, 2010. Dissertação (Mestrado).

[35] NÓBREGA, K. C., WANDERLEY, A. S. D., LEITE, A. M. D., ARAÚJO, de MELO, T. J. A. Obtenção e caracterização de argilas organofílicas visando à aplicação em nanocompósitos poliméricos. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, vol. 6.2, p. 84-90, (2011).

[36] BRANDRUP, J., IMMERGUT, E. H. *Handbook of Polymers*, 3ªed., Wiley, New York, 1989.

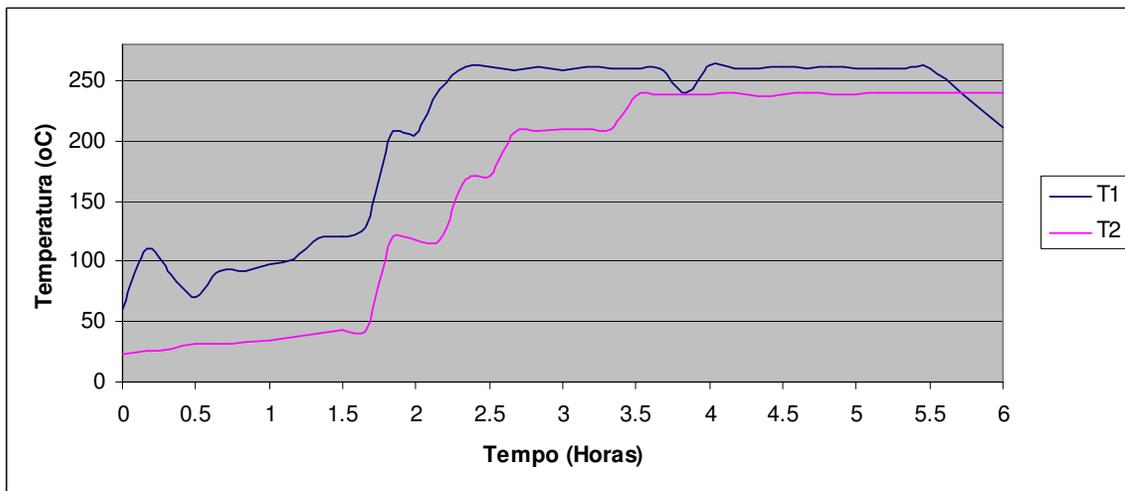
- [37] XIE, F., ZHOU, C., YU, W. Effects of the Shear Flow on a Homogeneous Polymeric Reaction. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 102, p. 3056-3061, 2006.
- [38] TSAI, T. Y., LIN, W. H., LIN, Y. Y., HSU, Y. C., RAY, U., LIN, Y. T., OU, M. J. Permeability property of Nylon 6 nanocomposite membranes with various clay minerals. *Desalination*, vol. 233, p. 183-190, 2008.
- [39] LIM, L. T., BRITT, I. J., TUNG, M. A. Sorption and transport of water vapor in nylon 6,6 film. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 71, p. 197-206, 1999.
- [40] CUI, L., BARA, J. E., BRUN, Y., YOO, Y., YOON, P. J., PAUL, D. R. Polyamide- and polycarbonate-based nanocomposites prepared from thermally stable imidazolium organoclay. *Polymer*, vol. 50, p. 2492-2502, 2009.
- [41] DAS, S., RAMASWAMY, K., WIDJAJA, E. Freeform fabrication of Nylon-6 tissue engineering scaffolds. *Rapid Prototyping Journal*, vol. 9, p. 43-49, 2003.
- [42] FORNES, T. D., Paul, D. R. Crystallization behavior of nylon 6 nanocomposites. *Polymer*, vol. 44, p. 3945- 3961, 2003.
- [43] LINCOLN, D. M., VAIA, R. A., WANG, Z. G., HSIAO, B. S., KRISHNAMOORTI, R. Temperature dependence of polymer crystalline morphology in nylon 6/montmorillonite nanocomposites. *Polymer*, vol. 42, p. 09975-09985, 2001.
- [44] HOMMINGA, D. S., GODERIS, B., MATHOT, V. B. F., GROENINCKX, G. Crystallization behavior of polymer/montmorillonite nanocomposites. Part III. Polyamide-6/montmorillonite nanocomposites, influence of matrix molecular weight, and of montmorillonite type and concentration. *Polymer*, vol. 47, p. 1630-1639, 2006.
- [45] LIU, X., WU, Q. Non-isothermal crystallization behaviors of polyamide 6/clay nanocomposites. *European Polymer Journal*, vol. 38, p.1383-1389, 2002.
- [46] FORNES, T. D., YOON, P. J., KESKKULA, H., PAUL, D. R. Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight. *Polymer*, vol. 42, p. 09929-09940, 2001.
- [47] FUNAI, V. I. Equacionamento e simulação do processo de polimerização hidrolítica de nylon-6 em um reator semi-batelada. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Unicamp, 2011. Dissertação (Mestrado).
- [48] BRETAS, R. E. S., D'AVILA, M. A. *Reologia de Polímeros Fundidos*. São Carlos: Edufscar, 2010, 257 p.

- [49] ARAI, Y., TAI, K., TERANISHI, H., TAGAWA, T. Kinetics of hydrolytic polymerization of ϵ -caprolactam: 3. Formation of cyclic dimer. *Polymer*, v. 22, p. 273-277, 1981.
- [50] FILHO, P. A. C., Poppi, R. J. Algoritmo Genético em Química. *Química Nova*, vol. 22, p. 405-411, 1999.
- [51] AHN, YOUNG-CHEOL, A Numerical Study on the effects of acidic catalyst on the polymerization of nylon-6. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 15 (6), p. 644-651, 1998.
- [52] VAIA, R. A., TEUKOLSKY, R. K., GIANNELIS, E. P. Interlayer Structure and Molecular Environment of Alkylammonium Layered Silicates. *Chemistry of Materials*, vol.6, p. 1017-1022, 1994.
- [53] ROHAN, A. H., POCHAN, D. Polymer Nanocomposites for Biomedical Applications. *MRS Bulletin*, vol. 32, p. 354-358, 2007.
- [54] CARROL, D. L., 2005. Carroll's FORTRAN Genetic Algorithm Driver.
<http://cuaerospace.com/carroll/ga.html>. Acessado em Dezembro de 2011.
- [55] TAI, K.; TAGAWA, T. Simulation of Hydrolytic Polymerization of ϵ -Caprolactam in Various Reactors. A Review on Recent Advances in Reaction Engineering of Polymerization. *Ind. Eng. Chem., Res. Dev.*, 22, 192, 1983.
- [56] WAJGE, R. M; RAO, S. S.; GUPTA, S. K. Simulation of an Industrial semi batch nylon 6 reactor: optimal parameter estimation. *Polymer*, vol. 35 (17), 1994.
- [57] RAMTEKE, M.; GUPTA, S. K. Polymerizations in the Presence of Vaporization: Experimental Results on Nylon-6. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 47 (23), p. 9061-9071, 2008a.
- [58] RAMTEKE, M.; GUPTA, S. K. Biomimetic Adaptations of GA and SA for the Robust MO Optimization of an Industrial Nylon-6 Reactor. *Materials and Manufacturing Processes*, vol. 24 (1), 2008b.

