

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA  
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLÓGICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA  
DE MATERIAIS

JOSIANE DA ROCHA SILVANO

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO  
COM ARGILA MONTMORILONITA APÓS MÚLTIPLOS REPROCESSOS**

PONTA GROSSA  
2012

JOSIANE DA ROCHA SILVANO

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO  
COM ARGILA MONTMORILONITA APÓS MÚLTIPLOS REPROCESSOS**

Dissertação apresentado para obtenção do título de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa, Área de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Luís Antonio Pinheiro

Co-orientador: Prof.Dr. Benjamim de Melo Carvalho

PONTA GROSSA  
2012

Catálogo na Fonte Elaborada pelo Setor Tratamento da Informação BICEN/UEPG

S586e      Silvano, Josiane da Rocha  
Estudo da degradação de nanocompósitos de polipropileno com argila montmorilonita após múltiplos reprocessos / Josiane da Rocha Silvano. Ponta Grossa, 2012.  
96 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais),  
Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Luis, Antonio Pinheiro.

Coorientador: Prof. Dr. Benjamim de Melo Carvalho.

1. Polipropileno. 2. Montmorilonita. 3. Degradação. 4. Compatibilizantes.  
5. Reprocessos. I. Pinheiro, Luis Antonio. II. Carvalho, Benjamim de Melo.  
III. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Mestrado em Engenharia e  
Ciência de Materiais. IV. T.

CDD: 620.118

JOSIANE DA ROCHA SILVANO

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO COM  
ARGILA MONTMORILONITA APÓS MÚLTIPLOS REPROCESSOS

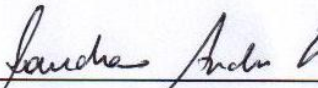
Dissertação apresentado para obtenção do título de Mestre na Universidade Estadual de Ponta Grossa no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Área de desenvolvimento e Caracterização de Materiais.

Ponta Grossa, 30 de Julho de 2012



---

Luis Antonio Pinheiro – Orientador  
Doutor Ciência e Engenharia de Materiais  
Universidade Estadual de Ponta Grossa



---

Sandra Andrea Cruz  
Doutora Ciência e Engenharia de Materiais  
Universidade Federal do ABC



---

Osvaldo Mitsuyuki Cintho  
Doutor Engenharia Metalúrgica  
Universidade Estadual de Ponta Grossa

## **AGRADECIMENTOS**

Este trabalho não poderia ser realizado sem a colaboração de diversas pessoas às quais presto meus agradecimentos:

- A Deus, pela saúde e por tudo que passei de bom e de ruim, no decorrer deste trabalho, pois tudo isso é importante e nos faz amadurecer para enfrentar os problemas da vida.
- Agradeço com todo amor ao meu esposo Juliano e aos meus pais e irmãos pela compreensão e apoio por tornarem possível a realização deste sonho.
- Ao Prof. Dr. Luís Antonio Pinheiro, meu orientador, pelos conselhos, amizade, orientação, apoio e tempo dedicado durante a realização deste trabalho.
- Ao Prof. Dr. Marcio Rocha da Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC) por ter me incentivado a iniciar o mestrado.
- Aos amigos e colegas que encontrei no mestrado e juntos caminhamos rumo ao nosso objetivo.
- A todos os professores do Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais da UEPG pelos seus ensinamentos e experiências repassadas.
- Aos técnicos dos laboratórios da UEPG: Luzia, Nilson, Milton e Dirceu pela ajuda nos equipamentos de análises.
- Aos Técnicos do Laboratório de Engenharia de Materiais da UFSCar: Oswaldo e Fernando pela ajuda nos processamentos dos meus materiais na extrusora dupla rosca.
- À Braskem, pelo fornecimento do polipropileno.
- A BunTech Tecnologia em Insumos pelo fornecimento das Argilas Cloisites 15A e 30B.
- A Chemtura Indústria Química do Brasil Ltda pela doação dos compatibilizantes.
- A CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pela bolsa de mestrado.

## RESUMO

Os nanocompósitos de polipropileno (PP) e montmorilonita (MMT) foram preparados utilizando extrusora dupla rosca e reprocessados por cinco vezes. Considerando o caráter apolar do PP foi utilizado dois diferentes tipos de agente de acoplamento o polipropileno graftizado com anidrido maleico (PP-g-MA) e o polipropileno graftizado com ácido acrílico (PP-g-AA) a fim de melhorar o processo de intercalação. As amostras contendo 1, 3 e 5% de argila obtiveram na proporção em massa de 3:1 de compatibilizante/argila e foram avaliados o efeito da degradação sendo quantificados por difração de raio X, espectroscopia de infravermelho (FTIR), análises reológicas, formação de cor através do sistema CIE lab e cinética de cristalização. Os resultados de FTIR e colorimetria seguiram a mesma tendência de formação de carbonila com número de reprocessos e as análises reológicas mostram uma diminuição de massa molar devido ao processo de degradação termo-mecânica do PP e mostrou também que para a amostra contendo 5% de argila com PP-g-MA como compatibilizante apresentou uma rede percolada evidenciando uma boa dispersão para essa formulação. Com relação ao processo de cristalização observou-se que a incorporação da MMT promoveu um efeito nucleante sobre o PP. Quanto a influência do agente compatibilizante observou-se que o PP-g-AA apresentou um efeito nucleante adicional em relação ao PP/MMT. Com relação ao compatibilizante PP-g-MA observa-se que não ocorre o efeito nucleante sobre o PP puro ocorrendo inclusive à inibição do efeito nucleante da MMT sobre o PP. Quanto à influência do número de extrusões sobre o processo de cristalização, observou-se em geral um forte efeito de aceleração na cinética de cristalização em função do aumento do número de reprocessos.

**Palavras-chave:** polipropileno, montmorilonita, degradação, compatibilizantes, reprocessos.

## ABSTRACT

The nanocomposites of polypropylene (PP) and montmorillonite (MMT) were prepared using a twin screw extruder and reprocessed five times. Whereas the nonpolar nature of the PP was used two different types of coupling agent grafted the polypropylene with maleic anhydride (PP-g-MA) and polypropylene grafted with Acrylic Acid (AA-g-PP) in order to improve the merge process. Samples containing 1, 3 and 5% clay obtained at the 3:1 mass ratio of compatibilizer / clay and evaluated the effect of degradation was quantified by X-ray diffraction, infrared spectroscopy, rheological behavior. Formation of color through the system CIE lab and crystallization kinetics. The results of FTIR and Colorimetry followed the same trend with formation of carbonyl number of reworks and rheological analysis show a reduction on molecular weight due to the process of thermo-mechanical degradation of PP and also showed that for the sample containing 5% clay PP-g-MA as a compatibilizer network percolated presented showing that a good dispersion to formulation. Regarding the process of crystallization was observed that the incorporation of MMT promoted a nucleating effect on the PP. The influence of the compatibilizing agent was observed that the PP-g-AA had a nucleating effect additional to the PP / MMT. Regarding the compatibilizer PP-g-MA was observed that the nucleating effect does not occur on the PP Pure occurring including the inhibition of the nucleating effect on the PP/MMT. The influence of the number of extrusions on the crystallisation process, there is generally a strong effect of accelerating the crystallization kinetics due to the increased number of reprocessing.

Keywords: polypropylene, montmorillonite, degradation, compatibilizers, reprocessing.

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                          |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 2.1 Representação esquemática da Polimerização [5].                                                                                                               | 16 |
| Figura 2.2 Taticidade do Polipropileno [5].                                                                                                                              | 17 |
| Figura 2.3 Estrutura da montmorilonita sódica [8].                                                                                                                       | 18 |
| Figura 2.4 Tamanhos e formas da MMT [8].                                                                                                                                 | 19 |
| Figura 2.5 Exemplo da modificação química da MMT [6].                                                                                                                    | 20 |
| Figura 2.6 Modelo de arranjo espacial de sais de amônio quartenário [24,25].                                                                                             | 21 |
| Figura 2.7 Razão de aspecto da MMT [6].                                                                                                                                  | 23 |
| Figura 2.8 Tipos de estrutura dos nanocompósitos: (a) microcompósito, (b) nanocompósito intercalado e (c) nanocompósito esfoliado [16].                                  | 24 |
| Figura 2.9 Esquema de polimerização in situ por inchamento no monômero [16].                                                                                             | 25 |
| Figura 2.10 Efeito do processamento sobre a morfologia de nanocompósitos com diferentes graus de compatibilidade entre polímero e a argila. [34].                        | 26 |
| Figura 2.11 Mecanismo de dispersão durante o processamento [34].                                                                                                         | 26 |
| Figura 2.12 Estrutura química do Anidrido Maleico [6].                                                                                                                   | 28 |
| Figura 2.13 Estrutura química do Ácido Acrílico [6].                                                                                                                     | 29 |
| Figura 2.14 Representação das interações “destrutiva” e “construtiva” entre movimentos vibracionais defasados ou em fase, se propagando na mesma direção e sentido [50]. | 32 |
| Figura 2.15 Esquema geral do processo de oxidação em poliolefinas[]                                                                                                      | 33 |
| Figura 2.16 Principais agentes da fotodegradação de polímeros [38].                                                                                                      | 34 |
| Figura 2.17 Temperaturas máximas de degradação térmica dos nanocompósitos de polipropileno [66].                                                                         | 38 |
| Figura 2.18 Mecanismo geral da foto-oxidação do polipropileno adaptado                                                                                                   | 39 |

|                                                                                                                                                                                                                   |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 3.1 Extrusora dupla rosca utilizado no trabalho. ....                                                                                                                                                      | 43 |
| Figura 3.2 Perfil de Rosca utilizado. ....                                                                                                                                                                        | 44 |
| Figura 4.1 Difrátogramas das Amostras com Argila 15A e anidrido maleico.....                                                                                                                                      | 50 |
| Figura 4.2 Difrátograma das amostras com MMT e ácido acrílico .....                                                                                                                                               | 51 |
| Figura 4.3 Espectro de infravermelho em escala de absorbância para as amostras com argila e compatibilizante (PP/MMT/MA).....                                                                                     | 53 |
| Figura 4.4 Ampliação das principais regiões de estudo em $1640\text{ cm}^{-1}$ e $1710\text{ cm}^{-1}$ : a) amostras com compatibilizante ácido acrílico; b) amostras com anidrido maleico em sua formulação..... | 54 |
| Figura 4.5 Índice de Insaturação corrigido em $1640\text{ cm}^{-1}$ em função do número de reprocessos e da Composição. ....                                                                                      | 55 |
| Figura 4.6 Índice de Carbonila em $1710\text{ cm}^{-1}$ em função do número de reprocessos e da composição. ....                                                                                                  | 56 |
| Figura 4.7 Espaço CIELab ... ..                                                                                                                                                                                   | 57 |
| Figura 4.8 Luminosidade dos Nanocompósitos através de múltiplas extrusões. a) Amostras com 1% de MMT, b) Amostras com 3% de MMT, c) Amostras com 5% de MMT.....                                                   | 58 |
| Figura 4.9 Valores da coordenada $a^*$ (valores negativos indicam verde e positivos indicam vermelho) sobre múltiplas extrusões. a) Amostra com 1% de MMT, b) Amostra com 3% de MMT c) Amostra com 5% de MMT..... | 61 |
| Figura 4.10 Valores da coordenada $b^*$ (valores negativos indicam azul e positivos indicam amarelo) sobre múltiplas extrusões. ....                                                                              | 63 |
| Figura 4.11 Curva do módulos de armazenamento e de perda em função da frequência da amostra com 5% de argila (PP/MMT/MA5%). ....                                                                                  | 66 |
| Figura 4.12 Viscosidade Complexa em função da frequência para as amostras com: a) 1% de MMT e PP-g-MA; b) 5% de MMT e PP-g-MA; c) 1% de MMT e PP-g-AA; b) 5% de MMT e PP-g-AA. ....                               | 67 |
| Figura 4.13 Gráfico de frequência versus módulo mostrando a influência de massa molar e distribuição de massa molar no ponto de cruzamento [88]. ....                                                             | 69 |

|                                                                                                                                  |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 4.14 Efeito das múltiplas extrusões sobre a massa molar e distribuição .....                                              | 70 |
| Figura 4.15 Deslocamento do pico de cristalização com a adição de argila e .....                                                 | 71 |
| Figura 4.16 Curva do tempo de início da cristalização versus a taxa de resfriamento .....                                        | 72 |
| Figura 4.17 Curva da Temperatura de Pico versus Taxa de Resfriamento.....                                                        | 73 |
| Figura 4.18 Temperatura de início de cristalização (Tic) - Temperatura de cristalização (Tc) versus a taxa de resfriamento ..... | 74 |
| Figura 4.19 Entalpia de cristalização em função da taxa de resfriamento para as diversas amostras estudadas.....                 | 75 |
| Figura 4.20 Gráfico ilustrativo mostrando as curvas com linhas base ruim e as boas que foram utilizadas. ....                    | 76 |
| Figura 4.21 Gráfico de Hoffman-Weeks para amostras com 5% argila MMT e PP-g-MA.....                                              | 77 |
| Figura 4.22 Processo de cristalização em função do tempo para: a) PP-g-MA; b) PP-g-AA. Isoterma a 134,5°C. ....                  | 78 |
| Figura 4.23 Taxa de ½ cristalinidade .....                                                                                       | 80 |
| Figura 4.24 Curvas de Avrami para PP puro e amostras com argila e compatibilizante.....                                          | 81 |

## LISTA DE TABELAS E QUADROS

|                                                                                                  |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 3.1 Composições das amostras .....                                                        | 42 |
| Tabela 4.1 Distâncias basais da Argila 15A quando submetidas a múltiplas extrusões .....         | 52 |
| Tabela 4.2 Análise de fluorescência de raio-X da argila MMT (15A).....                           | 60 |
| Tabela 4.3 Calor de cristalização das diversas amostras a diferentes taxas de resfriamento ..... | 75 |
| Tabela 4.4 – Temperaturas de fusão de equilíbrio .....                                           | 77 |
| Tabela 4.5 Parâmetros de Avrami da cristalização isotérmica. ....                                | 81 |

## LISTA DE SIGLAS

|                 |                                                              |
|-----------------|--------------------------------------------------------------|
| A               | Absorbância                                                  |
| AA              | Ácido Acrílico                                               |
| Å               | Ângstron                                                     |
| ATR-FTIR        | Micro mapeamento por espectrometria no infravermelho         |
| $\beta$         | Beta                                                         |
| b               | Caminho óptico ou coeficiente do número de onda              |
| c               | Concentração                                                 |
| C               | Carbono                                                      |
| CEC             | Capacidade de Troca Iônica                                   |
| Ca              | Cálcio                                                       |
| cm              | Centímetro                                                   |
| cm <sup>3</sup> | Centímetro cúbico                                            |
| DMM             | Distribuição da massa molar                                  |
| eV              | Elétron-volt                                                 |
| FTIR            | <i>Fourier Transform Infrared</i>                            |
| g               | Grama                                                        |
| G               | Tensão ou módulo de cisalhamento                             |
| G <sub>c</sub>  | Taxa de cristalização                                        |
| G'              | Módulo de armazenamento                                      |
| G''             | Módulo de perda                                              |
| h               | Hora                                                         |
| H               | Hidrogênio                                                   |
| HDPE            | Polietileno de Alta Densidade                                |
| HDT             | Temperatura de Distorção Térmica                             |
| HIPS            | Poliestireno de Alto Impacto                                 |
| HO*             | Radical hidróxi                                              |
| IR              | Radiação infravermelha                                       |
| J               | Joule                                                        |
| K               | Potássio; equivalente a constante ou constante de velocidade |
| K <sub>0</sub>  | Temperatura constante independente                           |
| kg              | Kilograma                                                    |

|                   |                                       |
|-------------------|---------------------------------------|
| KJ                | Kilo-Joule                            |
| kV                | Kilo-volt                             |
| L                 | Litro                                 |
| log               | Logarítmo                             |
| M                 | Massa                                 |
| m                 | Metro                                 |
| m <sup>3</sup>    | Metro cúbico                          |
| Meq               | Miliequivalente                       |
| MEV               | Microscopia Eletrônica de Varredura   |
| MET               | Microscopia Eletrônica de Transmissão |
| Mg                | Magnésio                              |
| mg                | Miligrama                             |
| min               | Minuto                                |
| mL                | Mililitro                             |
| MMT               | Montmorilonita                        |
| Mm                | Milímetro                             |
| MM                | Massa molar                           |
| n                 | Expoente de Avrami                    |
| N                 | Nitrogênio ou normalidade             |
| Na                | Sódio                                 |
| n <sub>eq-g</sub> | Número de equivalente-gramas          |
| O <sup>·</sup>    | Radical oxigênio                      |
| PE                | Polietileno                           |
| PO <sup>*</sup>   | Macrorradical alcóxi                  |
| PP                | Polipropileno                         |
| PP-g-AA           | Compatibilizante Ácido Acrílico       |
| PP-g-MA           | Compatibilizante Anidrido Maleico     |
| PS                | Poliestireno                          |
| PVC               | Poli(Cloreto de Vinila)               |
| R                 | Constante dos gases                   |
| Rad               | Radiano                               |
| R <sub>c</sub>    | Taxa de resfriamento                  |
| Ref               | Referência                            |

|            |                                            |
|------------|--------------------------------------------|
| Rpm        | Rotação por Minuto                         |
| T          | Tempo                                      |
| $t_c$      | Tempo de cristalização                     |
| $t_{1/2}$  | Meio-tempo de cristalização                |
| $T_c$      | Temperatura de cristalização               |
| $T_{ic}$   | Temperatura de início de cristalização     |
| $T_f$      | Temperatura de Fusão                       |
| $T_g$      | Temperatura de Transição Vítrea            |
| $T_m^0$    | Temperatura de fusão de equilíbrio         |
| UV         | Ultravioleta                               |
| V          | Volume                                     |
| $X(t)$     | Cristalinidade relativa em função do tempo |
| w/w        | Massa percentual                           |
| %          | Porcentagem                                |
| °C         | Graus Celsius                              |
| $\Sigma$   | Somatório                                  |
| $\epsilon$ | Coeficiente de extinção molar              |
| $\Phi$     | Fração                                     |
| N          | Número de onda                             |

## SUMÁRIO

|                                                              |    |
|--------------------------------------------------------------|----|
| 1 INTRODUÇÃO .....                                           | 14 |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....                                | 16 |
| 2.1 POLIPROPILENO .....                                      | 16 |
| 2.1.1 Estrutura, Morfologia e Propriedades.....              | 16 |
| 2.2 MONTMORILONITA .....                                     | 18 |
| 2.2.1 Modificadores orgânicos .....                          | 20 |
| 2.3 NANOCOMPÓSITOS .....                                     | 22 |
| 2.3.1 Morfologia dos nanocompósitos .....                    | 23 |
| 2.3.2 Obtenção dos Nanocompósitos .....                      | 24 |
| 2.4 AGENTES COMPATIBILIZANTES .....                          | 27 |
| 2.5 DEGRADAÇÃO DOS POLÍMEROS.....                            | 29 |
| 2.5.1 Tipos de reações de Degradação.....                    | 30 |
| 2.5.2 Degradação Térmica.....                                | 31 |
| 2.5.3 Degradação Oxidativa.....                              | 32 |
| 2.5.4 Fotodegradação.....                                    | 33 |
| 2.6 DEGRADAÇÃO DO POLIPROPILENO.....                         | 35 |
| 2.7 DEGRADAÇÃO DE NANOCOMPÓSITO.....                         | 37 |
| 3 MATERIAIS E MÉTODOS .....                                  | 42 |
| 3.1 MATERIAIS.....                                           | 42 |
| 3.2 PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS DE PP .....                    | 42 |
| 3.4 CARACTERIZAÇÃO.....                                      | 44 |
| 3.4.1 Difração de Raio X .....                               | 44 |
| 3.4.2 Fluorescência de Raio X.....                           | 45 |
| 3.4.2 Espectrometria de Absorção no Infravermelho .....      | 45 |
| 3.4.3 Análise Reológica.....                                 | 46 |
| 3.4.4 Colorimetria.....                                      | 47 |
| 3.4.5 Calorimetria Diferencial de Varredura .....            | 47 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....                              | 50 |
| 4.1 DIFRAÇÃO DE RAIO X.....                                  | 50 |
| 4.2 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO (FTIR) ..... | 52 |

|                                         |    |
|-----------------------------------------|----|
| 4.3 COLORIMETRIA .....                  | 57 |
| 4.4 REOLOGIA .....                      | 65 |
| 4.5 CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO .....     | 71 |
| 4.5.1 Cristalização Não-isotérmica..... | 71 |
| 4.5.2 Cristalização Isotérmica.....     | 76 |
| 5 CONCLUSÕES .....                      | 83 |
| 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 85 |
| 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....       | 86 |

## 1 INTRODUÇÃO

O estudo e o desenvolvimento de materiais poliméricos vêm sendo foco de muita pesquisa. Atualmente, o interesse por nanocompósitos de materiais poliméricos tem se expandido e vem ocupando espaços antes pertencentes a materiais como as cerâmicas e os metais. Nanocompósitos poliméricos são de grande interesse devido à melhoria nas propriedades do material comparados ao polímero virgem ou materiais compósitos convencionais [1]. Fatores como o tamanho nanométrico da partícula dispersa, a simples adição de uma pequena quantidade, menor que 5%, na concentração de argila organofílica já ocorre uma melhora em praticamente todas as propriedades físico-química, térmicas e mecânicas, contribuindo assim para a sua crescente utilização e estudo [2].

O desenvolvimento de nanocompósitos com matrizes poliméricas, especialmente aqueles com silicatos em camadas, representam uma alternativa aos compósitos desenvolvidos com cargas convencionais. Esse material é constituído por híbridos de materiais orgânicos e inorgânicos, onde o material inorgânico (fase inorgânica) está dispersa em nível nanométrico em uma matriz polimérica [3,4].

A fase inorgânica mais utilizada para dispersão na matriz polimérica é a bentonita, que tem como argilomineral predominante a montmorilonita. Essa argila é a mais usada na preparação de nanocompósitos poliméricos devido a elevada razão de aspecto e boa capacidade de delaminação. Contudo, a argila não apresenta uma boa interação com os polímeros. Desse modo, tratamentos prévios na superfície das argilas com cátions surfactantes do tipo alquilamônio primário, secundário, terciário ou quaternário são comumente realizados para melhorar a interação polímero/argila (compatibilidade) [5,6]. Os resultados obtidos com a melhor interação da argila com a matriz polimérica são melhores propriedades de barreira, mecânicas, térmicas, ópticas e retardância a chama.

Dessa forma, os nanocompósitos podem apresentar propriedades similares ou superiores quando comparados à matriz pura e aos compósitos convencionais mesmo quando empregados em baixos teores em peso de argila modificada organicamente [6,7].

O polipropileno é um dos polímeros termoplásticos que apresenta maior crescimento de consumo no mundo. Este crescimento é atribuído a combinação

atrativa de baixo custo, fácil processabilidade e bom balanço de propriedades físicas e químicas. A combinação de propriedades térmicas e mecânicas do PP permitiu uma grande variedade de aplicações, em moldagem por injeção e produção de fibras e filmes [8]. Com isso o seu respectivo nanocompósito tem muitas aplicações nas indústrias [9].

Em muitos casos, a argila pode acelerar o processo de degradação de polímeros, sob condições de reproprocessamento. A maioria das pesquisas tem se concentrado na síntese, caracterização de nanocompósitos e na avaliação das suas propriedades poucos tem relatado o efeito para o reproprocessamento visando assim um possível reaproveitamento ou reciclagem.

Devido ao crescimento dos nanocompósitos esse trabalho tem o intuito de estudar a degradação desses materiais visando através do reproprocessamento uma possível reciclagem dos mesmos a partir dos resultados das técnicas de caracterização.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 POLIPROPILENO

O polipropileno homopolímero (PP) foi introduzido no Brasil a partir de 1954, e conseqüentemente iniciou sua utilização em processos industriais. É um dos polímeros de maiores vendas e que mostra a maior taxa de crescimento anual no mundo devido as suas propriedades e versatilidade de aplicação e uso [10].

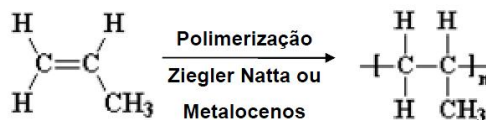
Esse polímero é um tipo de resina plástica semicristalina, que pode ser moldada usando apenas aquecimento, ou seja, é um termoplástico. É um polímero produzido através do monômero propeno ou propileno ( $C_3H_6$ ), e as suas macromoléculas podem conter milhares de unidades monoméricas. Durante a sua produção é utilizado um catalisador estereoespecífico formando cadeias longas. O termo estereoespecífico do catalisador se refere à característica de controlar a posição do grupo metila na cadeia polimérica de forma ordenada [11].

Por ser um produto 100% reciclável o polipropileno é extremamente versátil e bastante presente em nosso cotidiano em utensílios domésticos, nas indústrias farmacêuticas, automotiva, têxtil entre outras.

#### 2.1.1 Estrutura, Morfologia e Propriedades

Através da reação de poliadição com catalisadores do tipo Ziegler-Natta ou metallocênico é possível preparar o monômero de propileno conforme Figura 2.1 [9].

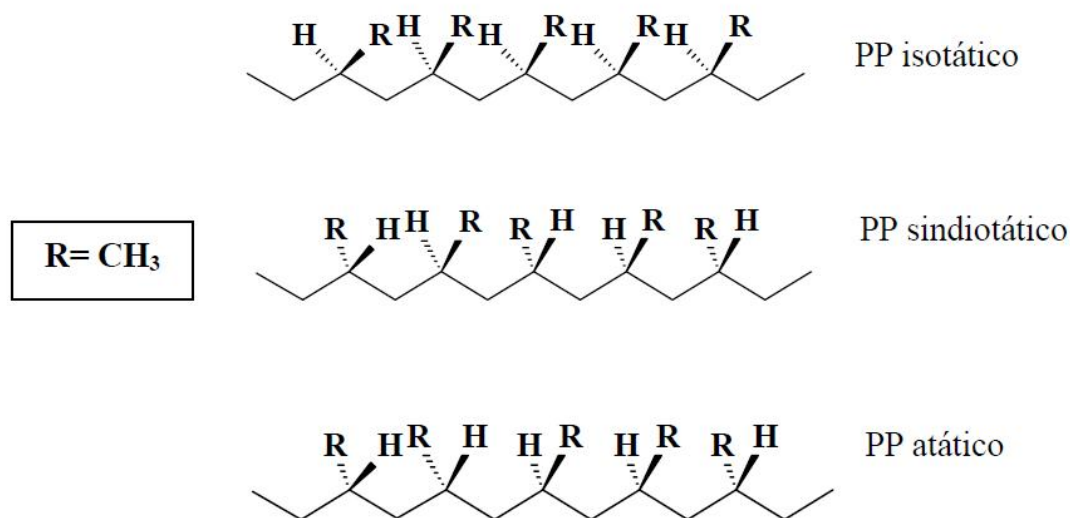
Figura 2.1 – Representação esquemática da Polimerização [5]



Durante a polimerização do PP seus monômeros podem apresentar dois arranjos estereorregulares, um onde os centros quirais têm a mesma configuração (os grupos metila se situam no mesmo lado do plano da cadeia principal) denominado polipropileno isotático, e outro com configuração oposta denominado

polipropileno sindiotático, ou ainda se não apresentar nenhuma estereorregularidade ao longo de suas cadeias pode ser classificado como polipropileno atático, como são apresentadas na Figura 2.2. Esses diferentes tipos de arranjos apresentam propriedades mecânicas diferentes sendo que a estrutura mais utilizada é a isotática por apresentar melhores propriedades para esse tipo de nanocompósitos [12].

