

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS**

ESTUDO DA FOTOOXIDAÇÃO DE NANOCOMPÓSITO PP/BENTONITA

Marcia Bär

PONTA GROSSA - PR
2008

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS**

ESTUDO DA FOTOOXIDAÇÃO DE NANOCOMPÓSITO PP/BENTONITA

Marcia Bär

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

Orientador: Prof. Dr. Carlos José Fernandes Granado.

Agência Financiadora: CAPES.

PONTA GROSSA - PR
2008

Ficha Catalográfica Elaborada pelo Setor de Processos Técnicos BICEN/UEPG

B233e Bär, Marcia
 Estudo da fotooxidação de nanocompósito PP/Bentonita . / Marcia
Bär. Ponta Grossa, 2008.
 93f.
 Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais),
Universidade Estadual de Ponta Grossa.
 Orientador: Prof. Dr. Carlos José Fernandes Granado

1. Nanocompósito. 2. Bentonita. 3. Polipropileno.
4. Degradação. I. Granado, Carlos José Fernandes. II. T

CDD: 620.5

DEDICATÓRIA

Aos que de longe ou de perto não mediram esforços para me ajudar e dar apoio.

VITAE DO CANDIDATO

Engenheira de Materiais pela UEPG (2005).

TERMO DE APROVAÇÃO

MARCIA BÄR

ESTUDO DA FOTOOXIDAÇÃO DE NANOCOMPÓSITO PP/BENTONITA

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Setor de Ciências Agrárias e de Tecnologia da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora:

Carlos José Fernandes Granado

Orientador: Prof. Dr. Carlos José Fernandes Granado.
Departamento de Engenharia de Materiais, UEPG/PR.

Eduardo Radovanovic

Prof. Dr. Eduardo Radovanovic.
Departamento de Química, UEM/PR.

Sidnei Antônio Pianaro

Prof. Dr. Sidnei Antônio Pianaro.
Departamento de Engenharia de Materiais, UEPG/PR.

Ponta Grossa, 24 de outubro de 2008.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Estadual de Ponta Grossa pela oportunidade oferecida através do Programa de Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais.

Ao professor Carlos pela orientação e incentivo despendidos no decorrer deste trabalho.

Ao Laboratório de Processamento de Polímeros da Universidade Federal de São Carlos, ao professor Elias e a Rossana, pela disponibilidade e auxílio do uso dos equipamentos no processamento dos materiais.

Aos técnicos dos laboratórios do Departamento de Engenharia de Materiais e Laboratório Interdisciplinar de Materiais Cerâmicos laboratórios, Dirceu, Douglas e Milton, pela colaboração no desenvolvimento deste projeto. Também agradeço a Selma, a Joseli, a Mari, a Ana, ao Luís, ao Sr. Elias que sempre estavam dispostas a ajudar no que fosse preciso.

A todos os professores do Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais, os quais direta ou indiretamente contribuíram para a conclusão desta pesquisa.

A todos os colegas do mestrado pelas boas discussões durante o trabalho nos laboratórios. E em especial aos amigos conquistados, Paulo, Tiago, Marcelo, Osvaldo e Édson.

E em especial, agradeço a minha família, meus pais Egon e Helga; minha irmã Elisandra e meu cunhado Diogo; e ao meu noivo Wladimir que sempre me apoiou e incentivou a continuar.

RESUMO

A troca de cátions da bentonita e o processamento são fatores muito importantes para a formação de nanocompósitos poliméricos. O objetivo deste trabalho foi produzir nanocompósitos de polipropileno / bentonita sódica e polipropileno / bentonita organofílica pelo método de intercalação no estado fundido e avaliar a degradação devido a exposição das amostras a irradiação ultravioleta. Foi usado o sal quaternário de amônio cetil trimetilamoneobrometo ($C_{17}H_{38}BrN$), Cetremide[®], para obter a bentonita organofílica. No processamento foi usado uma extrusora de rosca dupla corrotacional; para o ensaio de flexão e de microscopia ótica foram usadas amostras injetadas; para o ensaio de DSC, DRX e FTIR foram usadas amostras prensadas a quente. Os resultados de raios-X mostraram que as amostras com bentonita natural tiveram uma melhor interação com o polímero do que a argila tratada, e formaram um nanocompósito intercalado. Os efeitos dos raios ultravioleta na degradação já são perceptíveis após 24 horas de exposição. Todas as amostras apresentam os mesmo foto-produtos e na mesma proporção até 240 horas de exposição UV; com tempos maiores, 480 horas de exposição, o compósito formado pela argila organofílica apresenta uma degradação mais acentuada que os outros materiais. O módulo de flexão diminuiu com o tempo de degradação; as trincas superficiais aumentaram com o tempo de degradação. A degradação ocorre devido as impurezas cromóforas presentes nas amostras, desta forma, amostras em cuja composição tem argila são mais degradadas, e no caso da argila organofílica ainda tem a presença do sal de amônio que também contribui para o aumento da degradação.

Palavras-Chave: Nanocompósito, bentonita, polipropileno, degradação.