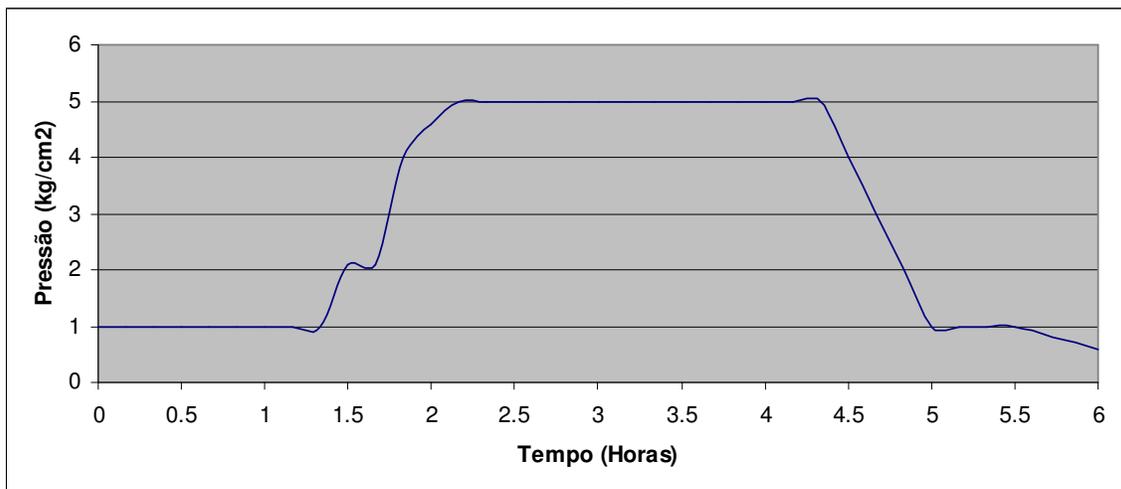
Anexo I

A.1 Perfis de Temperatura e Pressão dos Polímeros produzidos

As Figuras A.I.1 a A.I.5 apresentam o perfil de temperatura e pressão de cada polímero produzido na Unidade Experimental.

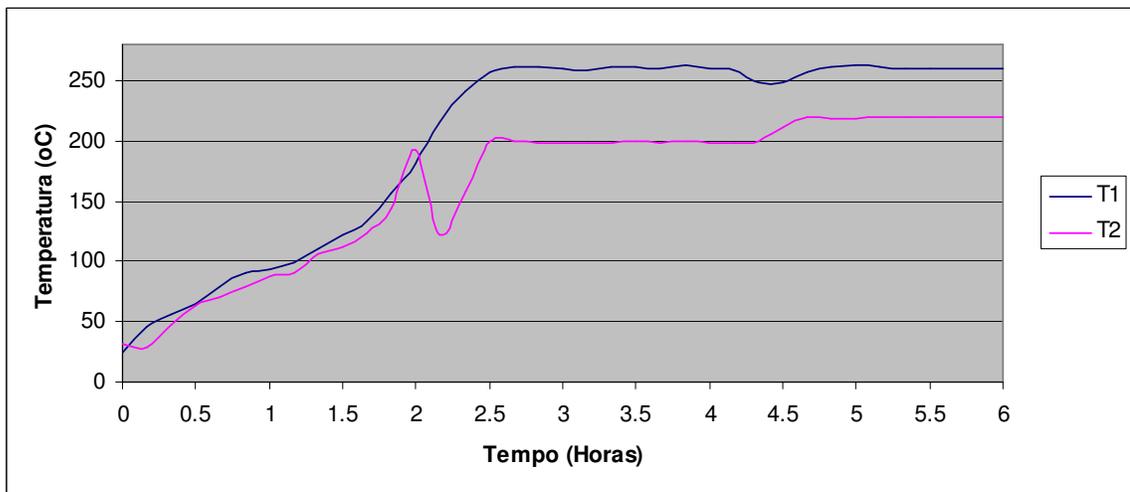


(a)

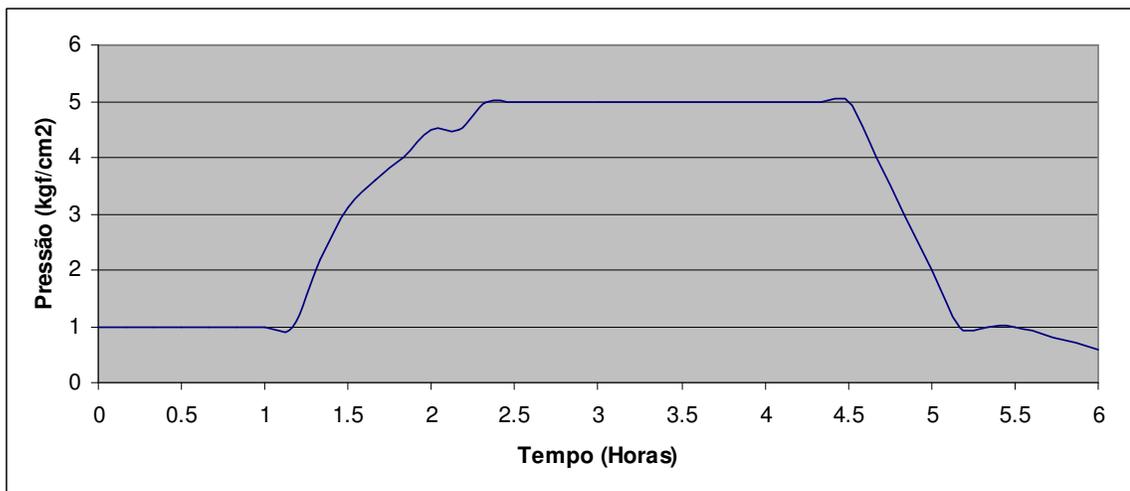


(b)

Figura A.I.1. Representação do perfil de temperatura em relação ao tempo da reação de polimerização da Poliamida-6 pura, onde T_1 é temperatura do meio reacional, T_2 é a temperatura da resistência da válvula de saída do material;(b)Representação do perfil da pressão com relação ao tempo da reação de polimerização.

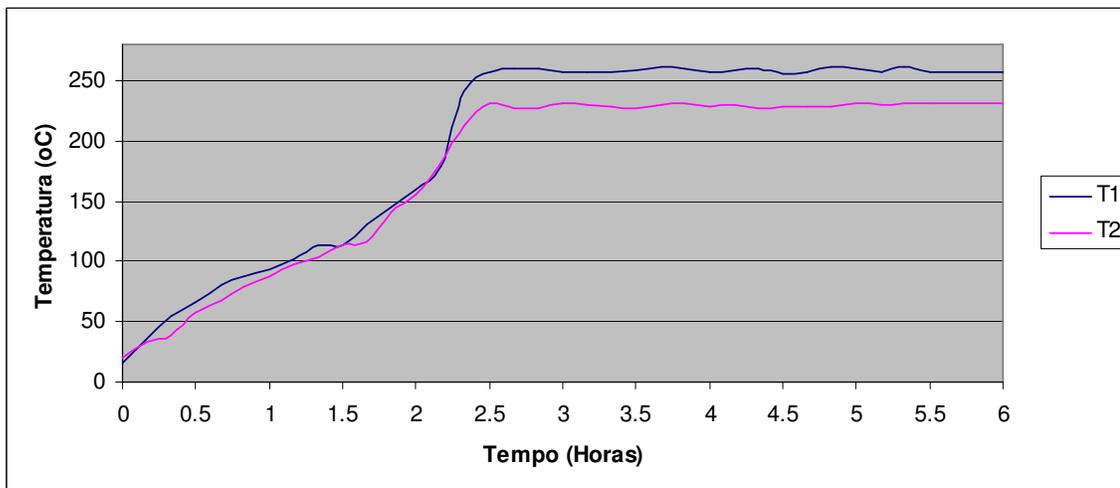


(a)