**Figura 2.2 – Taticidade do Polipropileno [5]**



Quanto maior for a taticidade (regularidade) maior o grau de cristalinidade, ou seja, maior será resistência mecânica, a rigidez e densidade e menor será a tenacidade e ductibilidade. As macromoléculas do PP cristalino se arranjam em uma ordem tridimensional, pois se dobras repetidamente sobre elas mesmas formando lamelas. As propriedades óticas e mecânicas são dependentes das dimensões e números de esferulitos. As zonas de maior fragilidade da estrutura do polímero é a interface dos esferulitos [12]. As regiões cristalinas ligadas pelas regiões amorfas são as responsáveis nas propriedades mecânicas do PP [9].

Dependendo da polimerização podem-se obter dois tipos de PP o homopolímero que possui somente unidades de propeno ou copolímero onde além do propeno é adicionado um segundo monômero normalmente o eteno [9].

Entretanto o PP apresenta deficiências em suas propriedades físicas e químicas que limitam seu uso. Sua baixa propriedade de barreira ao oxigênio, por exemplo, limita seu uso em embalagens, enquanto a baixa estabilidade térmica e

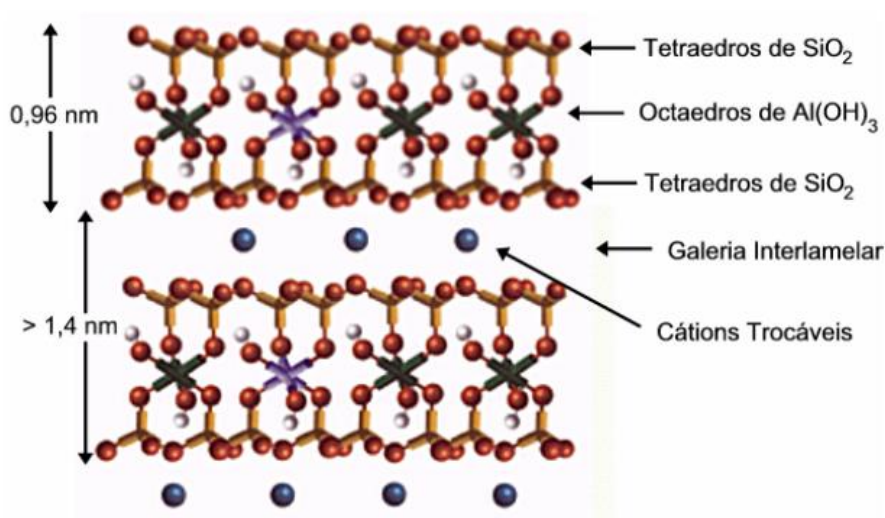
dimensional limita o uso em indústria automobilística. Seu caráter apolar é um desafio para a produção de nanocompósitos, pois assim é difícil obter esfoliação e dispersão homogênea [13].

Uma estratégia para melhorar ou modificar as propriedades do PP é o uso da nanotecnologia para obtenção de nanocompósitos de PP. Esses nanocompósitos podem apresentar incremento nas propriedades de barreira, estabilidade térmica, resistência à chama, condutividade térmica e elétrica, entre outras.

## 2.2 MONTMORILONITA

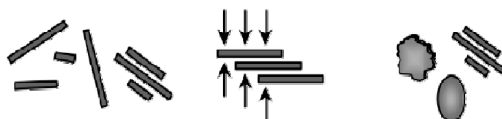
A montmorilonita (MMT) é o principal componente da rocha bentonita, pertencente à família dos filossilicatos. Apresenta uma estrutura do cristal constituída de camadas com espessura nanométrica sendo duas com silício tetraédricas com uma interna central octaédrica de alumínio, unidas entre si por oxigênios comuns as camadas como ilustrado na Figura 2.3 [14]. O empacotamento das camadas é resultado de forças de Van der Waals, deixando entre as lamelas um espaço vazio denominado galeria interlamelar [15,16].

Figura 2.3 – Estrutura da montmorilonita sódica [8]



Devido às camadas serem unidas por ligações fracas do tipo Van der Waals formam uma estrutura de multicamadas, podendo apresentar variação de tamanho e forma conforme Figura 2.4 [9,14].

**Figura 2.4 – Tamanhos e formas da MMT [8]**

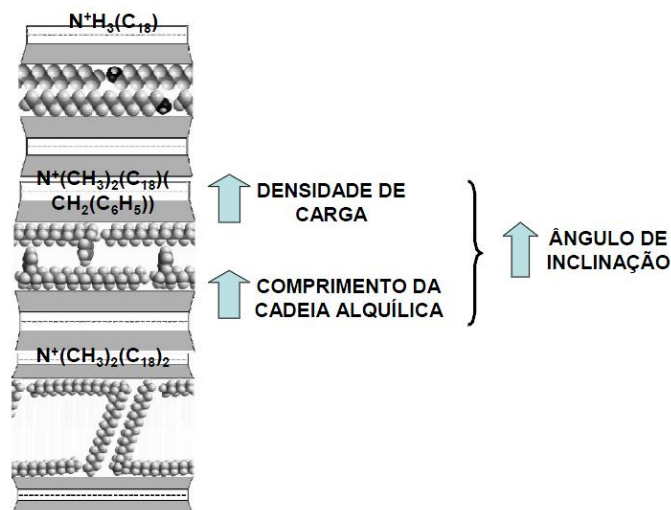


A montmorilonita é uma das nanocarga mais utilizada devido sua origem natural, grande capacidade de inchamento e capacidade de troca iônica (CEC) que é quantidade total de cátions adsorvidos na argila sendo expressa em meq/100g de argila seca (CEC de 60 a 170 meq/100g), elevada razão de aspecto (50-1000), boa capacidade de delaminação, partículas resistentes a solventes, plasticidade e boa resistência mecânica e são hidrofílicas em seu estado natural. É necessário transformar a argila em organofílica através da modificação mais comum que é a troca iônica dos cátions presentes dentro das lamelas por cátions orgânicos (organofilização), proporcionando a expansão entre as galerias, facilitando assim a incorporação das cadeias poliméricas [17,18]. Sendo assim ocorre uma substituição isomórfica dos átomos de  $\text{Si}^{+4}$  nas posições tetraédricas por  $\text{Al}^{+3}$  e dos átomos de  $\text{Al}^{+3}$  nas posições octaédricas por  $\text{Mg}^{+2}$  ou  $\text{Fe}^{+2}$  há uma deficiência de carga na estrutura cristalina e surge um potencial negativo na superfície da argila. Este potencial negativo é compensado pela adsorção de cátions na superfície. Esses cátions uma vez hidratados podem ser trocados por sais orgânicos, como os sais de amônio quaternário que tornam organofílica a superfície da argila permitindo a intercalação de moléculas de monômero ou polímero [19,20]. A Figura 2.5 mostra o exemplo da modificação química da montmorilonita.



[24,25]. Conforme aumenta a temperatura do sistema o modificador funde gradualmente inchando a argila [26].

**Figura 2.6 – Modelo de arranjo espacial de sais de amônio quartenário [24,25]**



O surfactante (sal de amônio quartenário) ao mesmo tempo em que torna a argila mais organofílica e estabiliza suas folhas delaminadas (evita o enrolamento, visto que suas folhas são bastante flexíveis) [27,28]. Quanto maior o tamanho e quantidade de modificador maior serão as interações entre polímero-modificador e argila-modificador, porém, menor será a interação polímero-argila. [29].

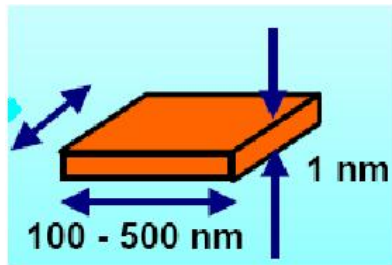
Os sais de amônio quaternário apresentam baixa estabilidade térmica comparado com os demais cátions orgânicos [30,31], podendo sofrer degradações via eliminação de Hoffmann, produzindo  $\alpha$ -olefinas e aminas, entre outras espécies orgânicas. Estes produtos de degradação podem atuar como pró-degradantes da matriz induzindo o aparecimento de cor e a utilização de um excesso desse modificador pode ocasionar o comprometimento de estabilidade térmica e propriedades finais dos nanocompósitos. [32].

São comercializados alguns tipos de argilas já tratadas com sais quaternário de amônio e uma das empresas que produz é a South Clay. Os principais tipos de argilas tratadas são: Cloisite®10A, Cloisite®15A e Cloisite®30B sendo o que as diferem são seus diferentes modificadores orgânicos [33].

## 2.3 NANOCOMPÓSITOS

A nanotecnologia vem crescendo muito entre pesquisadores e indústria devido ao seu principal objetivo que é melhorar as propriedades de materiais já existentes a partir da incorporação de nanocargas [34].

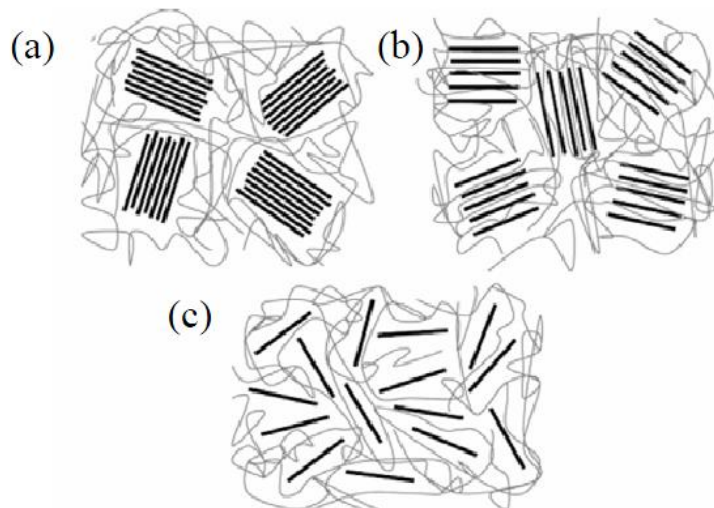
Os nanocompósitos são uma classe de materiais formados por híbridos orgânicos e inorgânicos, onde a fase inorgânica está dispersa em nível nanométrico. Essa classe de materiais começou a ser estudada na década de 80 em laboratórios de pesquisas. Em 1990, laboratório da *Toyota* divulgou sua tecnologia de obtenção de uma nanoestrutura a partir da poliamida 6 e da argila montmorilonita (4%), comprovando ganhos significativos nas propriedades mecânicas e de barreira e na resistência térmica em relação ao polímero puro [18,35]. Em 1995, a *Toyota* foi à primeira empresa a utilizar comercialmente esse nanocompósito em peças de um de seus carros populares [36]. Uma grande vantagem dos nanocompósitos em relação a compósitos convencionais é a utilização de uma baixa concentração de cargas conseguindo-se assim uma melhoria de propriedades com níveis de incorporação inferior a compósitos [5,37]. As desvantagens encontradas na preparação destes materiais são: ganho de viscosidade (o que limita o processamento) e dificuldade de dispersão das nanocargas e sedimentação [38]. Essa nanocarga pode possuir as três dimensões na ordem de nanômetros, na qual terá a forma esférica, ou apresentar duas dimensões (largura e espessura) em escala nanométrica, resultando em um sistema de multicamadas. As nanocargas mais utilizadas são os filossilicatos, nanotubos de carbono ou aditivos químicos como sílica ou carbonato de cálcio. A grande área superficial e alta razão de aspecto (Figura 2.7) são responsáveis pela maior interação nanocarga/matriz e conseqüentemente melhores propriedades finais dos nanocompósitos.

**Figura 2.7 – Razão de aspecto da MMT [6]**

### 2.3.1 Morfologia dos nanocompósitos

Basicamente existem dois tipos de nanocompósitos polímero-argila, de acordo com a sua morfologia: nanocompósitos intercalados e esfoliados. A partir do momento que as moléculas de um polímero penetram no espaço interlamelar consequentemente aumentando a distância entre as lamelas, mas mantendo a ordenação, tem-se um nanocompósito intercalado. Se a interação entre o polímero e as lamelas for muito grande, a ponto de separá-las individualmente, de forma que fique dispersa na matriz polimérica, o material obtido é classificado como esfoliado. Quando a interação entre a argila e o polímero for mínima e não ocorrer penetração de polímero nas galerias do silicato, obtém-se um microcompósito convencional em que os cristais microscópicos de argila, chamados de tactóides ou aglomerados, encontram-se dispersos no polímero [21]. Na Figura 2.8 mostra os três tipos de microestrutura.

**Figura 2.8 – Tipos de estrutura dos nanocompósitos: (a) microcompósito, (b) nanocompósito intercalado e (c) nanocompósito esfoliado [16]**



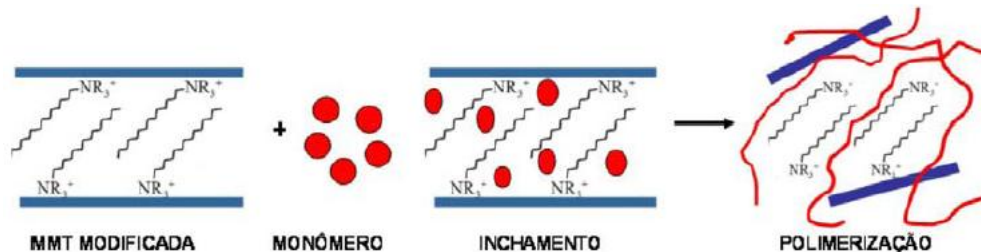
### **2.3.2 Obtenção dos Nanocompósitos**

Os nanocompósitos podem ser obtidos por três métodos básicos tais como: polimerização “*in situ*”, intercalação em solução e intercalação no estado fundido. A seguir estão descritos cada um desses.

#### **2.3.2.1 Polimerização *in situ***

Primeiramente as moléculas de monômero líquido são intercaladas nas camadas do silicato para que depois disso ocorra a polimerização conforme ilustrado na Figura 2.9. Lembrando que a polimerização pode ser iniciada sob o efeito do calor ou de radiação através da ativação do iniciador ou catalisador. A Toyota foi quem desenvolveu esse método com o objetivo da obtenção de nanocompósitos de MMT e PA6, a partir da abertura do anel de  $\epsilon$ -caprolactama dentro do espaço interlamelar [39].

**Figura 2.9 – Esquema de polimerização *in situ* por inchamento no monômero [16]**



Permite também a partir desse método o preparo de nanocompósitos de termofixos, sendo que as resinas epóxi são as que apresentam melhores níveis de esfoliação [40]. Novas técnicas de polimerização *in situ* têm sido utilizadas para obtenção de nanocompósitos de poliolefinas devido essa técnica ser limitada para polímeros que possuam monômeros polares.

### 2.3.2.2 Intercalação em Solução

A argila é imersa em um solvente com objetivo de aumentar a distância interplanar de suas camadas e então, é dispersa em uma solução de polímeros, onde as moléculas dos polímeros tendem a se adsorver na superfície das lamelas dispersas. Após a evaporação do solvente, as lamelas se reúnem formando tactóides, obtendo o polímero intercalado [21]. Deve-se ressaltar que a escolha do solvente é muito importante, pois o solvente se adsorve na argila preferencialmente ao polímero, não ocorrendo intercalação.

A limitação dessa técnica é o uso de grande quantidade de solvente para se obter uma boa dispersão e a necessidade da utilização de polímeros solúveis em solventes convencionais [9].

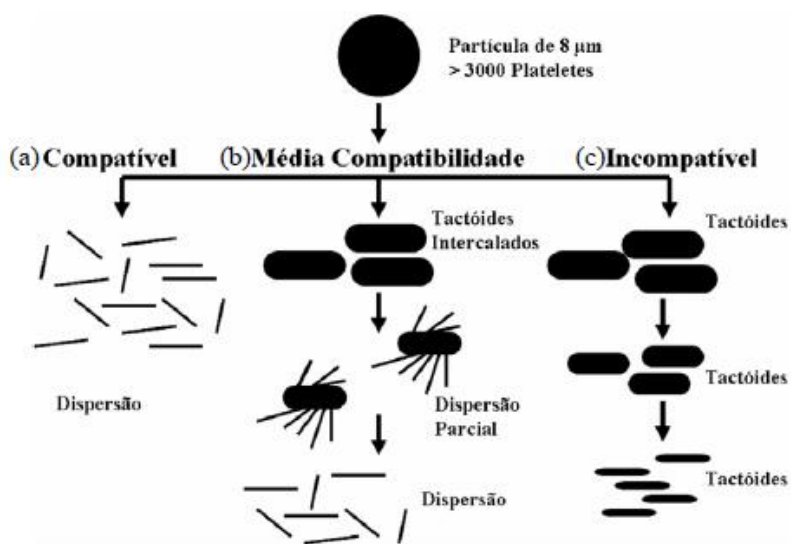
### 2.3.2.3 Intercalação no estado fundido

Nessa técnica a argila é misturada com a matriz do polímero no estado fundido, de modo que o polímero penetre nas galerias da argila formando nanocompósitos intercalados ou até esfoliado. Mas para que haja intercalação é necessário algum grau de afinidade entre polímero e a argila. As principais

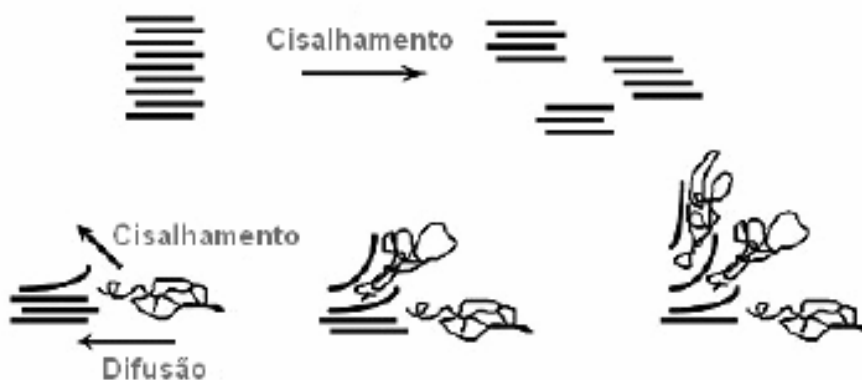
vantagens desse método são: a não necessidade de solventes orgânicos reduzindo o impacto ambiental e também a redução dos custos devido serem compatíveis com processos industriais de extrusão e injeção [6].

Estudos mostraram que a otimização dos parâmetros de extrusão, e configuração da rosca, são fundamentais para uma dispersão efetiva [27]. As Figuras 2.10 e 2.11 ilustram os mecanismos para esfoliação auxiliada pelo cisalhamento.

**Figura 2.10 – Efeito do processamento sobre a morfologia de nanocompósitos com diferentes graus de compatibilidade entre polímero e a argila. [34]**



**Figura 2.11 Mecanismo de dispersão durante o processamento [34]**



Dependendo da afinidade química entre polímero e a argila a esfoliação pode ocorrer com facilidade ou não. Se essa afinidade for muito baixa, o cisalhamento

imposto pelo processamento não é capaz de esfoliar, somente separar as partículas em tactóides pequenos [41].

Conforme estudos sobre o efeito da massa molar em nanocompósitos de PA6 observa-se que os melhores resultados em relação à dispersão foram com materiais de maior massa molar. Segundo os mesmos isso ocorreu devido ao cisalhamento imposto a materiais com maior viscosidade facilitando a delaminação das partículas da argila [42].

Esse método de intercalação no estado fundido é um dos mais utilizados para obtenção de nanocompósitos de argila e polipropileno devido à fácil processabilidade do PP. Porém, por causa da baixa compatibilidade entre PP e MMT várias estratégias têm sido estudadas para superar essa restrição.

A mais comum e efetiva é a utilização da adição de agente compatibilizante a formulação dos nanocompósitos. Esses agentes compatibilizantes são moléculas bifuncionais, que apresentam grupos funcionais capazes de interagir com a matriz polimérica e argila [42].

## **2.4 AGENTES COMPATIBILIZANTES**

Os compatibilizantes são classificados como: compatibilizantes reativos e os não-reativos. Os não-reativos se dividem ainda em copolímeros em bloco não polares, ou seja, não-funcionalizados, e copolímeros polares não-reativos.

Sabe-se que para obter misturas poliméricas compatíveis pode ser difícil e até impossível por causa da imiscibilidade termodinâmica. No entanto a situação na interface entre as fases é muito importante para que haja compatibilidade. Entre o polímero e argila existe uma alta tensão interfacial e conseqüentemente uma fraca adesão do polímero com a argila, sendo necessário aumentar essa aderência interfacial polímero-argila através do uso de macromoléculas que apresentam miscibilidade ao mesmo tempo com carga e a matriz polimérica [43,44].

O efeito compatibilizante age na interface das seguintes formas:

- Reduz a energia interfacial entre as fases;
- Permite fina dispersão durante a mistura no estado fundido;
- Estabiliza a morfologia impedindo segregação, estratificação e coalescência;
- Resulta em aumento de adesão interfacial [44].

Agentes compatibilizantes são macromoléculas geralmente copolímeros em bloco ou enxertados, cuja composição dos segmentos pode ser quimicamente idênticas ou não. [45].

Como as interações moleculares são desfavoráveis é necessária a introdução de uma pequena quantidade de grupos polares ou polarizáveis na cadeia do polímero antes da mistura com a argila para atingir a dispersão em escala nanométrica [46]. Polímeros funcionalizados com grupos polares têm sido largamente utilizados para promover a dispersão do silicato como a montmorilonita em matriz apolar como o polipropileno.

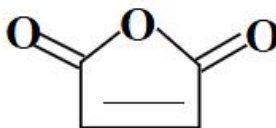
A funcionalização do PP pode ser terminal ou lateral. Os agentes de acoplamento mais empregados para a funcionalização do PP são os silanos, anidrido maleico, ácido acrílico, maleato de etila, acetato de vinila além de copolímeros aleatório ou em bloco entre outros [47,48].

Os Tipos de compatibilizantes utilizados nesse trabalho foram:

#### 1- Polipropileno graftizado com anidrido maleico

O anidrido maleico é o monômero mais utilizado na funcionalização do PP, por diminuir a tensão interfacial, melhorando a adesão entre as fases e a dispersão das partículas devido às duplas conforme figura 2.12.

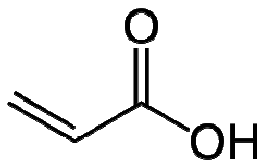
**Figura 2.12 – Estrutura química do Anidrido Maleico [6]**



#### 2- Polipropileno graftizado com ácido acrílico

O ácido acrílico é um monômero que vem sendo utilizado na funcionalização do PP, mas não como o anidrido maleico. É um ácido monocarboxílico, insaturado (figura 2.13).

Figura 2.13 – Estrutura química do Ácido Acrílico [6]



## 2.5 DEGRADAÇÃO DOS POLÍMEROS

A degradação em polímeros pode manifestar-se em cada estágio do ciclo de vida do polímero, ou seja, durante a produção e armazenamento, ou durante o processamento e uso. Polímeros altamente insaturados são muito mais sensíveis à oxidação. A resistência à oxidação pode depender além da estrutura química do polímero e de variações do processo de fabricação (Ex. quantidade de resíduos catalíticos, morfologia do polímero (grau de cristalinidade e orientação) por ataque da ligação dupla. Os principais processos de degradação de polímeros podem ser classificados com base no agente causador [49]:

**Agentes físicos:** cisalhamento intenso; calor, radiação solar ou outras formas de radiação.

**Agentes químicos:** água, ácidos, bases; solventes, O<sub>2</sub> e outros produtos químicos.

**Agentes biológicos:** microorganismos tais como fungos e bactérias. De maneira geral os principais tipos de degradação de polímeros estão relacionadas à degradação térmica ou exposição do polímero ao intemperismo (ação combinada luz UV, calor e umidade).

A degradação ou alteração das propriedades de um polímero é resultante de reações químicas de diversos tipos, que podem ser intra ou intermoleculares. Pode ser um processo de despolimerização, de oxidação, de reticulação ou de cisão de ligações químicas. A degradação pode ser causada por eventos diferentes, dependendo do material, da forma de processamento e do seu uso [50].

Existem várias formas de abordar a degradação de polímeros, entre elas temos [50]:

- 1 - Pelos tipos de reações químicas que ocorrem no início e durante a degradação: cisão (ou quebra) de ligações na cadeia principal ou em grupos laterais,

reticulação, eliminação ou substituição de cadeias laterais, reações intramoleculares, auto-oxidação e despolimerização.

2 - Pelo processo de iniciação destas reações: térmica, fotoquímica, mecânica, radiação de alta energia, química ou stress-cracking [50].

### **2.5.1 Tipos de reações de Degradação**

#### **1. Cisão de Cadeias e Reticulação**

É o rompimento da ligação química a partir do momento que a energia localizada for maior que a energia de ligação. Essa energia pode ser fornecida por diferentes formas como: luz (fotólise), calor (termólise) radiação gama (radiólise) ou cisalhamento (rompimento mecânico) [50].

#### **2. Degradação sem Cisão de Cadeias**

Nesse tipo de reação ocorre o rompimento da ligação do carbono da cadeia principal, seguindo da quebra de uma ligação C-H e formação de uma ligação dupla C=C. Assim não se observa redução da massa molar, mas ocorre alteração nas propriedades físicas e químicas. Nesse tipo de degradação o efeito macroscópico mais evidente é a formação de cor [50].

#### **3. Auto-oxidação**

É um processo autocatalítico podendo ocorrer em três etapas: iniciação, propagação e terminação. Como o oxigênio apresenta dois elétrons não compartilhados, pode-se esperar que o oxigênio reaja espontaneamente e muito rápido com qualquer radical livre que houver no meio formando um radical peroxila [50].

#### 4. Despolimerização

É um processo de degradação que gera como produto principal o monômero que deu origem ao polímero específico que está sendo degradado. A cisão de ligações C-C ocorre a altas temperaturas e no estado fundido com formação de macrorradicais livres e o monômero. A característica desse processo é o alto rendimento em monômero [50].

Portanto pode concluir que a estrutura química do polímero e a presença de defeitos na cadeia ou na extremidade são fatores importantes para determinação do tipo de reação de degradação e das condições que começarão a reação [50].

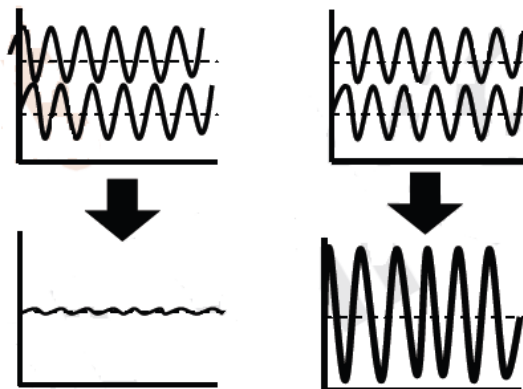
##### **2.5.2 Degradação Térmica**

Uma das limitações para aplicação dos materiais poliméricos é decorrente da temperatura de utilização serem baixas, essa sensibilidade térmica provem das ligações covalentes dos polímeros. Acima da temperatura de transição vítrea, o polímero começa apresentar variações dimensionais e se exposto por longos períodos ao calor desencadeia-se lentamente o processo termooxidativo com alterações de cor, perda de massa, despolimerização e conseqüente redução de propriedades físicas do material [49].

As interações intramoleculares também afetam a temperatura de início de decomposição térmica de um polímero. Esse fato está relacionado com a condutividade térmica, ou seja, a forma como o calor é transportado pela massa polimérica.