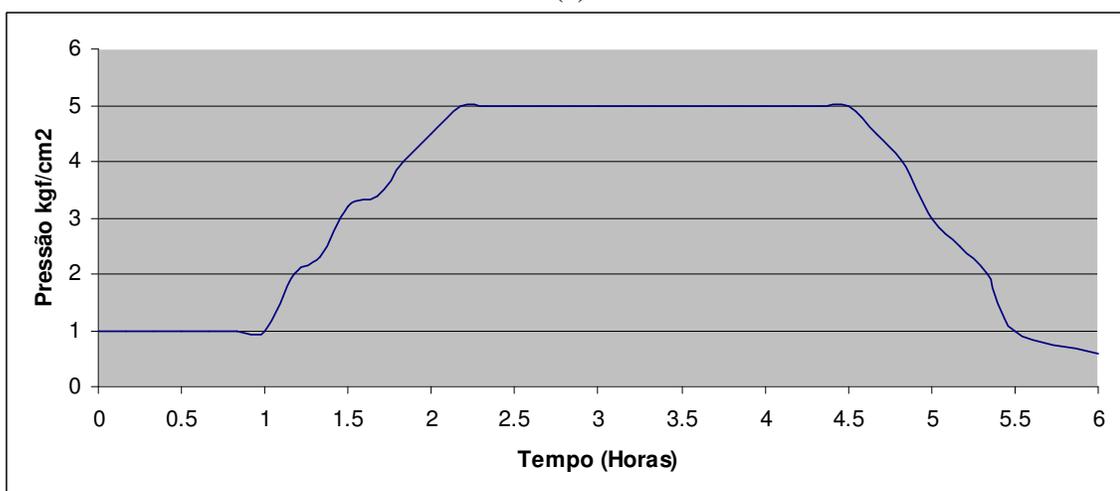


(b)

Figura A.I.2. Representação do perfil de temperatura em relação ao tempo da reação de polimerização da Poliamida-6 com adição de argila Argel CN 40 sódica, onde T_1 é temperatura do meio reacional, T_2 é a temperatura da resistência da válvula de saída do material; (b) Representação do perfil da pressão com relação ao tempo da reação de polimerização.

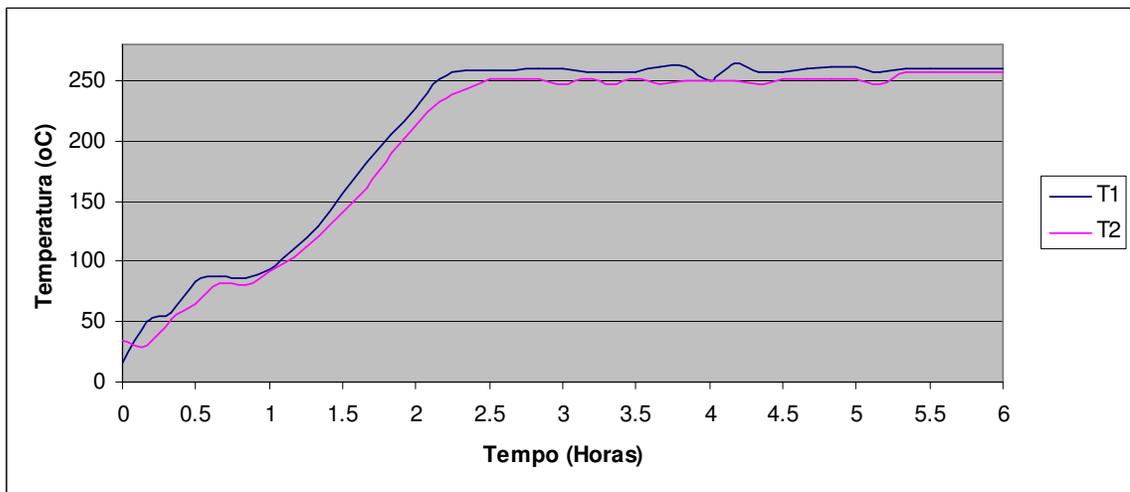


(a)

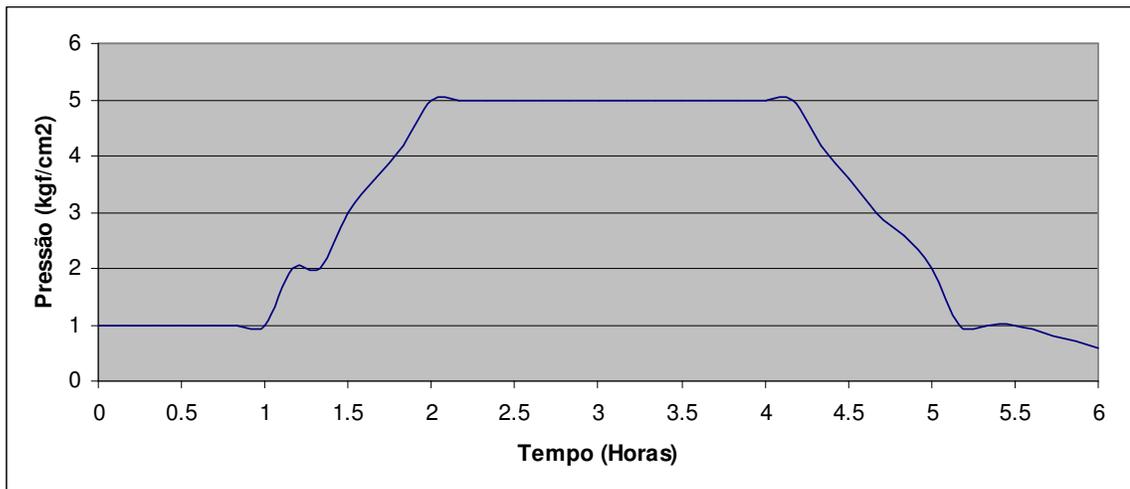


(b)

Figura A.I.3. Representação do perfil de temperatura em relação ao tempo da reação de polimerização da Poliamida-6 com adição de argila Argel CN 40 organofilizada com Dodigen 1611, onde T_1 é temperatura do meio reacional, T_2 é a temperatura da resistência da válvula de saída do material; (b) Representação do perfil da pressão com relação ao tempo da reação de polimerização.

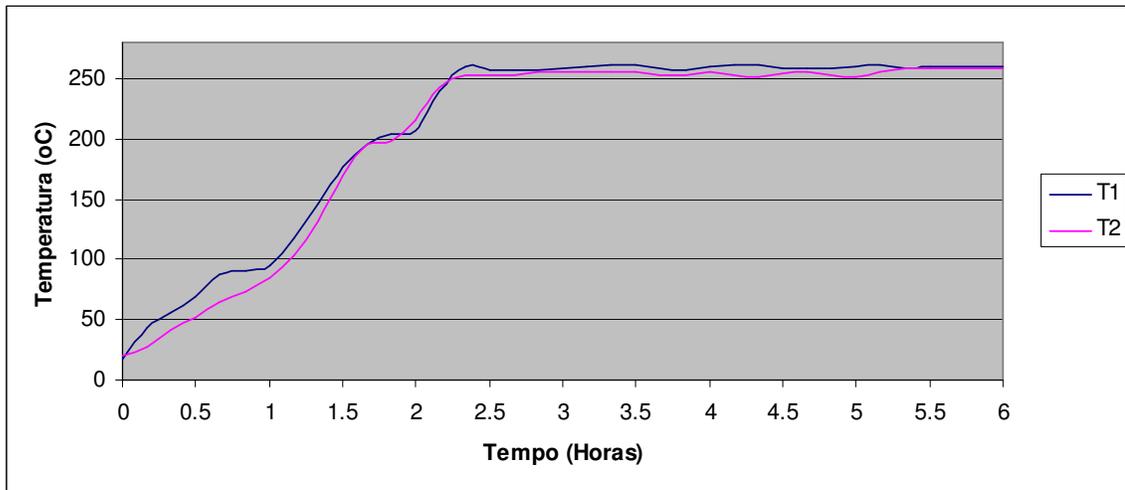


(a)

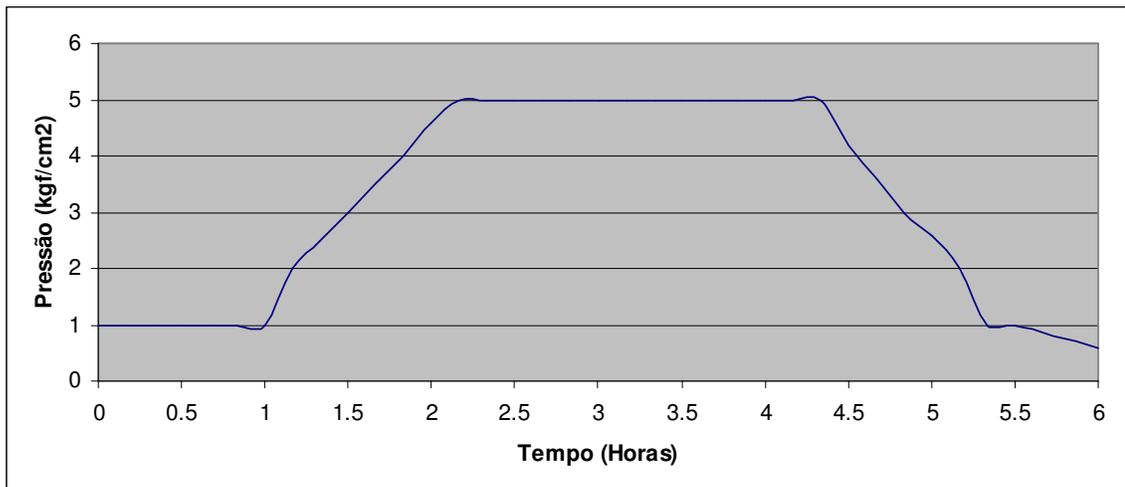


(b)

Figura A.I.4. Representação do perfil de temperatura em relação ao tempo da reação de polimerização da Poliamida-6 com adição de argila Argel CN 40 organofilizada com Praepagen WKT-E, onde T_1 é temperatura do meio reacional, T_2 é a temperatura da resistência da válvula de saída do material; (b) Representação do perfil da pressão com relação ao tempo da reação de polimerização.



(a)



(b)

Figura A.I.5. Representação do perfil de temperatura em relação ao tempo da reação de polimerização da Poliamida-6 com adição de argila Argel CN 40 organofilizada com Aminoácido, onde T_1 é temperatura do meio reacional, T_2 é a temperatura da resistência da válvula de saída do material; (b) Representação do perfil da pressão com relação ao tempo da reação de polimerização.

Anexo II

A.2 Cálculo das áreas das curvas de DSC dos polímeros produzidos

As Figuras A.II.1 a A.II.5 apresentam as áreas das curvas de DSC dos polímeros produzidos.

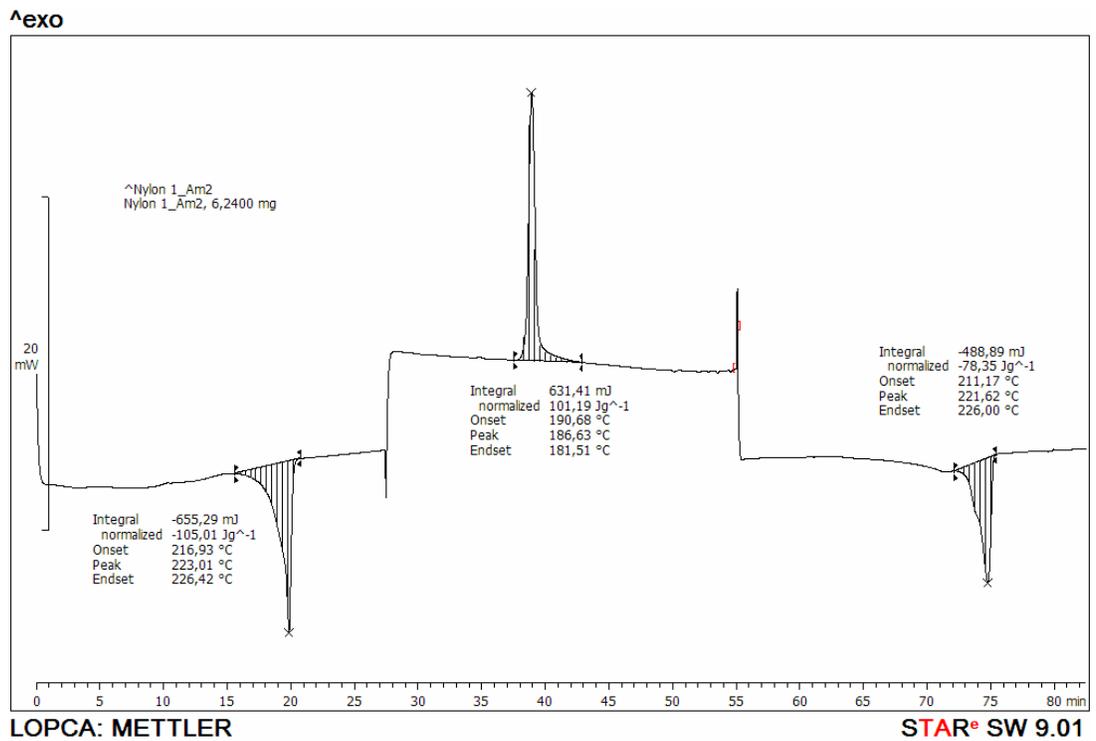


Figura A.II.1. Área calculada da Poliamida-6 pura.

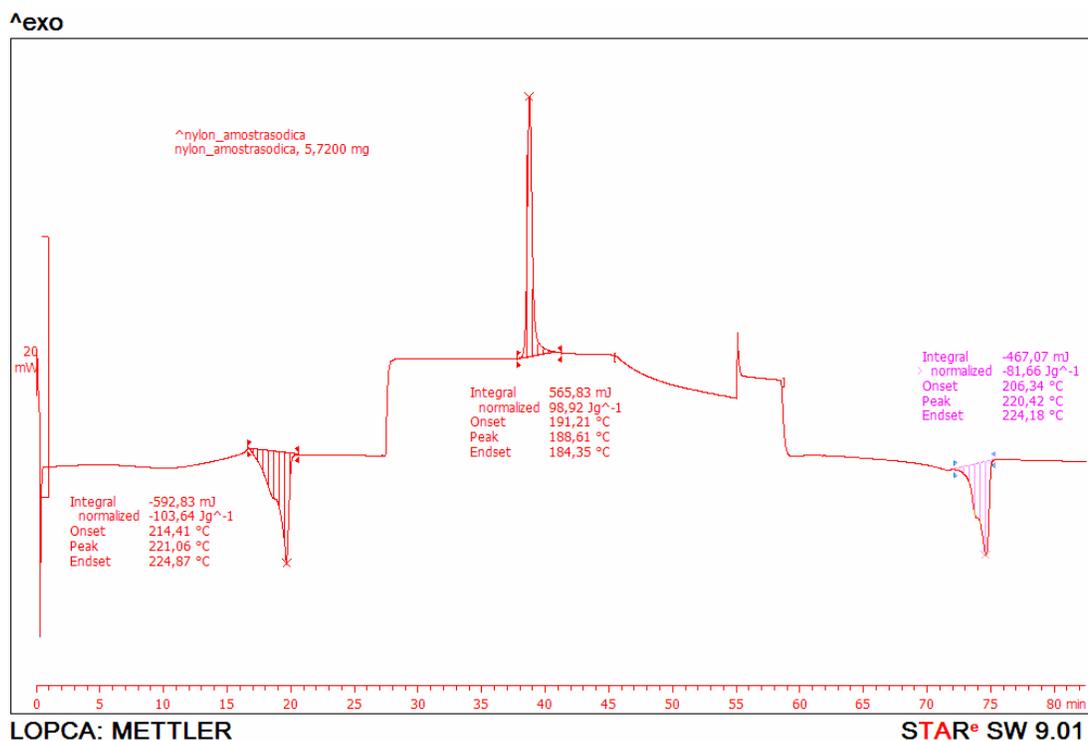


Figura A.II.2. Área calculada da Poliamida-6 com adição de CN-40 sódica.