É possível em uma macromolécula surgir interação construtiva entre os movimentos vibracionais das ligações C-C ao longo da cadeia. Se os movimentos estiverem fora de fase, sua interação será destrutiva causando uma diminuição das vibrações conforme Figura 2.14. Se ao contrário, os movimentos estiverem em fase ocorrerá uma amplificação do efeito por interação construtiva, ocorrendo o aumento da energia sendo possível ocorrer o rompimento da ligação a temperaturas muito mais baixas do que aquelas onde se atinge a energia da ligação química envolvida [50].

**Figura 2.14 – Representação das interações “destrutiva” e “construtiva” entre movimentos vibracionais defasados ou em fase, se propagando na mesma direção e sentido [50]**



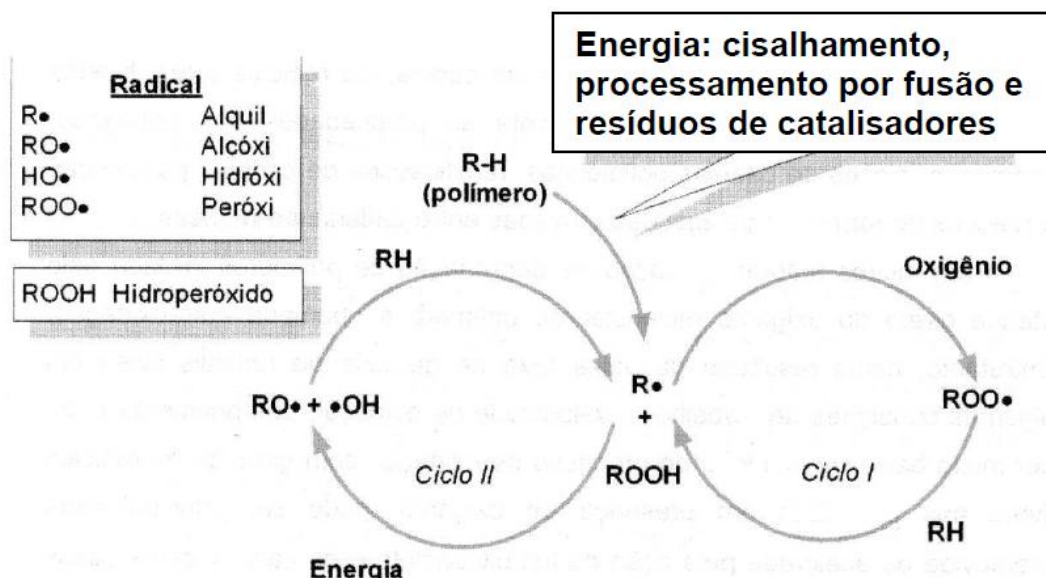
Outros fatores que podem iniciar a degradação térmica são:

- Defeitos de polimerização tipo cabeça- cabeça e cabeça-cauda;
- Contaminações geradas pelo processo de polimerização.

### **2.5.3 Degradação Oxidativa**

Diversos polímeros são susceptíveis ao ataque pelo oxigênio em qualquer etapa do seu ciclo de vida. Isto torna muito importante os processos oxidativos de degradação, que tipicamente ocorrem através de reações em cadeia, via radicais livres. Nestes processos podem ocorrer cisões ou ramificações de cadeias poliméricas, além de reações de formação de ligações cruzadas entre cadeias [51]. Um esquema característico com algumas das reações mais importantes do processo de oxidação de poliolefinas é apresentado na Figura 2.15.

Figura 2.15 – Esquema geral do processo de oxidação em poliolefinas[52].



As reações dos radicais livres formados com o oxigênio, presente, por exemplo, no ar, formam radicais peróxi e por sua vez a reação destes últimos com os polímeros resultam na formação de hidroperóxidos e outros radicais primários que propagam a reação em cadeia. A fase de iniciação destes processos oxidativos deve resultar principalmente do ataque direto do oxigênio nos pontos mais vulneráveis das diferentes estruturas químicas poliméricas, como as vizinhanças dos pontos de insaturação e nos carbonos terciários [51].

A presença de hidrogênios reativos na cadeia polimérica ou em grupos laterais tornam o material mais vulnerável a termooxidação. Assim os átomos de carbono terciários presentes no grupamento metila do polipropileno explicam a baixa estabilidade termooxidativa do polipropileno se comparada ao polietileno de alta densidade [51]. Outras características dos processos oxidativos é que eles apresentam períodos de indução, são autocatalisados e podem ser inibidos ou retardados com aditivos.

#### 2.5.4 Fotodegradação

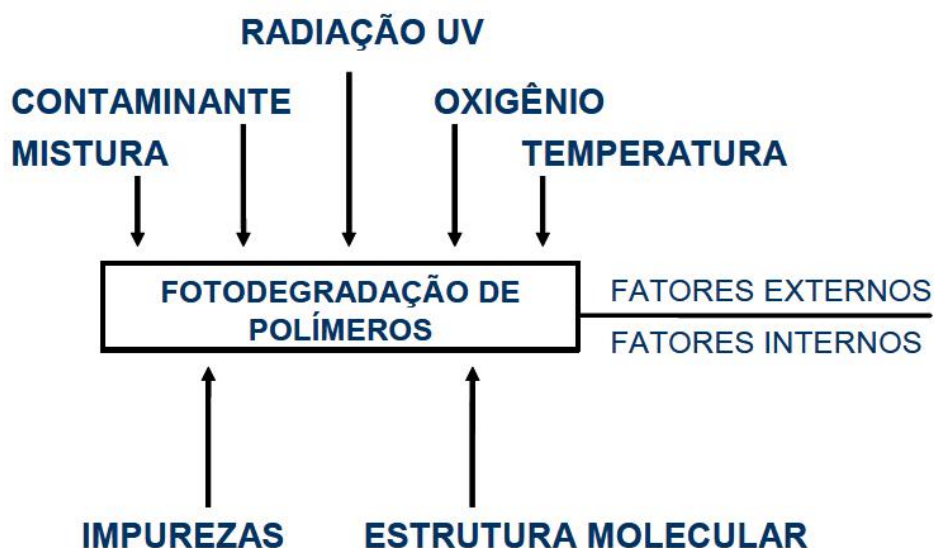
Para materiais poliméricos o intemperismo e a radiação solar são responsáveis por efeitos degenerativos nas propriedades do material. A luz é

geralmente descrita como uma radiação visível ao olho humano, com comprimentos de onda entre 400 e 750 nm. Esta luz visível é uma parte da radiação eletromagnética à qual a terra está exposta. Muitas das radiações eletromagnéticas de alta energia ( $\lambda < 290$  nm) são absorvidas pela atmosfera terrestre, especialmente pela camada de ozônio na estratosfera. A radiação ultravioleta (UV) que alcança a superfície terrestre representa somente 6% de toda a luz, mas é a principal responsável pela maior parte dos danos produzidos quando os polímeros são expostos às influências do intemperismo. Os processos de fotodegradação ocasionam rupturas total ou parcial das cadeias poliméricas e, como consequência, a diminuição do grau de polimerização e perda das propriedades.

Todavia, os polímeros apresentam níveis diferentes de sensibilidade à degradação fotooxidativa sob ação da luz ultravioleta (UV). Essas variações de sensibilidade são resultantes das diferenças nas suas estruturas moleculares e composições químicas [38].

As alterações mais relevantes no material polimérico degradado pela radiação UV do espectro solar são: o amarelecimento do material, as modificações no aspecto da superfície do material, englobando descoloração, superfície quebradiça e endurecimento superficial diminuindo as propriedades mecânicas e outras propriedades no geral. A combinação dos fatores internos e externos que determinam a fotodegradação dos polímeros é ilustrada na Figura 2.16.

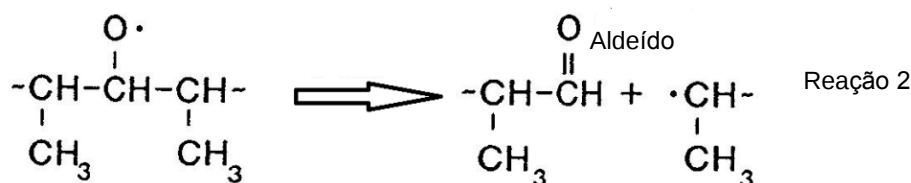
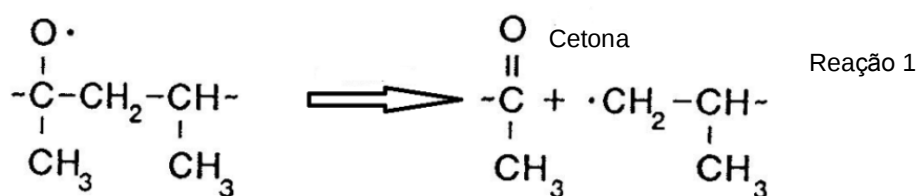
**Figura 2.16 Principais agentes da fotodegradação de polímeros [38].**



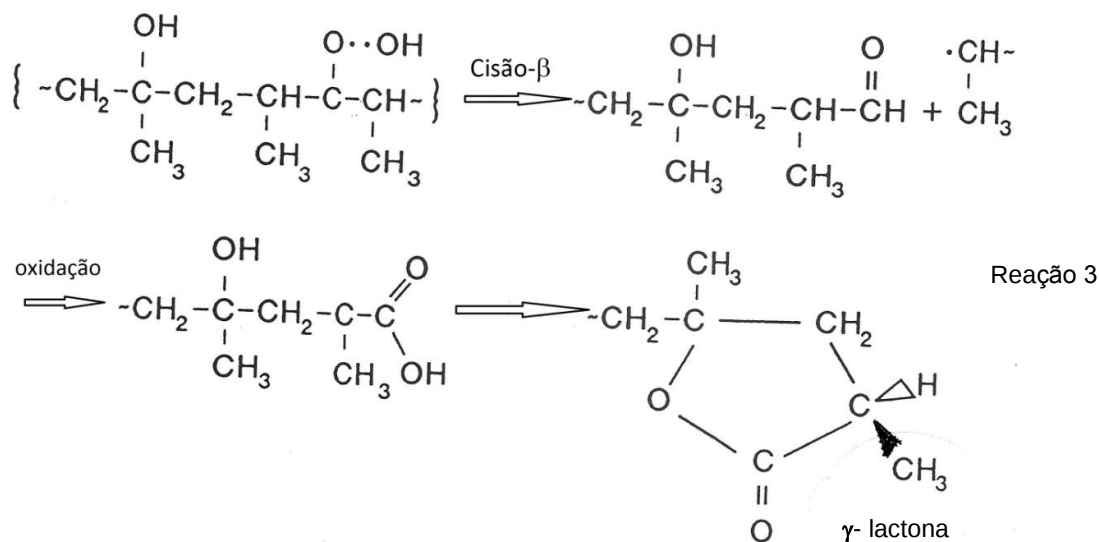
## 2.6 DEGRADAÇÃO DO POLIPROPILENO

A degradação proporciona mudanças nas propriedades químicas, físicas e mecânicas dos materiais poliméricos. Existem muitos fatores que influenciam na degradação dos materiais poliméricos, como a fotoirradiação, degradação térmica, oxidação, hidrólise etc.

O PP é um polímero que fragiliza a fotodegradação quando exposto ao intemperismo. Essas energias que o PP absorve causam ruptura das ligações C-H do carbono terciário, pois essas ligações são mais fracas as demais, gerando assim radicais livres que tem tendência a reagir com o oxigênio e formar peróxidos e hidroperóxidos, que por sua vez produzem mais radicais livres ocasionando a cisão das cadeias [53]. A seguir estão algumas reações de degradação com a formação de grupos cetona e aldeído pela cisão dos radicais alcóxido (reações 1 e 2).



No polipropileno, tanto a cisão-β dos radicais alcóxido quanto à quebra dos radicais peróxidos, levam a uma cisão da cadeia polimérica como também pode ser observado na reação 3 onde ocorre a formação da γ-lactona [44].



Devido a esse carbono terciário que o PP apresenta a cada unidade repetitiva, durante a degradação na ausência de oxigênio a cisão  $\beta$  (quebra de ligação) predomina e ocorre uma redução acentuada da massa molar acompanhada da formação de insaturações terminais [50].

Esse fenômeno conduz à redução da distribuição de massa molar e pode ser usado na degradação controlada do polímero em processo de extrusão reativa na presença de peróxidos orgânicos para a geração de radicais livres. A consequência usual do envelhecimento do PP é a sua fragilização e perda significativa de tenacidade. A influência de mudanças químicas nas propriedades do polímero pode ser minimizada pela adição de sistemas estabilizadores, como compostos fenólicos em diferentes concentrações, que protegem do calor, radiação ultravioleta, irradiação e da exposição a diversos meios [54,55].

Hinsken et al. estudaram a degradação termo-oxidativa e termo-mecânica do PP sob múltiplas extrusões e observaram um aumento de grupos carbonílicos e insaturações com o número de extrusões e uma redução da massa molar ponderal média [56]. Essas reações podem ser agravadas pela adição de cargas nanométricas, pois apresentam em sua estrutura surfactantes que também sofre reações complexas de degradação acima de 180°C [57,58]. Além disso, como a argila é um material natural existe uma variedade de metais presentes como contaminantes e que podem também desencadear diversas reações e formação de cor [59,60,61].

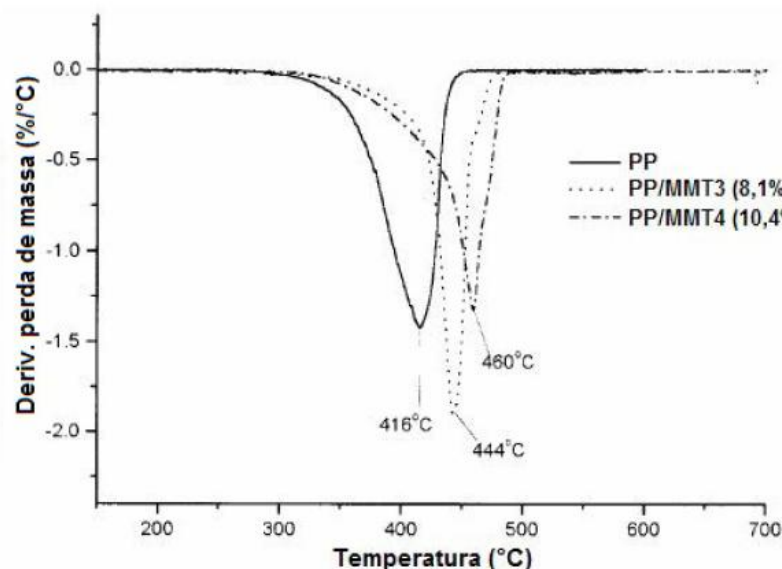
## 2.7 DEGRADAÇÃO DE NANOCOMPÓSITO

Atualmente há grande interesse nos estudos com nanocompósitos de polímero e argila devido suas melhores propriedades, mecânicas e térmicas. No entanto pouco se sabe sobre o comportamento desses materiais quando exposto a radiação UV, termoxidativa e mecânica [62]. Existem relatos que a degradação fotooxidativa de PP/MMT é mais rápido do que o PP puro. Suspeitam que a aceleração pode ser causada pela argila ou a forma da estrutura do nanocompósito [63]. Outros que os compatibilizantes aceleram a foto oxidação. Os compatibilizantes podem introduzir grupos responsáveis como o ácido carboxílico e anidrido que podem contribuir juntamente com a matriz PP para degradação [64].

Oliveira et al estudaram a fotodegradação de nanocompósito de Poliestireno/Montmorilonita através de câmara de envelhecimento por vários tempos de exposição em lâmpadas UVB. Observaram que as amostras não expostas a UV apresentaram uma queda na massa molar com o aumento na quantidade de argila. Esse decréscimo pode ser atribuído a presença de cátions alquilamônios, devido a troca catiônica que ocorre na argila, que levaram a degradação térmica durante o processamento. No caso das amostras expostas à radiação UV observaram uma diminuição da queda da massa molar com o aumento do conteúdo de argila. Os autores atribuíram que essa fotoestabilização pode ser devido ao fato das partículas de MMT formarem uma barreira física frente à radiação UV [65].

Ma e colaboradores sintetizaram nanocompósitos de polipropileno via polimerização *in-situ*, empregando catalisador do tipo Ziegler-Natta. Observou-se que o módulo de armazenamento aumentou com teores crescentes de argila. Para o nanocompósito contendo 10,4% de montmorilonita, foi constatado um aumento de 44°C na temperatura de degradação térmica, em comparação ao polipropileno puro. A Figura 2.17 mostra os valores máximos obtidos da temperatura de degradação térmica com o aumento do teor de argila [66].

Figura 2.17 – Temperaturas máximas de degradação térmica dos nanocompósitos de polipropileno [66].

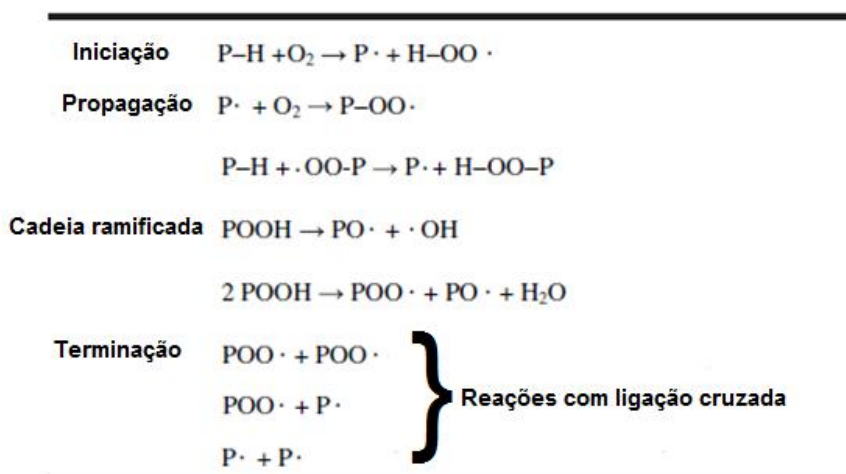


Gutiérrez et al. estudaram o processo de termo-oxidação a baixas temperaturas de PP e nanocompósitos com argila montmorilonita. Os dados cinéticos experimentais de envelhecimento foram realizados nas temperaturas de 60, 80 e 100° C e foram obtidos e comparados com um simulador computacional em que um modelo cinético com base na abordagem de ciclo fechado foi usado. Como resultado, verificou-se que a montmorilonita não está limitada a um papel de material de enchimento inerte na matriz polimerica. Através do micro mapeamento ATR-FTIR foram investigados as consequências no controle da cinética por difusão de oxigênio, verificando-se que a espessura da camada oxidada é cerca de 17 µm para o polipropileno puro que é cerca de 10 µm para o nanocompósito a 100°C. Estas variações dos perfis têm sido atribuídas a diferenças na difusão de oxigênio [67].

Aslanzadeh et al estudaram o comportamento foto-oxidativo de polipropileno, polipropileno enxertado anidrido maleico e argila montmorilonita (PP / PPgMA / OMMT) preparados por dois diferentes métodos de processamento por fusão. As amostras de polipropileno puro e PP / PPgMA / OMMT foram preparados em um misturador interno e em uma extrusora dupla rosca. Concluíram que para as amostras preparadas em misturador interno a presença de elementos estruturais da argila tais como  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  levam a aceleração foto-oxidativa do modificador orgânico quando comparados ao PP Puro. Para as amostras preparadas em

extrusora dupla rosca mostrou que não ocorre mudanças significativas de índice de carbonila e índice de hidroxila quando comparado ao PP Puro. Essas diferenças no comportamento foto-oxidativo desses dois processos os autores atribuíram aos efeitos das condições de processamento como o método de resfriamento e/ou tempo de residência durante o processamento por fusão. Devido a ausência de diferenças significativas entre os produtos formados das amostras com ou sem argila os autores sugerem que o mecanismo mais aplicável é a foto-oxidação. A reação inclui quatro etapas principais: iniciação, propagação, ramificação de cadeia e terminação conforme Figura 2.18 [68].

**Figura 2.18 – Mecanismo geral da foto-oxidação do polipropileno adaptado das referências [70,71]**



Na etapa inicial, radical livre alquila é formado. Pode, provavelmente, ser formado durante o processo de fusão no misturador interno a partir de modificadores orgânicos da argila e / ou na matriz de polímero. Na primeira etapa de propagação da cadeia, os radicais livres reagem com o oxigênio para produzirem radicais alquílicos peróxidos poliméricos. Na segunda etapa da propagação da cadeia, polímero hidroperóxido e um novo polímero com radical alquila são formados. Na etapa de cadeia ramificada, os radicais de polímero alcóxi e radicais hidroxila podem ser formados. Os hidroperóxidos são espécies instáveis e submetidos a decomposição homolítica formam-se novos radicais. A existência de impurezas de ferro pode acelerar as reações da etapa de cadeia ramificada [69,70]. Esta é a principal razão para a rápida degradação foto-oxidativa da amostra composta de

argila e compatibilizante em comparação com polipropileno puro. Na etapa de terminação, a ligação cruzada é um resultado da reação de diferentes radicais livres [70,71]. Pode-se concluir que a estabilidade térmica do modificador orgânico da argila na matriz polimérica em extrusora dupla rosca são responsáveis pela foto estabilidade do polipropileno puro e das amostras de nanocompósitos em comparação com amostras preparadas no misturador interno.

Touati et. al. estudaram os efeitos de ciclos de reproprocessamento sobre a estrutura e propriedades de polipropileno isotático / nanocompósitos com Cloisite15A (MMT). Utilizaram misturador interno e depois reproprocessaram por 4 vezes. Mostraram através difração de raios X que os ciclos de reproprocessamento modifica inicialmente a morfologia dos nanocompósitos de PP / OMMT através da melhoria na formação de estrutura intercalada, especialmente depois do quarto ciclo. Além disso, a adição de PP-g-MA promoveu o desenvolvimento de estrutura intercalada/esfoliadas na matriz PP, após o segundo ciclo. O módulo de armazenamento ( $G'$ ) dos nanocompósitos, que foi altamente melhorado na presença de PP-g-MA parece ser menos afetado por ciclos de reproprocessamento em frequências muito baixas apresentando um patamar quase comparado ao PP puro / OMMT e PP. Em contraste, a viscosidade complexa encontrada diminui para todas as amostras indicando que o principal efeito do reproprocessamento é o decréscimo na massa molecular. Além disso, propriedades térmica e mecânicas dos nanocompósitos foram significativamente reduzida após o primeiro ciclo, no entanto permaneceram quase inalteradas durante as subseqüentes reciclagem. Nenhuma alteração na estrutura química foi observado no espectro de FT-IR para ambas as amostras puras e nanocompósitos de PP após 4 ciclos. Em relação a diminuição na massa molecular concluíram que é plausível devido ao mecanismo de cisão- $\beta$ . Para os autores os resultados demonstram que a reciclagem de nanocompósitos PP-OMMT/PP-g-MA é mais complexa, porque a estrutura resultante afeta fortemente o desempenho dos nanocompósitos. Muitos fatores devem ser considerados principalmente: a interação de matriz-argila, o tipo e a concentração de carga de argila organofílica, a quantidade de compatibilizante PP-g-MA e as condições de processamento. Sugerem que uma investigação adicional é necessária para uma melhor compreensão do mecanismo de degradação dos nanocompósitos [72].

Após vários estudos e levantamentos bibliográficos, pode-se verificar que existe uma falta de artigos relacionados a degradação referentes a múltiplos

reprocessos que visam uma possível reciclagem, sendo assim este trabalho vem a contribuir com essa falta, com estudos sobre o efeito do reprocessamento em nanocompósitos de PP/MMT.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados nesse trabalho foram: Polipropileno Homopolímero com IF= 10g/10min; Argila Montmorilonita (OMMT) já modificada com sal quaternário de amônio nome comercial: Cloisite 15A. Como agentes compatibilizantes foram utilizados dois tipos o polipropileno enxertado com anidrido maleico (PP-g-MA) polybond 3200, IF= 110g/10min, polipropileno enxertado com ácido acrílico (PP-g-AA) polybond 1001, IF= 40g/10min.

#### 3.2 PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS DE PP

Os compósitos de PP foram preparados contendo PP-g-MA (Polybond 3200) e PP-g-AA (polybond 1001) e MMT (cloisite 15A) com teores de 1, 3 e 5% de argila em peso conforme especificado na Tabela 3.1.

**Tabela 3.1 Composições das amostras**

| Amostras     | PP   | Argila 15A | PP-g-MA | PP-g-AA |
|--------------|------|------------|---------|---------|
| PP Puro      | 100% | --         | --      | --      |
| PP/MMT 1%    | 99%  | 1%         | --      | --      |
| PP/MMT 3%    | 97%  | 3%         | --      | --      |
| PP/MMT 5%    | 95%  | 5%         | --      | --      |
| PP/MMT/MA 1% | 96%  | 1%         | 3%      | --      |
| PP/MMT/MA 3% | 88%  | 3%         | 9%      | --      |
| PP/MMT/MA 5% | 80%  | 1%         | 15%     | --      |
| PP/MMT/AA 1% | 96%  | 1%         | --      | 3%      |
| PP/MMT/AA 3% | 88%  | 3%         | --      | 9%      |
| PP/MMT/AA 5% | 80%  | 5%         | --      | 15%     |

Foram usados como referência amostras de polipropileno virgem e também polipropileno e argila sem compatibilizante, para avaliar o impacto destes componentes nas propriedades finais dos compósitos. Estas amostras foram codificadas como PP Puro, PP/MMT sem compatibilizante e PP/MMT/MA para

amostras com PP-g-MA e PP/MMT/AA para amostras com PP-g-AA, ou seja, foram codificadas de acordo com o tipo de compatibilizante utilizado na mistura.

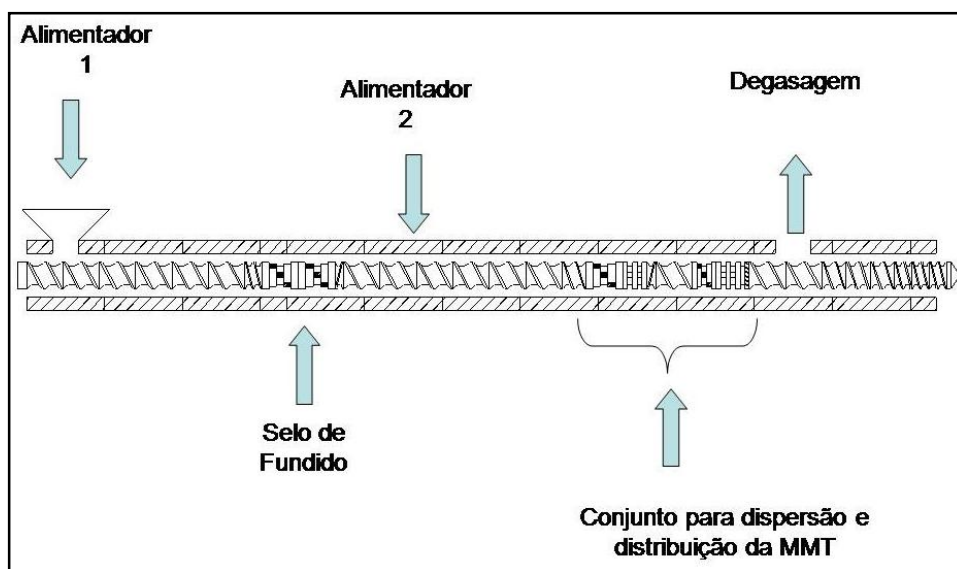
O processamento das misturas foi realizado pela técnica de intercalação do estado fundido, ou seja, método que visa promover a separação das camadas da argila pela introdução das cadeias poliméricas com o polímero no seu estado fundido. Utilizou-se uma extrusora de dupla rosca co-rotante da marca ZSK-30 da Werner & Pfleiderer (Figura 3.1) com perfil de temperatura de 210° C em todas as zonas de aquecimento e perfil de rosca conforme Figura 3.2.

**Figura 3.1 – Extrusora dupla rosca utilizado no trabalho.**



O concentrado de polipropileno com montmorilonita foi produzido com base nos teores definidos no trabalho realizado por Szazdi et al [73] e Wang et al [74], tendo na sua composição uma concentração de compatibilizante de 3:1 de argila. Sendo assim foi feito um concentrado com 75% de compatibilizante e 25% de argila MMT. O concentrado foi produzido em uma extrusora de dupla rosca. Cada formulação foi reproprocessada cinco vezes na extrusora para que posteriormente pudesse ser avaliado os efeitos degradativos em cada uma das amostras que foram retiradas sendo codificadas com (1°) sendo o primeiro reproprocesso (2°) segundo reproprocesso e assim respectivamente.

Figura 3.2 – Perfil de Rosca utilizado.



A partir da Figura 3.2 podem-se verificar os principais elementos utilizados no perfil de rosca. O alimentador 1 foi utilizado para alimentar o concentrado e no alimentador 2 para alimentação da argila. Os primeiros malaxadores (selo do fundido) foram colocados com a finalidade de garantir que a partir daquele ponto o material estaria totalmente fundido, no final foram colocados um conjunto com mais 2 elementos malaxadores onde irá ajudar na dispersão da argila na matriz do PP e a turbina que irá auxiliar na dispersão distributiva para garantir uma melhor homogeneidade.

### 3.4 CARACTERIZAÇÃO

#### 3.4.1 Difração de Raio X

A fim de verificar a presença de estruturas intercaladas e/ou esfoliadas e também o efeito da degradação dos surfactantes da argila sob múltiplas extrusões a difração de raio X foi utilizada para determinar a distância interplanar ( $d_{001}$ ) ou espaçamento basal das camadas da argila utilizando o equipamento da marca Rigaku, modelo Ultima IV, com varredura  $2\theta$  na faixa de  $2^\circ$  a  $10^\circ$ , com radiação  $\text{CuK}\alpha$   $1,54^\circ \text{ \AA}$ , potência no tubo de 40kV e corrente de 25mA, sendo realizado

step/scan em 3s por passo para tentar aumentar a relação sinal/ruído. Essa distância é calculada a partir do pico máximo característico de cada argila que são detectados a baixo ângulo em  $2\theta$  de 2 a  $10^\circ$ . Para calcular  $d_{001}$  foi utilizada a lei de Bragg:

$$d = \frac{\lambda \cdot n}{2 \cdot \sin \theta} \quad \text{Equação 4}$$

onde  $d$  é distância entre os planos de reflexão,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente,  $\theta$  é o ângulo da difração e  $n$  é um número inteiro que corresponde à ordem de difração.

As amostras de argila foram analisadas em forma de pó e as amostras com PP na forma de filmes finos, prensados em prensa hidráulica a quente, modelo Schwing 30 toneladas a uma temperatura de  $190^\circ\text{C}$  e pressão de 2 kgf por 1 minuto.

### 3.4.2 Fluorescência de Raio X

A amostra de argila na forma de pó foi analisada no Espectrômetro de fluorescência de raios X Shimadzu, modelo EDX 700 com a finalidade de verificar a concentração de metais e/ou elementos óxidos presentes na montmorilonita.

### 3.4.2 Espectrometria de Absorção no Infravermelho

As amostras obtidas em formato de *pellets* foram transformadas em filmes por meio de prensagem a quente. Os *pellets* foram colocados entre dois filmes de poli (éter-éter-cetona) (PEEK, conhecido também como Kapton®) no meio de uma chapa metálica furada que funcionou como espaçador, a fim de se manter uma regularidade na espessura dos filmes de aproximadamente 0,7mm. Foram mantidos por aproximadamente 1 minuto a temperatura de  $190^\circ\text{C}$  e depois prensados com pressão de 2kgf por mais 30 segundos. Foram produzidos cinco filmes para cada amostra.

Os filmes degradados foram analisados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho utilizando um espectrofotômetro Nicolet 4700. Foram feitas

40 varreduras por amostra, com resolução de  $2,0 \text{ cm}^{-1}$ , na faixa de  $4000$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$ . A cada três amostras analisadas era feita uma sequência de varreduras do *background*, com o intuito de se evitar que mudanças na atmosfera na câmara de amostra interferissem nas análises.

A fim de se eliminar o efeito de variação na espessura dos filmes, normalizaram-se os espectros utilizando-se o pico a  $2720 \text{ cm}^{-1}$  como referência, pois esse pico está relacionado às vibrações moleculares angular do grupo CH e axial do grupo  $\text{CH}_3$  e também é um pico que está relacionado somente com a variação de espessura como sugerido em outras referências [75,76]. Essas bandas de  $1640 \text{ cm}^{-1}$  correspondem à banda de insaturação e a de  $1710 \text{ cm}^{-1}$  corresponde à banda de análise característica da carbonila, grupo funcional originado do processo degradativo. A degradação molecular do PP foi caracterizada pelo índice de carbonila ( $I_c$ ) ou índice de insaturação ( $I_i$ ), o qual foi calculado segundo a equação:

$$I_c \text{ ou } I_i = \frac{A_c \text{ ou } A_i}{A_r} \quad \text{Equação 5}$$

Na equação 5, tem-se que  $A_c$  é a absorbância da banda de carbonila ( $1710 \text{ cm}^{-1}$ ) ou  $A_i$  é a absorbância da banda de insaturação e  $A_r$  é a altura do pico de referência ( $2720 \text{ cm}^{-1}$ ).

### 3.4.3 Análise Reológica

As análises reológicas foram feitas em um reômetro de deformação controlada Ares, Rheometric Scientific, com geometria de placas paralelas (diâmetro de  $25 \text{ mm}$  e distância entre as placas de  $1 \text{ mm}$ ). A partir desta análise, pôde-se obter o ponto de cruzamento dos valores do módulo de cisalhamento ( $G'$  e  $G''$ ) versus frequência ( $\omega$ ), a viscosidade complexa numa faixa de frequência de  $0,01$  a  $100 \text{ rad/s}$ . As amostras foram analisadas a  $195^\circ\text{C}$ , sob atmosfera de nitrogênio. A finalidade desses experimentos reológicos é avaliar a degradação dos nanocompósitos.

### 3.4.4 Colorimetria

As análises colorimétricas foram feitas em espectrofotômetro de bancada, marca HunterLab, operando com iluminante D65, ângulo de 10°; no modo reflectância especular excluída (RSEX) e sistema de cor CIELab ( $a^*$ ,  $b^*$ ,  $L^*$ ).

As amostras utilizadas foram em formato de grânulos onde se utilizou um porta amostra e foi necessário realizar aproximadamente 20 leituras para reduzir o erro para abaixo de 5%. Os resultados foram normalizados através do percentual de argila a fim de se obter o efeito do número de reprocessos.

### 3.4.5 Calorimetria Diferencial de Varredura

O equipamento utilizado foi o calorímetro diferencial de varredura (DSC) marca Shimadzu DSC-60. Esta análise foi dividida em duas etapas: cinética da cristalização isotérmica e cinética da cristalização não-isotérmica. A primeira etapa constitui uma análise térmica em 5 diferentes temperaturas de cristalização (pré-estabelecidas), já a segunda etapa diz respeito à análise térmica em 4 diferentes taxas de resfriamento das amostras, como descritas a seguir:

#### 1) Cinética de Cristalização Isotérmica

As amostras utilizadas foram os *pellets* retirados após cada extrusão. Esses *pellets* foram picados em pequenas peças planas e quadradas afim de colocar em painéis de alumínio herméticos (TA Instruments) para garantir que todo o material estivesse em contato com a superfície da panela, evitando transferência de calor do calorímetro para as amostras.

Cada amostra foi aquecida até 200°C a uma taxa de 10°C/min, permanecendo nesta faixa por 3 minutos, para eliminar a história térmica da amostra. Em seguida, a temperatura foi rapidamente abaixada, numa taxa de 50°C/min, e mantida na mesma temperatura por um período de tempo suficiente para completar a cristalização isotérmica. A cristalização isotérmica ocorreu em 133; 134; 134,5; 135 e 136°C. Estas temperaturas foram escolhidas a partir de ensaios anteriores. Após a cristalização, as amostras foram reaquecidas até 200°C, por 3

minutos, e resfriadas até 30°C. Todos os ensaios ocorreram sob atmosfera de nitrogênio, a 50 mL/min.

Realizou-se um teste de ciclagem térmica dos compósito PP e argila, com cinco ciclos, em taxas de aquecimento e resfriamento de 10°C/min, na faixa de 30 a 200°C, para análise da estabilidade estrutural e térmica da amostra.

A temperatura de fusão de equilíbrio ( $T_m^0$ ) é um fator importante pois consiste em uma temperatura de fusão de um cristal com espessamento lamelar hipoteticamente infinito sendo obtido através do gráfico de Hoffman-Weeks [86]. Este conceito leva a afirmação de que quanto mais espessa a lamela de um cristal, maior sua temperatura de fusão.

O cálculo de  $T_m^0$  foi realizado conforme procedimento de Hoffman e Weeks, na qual a temperatura de fusão cristalina  $T_m$  (obtida na última etapa do procedimento de caracterização térmica), de cada amostra cristalizada isotermicamente é colocada em um gráfico em função da sua temperatura de cristalização ( $T_c$ ). Constrói-se outro gráfico,  $T_m = T_c$ , e a intersecção das duas retas fornece o valor de  $T_m^0$ .

A fim de compreender plenamente, a evolução da cristalinidade durante a cristalização isotérmica, o modelo de Avrami [77] foi utilizado para analisar a cinética de cristalização isotérmicas de PP e seus nanocompósitos. A teoria de Avrami foi utilizadas com sucesso para a interpretação dos processos de cristalização isotérmica, de acordo com o qual o tempo equivalente dependente  $X_t$  cristalinidade pode ser expressa como:

$$X(t) = 1 - \exp(-K \cdot t^n) \quad \text{Equação 6}$$

onde  $X(t)$  é grau de cristalinidade relativa em tempo de cristalização  $t$ ,  $n$  é o expoente de Avrami e  $K$  é a taxa de cristalização constante que envolve tanto a nucleação e os parâmetros de taxa de crescimento. A Equação 6 também pode ser expressa na forma logaritmica onde:

$$\text{Log}[-\ln(1 - X_t)] = \log k + n \log t \quad \text{Equação 7}$$

A avaliação da cristalinidade relativa em função do tempo é realizada a partir da razão entre as áreas parcial (no instante  $t$ ) e total da isoterma de cristalização

(em relação à linha base, que representa o fluxo de calor zero), gerando uma curva típica sigmoidal de Avrami. Ao se aplicar logaritmo nos dois lados da equação, obtém-se uma reta cuja inclinação fornece os valores de  $n$  e o intercepto (em  $t = 0$ ) fornece os valores de  $k$ .

## 2) Cinética de Cristalização Não-Isotérmica

As amostras foram preparadas da mesma maneira que na cristalização isotérmica, sendo que cada amostra foi aquecida a 190°C a uma taxa de 10°C/min, permanecendo nesta faixa por 3 minutos, e depois resfriadas a diversas taxas de: 5, 10, 20, 30 °C/min. Desse modo, a amostra era inicialmente aquecida a 10°C/min até 190°C onde permaneciam por 3 minutos. Em seguida, eram resfriadas a 30°C/min até 30°C. Novamente eram aquecidas e fundidas a 190°C min por 3 min, sendo resfriadas logo após a 20°C/min até 30°C. Repetiam-se este procedimento para todas as demais taxas de resfriamento. Todo o processo foi realizado sob fluxo constante de nitrogênio gasoso e líquido (50mL/min). Essa técnica nos fornece a cristalização global, as temperaturas de início de cristalização e pico e calor de cristalização.

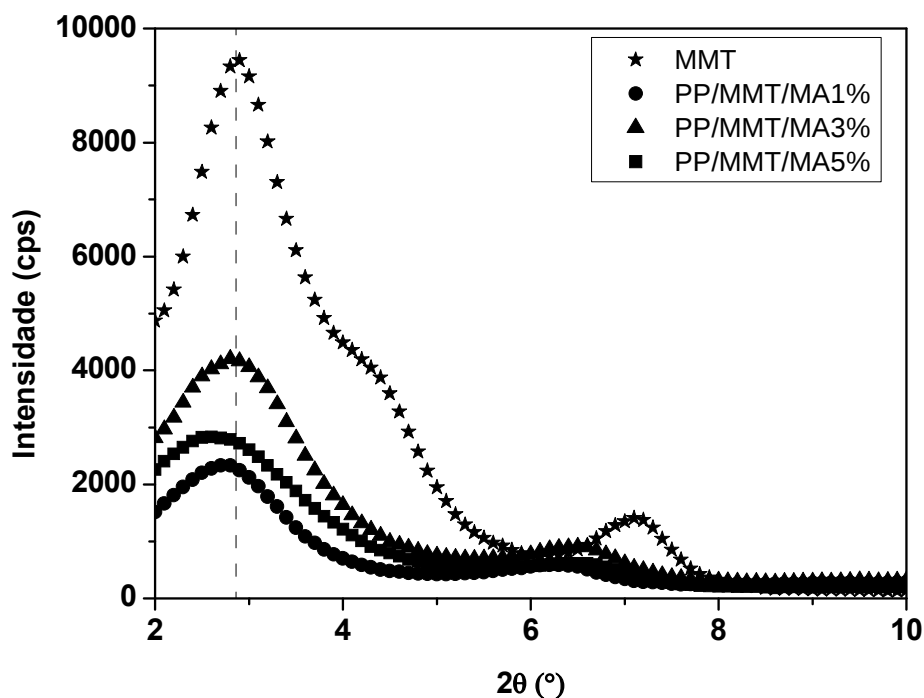
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

De acordo com mudança da intercalação para esfoliação, as lamelas de argila são afastadas pelas cadeias poliméricas, e este afastamento pode ser medido pelo deslocamento do pico característico da argila (001). Na Figura 4.1 pode-se observar que a argila montmorilonita apresentou um pico de difração em  $2\theta$  em torno de  $2,9^\circ$  que corresponde ao espaçamento basal (distância interplanar das camadas da argila) onde foi aplicado a lei de Bragg e obteve o valor de 3,04nm do plano difratográfico (001).

Analizando a Figura 4.1, observa-se que todas as amostras apresentaram um leve deslocamento para ângulos menores indicando que ocorreu um afastamento das camadas sugerindo a formação de nanocompósito.

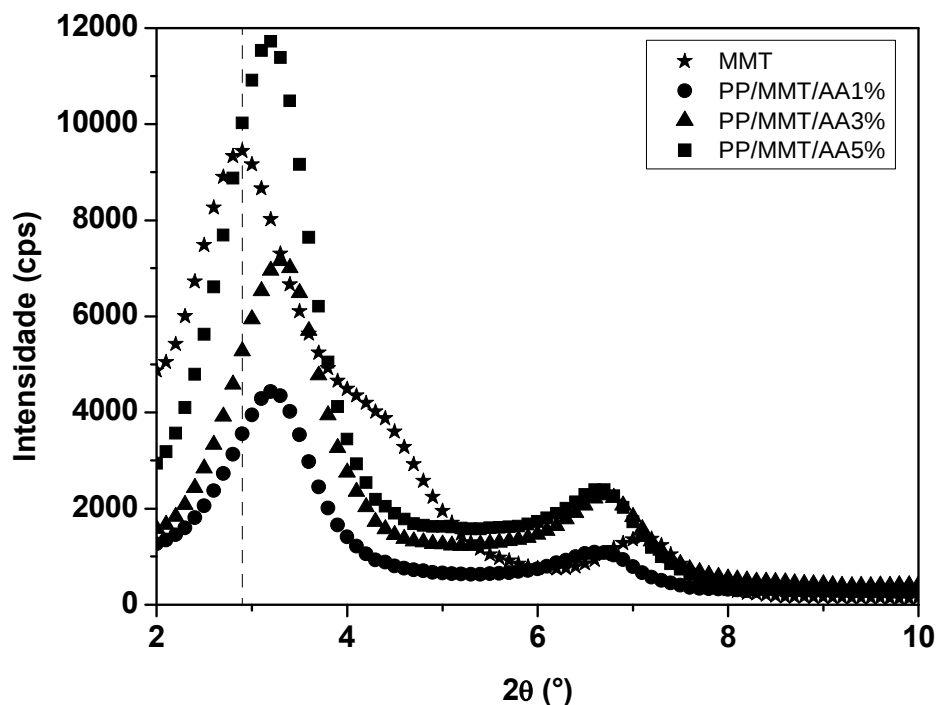
Figura 4.1 – Difratogramas das Amostras com Argila 15A e anidrido maleico



Para as amostras contendo o PP-g-AA não ocorreu afastamento das camadas da argila como pode ser observado na figura 4.2.

As análises de difração de raios-x também foram utilizadas para monitorar o deslocamento dos picos característicos das argilas MMT (15A) em função do número de reprocesso.

Figura 4.2 – Difratoograma das amostras com MMT e ácido acrílico



De acordo com Beatrice a ocorrência de um processo de degradação ou saída das moléculas de surfactante que estão localizadas entre as lamelas da argila também pode ser observada através do deslocamento do pico de difração (001) da argila para ângulos maiores, já que uma redução no comprimento dessas moléculas ou uma eventual saída das mesmas leva a uma redução da distância basal da argila organofílica [78], sendo assim esse efeito de redução na distância basal da 1ª extrusão para a 5ª extrusão pode ser observada na tabela 4.1.

**Tabela 4.1 Distâncias basais da Argila 15A quando submetidas a múltiplas extrusões**

| <i>Amostras</i> | <i>1° Extrusão</i>  |                 | <i>5° Extrusão</i>  |                 |
|-----------------|---------------------|-----------------|---------------------|-----------------|
|                 | $2\theta(^{\circ})$ | $d_{hkl}(nm)^*$ | $2\theta(^{\circ})$ | $d_{hkl}(nm)^*$ |
| MMT             | 2,9                 | 3,04            | --                  | --              |
| PP/MMT/MA1%     | 2,74                | 3,22            | 2,78                | 3,17            |
| PP/MMT/MA3%     | 2,8                 | 3,15            | 2,84                | 3,11            |
| PP/MMT/MA5%     | 2,5                 | 3,50            | 2,68                | 3,29            |
| PP/MMT/AA1%     | 3,2                 | 2,76            | 3,22                | 2,74            |
| PP/MMT/AA3%     | 3,3                 | 2,68            | 3,48                | 2,54            |
| PP/MMT/AA5%     | 3,2                 | 2,76            | 3,42                | 2,58            |

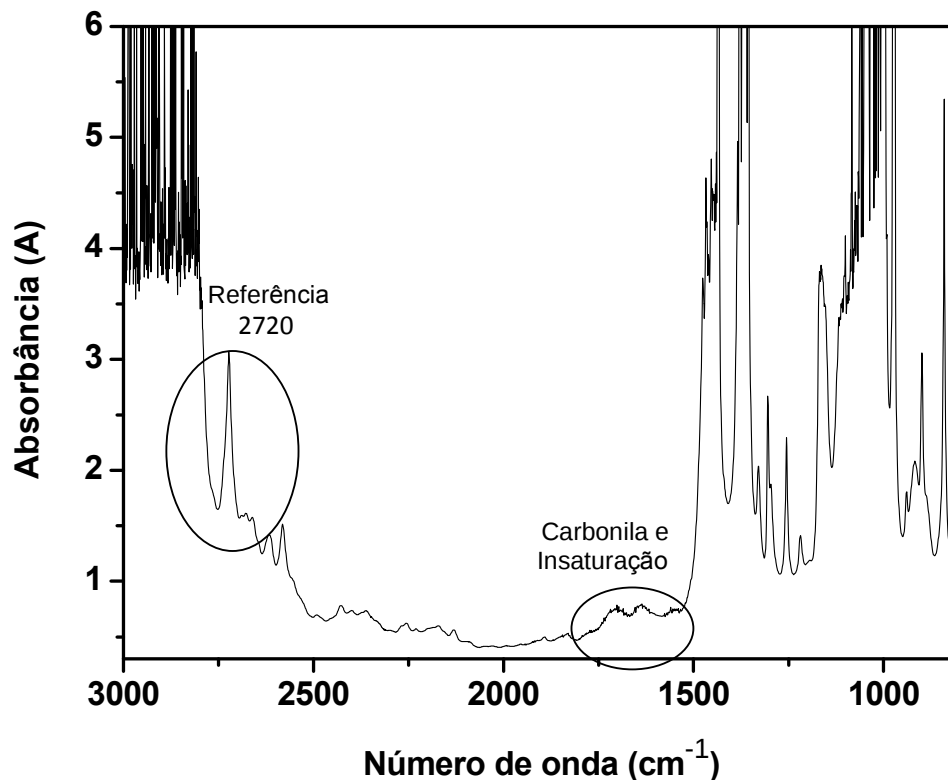
\*Conforme a Lei de Bragg:  $\lambda d \sin\theta \ hkl \ n = 2$  ; sendo  $n = 1$  e  $\lambda = 0,1542 \text{ nm}$ .

Observando os valores da tabela as amostras que sofreram cinco reprocessos apresentaram um deslocamento para ângulos maiores supondo que possa ter ocorrido um processo de degradação do surfactante.

## 4.2 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO (FTIR)

O espectro no infravermelho dos nanocompósitos de polipropileno e argila com e sem compatibilizantes é apresentado na Figura 4.3 e as regiões que possuem maior importância para este estudo.

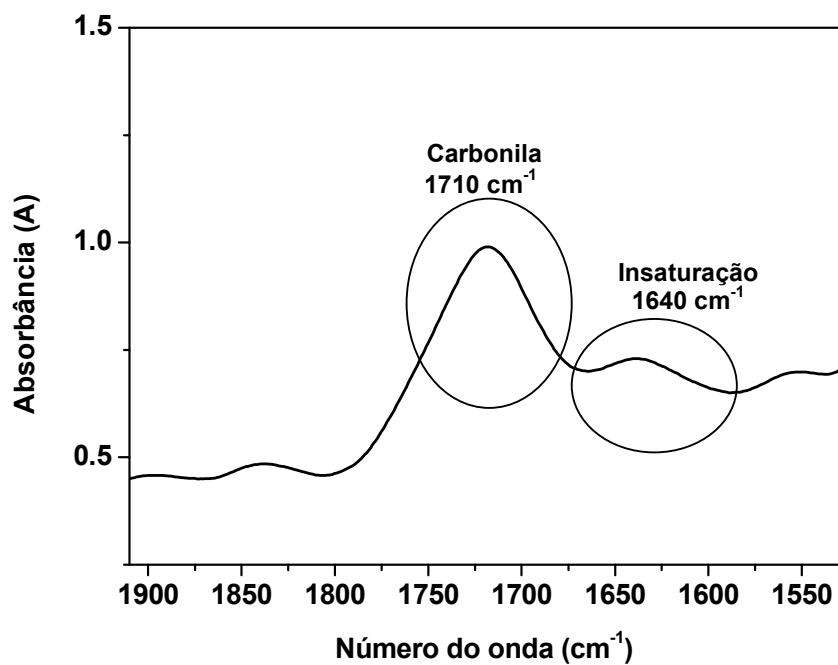
Figura 4.3 – Espectro de infravermelho em escala de absorbância para as amostras com argila e compatibilizante (PP/MMT/MA).



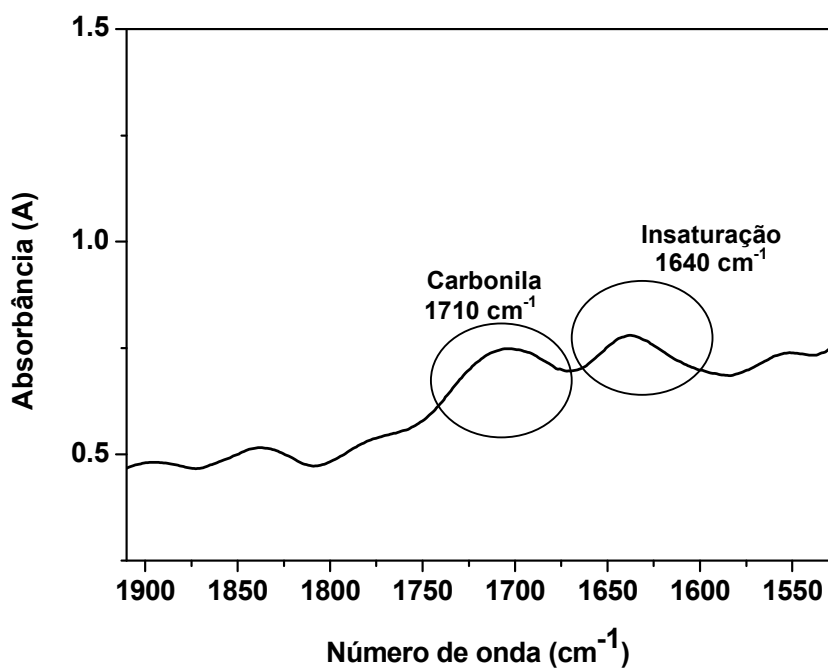
A análise dos produtos de oxidação dos nanocompósitos foi acompanhada através das bandas de absorção em 1640  $\text{cm}^{-1}$  e 1710  $\text{cm}^{-1}$ . Onde a banda em 1640  $\text{cm}^{-1}$  está relacionado com insaturações formadas durante as reações de desproporcionamento do PP [56,79]. Já a banda de 1710  $\text{cm}^{-1}$  está associada ao grupo carbonila gerados por reações de oxidação [56].

Na figura 4.4 são apresentadas as regiões ampliadas no espectro de infravermelho referente aos picos de insaturação e carbonila para as amostras com compatibilizante ácido acrílico e anidrido maleico.