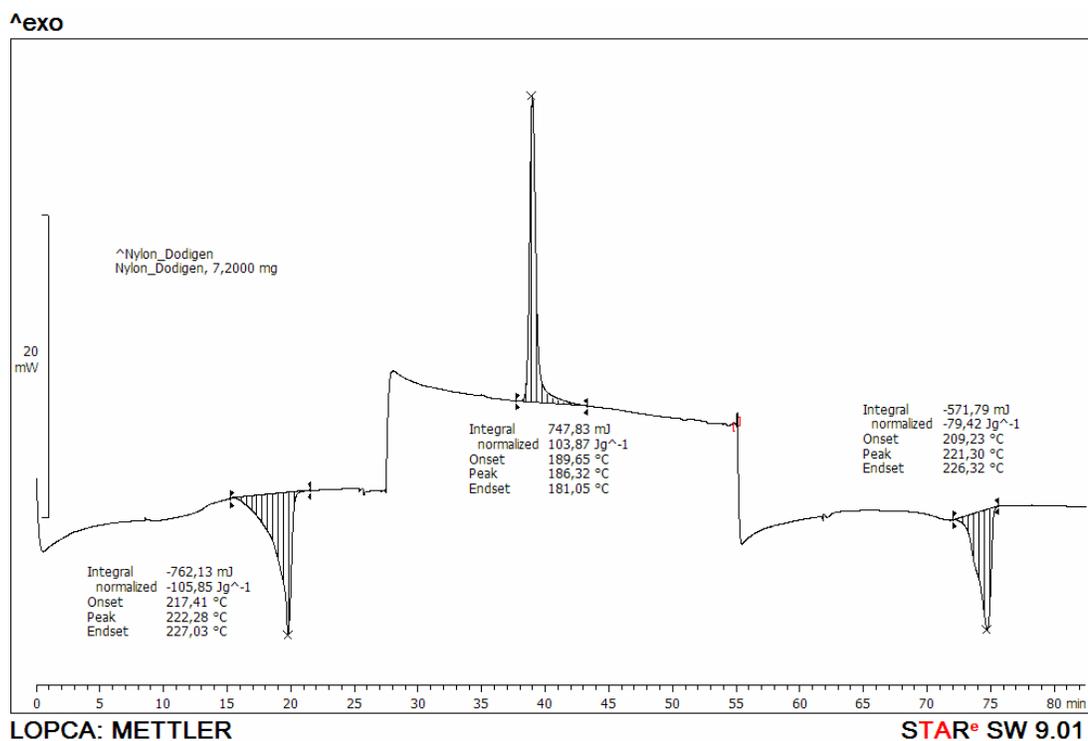


Figura A.II.3. Área calculada da Poliamida-6 com adição de CN-40 organofilizada com Dodigen

1611.

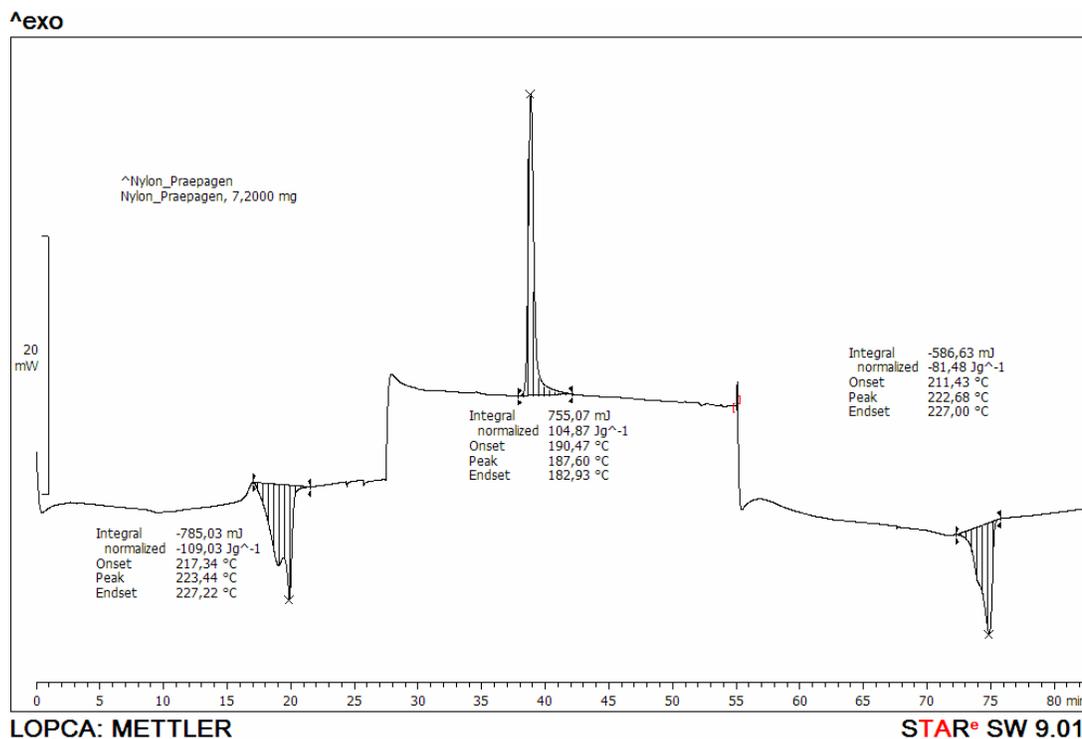


Figura A.II.4. Área calculada da Poliamida-6 com adição de CN-40 organofilizada com Praepagen WKTE.