Figura 4.4 – Ampliação das principais regiões de estudo em  $1640\text{ cm}^{-1}$  e  $1710\text{ cm}^{-1}$ : a) amostras com compatibilizante ácido acrílico; b) amostras com anidrido maleico em sua formulação



(a)

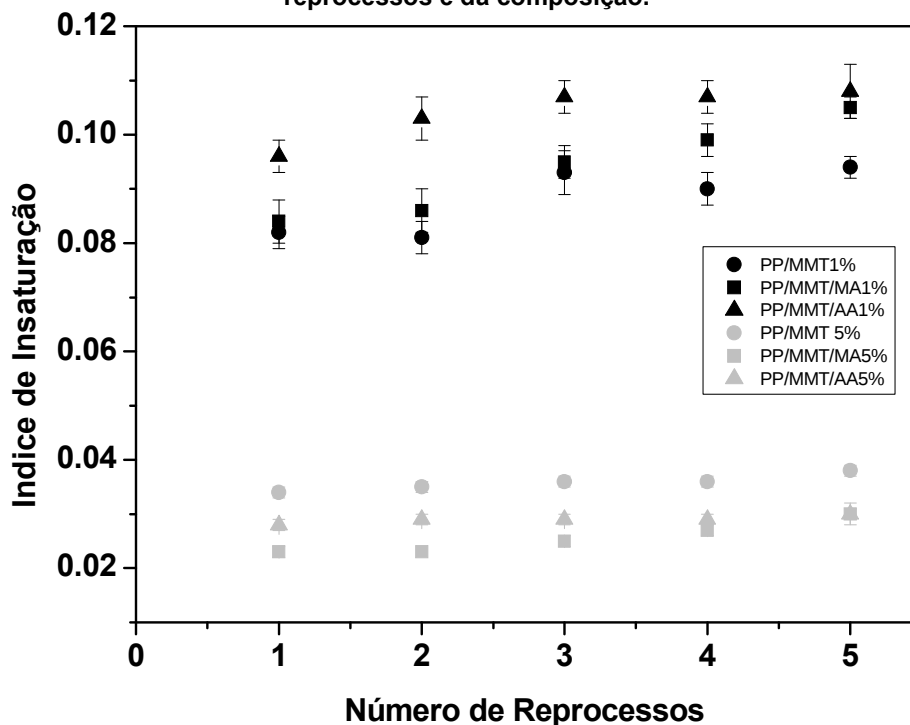


(b)

Pode-se verificar através das Figuras 4.4 (a) e 4.4 (b) as diferenças existentes entre as amostras com PP-g-AA e PP-g-MA, para as formulações com PP-g-AA

apresenta-se um pico com maior intensidade, isso se deve por consequência do PP-g-AA ter uma concentração maior de ácido acrílico aproximadamente 6%, já o PP-g-MA apresenta aproximadamente 1% de Anidrido maleico dados informado por catálogos/fornecedores. Na figura 4.5 que é referente ao índice de insaturação, é possível observar os resultados após a normalização, lembrando que foram normalizados dividindo a absorbância a  $1640\text{ cm}^{-1}$  pela absorbância a  $2720\text{ cm}^{-1}$ .

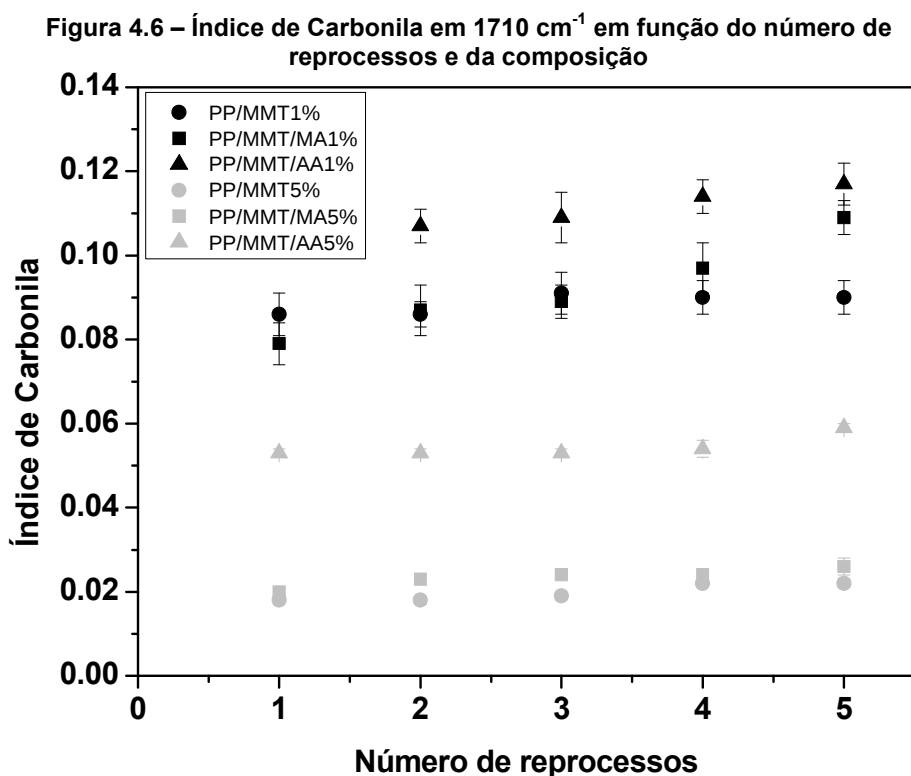
**Figura 4.5 – Índice de Insaturação corrigido em  $1640\text{ cm}^{-1}$  em função do número de reprocessos e da composição.**



Nota-se que com o aumento do número de extrusões ocorre um aumento na quantidade de insaturações formada, devido às reações de desproporcionamento. O aumento no número de reprocessamento leva à formação de mais radical alquila, aumentando a probabilidade de ocorrer combinação entre eles e obter grupos de insaturação. No entanto, observa-se uma diminuição no valor do índice de insaturação com um aumento na concentração de MMT, podendo ser atribuído ao fato de que a argila está formando uma barreira onde elimina essa reação de terminação [65]. Na figura 4.5, é possível observar os espectros de infravermelho

dos grupos carbonila para as amostras com os compatibilizantes PP-g-MA e PP-g-AA.

Este grupo funcional é produzido como uma consequência de radicais alquila e das reações com oxigênio. Em alguma extensão, um radical alcoxi leva um elétron de uma ligação carbono-carbono [56]. Este evento transforma o grupo oxidada em carbonila e a cadeia polimérica sofre cisão  $\beta$  (beta), cujo mecanismo é chamado [80]. As absorbâncias do grupo carbonila em  $1710\text{ cm}^{-1}$  foram normalizados pelo pico  $2720\text{ cm}^{-1}$  para eliminar o efeito de espessura irregular, como o fizeram para  $1640\text{ cm}^{-1}$ . No entanto, considerando-se que os agentes compatibilizantes, ácido acrílico e anidrido maleico, também apresentam grupo funcional carbonila presente na sua estrutura, outra normalização foi necessária a fim de eliminar este efeito, de modo que a concentração relativa de carbonila pode refletir apenas após a degradação. Assim, os valores normalizados pela absorbância a  $2720\text{ cm}^{-1}$  foram posteriormente dividido pela concentração de compatibilizante. O resultado produziu o índice de carbonila ( $I_c$ ) já corrigido, como pode ser observado na Figura 4.6 onde mostra o índice de carbonila em função do número de extrusões e com a variação do percentual de argila.

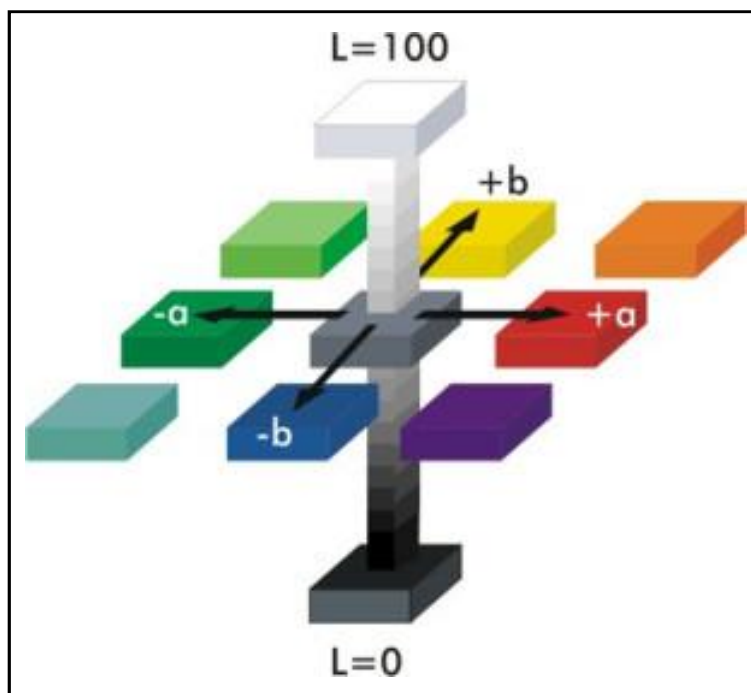


Observa-se que à medida que aumenta o número de extrusão o índice de carbonila aumenta, uma vez que o material foi submetido a altas temperaturas e oxigênio em cada reprocesso. No entanto como foram observados para os grupos de insaturação, os valores de  $I_c$  diminuí com o aumento da concentração de MMT. Isto pode ser atribuído ao efeito de bloqueio preenchido por lamelas de argila, que reduzem as reações entre macrorradicais ou com oxigênio. Portanto, é possível observar que MMT reduz reações de degradação que poderia ocorrer com o material polimérico. Essa tendência é observada para os dois compatibilizantes. Em ambas as figuras, para  $I_c$  e  $I_i$ , os erros entre repetições foram inferiores a 10%.

### 4.3 COLORIMETRIA

O Sistema CIE Lab é uma escala que inclui valor de luminosidade  $L^*$  variando de branco a preto, o valor de  $a^*$  pode variar de verde a vermelho e o valor de  $b^*$  pode variar de azul a amarelo conforme ilustrado na figura 4.7.

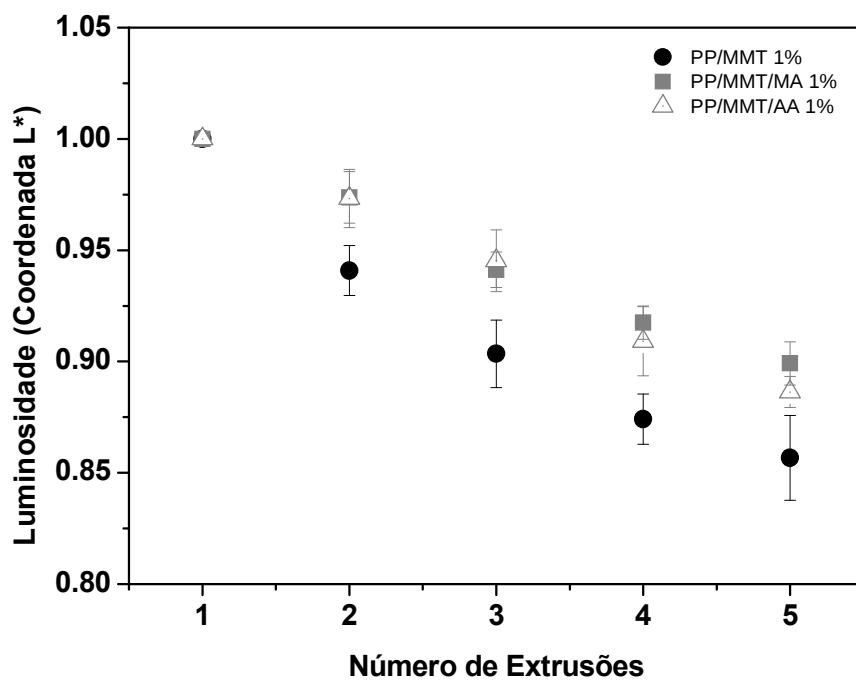
Figura 4.7 Espaço CIELab [81]



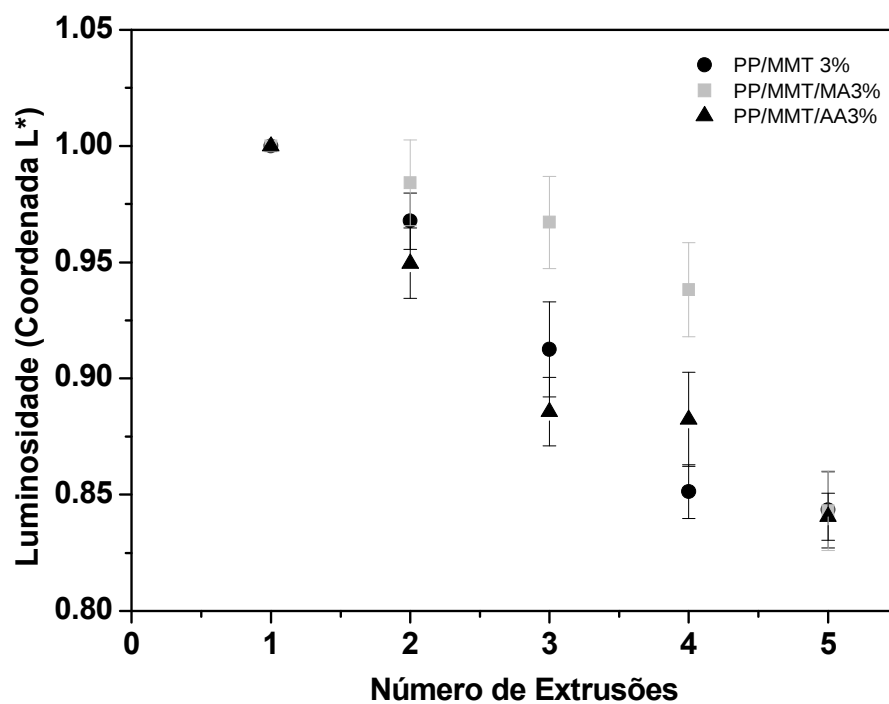
A luminosidade pode ser um parâmetro importante para avaliar a extensão da intercalação/esfoliação de nanocompósitos, pois a luminosidade indica o quanto

se afasta do branco. A figura 4.8 mostra os valores de  $L^*$  para os nanocompósitos de PP/MMT e seus compatibilizantes.

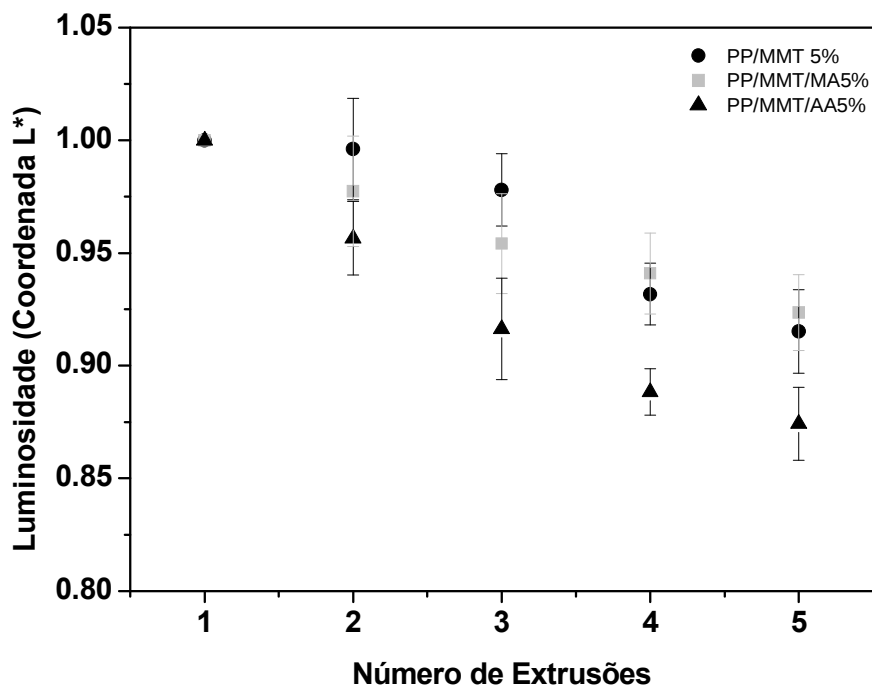
**Figura 4.8 – Luminosidade dos Nanocompósitos através de múltiplas extrusões. a) Amostras com 1% de MMT, b) Amostras com 3% de MMT, c) Amostras com 5% de MMT.**



(a)



(b)



(c)

Tomando como parâmetro primeiramente o efeito da concentração de argila, observa-se que não ocorreu significativas alterações na luminosidade com o aumento do percentual, de argila podendo ser atribuído ao baixo valor de argila na amostra.

Avaliando agora o efeito do reproprocessamento, como uma tendência geral todas as formulações apresentaram uma diminuição da luminosidade sobre múltiplas extrusões, indicando que a presença de argila pode estar afetando o espalhamento de luz. Fornes et al., diz que existe uma forte correlação entre o índice de cor e grau de esfoliação da argila organofílica, segundo o mesmo a esfoliação promove uma cor mais escura [82]. Essa diminuição na luminosidade também pode ser influenciada pela presença de ferro na argila. A fim de confirmar a presença de ferro foi realizado a análise de fluorescência de raio-x conforme mostrado na tabela 4.2.

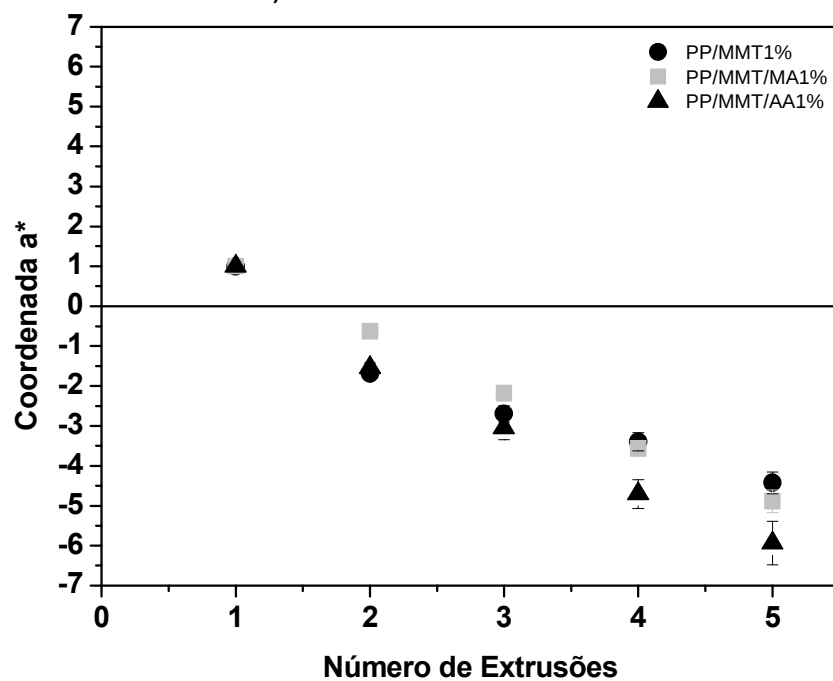
**Tabela 4.2 Análise de fluorescência de raio-X da argila MMT (15A)**

| <b>Elemento</b>                | <b>Concentração</b> |
|--------------------------------|---------------------|
| SiO <sub>2</sub>               | 65,94%              |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 27,85%              |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 5,98%               |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,22%               |
| ZrO <sub>2</sub>               | 0,01%               |
| <b>Total</b>                   | <b>100,00%</b>      |

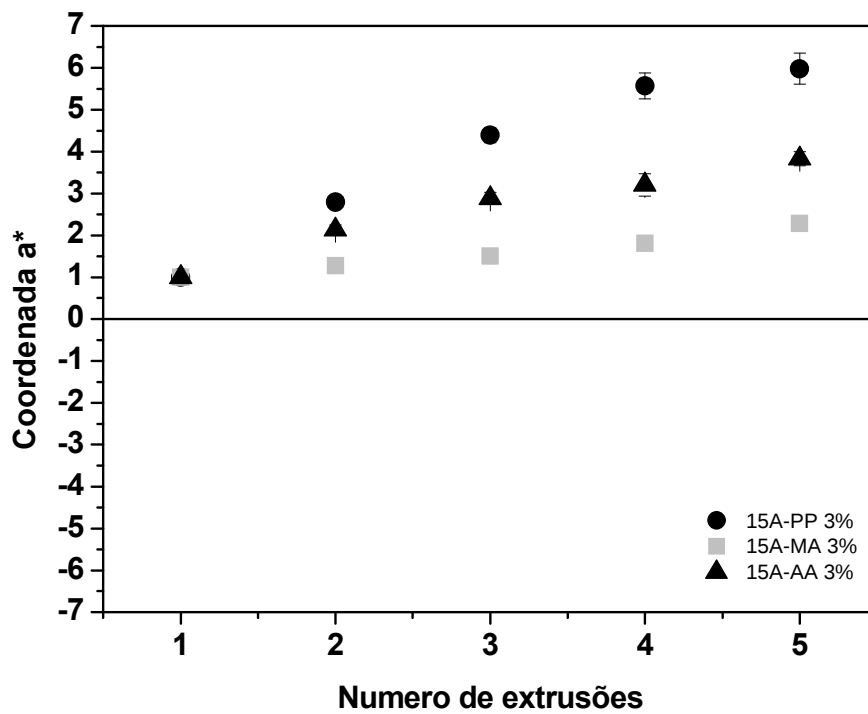
A fluorescência de raio-x apresentou aproximadamente 6% de ferro na forma de íon metálico. Este composto pode ser oxidado, quando submetidos a altas temperaturas de processamento na extrusora, transformando a FeO que têm a cor de cinza escuro a preto diminuindo o valor de L\* ou Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que tem a cor vermelho-marron. De acordo com a literatura esse composto Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pode ser oxidado, e formar ferros ferroso, Fe<sup>+</sup> e ferros férrico ambos escurecem as amostras reduzindo a luminosidade [83]. Quanto à influência do agente compatibilizante as figuras 4.8 (a,b,c) mostram que o PP-g-AA apresentou valores menores quando comparados as amostras de PP/MMT. Com relação à concentração de argila verifica-se que não ocorrem variações significativas com o aumento da concentração de MMT.

A coordenada a\* indica verde para valores negativos (-60) e vermelho para valores positivos (+60), na figura 4.9 são apresentados os resultados das diversas amostras analisadas.

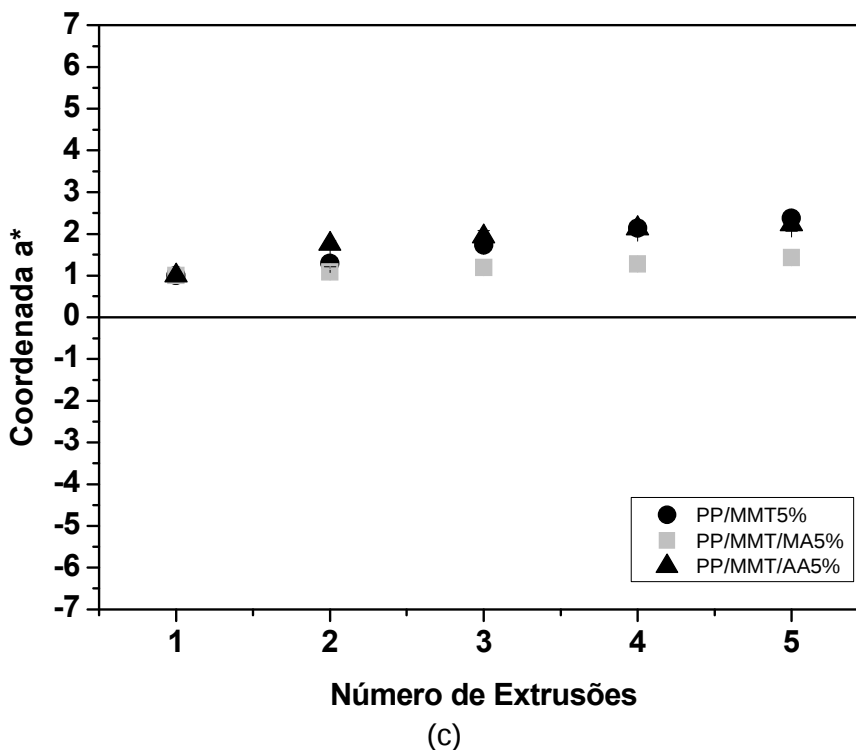
Figura 4.9 – Valores da coordenada  $a^*$  (valores negativos indicam verde e positivos indicam vermelho) sobre múltiplas extrusões. a) Amostra com 1% de MMT, b) Amostra com 3% de MMT c) Amostra com 5% de MMT.



(a)



(b)

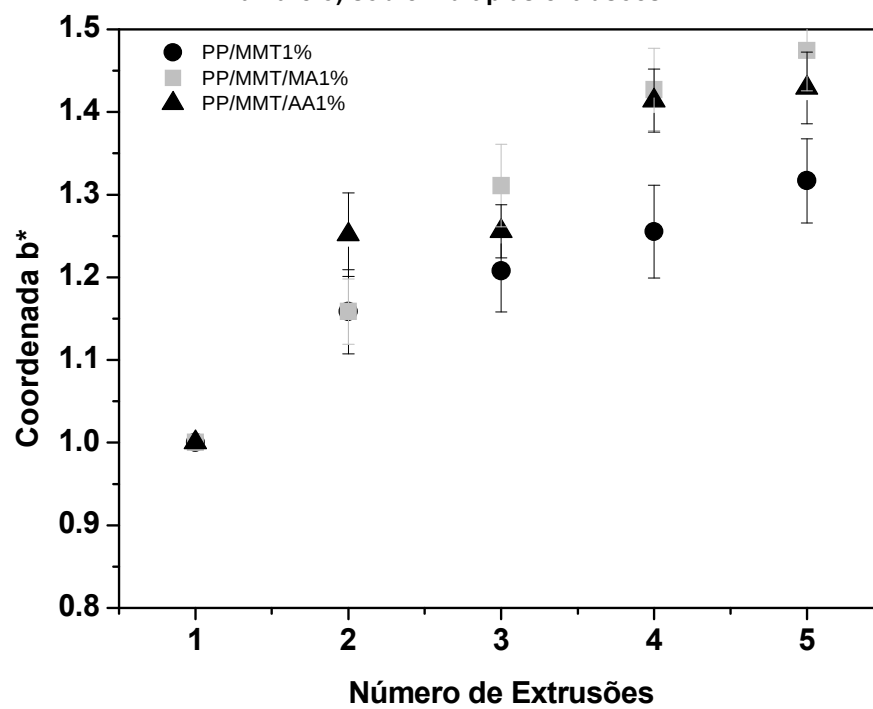


Na Figura 4.9a são apresentados os valores da coordenada  $a^*$  para as amostras com 1% de argila e pode-se verificar que à medida que se aumenta o número de extrusões mais verde fica a amostra, fugindo da tendência das outras composições. A cor dos nanocompósitos desloca-se para o verde, o que significa que  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  foi consumido, o que corrobora com a formação de  $\text{FeO}$  na explicação figura 4.8.

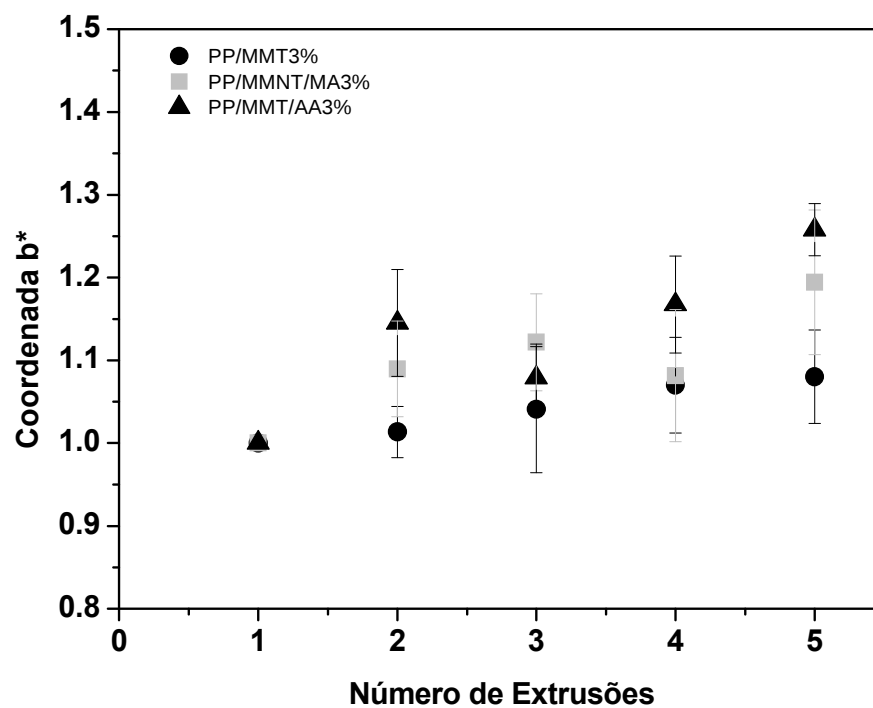
A concentração de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  pode afetar no sistema de coordenadas  $a^*$ , pois o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  fornece uma cor avermelhada ao nanocompósito de PP / MMT. As Figuras 4.9b que são as amostras com concentração de 3% de argila em comparação as amostras da Figura 4.9c que são amostras com 5% de MMT observa-se uma diminuição na coordenada  $a^*$ , ou seja, o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  está sendo oxidado com uma menor intensidade para as amostras com maior concentração de argila corroborando com os resultados das análises de infravermelho onde mostra que a argila forma uma barreira na oxidação.

Por sua vez, a Figura 4.10 mostra o valor da coordenada  $b^*$ , relacionada com a transição de azul (-60) a o amarelo (60).

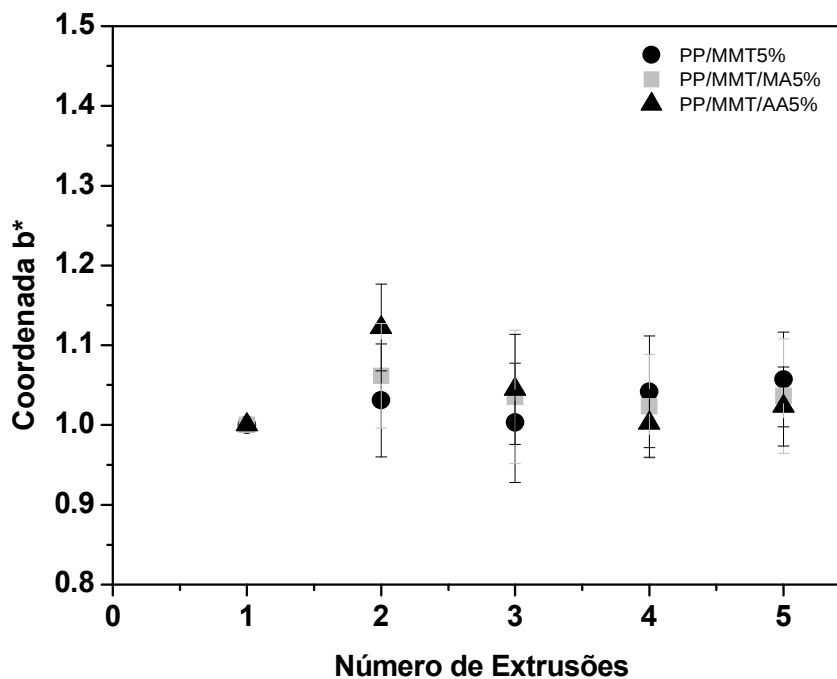
Figura 4.10 – Valores da coordenada  $b^*$  (valores negativos indicam azul e positivos indicam amarelo) sobre múltiplas extrusões



(a)



(b)



(c)

Para essa coordenada  $b^*$  é possível observar um aumento do seu valor com o aumento do número de extrusão para todas as concentrações MMT. No entanto, a taxa de aumento é mais elevado para 1% MMT, seguido por 3 e 5% de MMT (Figura 4.10 a,b,c), quanto mais alta a concentração de MMT, menor o valor da coordenada  $b^*$ , o que significa que as concentrações mais elevadas de montmorilonita diminuí o nível de cor amarelada das amostras. Isto confirma os dados de infravermelho para a formação de grupos carbonila: a concentração mais elevada de MMT está relacionado com a menor concentração de grupos  $C=O$  ou duplas ligações também, o que proporciona cor amarelada a polímeros oxidados. Portanto, a ação de bloqueio, que reduz a difusividade de oxigênio através do polímero, impedindo a formação de grupos carbonila, que também é responsável pela redução no índice de amarelecimento de acordo com as mudanças na coordenada  $b^*$ . No entanto, a presença de íons metálicos e sítios ácidos na superfície da argila pode catalisar o processo degradativo.

De acordo com Filho et al., o resultados do índice de carbonila mostraram que a argila modificada obteve maior estabilidade térmica no estado sólido do que a argila natural, podendo estar associado a uma maior dispersão das partículas da

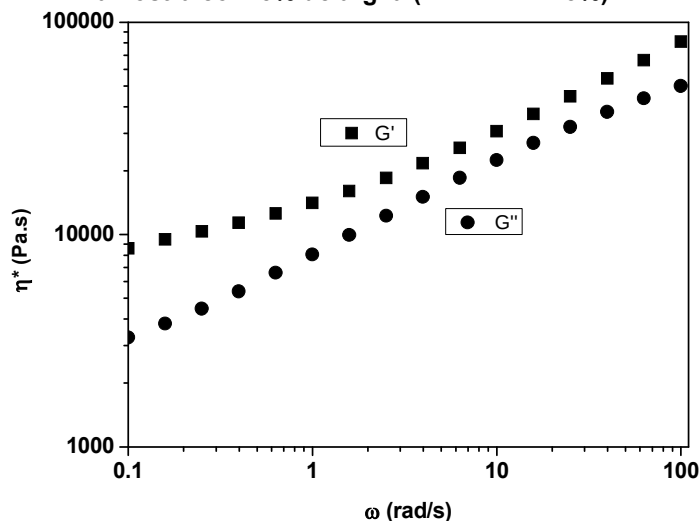
argila reduzindo a difusão de oxigênio através da amostra. Por outro lado, vários motivos estão ligados a degradação dos nanocompósitos com PP e MMT isto pode ser devido à presença de sítios ácidos sobre a superfície da argila que atuam como um catalisador para a oxidação do polímero e/ou devido ao sal de decomposição, início da degradação de radical livre do PP [84].

#### 4.4 REOLOGIA

Caracterização reológica em regime dinâmico podem fornecer informações sobre o tipo de estrutura obtida nos nanocompósitos. Zhao et al utilizaram a caracterização reológica de nanocompósitos de poliestireno e argila para comparar o grau de esfoliação e dispersão e mostrou que quando se obtém uma quantidade de nanoargila estiver bem dispersa na matriz polimérica é alcançado o limite necessário para a formação de uma rede tridimensional percolada ( $\eta^p$ ), e o comportamento de  $G'$  se altera com sua inclinação tendendo a zero e ocorre também um duplo cruzamento com a curva de  $G''(\omega)$ . Com a formação da rede percolada, a curva de  $G'(\omega)$  passa a ser sempre maior que a de  $G''(\omega)$ , e o nanocompósito passa a ter um comportamento mais elástico, semelhante ao de um sólido. Por isso, é também denominado de pseudosólido. Concluindo que tanto o número de partículas por volume quanto o grau de dispersão da argila na matriz são os fatores principais desta resposta [85].

A figura 4.11 mostra o gráfico de  $G'$  e  $G''$  versus frequência ( $\omega$ ) para a amostra com 5% de MMT e anidrido maleico como compatibilizante.

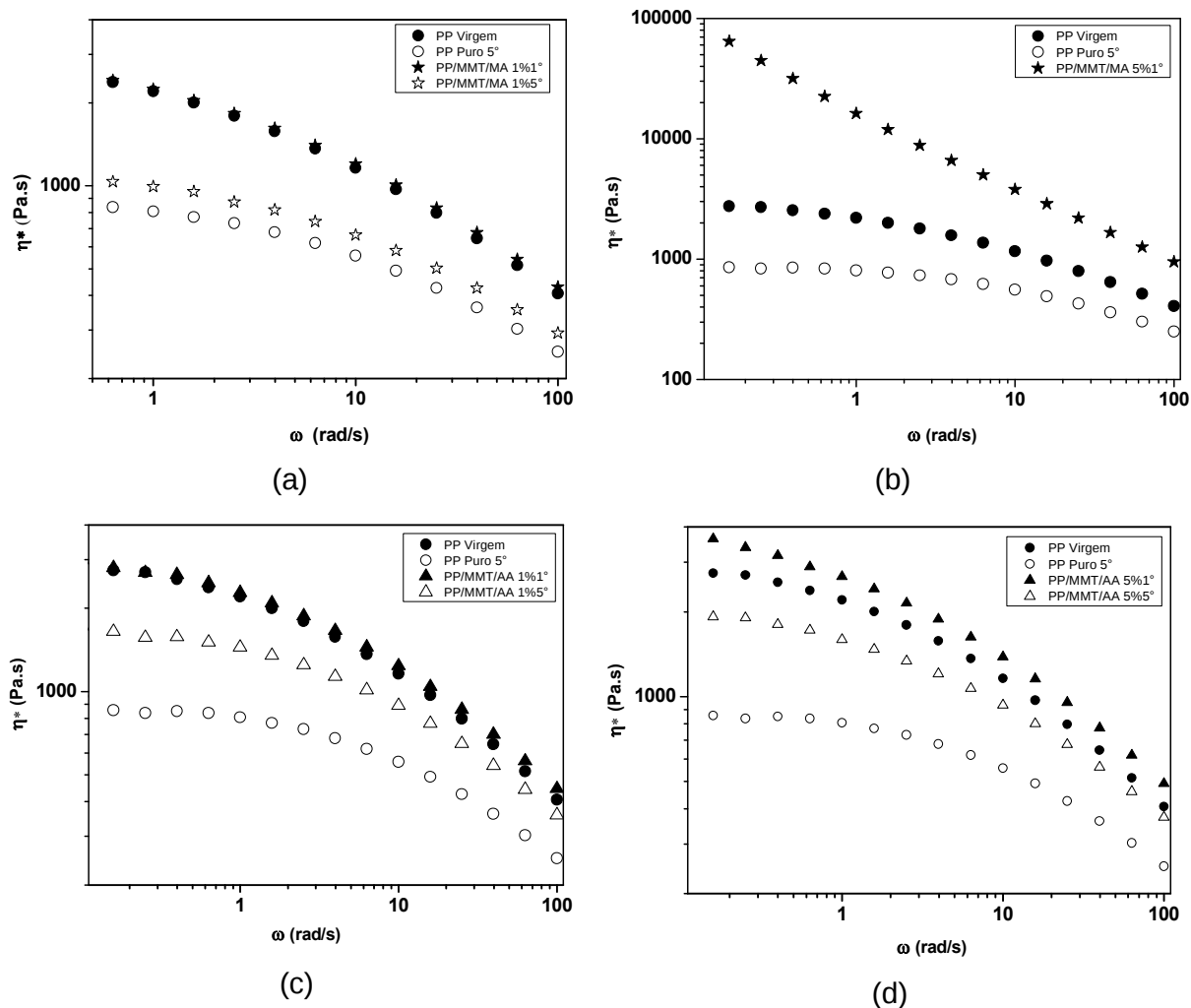
Figura 4.11 – Curva do módulos de armazenamento e de perda em função da frequência da amostra com 5% de argila (PP/MMT/MA5%)



Conforme a observado na figura 4.11 o estado de não-cruzamento entre  $G'$  e  $G''$  evidencia a formação de uma estrutura percolada, apresentando um comportamento de pseudosólido. O mesmo comportamento não foi observado quando PP-g-AA foi utilizado.

A figura 4.12 mostra a viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) como função da taxa de cisalhamento ( $\omega$ ). As comparações são realizadas entre PP puro, no primeiro e quinto no reprocessamento, misturas com 1% e 5% MMT com PP-g-AA e 1 e 5% de MMT com PP-g-MA, na gama de frequências entre 0,1 a 100 rad / s. A amostra com 5% MMT e compatibilizadas com PP-g-MA não foi possível mostrar porque na quinta extrusão a amostra apresentou uma estrutura percolada e o equipamento não detectou a viscosidade complexa.

Figura 4.12 – Viscosidade Complexa em função da frequência para as amostras com: a) 1% de MMT e PP-g-MA; b) 5% de MMT e PP-g-MA; c) 1% de MMT e PP-g-AA; b) 5% de MMT e PP-g-AA



A Figura 4.12(a) mostra os resultados das amostras de PP puro, PP com MMT compatibilizadas com PP-g-MA. Comparando primeiramente o PP da 1° e da 5° extrusão, o primeiro apresenta uma viscosidade mais elevada porque o último foi submetido a diferentes números de reprocessamento. É um resultado esperado, considerando que o PP sofre cisão de cadeia durante o processamento, baixando a sua massa molar, o que induz a uma menor viscosidade para uma taxa de cisalhamento ou frequência [86]. PP com 1% MMT apresenta a mesma viscosidade quando comparado ao PP puro, mostrando que esta nanopartícula não causou alterações significativas na viscosidade da matriz. No entanto, a viscosidade do polipropileno com MMT (PP/MMT/MA1%) da 5° extrusão é maior do que o PP Puro da quinta. O mesmo resultado foi encontrado quando PP com 1% de MMT

compatibilizadas com PP-g-AA foi comparado com PP puro (Figura 4.12(c)), mas na quinta extrusão, a viscosidade de polipropileno com 1% MMT compatibilizadas com PP-g-AA é maior do que PP-g-MA. Quando a amostra é com 5% de MMT e PP-g-AA como compatibilizante (figura 4.12(d)), o resultado é um pouco mais viscoso do que PP puro na primeira extrusão, mas quando comparados na quinta extrusão as amostras são muito mais viscosas do que PP puro.

O polipropileno é propenso a sofrer cisão de cadeia, o que diminui a sua viscosidade [86], mas o uso de MMT fazem com que as diferenças entre uma vez e cinco vezes de extrusão seja ser menor do que nas condições com polímero puro. Um resultado expressivo foi observado para amostra com 5% de MMT e PP-g-AA, onde a viscosidade complexa dessa amostra da quinta extrusão está muito próxima a viscosidade do PP puro da primeira extrusão indicando que a presença de argila inibe essa queda na viscosidade após vários reprocessos. Considerando-se que polipropileno sofre cisão de cadeia, a hipótese de que este conjunto de resultados consistem na presença da montmorilonita que contribui para diminuir o efeito da degradação da matriz, principalmente quando o processo de degradação é intenso, como o que ocorre após cinco reprocessamentos.

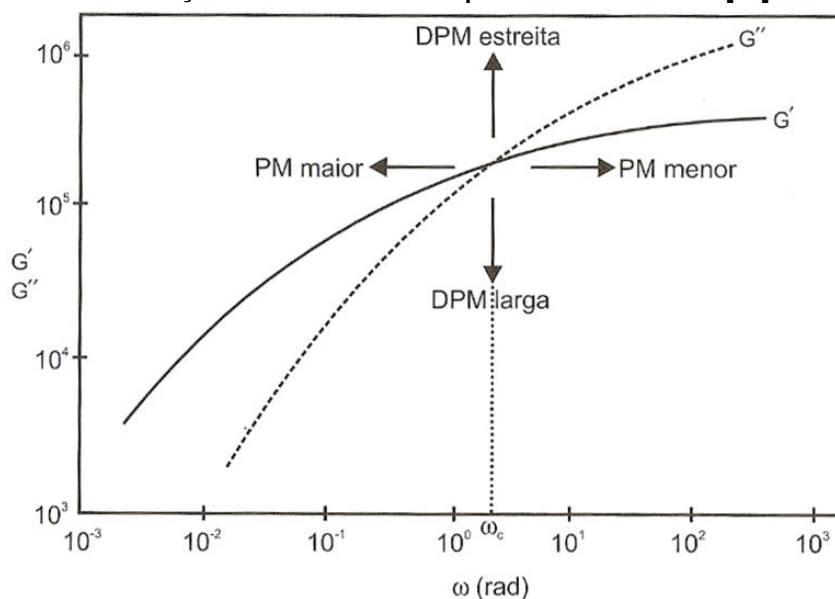
Uma relação entre FTIR e medições colorimétricas é possível de ser estabelecida. O polipropileno diminuiu a viscosidade, como consequência a degradação pois sua massa molar foi reduzida devido ao mecanismo de cisão  $\beta$ , que também é responsável pela formação de grupos carbonilas na cadeia polimérica, e, portanto, o aspecto amarelado destes materiais. Assim, a mesma ação de prevenção oxidativa realizada por partículas MMT é esperado para evitar a redução da massa molar e assim, a viscosidade complexa. No entanto, considerando um suposto efeito paralelo e simultâneo poderia ocorrer, que seria o aumento do número de reprocessamento também aumenta o grau de esfoliação, cuja resposta é um aumento na adesão entre MMT e a matriz de polipropileno e no reforço de rede [87], que é reforçada pela concentração de MMT, por uma comparação entre a Figura 4.12(c) e 4.12(d). Este efeito compensa o efeito de redução da viscosidade do nanocompósito devido à cisão da cadeia do polipropileno.

A massa molar (MM) e a distribuição da massa molar (DMM) influenciam na quantidade de emaranhamentos que as moléculas formam entre si. O emaranhamento atua como pontos que ancoram a movimentação molecular. Por exemplo, quanto maior a MM, maior a probabilidade de ocorrer emaranhamentos;

quanto maior a DMM, menor essa probabilidade. Portanto, esses parâmetros influenciam o desenvolvimento das tensões e deformações durante o fluxo, ou seja, influenciam o comportamento reológico dos polímeros [88].

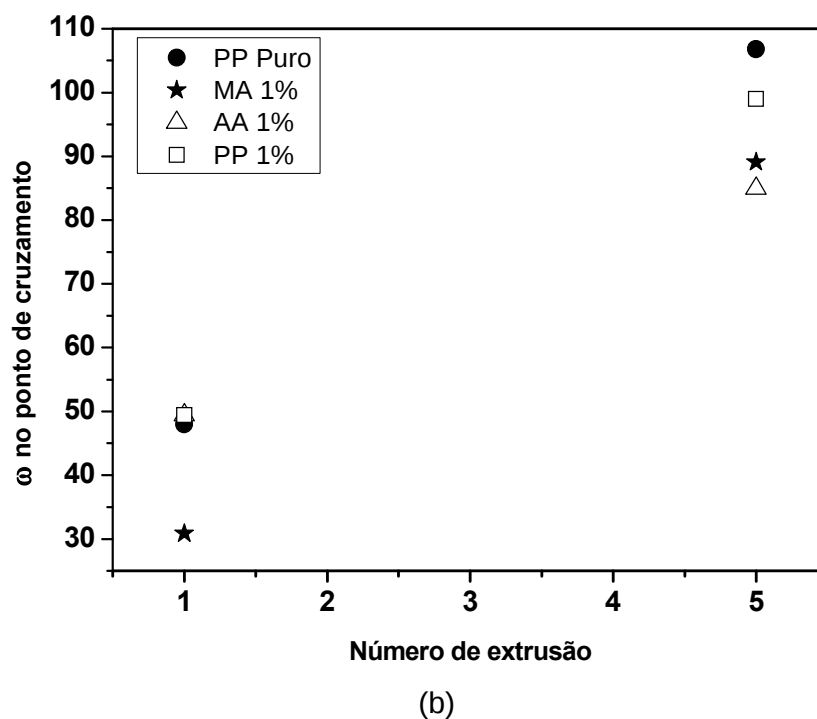
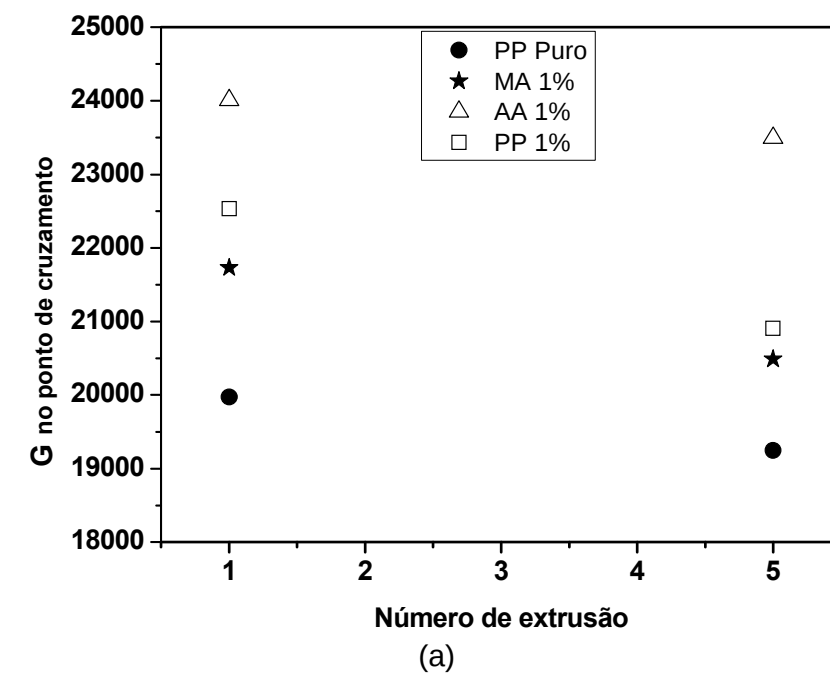
O deslocamento do ponto de cruzamento quando  $G'(\omega)$  coincide com  $G''(\omega)$  permite prever se está ocorrendo aumento ou diminuição de massa molar (MM), bem como alargamento ou estreitamento da distribuição de massa molar (DMM) conforme mostra a Figura 4.13:

**Figura 4.13 – Gráfico de frequência versus módulo mostrando a influência de massa molar e distribuição de massa molar no ponto de cruzamento [88]**



A Figura 4.14(a) mostra os resultados dos pontos de cruzamento de cada amostra sobre o efeito do número de reprocessos e é possível verificar que os valores relacionados a distribuição de massa molar, comparado com o PP puro apresentaram uma pequena redução nos valores, ou seja, teve uma tendência a distribuição de massa molar larga e para os valores da Figura 4.14(b) que está relacionado com a massa molar, ocorreu um aumento com número de reprocessos sugerindo que está ocorrendo uma diminuição de massa molar devido ao processo de degradação termo-mecânica [86], de acordo com o que já foi discutido anteriormente.

Figura 4.14 – Efeito das múltiplas extrusões sobre a massa molar e distribuição



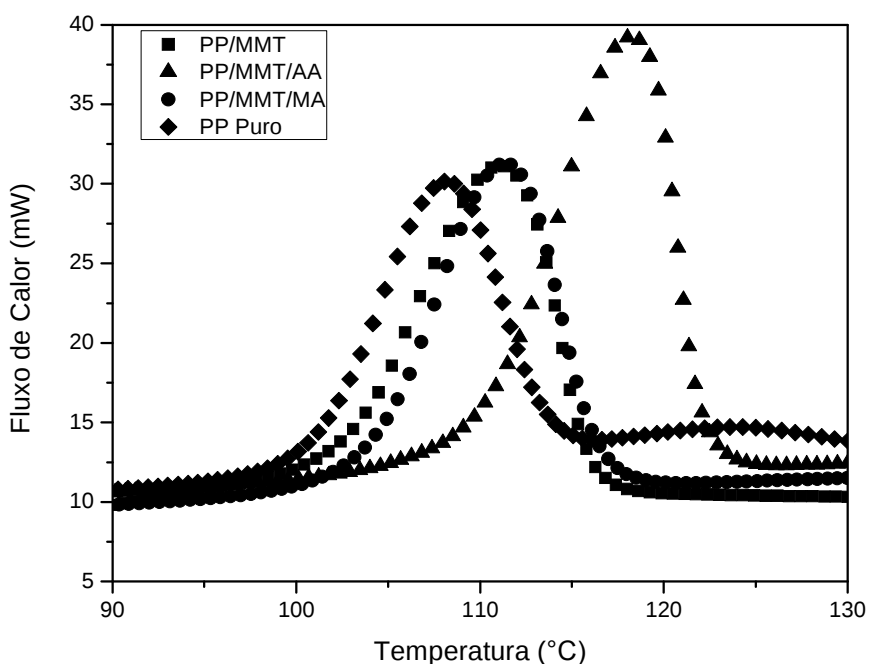
No entanto os resultados da figura 4.14 não foram completamente conclusivos precisando de mais estudos, a fim de se verificar a real contribuição da argila nos valores de módulo (G) e frequência ( $\omega$ ).

## 4.5 CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO

### 4.5.1 Cristalização Não-isotérmica

Curvas representativas de fluxo de calor em função da temperatura durante a cristalização não isotérmica a uma taxa de resfriamento de 20°/min do PP e dos nanocompósitos, são apresentadas na Figura 4.15.

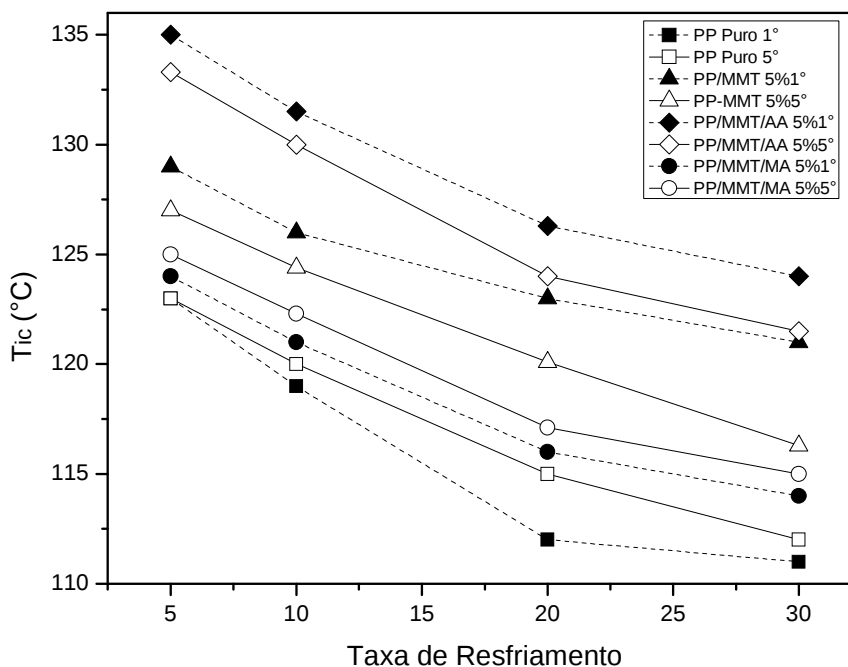
**Figura 4.15 – Deslocamento do pico de cristalização com a adição de argila e compatibilizante (PP-g-MA e PP-g-AA) a uma taxa de 20°C/min**



Observa-se um deslocamento do pico exotérmico ( $T_c$ ) para temperaturas mais elevadas quando comparados ao pico do PP puro devido à presença de argila e compatibilizantes que podem se comportar como agentes nucleantes. Este efeito é mais pronunciado quando o PP-g-AA está presente na amostra, mostrando a influência da argila e principalmente do agente compatibilizante ácido acrílico como um forte agente nucleante.

A Figura 4.16 apresenta as temperaturas de início do processo de cristalização ( $T_{ic}$ ) em função das diferentes taxas de resfriamentos para as diversas formulações estudadas.