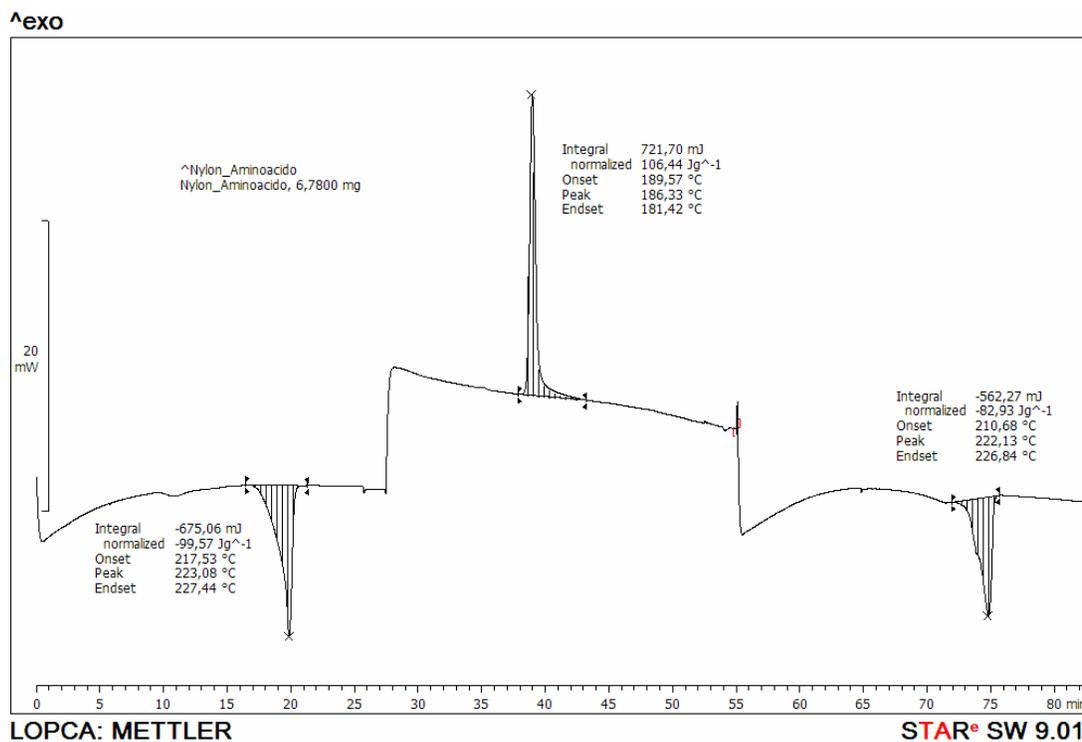


Figura A.II.5. Área calculada da Poliamida-6 com adição de CN-40 organofilizada com Aminoácido.

Anexo III

A.3 Reometria

As Figuras A.III.1 a A.III.5 apresentam as curvas de viscosidade e o ajuste realizado nos polímeros produzidos.

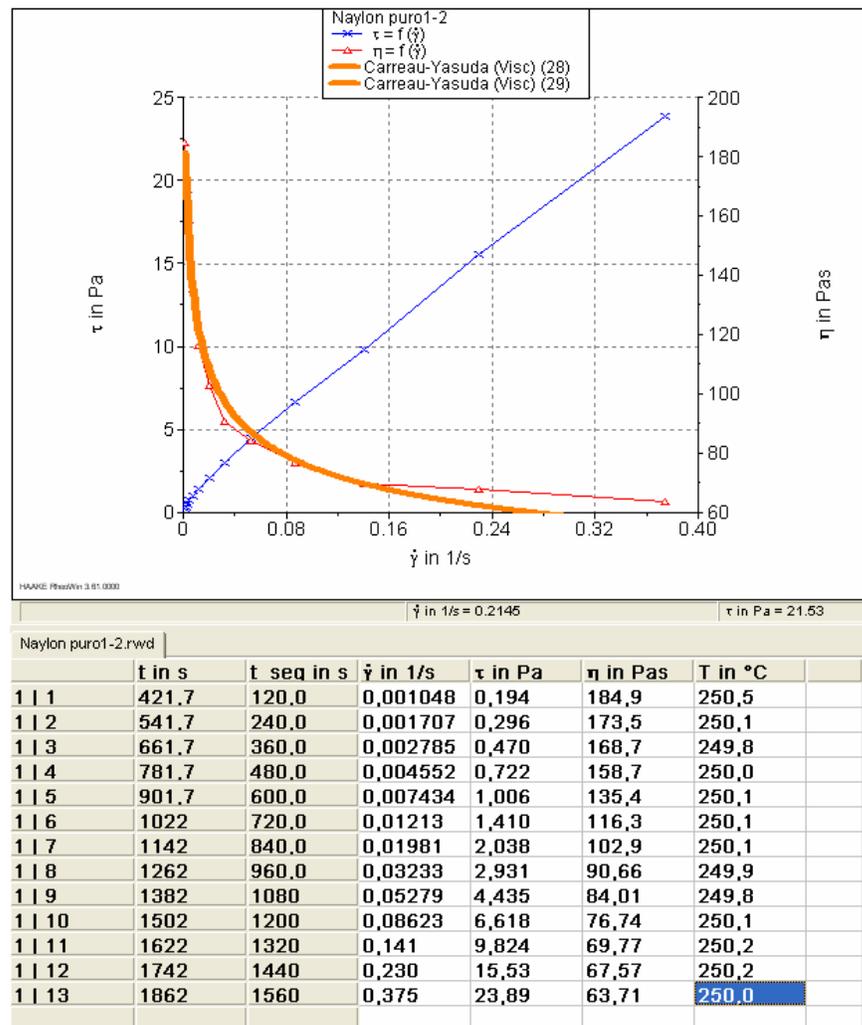


Figura A.III.1. Ajuste da curva de viscosidade da Poliamida-6 pura.

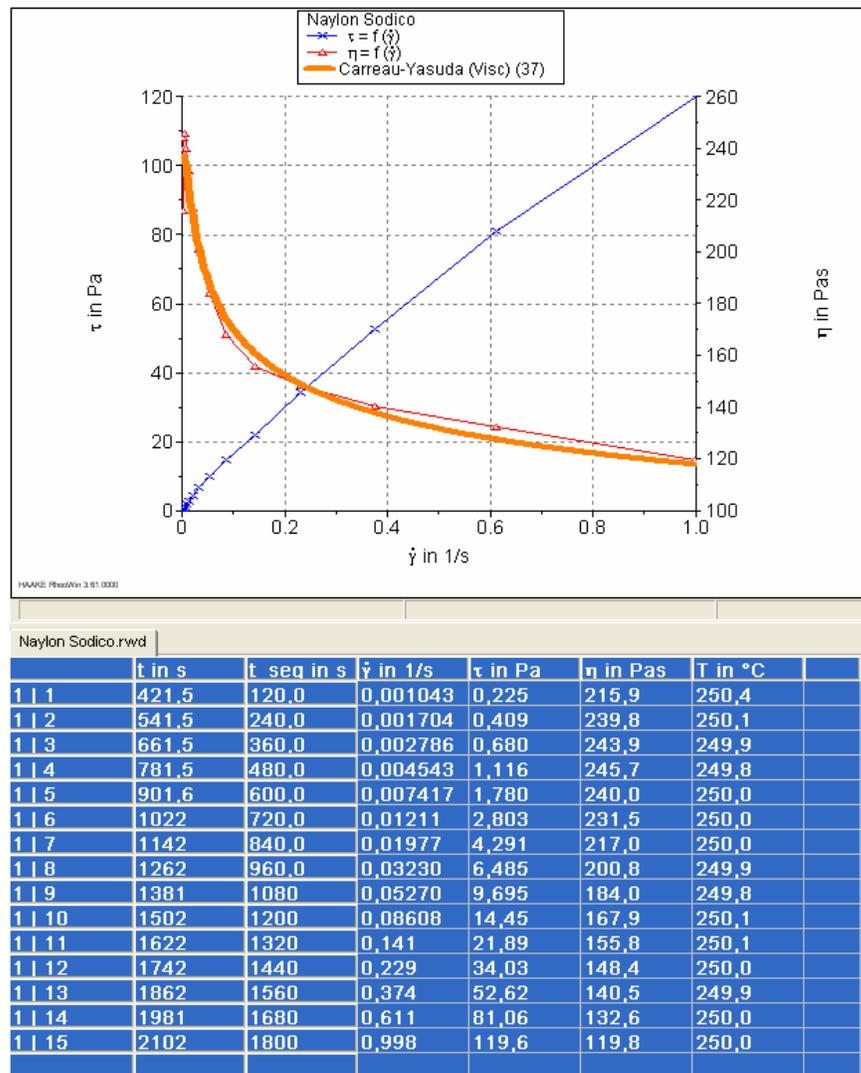


Figura A.III.2. Ajuste da curva de viscosidade da Poliamida-6 com Argel CN-40 sódica.