**Figura 4.16 – Curva do tempo de início da cristalização versus a taxa de resfriamento**

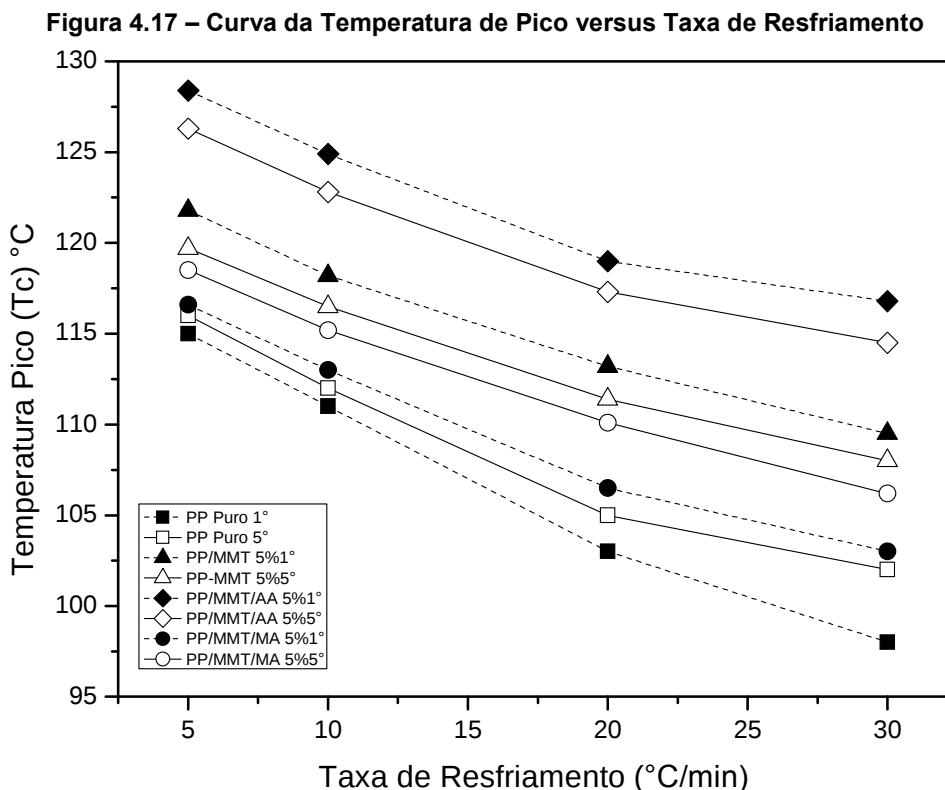


Como tendência geral, observa-se que o aumento da taxa de resfriamento promove uma diminuição na temperatura de início do processo de cristalização. Analisando-se primeiramente o efeito da incorporação da MMT, observa-se um efeito nucleante desta sobre o PP. Resultado também obtido por Cheng [89] mostrando que a MMT serviu como um agente de nucleação na cristalização não isotérmica verificando que a cristalinidade do PP foi aumentada.

Quanto à influência de agente compatibilizante a Figura 4.16 mostra que o PP-g-AA (PP/MMT/AA 1°reprocesso) apresenta um efeito nucleante adicional em relação à formulação PP/MMT 1° reprocesso. Esse comportamento confirma o conhecido efeito nucleante do ácido acrílico sobre o PP [90]. Com relação ao compatibilizante PP-g-MA observa-se que não ocorre o efeito nucleante sobre o PP puro ocorrendo inclusive à inibição do efeito nucleante da MMT sobre o PP. Isto é, para formulação PP/MMT/MA a Tic é menor que a correspondente temperatura de início de cristalização para a formulação PP/MMT sem compatibilizante.

A Figura 4.17 apresenta as temperaturas de pico de cristalização (Tc) em função da taxa de resfriamento para as diferentes formulações. Como tendência

geral, como esperado, observa-se que a uma diminuição em  $T_c$  com o aumento da taxa.



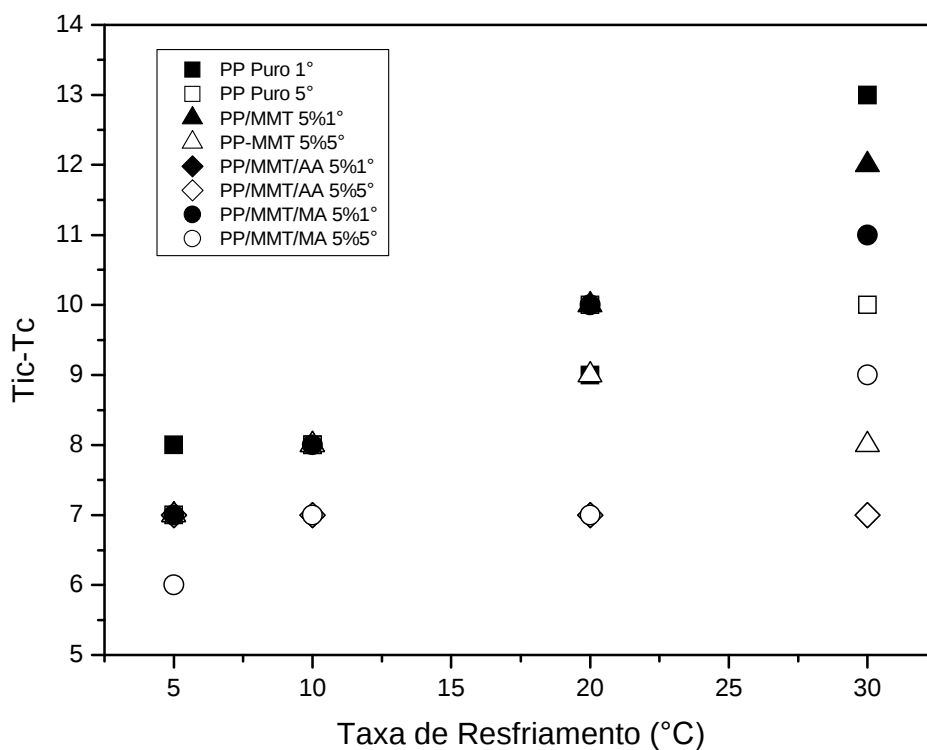
Analisando-se primeiramente o efeito da incorporação da MMT em relação ao PP Puro, observa-se um comportamento similar ao verificado para a  $T_c$ . Portanto a Figura 4.17 mostra que  $T_c$  para PP/MMT é superior ao  $T_c$  de PP Puro para todas as taxas de resfriamento, reforçando o efeito nucleante da MMT sobre o PP.

Quanto à influência de agente compatibilizante a Figura 4.17 mostra que o PP-g-AA (15A/PP/AA 1°reprocesso) apresenta também um deslocamento adicional para maiores temperaturas na  $T_c$  em relação ao PP/MMT. Com relação ao compatibilizante PP-g-MA observa-se que não ocorre o efeito nucleante sobre o PP puro ocorrendo inclusive à inibição do efeito nucleante da MMT sobre o PP. Isto é, para formulação PP/MMT/MA a  $T_c$  é menor que a correspondente temperatura de início de cristalização para a formulação PP/MMT sem compatibilizante sendo muito próximo das temperaturas de PP puro sem argila. De acordo com Xu et al [91], o tamanho do cristalito do nanocompósito decresce com a introdução de PP-g-MA e da argila explicando que o PP-g-MA e a argila agem como um nucleante

heterogêneo durante a cristalização do PP devido aos grupos polares presentes no PP-g-MA que apresentam forte interação com a argila, conseqüentemente o movimento das cadeias é restringindo e é quando começam a cristalizar, justificando os menores valores de cristalinidade.

A Figura 4.18 apresenta a largura do pico de cristalização, expressa pela diferença de  $T_{ic} - T_c$ . Essa largura de pico está relacionada cristalização global. Assim quanto menor a largura de pico, maior será a taxa de cristalização.

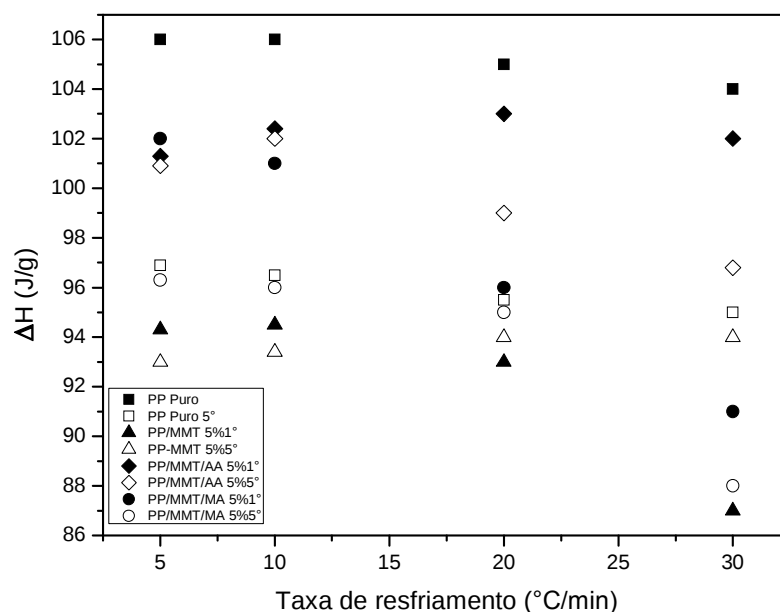
**Figura 4.18 – Temperatura de início de cristalização ( $T_{ic}$ ) - Temperatura de cristalização ( $T_c$ ) versus a taxa de resfriamento**



Na Figura 4.18 os valores das diferenças de temperaturas para o PP puro são maiores quando comparados com as amostras que contém argila e compatibilizante, indicando uma taxa global de cristalização inferior, confirmando o efeito nucleante da argila e dos compatibilizantes.

A Figura 4.19 apresenta as entalpias de cristalização ( $\Delta H$ ) em função da taxa de resfriamento para as amostras.

**Figura 4.19 – Entalpia de cristalização em função da taxa de resfriamento para as diversas amostras estudadas.**



Nota-se que comparando primeiramente o PP puro 1° extrusão para a 5° extrusão apresentou uma pequena diminuição no calor de cristalização. A Tabela 4.3 apresenta as entalpias das amostras com seus valores corrigidos de PP, ou seja, os valores foram divididos pela concentração real de PP de cada amostra.

**Tabela 4.3 Calor de cristalização das diversas amostras a diferentes taxas de resfriamento com valores corrigidos**

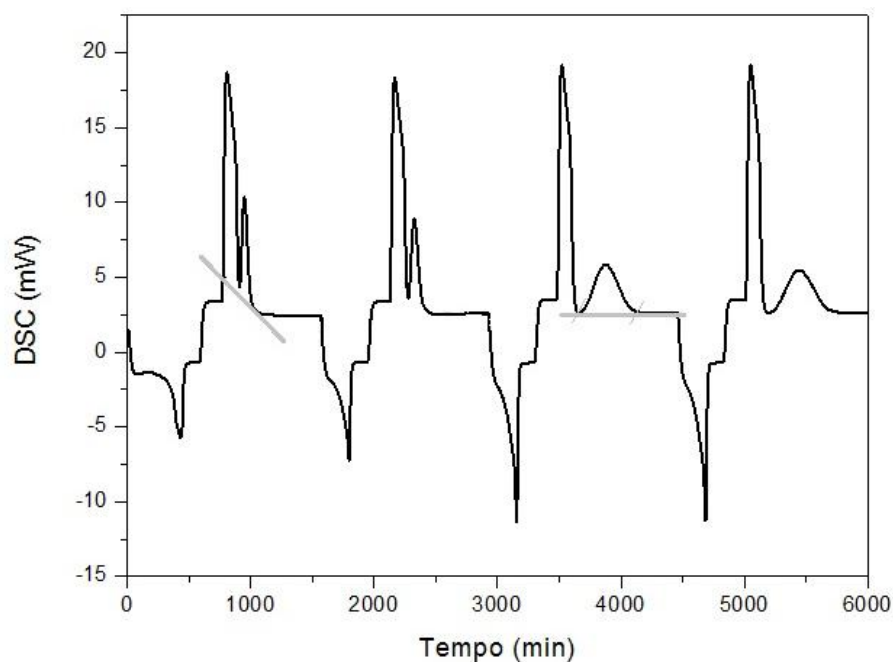
| Taxa Resf (°C/min) | $\Delta H$ (J/g)             |            |             |             |                |                |                |                |
|--------------------|------------------------------|------------|-------------|-------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|                    | PP Puro 1°                   | PP Puro 5° | PP/MMT 5%1° | PP/MMT 5%5° | PP/MMT/AA 5%1° | PP/MMT/AA 5%5° | PP/MMT/MA 5%1° | PP/MMT/MA 5%5° |
| 30                 | 104                          | 95         | 85,3        | 89,5        | 96,7           | 92             | 86,4           | 83,6           |
| 20                 | 105                          | 95,5       | 88,6        | 89,3        | 97,9           | 93,8           | 91,7           | 90,7           |
| 10                 | 106                          | 96,5       | 89,8        | 88,7        | 97,3           | 97,2           | 96,2           | 91,1           |
| 5                  | 106                          | 96,9       | 89,6        | 88,1        | 96,2           | 95,9           | 96,6           | 91,5           |
| Taxa Resf (°C/min) | $\Delta H$ Corrigido (J/gPP) |            |             |             |                |                |                |                |
|                    | PP Puro 1°                   | PP Puro 5° | PP/MMT 5%1° | PP/MMT 5%5° | PP/MMT/AA 5%1° | PP/MMT/AA 5%5° | PP/MMT/MA 5%1° | PP/MMT/MA 5%5° |
| 30                 | 104                          | 95         | 90          | 94,2        | 101,1          | 97             | 91,0           | 89,0           |
| 20                 | 105                          | 95,5       | 93,3        | 94,0        | 103,0          | 98,7           | 96,5           | 95,5           |
| 10                 | 106                          | 96,5       | 94,5        | 93,4        | 102,4          | 102,3          | 101,3          | 95,9           |
| 5                  | 106                          | 96,9       | 94,3        | 92,7        | 101,3          | 100,9          | 101,7          | 96,3           |

Na Tabela 4.3 nota-se que não houve uma variação muito significativa no calor de cristalização quando o parâmetro analisado é o número de reprocessos. Avaliando a adição de argila verifica-se que ocorre uma diminuição no grau de cristalinidade.

#### 4.5.2 Cristalização Isotérmica

Na cristalização isotérmica o intervalo utilizado foi entre 133°C a 136°C. Sendo que para as amostras que continham PP-g-AA as temperaturas de 133 e 134°C foram descartadas devido à dificuldade em obter uma linha base adequada conforme Figura 4.20. Fato esse explicado pelo efeito nucleante já conhecido do ácido acrílico.

**Figura 4.20 – Gráfico ilustrativo mostrando as curvas com linhas base ruim e as boas que foram utilizadas**

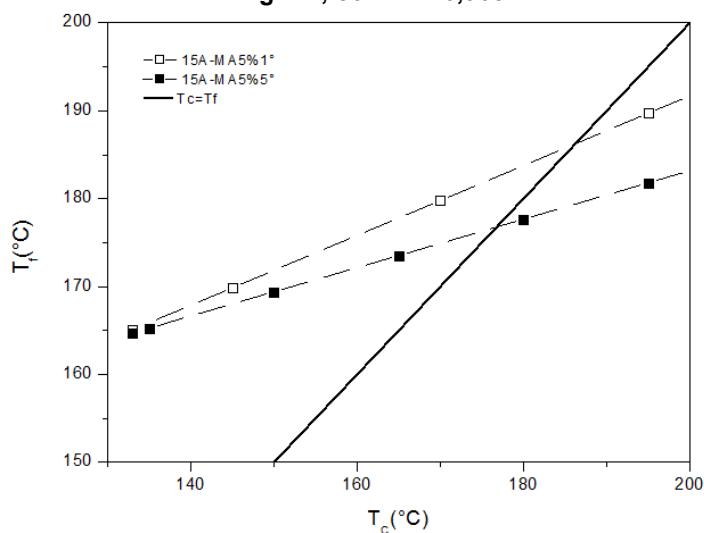


##### 4.5.2.1 Temperatura de Fusão de Equilíbrio

A partir dos dados de cristalização isotérmica realizado para as diferentes amostras foram determinadas as correspondentes temperatura de fusão de

equilíbrio  $T_m^0$  conforme método de Hoffman-Weeks [92]. A figura 4.21 ilustra o procedimento anotado para a determinação de  $T_m^0$  para as diferentes formulações.

**Figura 4.21 – Gráfico de Hoffman-Weeks para amostras com 5% argila MMT e PP-g-MA, com  $R^2 > 0,965$**



No caso em questão são apresentadas as formulações com PP/MMT/MA com 5 % de argila que apresentou um coeficiente de correlação de 0,965 sendo que para as demais formulações o ajuste foi ainda melhor com coeficientes de correlação de aproximadamente 0,980 conforme Tabela 4.4.

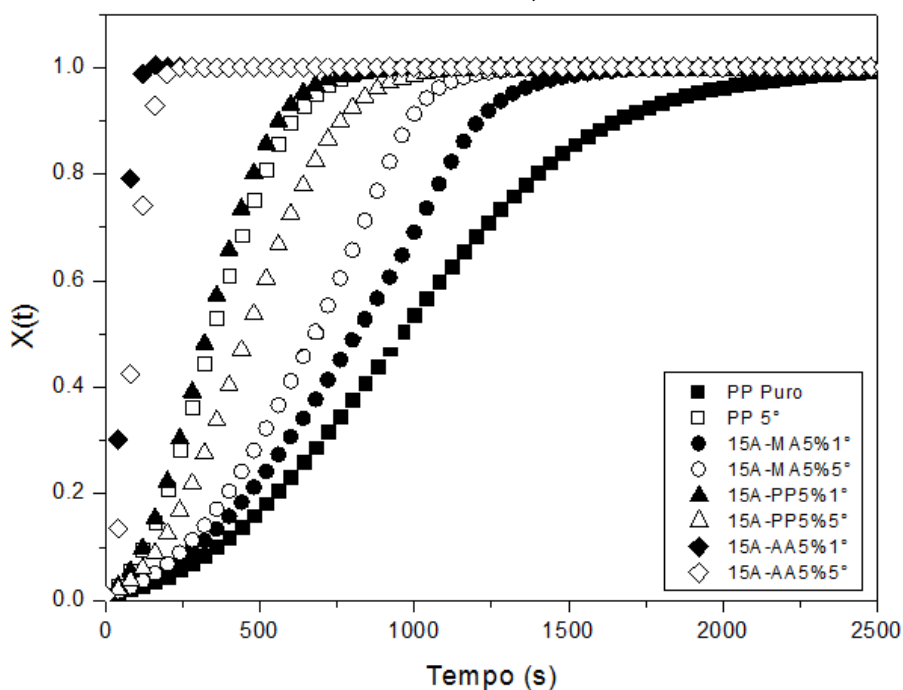
**Tabela 4.4 – Temperaturas de fusão de equilíbrio**

| Amostras      | $T_m^0$ (°C) | $R^2$ |
|---------------|--------------|-------|
| PP Puro       | 195,4        | 0,979 |
| PP Puro 5°    | 200,4        | 0,998 |
| PP/MMT/5%1°   | 186,9        | 0,998 |
| PP/MMT/5%5°   | 187,6        | 0,997 |
| PP/MMT/MA5%1° | 186,2        | 0,965 |
| PP/MMT/MA5%5° | 176,8        | 0,981 |
| PP/MMT/AA5%1° | 177,0        | 0,985 |
| PP/MMT/AA5%5° | 176,3        | 0,985 |

Avaliando a temperatura de fusão de equilíbrio e tomando como parâmetro o PP puro 1° extrusão observa-se uma diminuição de  $T_m^0$  em todas demais as formulações também referentes à primeira extrusão. Moretti *et al.* [93] também observaram a diminuição de  $T_m^0$  e associaram essa redução a ocorrência de um maior número de defeitos nos cristais desenvolvidos pelo nanocompósito de PP e MMT, esses defeitos ou imperfeições pode ser originada devido à maior velocidade de cristalização deste material o que não permitiria a difusão da argila para fora das lamelas cristalinas.

A Figura 4.22 apresenta cinética de cristalização isotérmica à temperatura de 134,5°C para amostras de PP Puro submetidas a 1° e 5° extrusão. Apresenta também a cinética de cristalização das formulações com argila (MMT) e os dois tipos compatibilizantes (PP-g-MA e PP-g-AA) também após 1° e 5° extrusão.

**Figura 4.22 – Processo de cristalização em função do tempo para: a) PP-g-MA; b) PP-g-AA. Isoterma a 134,5°C**



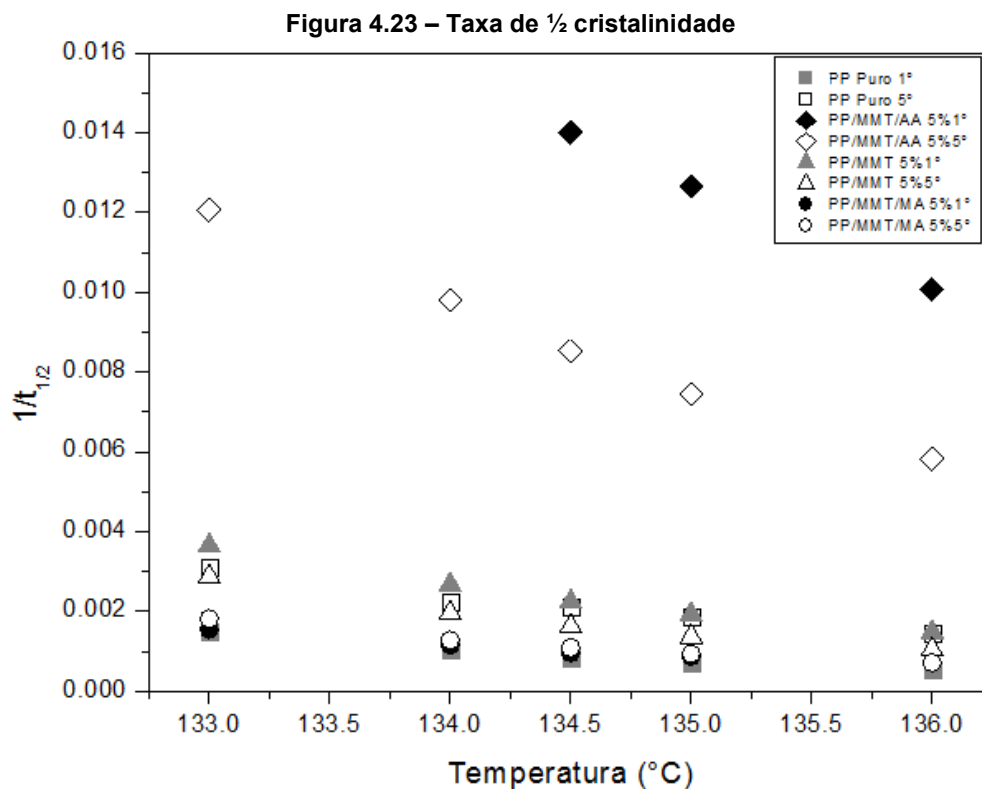
Na figura 4.22 a formulação com PP e argila (PP/MMT/1° reprocesso) apresenta uma cinética de cristalização mais rápida em relação ao PP Puro 1° reprocesso. Portanto a MMT está tendo um efeito de aumento de velocidade de cristalização global da matriz de PP. Com relação às demais formulações de PP/MMT/Compatibilizantes, observa-se que a presença de ácido acrílico

(PP/MMT/AA) promove uma aceleração adicional na cinética de cristalização em relação a PP/MMT. Entretanto, para a formulação com compatibilizante PP-g-MA (PP/MMT/MA) verifica-se um processo de cristalização mais lento quando comparado com a formulação PP/MMT sem compatibilizante, embora haja um efeito de aceleração no processo de cristalização comparado ao PP puro 1° reprocesso. Comparando os dois tipos de compatibilizantes, verifica-se que o PP-g-AA teve um efeito maior na aceleração do processo de cristalização que o PP-g-MA.

A Figura 4.22 permite ainda avaliar a influência do número de extrusões sobre o processo de cristalização para as diferentes formulações. Analisando inicialmente o PP puro, observa-se um forte efeito de aceleração na cinética global de cristalização em função do aumento do número de reprocessos. Como essa cinética global depende da taxa de nucleação e da velocidade de crescimento dos cristais, é preciso avaliar qual componente é a principal responsável por esta aceleração. Conforme mostrado na Figura 4.16 as temperaturas de início de cristalização (Tic) para o PP Puro 1° e 5° reprocesso são em geral muito próximas. Sendo assim em principio não deve ser um aumento na taxa de cristalização o principal responsável pelo forte efeito de aceleração observado na figura 4.22. Portanto, provavelmente é um aumento na velocidade de crescimento dos cristais o responsável por tal efeito. Como já discutido 4.4 o polipropileno em função do número de reprocesso sofre diminuição da massa molar, que pode justificar esse aumento na velocidade de crescimento dos cristais. Rabello *et al.* dizem que a degradação do polipropileno tem influência no controle de cristalinidade onde mostram que a redução da massa molar aumenta a cristalinidade, que o aumento da polaridade aumenta a cristalinidade e que irregularidades químicas diminuem a cristalinidade, pois comentam que a cisão de cadeia aumenta a polaridade formando mais carbonila ou seja mais polar, maior é a atração e formação de núcleos que aceleram a cristalinidade [94].

Para as demais formulações também ocorreu efeito similar, com exceção da formulação de PP/MMT onde a amostra submetida a cinco reprocessos apresentou cinética de cristalização mais lenta que amostra referente ao 1° reprocesso.

Na figura 4.23 são apresentados os correspondentes valores de  $1/t_{1/2}$  para as diversas amostras já estudadas.



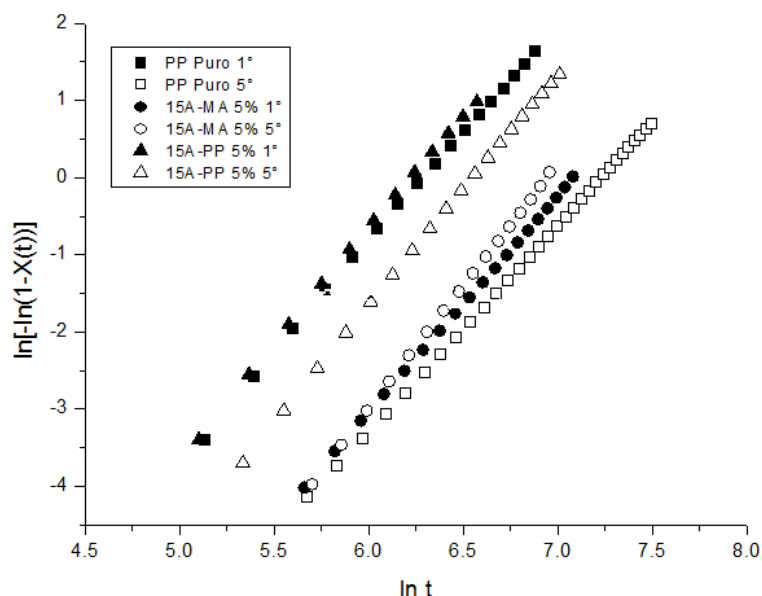
Na figura 4.23 fica evidente que as amostras com ácido acrílico apresentam taxa de cristalização global superiores as demais formulações.

A cristalinidade relativa,  $X(t)$ , está relacionado com o tempo de cristalização de acordo com a equação de Avrami [77]:

$$X(t) = 1 - \exp(-k \cdot t^n) \quad \text{Equação 8}$$

onde  $n$  é o expoente Avrami, é um parâmetro relacionado ao tipo de nucleação e a geometria dos cristais em crescimento, e  $k$  é a constante de cristalização isotérmica, dependente da taxa de nucleação e da velocidade de crescimento dos cristais. O gráfico de  $\ln [-\ln (1-X(t))]$  em função de  $\ln t$  é mostrado na Figura 4.24.

Figura 4.24 – Curvas de Avrami para PP puro e amostras com argila e compatibilizante



Para todas as amostras examinadas, pôde-se estudar toda a faixa de 0,01 a cristalinidade de 100%. As curvas se ajustam perfeitamente em linha reta, com uma inclinação única, o que significa que prevalece apenas a cristalização primária. A análise de Avrami ignora os efeitos da cristalização secundária que pode ocorrer, e esta é significativa nos estágios finais do processo e cristalização [95]. No entanto, neste trabalho, de acordo com as curvas da Figura 4.24 a cristalização secundária é desprezível ou ausente. O gráfico da Figura 4.24 também fornece por regressão o cálculo dos valores de  $n$  e  $k$  como mostrados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 Parâmetros de Avrami da cristalização isotérmica.

| Temp(°C)       | 133°C           |                       | 134°C           |                       | 134,5°C |                       | 135°C |                       | 136°C |                       |
|----------------|-----------------|-----------------------|-----------------|-----------------------|---------|-----------------------|-------|-----------------------|-------|-----------------------|
| Amostras       | n               | k (10 <sup>-9</sup> ) | n               | k (10 <sup>-9</sup> ) | n       | k (10 <sup>-9</sup> ) | n     | k (10 <sup>-9</sup> ) | n     | k (10 <sup>-9</sup> ) |
| PP Virgem      | 2,7             | 9,5                   | 2,8             | 2,6                   | 2,8     | 1,5                   | 2,8   | 1,1                   | 2,7   | 9,7                   |
| PP Puro 5°     | 2,9             | 3,5                   | 2,7             | 3,5                   | 2,6     | 4,1                   | 2,6   | 3,2                   | 2,7   | 1,2                   |
| PP/MMT/5%1°    | 2,8             | 7,9                   | 2,8             | 2,6                   | 3,0     | 7,9                   | 3,0   | 3,6                   | 2,9   | 3,2                   |
| PP/MMT/5%5°    | 3,0             | 1,3                   | 3,0             | 3,9                   | 3,0     | 2,5                   | 3,0   | 1,8                   | 2,9   | 1,5                   |
| PP/MMT/MA 5%1° | 3,0             | 2,0                   | 3,2             | 2,7                   | 2,8     | 2,2                   | 2,7   | 3,0                   | 2,9   | 4,8                   |
| PP/MMT/MA 5%5° | 3,3             | 5,6                   | 3,0             | 9,9                   | 3,1     | 2,4                   | 3,1   | 1,9                   | 3,0   | 2,3                   |
| PP/MMT/AA 5%1° | Linha base ruim |                       | Linha base ruim |                       | 2,8     | 4,5                   | 2,8   | 3,2                   | 2,8   | 1,7                   |
| PP/MMT/AA 5%5° | 2,8             | 2,5                   | 2,7             | 1,9                   | 2,8     | 9,1                   | 2,8   | 5,1                   | 2,9   | 1,5                   |

Por meio da Tabela 4.5 pode-se verificar que  $n$  sofre pequena variação entre os valores de 2,6 a 3,3. Considerando uma margem de erro, esses valores sugerem uma nucleação heterogênea e morfologia esferulítica para todas as amostras [96]. Alvarez et al [97] estudaram o efeito de vários tipos de enchimento como óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ), nanoargila (MMT), alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) sobre o Polipropileno através da cinética de cristalização. Encontraram em média valores de  $n$  em torno de  $2,93 \pm 0,15$  indicando um crescimento tridimensional esferulítico e nucleação heterogênea [98,99].

Referente ao número de reprocesso os parâmetros de Avrami não sofreram mudanças significativas pois a alteração máxima ocorreu para formulação PP/MMT/MA 5%, onde  $n$  passou de 3,0 para 3,3 do 1° para o 5° reprocesso.

## 5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, a degradação de nanocompósitos PP / MMT foram investigados. A difratometria de raios X mostra um decréscimo no ângulo de refração devido ao aumento da distância interplanar, indicando um processo de intercalação/esfoliação, principalmente para amostras com PP-g-MA como compatibilizante. Após a normalização para eliminar o efeito da espessura do filme e concentração inicial de grupos funcionais dos compatibilizantes, os resultados de FTIR mostraram que a concentração dos grupos de carbonila e insaturações aumentaram com o número de reprocessamento, mas diminuiu com a concentração de MMT, atribuída a prevenção de reação oxidativa por partículas de argila. Dados colorimétricos mostraram que as coordenadas  $L^*$  e  $a^*$  diminuíram com o número de reprocessamento, provavelmente devido à oxidação do  $Fe_2O_3$  a ferros ferroso,  $Fe^+$  e ferros férrico. A coordenada  $b^*$ , que esta relacionada ao nível de amarelecimento dos nanocompósitos aumentou com número de reprocessos mas foi baixada com a concentração de MMT, corroboração com o resultado de FTIR na concentração de grupo carbonila. As medidas reológicas mostraram que não ocorreu nenhum ponto de cruzamento quando os módulos  $G'$  e  $G''$  foram plotados versus frequência, característica de rede percolada. A viscosidade complexa versus frequência para o PP Puro na primeira extrusão foi maior do que amostra processada cinco vezes, resultando na redução da massa molar, devido à cisão da cadeia. A presença de partículas de MMT diminuiu as diferenças entre primeira extrusão e a quinta extrusão de polipropileno processado, principalmente para concentrações mais elevadas de montmorilonita. Este efeito foi atribuído por prevenir a degradação a partir de partículas MMT, mas também por aumentar a adesão entre argila e polipropileno, o que resulta no reforço do nanocompósito.

Com relação ao processo de cristalização observou-se que a incorporação da MMT promoveu um efeito nucleante sobre o PP. Quanto à influência do agente compatibilizante observou-se que o PP-g-AA apresentou um efeito nucleante adicional em relação ao PP/MMT. Com relação ao compatibilizante PP-g-MA observa-se que não ocorre o efeito nucleante sobre o PP Puro ocorrendo inclusive à inibição do efeito nucleante da MMT sobre o PP. Quanto à influência do número de extrusões sobre o processo de cristalização, observou-se em geral um forte efeito de aceleração na cinética de cristalização em função do aumento do número de

reprocessos, com exceção da formulação de PP/MMT onde ocorreu efeito contrario do 1° para o 5° reprocesso. Com relação à cristalização isotérmica observou-se em geral que a equação de Avrami possibilitou uma boa descrição do processo numa ampla faixa de cristalinidade relativa. O parâmetro  $n$  obtido para as diversas formulações se mostrou próximo de 3, sugerindo uma cristalização esferulítica com nucleação heterogênea.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Verificar o comportamento dos nanocompósitos frente a outros processos degradativos, como por exemplo: a fotodegradação.
- Alterar ou até aumentar o percentual de compatibilizante a fim de melhorar a interação polímero – argila.
- Verificar a influência de outros parâmetros operacionais na degradação, como a taxa de alimentação, velocidade de rotação de rosca e aumentar o número de extrusões para até dez reprocessos consecutivos.
- Fazer as análises por MET, pois essa técnica possibilita a verificação da morfologia para a avaliação da dispersibilidade da argila na matriz polimérica, como também determinar as dimensões da argila na matriz.
- Estudar melhor a mudança  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  para ferros ferroso,  $\text{Fe}^+$  e ferros férricos.
- Estudar a morfologia através da técnica de microscopia óptica de luz polarizada com aquecimento (MOLP/HOT STAGE), a fim de verificar o comportamento morfológico com o aumento da temperatura.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SOUZA, M. A.; PESSAN, L. A.; RODOLFO, A.. Nanocompósitos de poli(cloreto de vinila) (PVC)/argilas organofílicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, p. 257-262, 2006.
2. LONKAR S.P, THERIAS S., CAPERAA N., LEROUX F., GARDETTE J-L. Photooxidation of polypropylene/layered double hydroxide nanocomposites: Influence of intralamellar cations. **European Polymer Journal**, v.46, p. 1456-1464, 2010.
3. ESTEVES, A. C. C.; TIMMONS, A. B.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. **Química Nova**, v. 27, p.798-806, 2004.
4. RODRIGUES, A.W.; ARAÚJO, E.M.; BRASILEIRO, M.I.; ARAÚJO, W.D.; NEVES, G. A.; MELO, T.J.A.. Desenvolvimento de nanocompósitos polipropileno/argila bentonita brasileira: I tratamento da argila e influência de compatibilizantes polares nas propriedades mecânicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, p. 219-227, 2007.
5. PAIVA, L. B.; MORALES, A.R.; GUIMARÃES, T.R.. Propriedades mecânicas de nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita organofílica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, p. 136-140, 2006.
6. SOUZA, M. A.; PESSAN, L. A.; RODOLFO, A.. Nanocompósitos de poli(cloreto de vinila) (PVC)/argilas organofílicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, p. 257-262, 2006.
7. ARAÚJO, E. M.; HAGE, E.; CARVALHO, A.J.F.. Compatibilização de blendas de poliamida 6/ABS usando os copolímeros acrílicos reativos MMA-GMA e MMA-MA. Parte 1: comportamento reológico e propriedades mecânicas das blendas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, p. 205-211, 2003.
8. LIEBERMAN, R.B.; e BARBE, P. C. O. Propylene Polymers. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. John Wiley, v.13, p. 464-531, 1988.
9. SANTOS, K. S. **Avaliação das Propriedades finais dos nanocompósitos com diferentes argilas organofílicas**. 2007, 94f. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.
10. MOORE, J. R.; **Polypropylene Handbook**: Polymerization, Characterization, Properties, Applications. New York: Hanser Publishers, 1996. 419 p.

- 
11. MARK, H. F.; Polypropylene Polymers. In: **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. New York: John Wiley & Sons, v. 13, p. 465-520, 1985.
  12. KITAOKA, R. S. **Efeito do uso de compatibilizantes e do tempo de processamento sobre as propriedades, térmicas, morfológicas , reológicas e mecânicas da bnda PET/PP**. 1997, 98f. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 1997.
  13. BÄR, M. **Estudo da fotooxidação de nanocompósito PP/Bentonita**, 2008, 77f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2008.
  14. PAUL D. R.; ROBESON L.M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. **Polymer** v.49, p.3187 - 3204, 2008.
  15. LUCKHAM, P.; ROSSI, S. The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions **Advances in Colloid and Interface Science**. v 82, p.43-92, 1999.
  16. KIM, Y.; WHITE, J.L. Modeling of polymer/clay nanocompósito formation. **Journal of Applied Polymer Science**. v.101,p.1657-1663, 2006.
  17. GIANNELI, W.; PELLEGATTI, G.; ROSENTAL, J.; TROMBINI, R. C. Effect of matrix features on polypropylene layered silicate nanocomposites. **Polymer**, v. 46, p. 7037-7046, 2005.
  18. ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering**, v.28, p. 1-63, 2000.
  19. GORASSI, G. et al. Vapor barrier of polycaprolactone montmorillonite nanocomposites: effect of clay dispersion. **Polymer**, v. 44, p. 2271-2279, 2003.
  20. SANTOS P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**, Edgard Blucher: São Paulo,1989.
  21. CASTEL, D. C. **Estudo sobre compatibilizantes em Nanocompósitos de Polipropileno-Montmorilonita** 2008, 78f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.
  22. SHEHATA, H. A.; EL-WAHAB, A. A. A.; HAFIZ, A.A.; AIAD, I.; HEGAZY, M.A.; **Journal of Surfactants and Detergents** v. 11, p. 139, 2008.

---

23. AJAYAN, M.; SCHADLER, L.S.; BRAUN, P.V.; **Nanocomposites Science and Technology** Wiley-VCH; Verlag, 2003.

24. YOSHIDA, O.; OKAMOTO, M. Direct Melt Intercalation of Polyacitide Chains into Nano-Galleries: Interlayer Expansion and Nano-Composite Struture **Macromolecular Rapid Commumications**. v. 27, p. 751-757, 2006.

25. YOSHIDA, O.; OKAMOTO, M.; **Journal Polymer Eng**. v.26, p. 919-939, 2006.

26. SCHELEIT, S.; SPIESS, H. W.; JESCHKE, G.; COLLOID; **Polymer Science** 2006, 284 1211 – 1219.

27. CALCAGNO, C. I. W.; MARIANI, C.M.; TEIXEIRA, S.R.; MAULER, The Effect of organic modifier of the Clay on morphology and crystallization properties of PET nanocomposites. **Polymer** v.48, p.966 – 974, 2007.

28. ZHAO, Z.; TANG, T.; QIN, Y.; HUANG, B.; Effects of Surfactant Loadings on the Dispersion of Clays in Maleated Polypropylene **Langmuir** v.19, p. 7157 – 7159, 2003.

29. SIKDAR, D.; KANTTI, K.S.; BHOWMIK, R. Insight into molecular interactions between constituents in polymer clay nanocomposites **Polymer** , v. 47, p.5196-5205, 2006.

30. PATEL, H. A; SOMANI, R. S.; BAJAJ, H.C.; JASRA, R. V. Preparation and characterization of phosphonium montmorillonite with enhanced thermal stability **Applied Clay Science** v. 35, P. 194-200, 2007.

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

32. HUAILI, Q.; ZHANGA, S.; LIUA, H.; XIE, S.; YANGA, M.; SHEN, D. Photo-oxidative degradation of polypropylene/montmorillonite nanocomposites **Polymer**, v. 46,p.3149 – 3156, 2005.

33. SOUTHERN CLAY PRODUCTOS. Disponível em: <[http://www.scprod.com/product\\_bulletins](http://www.scprod.com/product_bulletins) > Acesso em: 20 de março 2011.

34. HAMADA, H.; FUJIHARA, K.; HARADA, A. The influence of sizing conditions on bending properties of continuous glass fiber reinforced polypropylene composites **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v.31, 979-990, 2000.

- 
35. PAVLIDOU, S., PAPASPYRIDES, S. D. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. **Progress in Polymer Science**, v.33, p.1119-1198, 2008.
36. NAYAK, S.; RANADE, A.; D'SOUZA, N. A. Exploring Soft Polypropylene Nanocomposites. **ANTEC Tech. Papers**, p. 3643 – 3647, 2003.
37. PAIVA, L. B.; MORALES A. R. Propriedades Mecânicas de Nanocompósitos de Polipropileno e Montmorilonita. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.16, p.136-140, 2006.
38. MCGRAW-HILL DIGITAL ENGINEERING LIBRARY. An Overview of Nanoparticles. Polymer Nanocomposites. Disponível em: [http:// www.digitalengineeringlibrary.com](http://www.digitalengineeringlibrary.com). Acesso em 10 março 2012.
39. USUKI, A.; KOJIMA, Y.; KAWASUMI, M.; OKADA, A.; FUKUSHIMA, Y.; KURAUCHI, T.; KAMIGAITO, O.; **Journal of Materials Research**. v.8, p.1179, 1993.
40. SALAHUDDIN, N. A. Layered silicate/epoxy nanocompósitos: synthesis, characterization and properties. **Polymers for Advanced Technologies**. v.15,p 251-259, 2004.
41. DENNIS , H. R.; HUNTER, D. L.; CHANG, D.; KIM, S.; WHITE, J. L.; CHO, J. W.; PAUL, D. R. Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites **Polymer**, v.42, p. 9513-9522, 2001.
42. FORNES, T. D.; YOON, P. J.; KESKKULA, H.; PAUL, D. R. Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight. **Polymer**, v.42, p.9929-9940, 2001.
43. PLUEDDEMAN, E.P.; Silane Coupling Agents; **Plenum Press**: Nova York, 1982.
44. PAUL, D. R. Interfacial Agents ("Compatibilizers") for polymer blends. **Polymer blends**. v.2, p. 435, 1978.
45. NAKASON, C.; SAIWARI, S; KAESAMAM, A. Rheological properties of maleated natural rubber/polypropylene blends with phenolic modified polypropylene and polypropylene-g-maleic anhydride compatibilizers **Polymer Testing**, 25, p.413 – 423, 2006.
46. KIM, B.; LEE, S.; LEE D.; HA, B.; PARK, J.; CHAR, K. Crystallization Kinetics of Maleated Polypropylene/Clay Hybrids **Ind. Eng. Res.** v.43, p.6082-6089, 2004.
47. TORO, P.; QUIJADA, R.; PERALTA R.; YAZDANI-PEDRAM M.J.; **Appl Polymer Science**, v.103, p. 2343-2350, 2007.

- 
48. OSMAN, M. A.; RUPP. J. E. SUTER, P.U.W. **Polymer**, v. 46, p. 8202-8209, 2005.
49. CARNEVAROLLO, S.V. "**Ciencias dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**", SP, Arttliber Editora, 2002.
50. PAOLI, M. A; **Degradação e Estabilização de Polímeros**. 2° edição. Chemkeys, 2008, f 221.
51. AGNELLI, J. A. M., "**Degradação, Estabilização e Envelhecimento de Polímeros**", Apostila do Curso Ministrado na A.W. Faber-Castell S.A. 2000.
52. CARMARGO, A.S. **Compósitos de polipropileno reforçado com farinha de madeira para aplicações em produtos moldados por injeção**. Dissertação em (Mestrado Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade São Francisco, Atibaia, SP, 2006.
53. HINSKEN H, Moss S, Pauquet JR, Zweifel H. Degradation of polyolefins during melt processing. **Polymer Degradation and Stability**, v.34,p.279-293, 1991.
54. TSENOGLOU C.J, KARTALIS CN, PAPASPYRIDES CD, PFAENDNER R. Restabilization of recycled, CaCO<sub>3</sub>-filled polypropylene: Assessment of reprocessing induced modifications and processing stabilizer effectiveness. **Advances in Polymer Technology**, v. 21, p.260-267, 2002.
55. STRAPASSON R.; **Valorização do polipropileno através de sua mistura e reciclagem**, 2004, 84f. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.
56. HINSKEN, H.; MOSS, S.; PAUQUET J. R. & ZWEIFEL, H. Degradation of Polyolefins during Melt Processing. **Polymer Degradation and Stability**, v. 34, p.279-293, 1991.
57. XIE W, GAO Z, PAN W, HUNTER D, SINGH A, VAIA RA. Thermal Degradation Chemistry of Alkyl Quaternary Ammonium Montmorillonite. **Chemistry of Materials** v.13, p. 2979–2990, 2001.
58. DAVIS R.D., GILMAN J.W., VANDERHART D.L. Processing degradation of polyamide 6/montmorillonite clay nanocomposites and clay organic modifier. **Polymer Degradation and Stability** v.79, p.111-121, 2003.

- 
59. SHAH RK, PAUL DR. Organoclay degradation in melt processed polyethylene nanocomposites. **Polymer** v. 47, p. 4075-4084, 2006.
60. YOON P.J, HUNTER DL, PAUL D.R. Polycarbonate nanocomposites: Part 2. Degradation and color formation. **Polymer** v. 44 (18), p. 5341–5354, 2003.
61. DELOZIER, D.M.; ORWOLL R.A., CAHOON J.F.;JOHNSTON N.J.; SMITH J.G.; CONNELL J.W. Thermal Degradation Chemistry of Alkyl Quaternary Ammonium Montmorillonite. **Polymer** v. 43(3), p. 813–822, 2002.
62. LEROUX F.; MEDDAR L.; MAILHOT B.; MORLAT S.; GARDETTE J.L. Characterization and photooxidative behaviour of nanocomposites formed with polystyrene and LDHs organo-modified by monomer surfactant **Polymer**, v. 46, p.3571-3578, 2005.
63. TIDJANI A, WILKIE CA. Photo-oxidation of polymeric-inorganic nanocomposites: chemical, thermal stability and fire retardancy investigations **Polymer Degradation and Stability**, v.74, p. 33-37, 2001.
64. QIN H, ZHANG S, LIU H, XIE S, YANG M, SHEN D. Photo-oxidative degradation of polypropylene/montmorillonite nanocomposites. **Polymer**, v.46 p.3149-3156, 2005.
65. OLIVEIRA C.F.; CARASTAN D.J; DEMARQUETTE N.R.; FECHINE G.J.M. Photooxidative Behavior of Polystyrene–Montmorillonite Nanocomposites. **Polymer Engineering & Science**, v.48, Issue 8, p. 1511-1517. 2008.
66. MA, J.; QI, Z.; HU, Y. Synthesis and characterization of polypropylene/clay nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v.82, 3611-3617. 2001.
67. GUTIÉRREZ, G. FAYOLLE, A., RÉGNIER, G., MEDINA J. Thermal oxidation of clay-nanoreinforced polypropylene. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, p. 1708-1715, 2010.
68. ASLANZADEH, S.; HAGHIGHAT , M.K.; KATBAB A.A.; Effects of melt processing conditions on photo-oxidation of PP/PPgMA/OMMT composites. **Polymer Degradation and Stability**. v.95, p.1800-1809, 2010.
69. MORLAT-THERIAS, S.; FANTON, E.; GARDETTE, J.L.; DINTCHEVA N.T.; LA MANTIA, F.P.; MALATESTA, V. Photochemical stabilization of linear low-density polyethylene/ clay nanocomposites: towards durable nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v.93, p.1776-1780, 2008.

- 
70. RABEK J.F. **Polymer Photodegradation: mechanisms and experimental methods**. London: Chapman & Hall; 1995.
71. SHYICHUK, A.; MELNYK, D.; WHITE, J.R. Delocalized free electron densities in degraded polystyrene and polypropylene macroradicals: the source of different photooxidation rates. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v.41 (8), p.1070-1076, 2003.
72. TOUATI, N.; KACI, M.; BRUZAUD, S.; GROHENS, Y. The effects of reprocessing cycles on the structure and properties of isotactic polypropylene/Cloisite 15A nanocomposites **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, p. 1064-1073, 2011.
73. SZAZDI, L.; ABRANYI A.; PUNKANSZKY B.; VANCOS, J.G.; Morphology Characterization of PP/Clay Nanocomposites Across the Length Scales of the Structural Architecture. **Macromolecular Materials and Engineering**, v.291, p. 858–868, 2006.
74. WANG Y.; CHEN F.B.; LI Y.C.; WU K. C.; Melt processing of polypropylene/clay nanocomposites modified with maleated polypropylene compatibilizers. **Composites: Part B**. v. 35, p.111–124, 2004.
75. BABETTO, A. C.; CANEVAROLO S. V.; Efeito do Tipo de Elemento de Rosca na Degradação de Polipropileno Durante Múltiplas Extrusões. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10, p. 90-99, 2000.
76. RABELLO, M.S.; WHITE, J. R.; The role of physical structure and morphology in the photodegradation behaviour of polypropylene. **Polymer Degradation and Stability**, v.56, p. 55-73, 1997.
77. AVRAMI, M. Kinetics of phase change: I. General Theory. **Journal of Chemical Physics**, New York, v. 7, p. 1103-1113, jul. 1939.
78. BEATRICE, CESAR A. G. **Estudo das propriedades reológicas de nanocompósitos para a produção de filmes tubulares**. 2008, 192f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.
79. PINHEIRO, L.A.; BITENCOURT, C. S.; PESSAN, L. A.; CANEVAROLO, S.V. Morphological parameters of PP/PA6 blend measured in-line during extrusion. **Macromolecular Symposia**, v. 245, p. 347-354, 2006.
80. CÁCERES, C. A.; CANEVAROLO, S. V. Correlação entre o índice de fluxo e a função da distribuição de cisão de cadeia durante a degradação termo-mecânica do polipropileno. **Polímeros: Ciência e tecnologia**, v.16, p. 294-298, 2006.

- 
81. QUIMANIL Corantes e Auxiliários. Disponível em: <<http://www.quimanil.com.br>>. Acesso em 10 julho de 2012.
82. FORNES, T. D., YOON P.J., PAUL, D.R. Polymer matrix degradation and color formation in melt processed nylon 6/clay nanocomposites. **Polymer**, v. 44, p.7545–7556, 2003.
83. REIS, K.C.; S.V. CANEVAROLO. Evolution of the structure of PP/MMT nanocomposite by in-line light extinction and color measurements during multiple extrusions. **Polymer engineering and science**, v. 52 p. 1784-1794, 2012.
84. FILHO, F. G. R., MÉLO, T. J.A., RABELLO, M. S., SILVA, S.M.L. Thermal stability of nanocomposites based on polypropylene and bentonite. **Polymer Degradation and Stability**, v. 89, p. 383-392, 2005.
85. ZHAO, J.; MORGAN, A. B.; HARRIS, J. D. Rheological characterization of polystyrene – clay nanocomposites to compare the degree of exfoliation and dispersion. **Polymer**, v. 46, p. 8641 – 8860, 2005.
86. CÁCERES, C. A.; CANEVAROLO, S. V. Correlação entre o índice de Fluxo à Fusão e a Função da Distribuição de cisão de cadeia durante a degradação termomecânica do polipropileno. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.16, p. 294-298, 2006.
87. DURMUS, A.; KASGOZ, A.; MACOSKO, C.W. Linear low density polyethylene (LLDPE)/clay nanocomposites. Part I: Structural characterization and quantifying clay dispersion by melt rheology. **Polymer**, v. 48, p.4492 – 4502, 2007.
88. BRETAS, R. E. S.; D'ÁVILA, M. A. **Reologia de polímeros fundidos**, 2ª ed., São Carlos: EdUFSCar, 2005. 257p.
89. CHENG, H.; SAHOO, N.; LU, X.; LI, L. Thermal kinetics of montmorillonite nanoclay/maleic anhydride-modified polypropylene nanocomposites. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, vol.109, p.17-25, 2012.
90. CARVALHO, B.M.; BRETAS, R.E.S. Determinação da constante cinética de cristalização não-isotérmica de polipropileno modificados com ácido acrílico e anidrido maleico. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.16, p. 305-311, 2006.
91. XU, W. LIANG, G., ZHAI, H.; TANG, S.; HANG, G.; PAN, W. Preparation and crystallization behaviour of PP/PP-g-MAH/Org-MMT nanocomposite. **European Polymer Journal** v. 39, p.1467–1474, 2003.

- 
92. LOPEZ-MACHADO, M. A.; ARROYO, M. Crystallization kinetics of polypropylene part 4: Effect of unmodified and azide-modified PET and PA short fibres. **Polymer** Madrid, Spain, v. 40, p.487-495, 1999.
93. Estudo da Cinética de cristalização e caracterização morfológica de nanocompósitos de polipropileno, 2007, Campina Grande. **9º Congresso Brasileiro de Polímeros**. Disponível em: < <http://www.ipen.br/biblioteca/cd>> Acesso em: 25 de junho 2012.
94. RABELLO, M.S.; WHITE, J. R.; Crystallization and melting behaviour of photodegraded polypropylene– II. Re-crystallization of degraded molecules. **Polymer** v. 38, p. 6389 – 6399, 1997.
95. HARPER, D.; WOLCOTT, M. Interaction between coupling agent and lubricants in wood–polypropylene composites. **Composites A**, v. 35, p.385–394, 2004.
96. LI, J.; LI H.;,KE,Y.; LI Q.;ZHANG L.;HU, Y. Nonisothermal Crystallization Kinetics of Polypropylene/ Polypropylene-g-Polystyrene/Polystyrene Blends. **Journal of Applied Polymer Science** v.119, p. 1516-1527, 2011.
97. ALVAREZ, V. A.; PÉREZ, C. J. Effect of different inorganic filler over isothermal and non-isothermal crystallization of polypropylene homopolymer. **Journal Therm Anal Calorim** v.107 p. 633–643, 2012.
98. Wei Z, Zhang W, Chen G, Liang J, Yang S, Wang P, Liu L. Crystallization and melting behavior of isotactic polypropylene nucleated with individual and compound nucleating agents. **J Therm Anal Calorim**. v.102, p. 775–783, 2010.
99. Wu CL, Zhang MQ, Rong MZ, Friedrich K. Silica nanoparticles filled polypropylene: effects of particle surface treatment, matrix ductility and particle species on mechanical performance of the composites. **Comp Sci Technol**. v.65, p. 635–645, 2005.