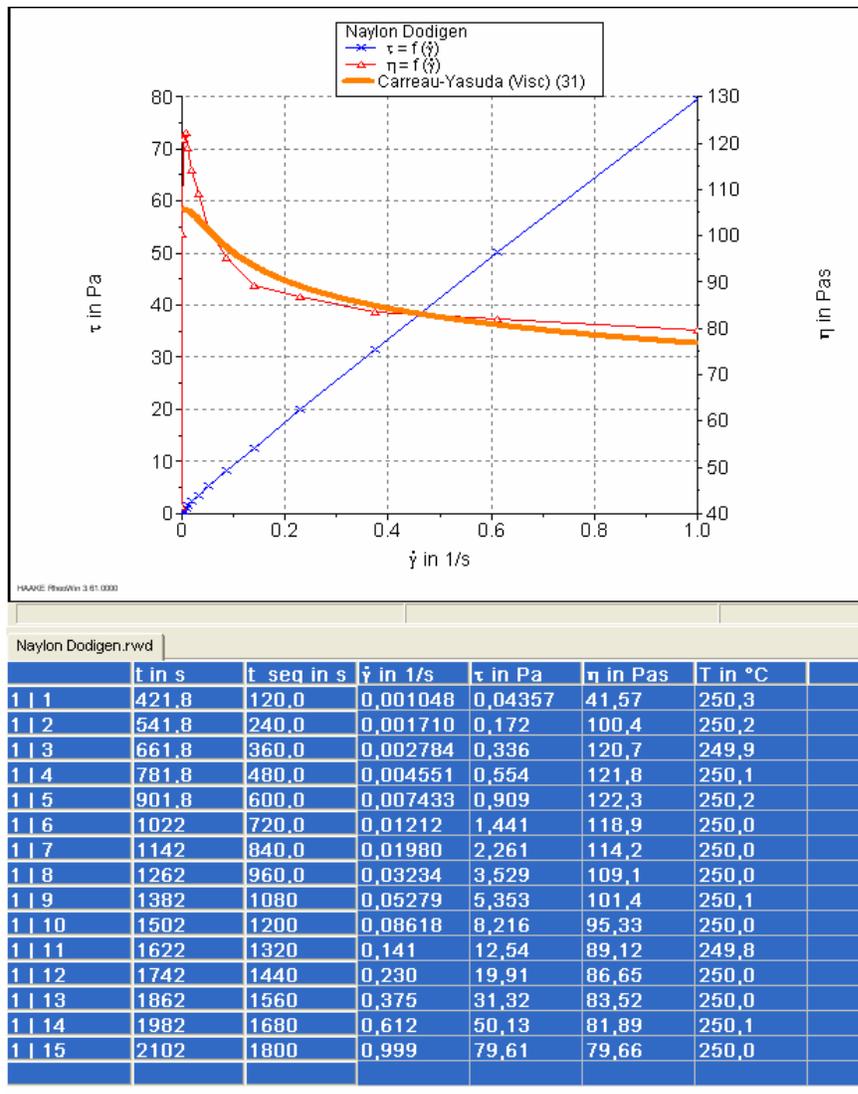


Figura A.III.3. Ajuste da curva de viscosidade da Poliamida-6 com Argel CN-40 organofilizada com Dodigen 1611.

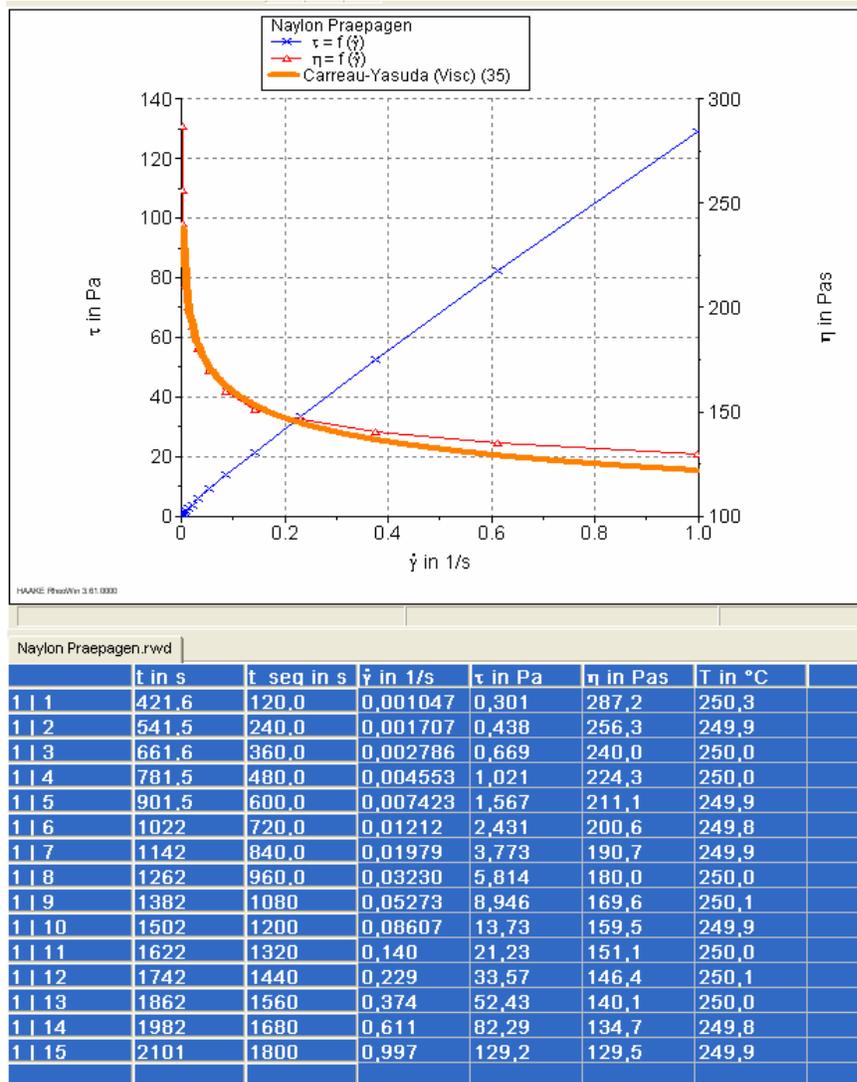


Figura A.III.4. Ajuste da curva de viscosidade da Poliamida-6 com Argel CN-40 organofilizada com Praepagen WKTE.

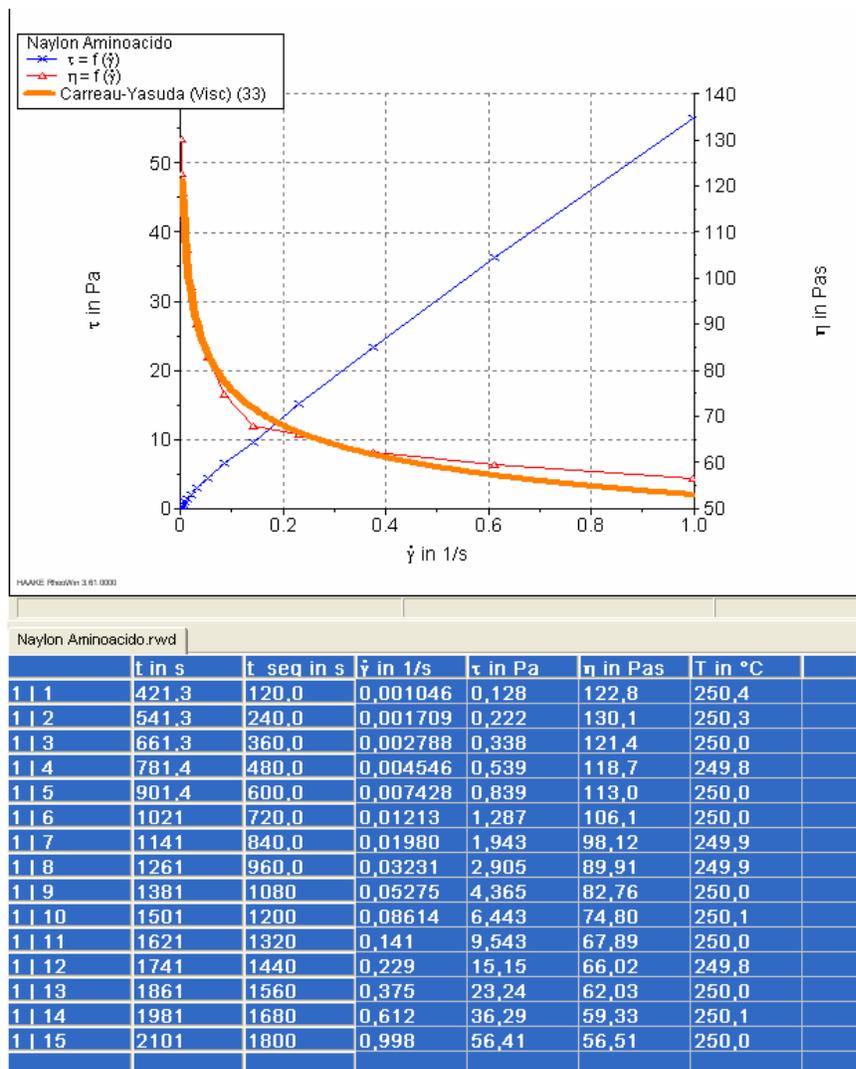


Figura A.III.5. Ajuste da curva de viscosidade da Poliamida-6 com Argel CN-40 organofilizada com Aminoácido.

Anexo IV

A.4 Cálculo dos Extratáveis

A Tabela A.IV.1 apresenta os valores obtidos para a determinação da porcentagem de extratáveis dos polímeros produzidos na unidade experimental.

Tabela A.IV.1: Valores obtidos para a determinação da porcentagem de extratáveis.

<i>Balões</i>	<i>Amostra</i>	<i>Massa Inicial balão</i>	<i>Massa Amostra</i>	<i>Massa cartucho sem amostra</i>	<i>Massa Final Balão</i>	<i>%Extratáveis</i>
1	Sódica	92.5495	5.0330	1.4462	92.7188	3.320
2	Praepagen	116.8275	5.0632	1.3857	116.9225	1.830
3	Puro	111.0800	5.0996	1.4032	111.2423	3.140
4	Aminoácido	96.3086	5.0697	1.5048	96.5489	4.700
5	Dodigen	88.7914	5.0490	1.7735	89.076	5.590
6	Branco	99.8988	n/c	1.7448	99.901	

Anexo V

A.5 Matrizes de Planejamentos

A Tabela A.V.1 e A.V.2 apresentam as matrizes de planejamentos Plackett-Burman para 30 e 18 variáveis respectivamente.

R	A01	Ea01	Ac1	Eac1	S1	H1	A02	Ea02	Ac2	Eac2	S2	H2	A03	Ea03	Ac3	Eac3	S3	H3	A04	Ea04	Ac4	Eac4	S4	H4	A05	Ea05	Ac5	Eac5	S5	H5	MWN	Extratáveis
1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	1	-1	1	1	1	1	1	-1	-1	11680.7	9.93%	
2	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	1	-1	1	1	1	1	1	-1	-1	9028.1	10.96%	
3	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	1	-1	1	1	1	1	-1	10304.4	5.63%	
4	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	1	-1	1	1	1	1	12115.0	7.56%	
5	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	1	-1	1	1	1	10858.9	8.52%	
6	1	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	1	-1	1	1	12084.6	1.60%	
7	-1	1	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	12848.6	10.74%	
8	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	10147.3	18.06%	
9	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	-1	9812.89	11.05%	
10	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	14120.3	1.82%	
11	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	8683.17	3.69%	
12	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	-1	-1	10179.8	8.01%	
13	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	-1	9540.05	6.04%	
14	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	10786	10.66%	
15	-1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	-1	-1	11926.1	10.86%	
16	1	-1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	-1	13292.1	5.82%	
17	1	1	-1	1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	8953.4	22.74%	
18	1	1	1	-1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	-1	-1	9911.17	10.87%	
19	-1	1	1	1	-1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	7376.05	8.05%	
20	-1	-1	1	1	1	-1	1	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	-1	7310.15	11.20%	
21	1	-1	-1	1	1	1	-1	1	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	8172.17	10.08%	
22	-1	1	-1	-1	1	1	1	-1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	12467.5	7.53%	
23	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	8991.14	5.93%	
24	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	1	-1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	11466.1	7.94%	
25	-1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	1	-1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	7980.17	9.63%	
26	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	1	-1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	-1	10307.4	13.79%	
27	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	1	-1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	11563.9	13.52%	
28	1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	1	-1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1	-1	10690.3	9.32%	
29	-1	1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	1	-1	1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	10500.8	22.42%	
30	1	-1	1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	1	-1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	-1	10622.1	8.21%	
31	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	1	-1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	11230.4	17.11%	
32	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	-1	1	1	1	-1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	-1	12422.2	13.89%	
33	-1	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	1	-1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	9796.15	9.48%	
34	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	1	-1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	1	11965.3	7.92%	
35	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	7658.09	6.18%	
36	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	11369.6	8.39%	

Tabela V.1. Matriz de planejamento e o resultado para cada ponto simulado para Plackett-Burman 30 variáveis.

	A01	Ea01	Ac1	Eac1	Ea02	Ac2	S2	A03	Ea03	Eac3	S3	A04	Ac4	Eac4	S4	Ac5	S5	H5	D1	D2	D3	D4	D5	MWN	Extrataveis
1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	1	1	11697.08	9.20
2	1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	1	11829.12	6.77
3	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1	11996.93	5.04
4	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1	11682.98	9.00
5	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	8798.92	8.54
6	-1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	9161.43	9.46
7	1	-1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	-1	9473.20	6.77
8	-1	1	-1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1	9506.08	6.78
9	1	-1	1	-1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	9382.84	6.99
10	1	1	-1	1	-1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	10526.80	20.92
11	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	8477.80	11.71
12	-1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	1	10115.91	22.19
13	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	8050.54	15.88
14	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	8768.00	9.80
15	-1	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	1	-1	11911.29	9.26
16	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	1	11569.17	11.01
17	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	9067.00	9.46
18	-1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	8721.62	9.75
19	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	11516.60	10.90
20	-1	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	11779.01	9.01
21	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	1	1	1	-1	-1	9179.00	6.86
22	-1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	1	1	1	-1	10232.99	21.79
23	-1	-1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	1	1	1	8707.98	9.90
24	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	11724.73	6.81

Tabela V.2. Matriz de planejamento e o resultado para cada ponto simulado para Plackett-Burman 18 variáveis para avaliação dos fatores mais significativos na porcentagem de extratáveis.