STUDY ON THE PHOTO-DEGRADATION OF PP/BENTONITE NANOCOMPOSITES

ABSTRACT

The cation exchange of the bentonite and its processing are important factors to the polymeric nanocomposite formulation. The objective of this work was to produce nanocomposites of polypropylene / sodium bentonite and polypropylene / organophilic bentonite through melt intercalation and analyze the degradation produced by ultraviolet irradiation. Cetyl trimethyl ammonium bromide ($C_{17}H_{38}BrN$), Cetremide[®], was used to organophilize the bentonite clay. Corotating twin screw extruder was used to process the nanocomposite; injection molded specimens were used for the flexural test and optical micrographs; hot pressed samples were used for DSC, XRD and FTIR. The XRD results showed that the samples of nature bentonite obtained better interaction with the polymer rather than treated clay, and produced intercalated nanocomposite. The degradation by ultraviolet irradiation was observed after 24 hours of exposition. All the samples showed the same photoproducts and at the same proportion until 240 hours of UV exposition; at higher times, 480 hours of UV exposition, the organophilized bentonite composite showed higher degradation than other ones. The flexural modulus decreased with degradation time. The degradation occurs due to chromophore impurities presented in the samples, thus samples with clay show higher degradation, and organophilic clay contains ammonium salt that contributes to increase the degradation.

Keywords: Nanocomposites, bentonite, polypropylene, degradation.

PUBLICAÇÕES

- BÄR, M.; GRANADO, C. J. F. Modificação de bentonita para incorporação em nanocompósito polimérico. In: VII ENCONTRO DE PESQUISA DA UEPG. **Anais**.....Ponta Grossa - PR. Junho, 2007.
- GRANADO, C. J. F.; BÄR, M. Modification of bentonite/PP composites. In: VI ENCONTRO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE PESQUISA EM MATERIAIS. **Anais**.....Natal - RN. Novembro, 2007

SUMÁRIO

	Pág.
TERMO DE APROVAÇÃO	i
AGRADECIMENTOS	ii
RESUMO	iii
ABSTRACT	iv
PUBLICAÇÕES	v
SUMÁRIO	vi
LISTA DE TABELAS	viii
ÍNDICE DE FIGURAS	ix
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS	3
2.2 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS	4
2.3 MATRIZ POLIMÉRICA: POLIPROPILENO	5
2.4 CARGA: BENTONITA/MONTMORILONITA	6
2.4.1 Capacidade de Troca de Cátions (CTC)	9
2.4.2 Troca de Cátions	11
2.4.3 Surfactante: Sal de Amônio	14
2.5 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DO NANOCOMPÓSITO	15
2.5.1 Intercalação do Polímero em Solução	16
2.5.2 Intercalação no Fundido	17
2.5.3 Polimerização “in-situ”	20
2.6 ESTRUTURAS DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS	21
2.6.1 Estrutura Esfoliada	24
2.6.2 Estrutura Intercalada	25
2.7 DEGRADAÇÃO	25
3 METODOLOGIA	30
3.1 MATERIAIS	30
3.1.1 Polipropileno	30
3.1.2 Argila bentonita natural e modificada	31
3.1.3 Sal quaternário de amônio	32
3.2 MÉTODOS	33

3.2.1 Caracterização das argilas	33
3.2.2 Caracterização das argilas	33
3.2.3 Preparação dos corpos de prova	33
3.2.4 Exposição Acelerada UV	33
3.2.5 Caracterização das Amostras de PP puro e dos Compósitos	36
3.2.5.1 Difração de Raios-X (DRX)	36
3.2.5.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	36
3.2.5.3 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)	37
3.2.5.4 Microscopia Ótica	37
3.2.5.5 Ensaio de Flexão	38
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS E COMPÓSITOS ANTES DA EXPOSIÇÃO A UV PELA TÉCNICA DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	39
4.1.1 Bentonita natural e modificada organicamente	39
4.1.2 Compósitos	40
4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE PP PURO E DOS COMPÓSITOS DEGRADADAS	44
4.2.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	44
4.2.2 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)	50
4.2.3 Microscopia Ótica	57
4.2.4 Ensaio de Flexão	63
5 CONCLUSÃO	65
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	67
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68

LISTA DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1 – Comparação entre as propriedades de nanoargilas e microcargas convencionais [22]. (Adaptada).....	5
Tabela 3.1 – Propriedades do polipropileno isotático H503 [78].....	30
Tabela 3.2 – Composição química da argila sódica natural ARGEL CN-35 [79]. (Adaptada).....	31
Tabela 3.3 – Fração mássica real dos compósitos.....	34
Tabela 4.1 – Valores de T_f , T_c e X_c para amostras de PP puro (CPP), CBP e CBM de todos os tempos de exposição a UV durante o segundo aquecimento/resfriamento.....	46

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1 – Camada de estrutura de SiO_4 . Cada triângulo é a projeção do tetraedro de SiO_4 [28]. (Adaptada).....	7
Figura 2.2 – Estrutura de argilomineral do grupo das esmectitas, o qual tem o alumínio ocupando as posições octaédricas [31]. (Adaptada).....	7
Figura 2.3 – Estrutura 2:1 mostrando a distância basal e a posição de cátions trocáveis [36]. (Adaptada).....	10
Figura 2.4 – Modelo de intercalação de cadeias alquil em silicato lamelar: a) camada mono-lateral; b) camadas bi-lateral; c) mono-camada tipo parafina; e d) bi-camada tipo parafina [46].	12
Figura 2.5 – Modelo de intercalação de cadeias alquil em silicato lamelar, considerando o número de átomos de carbono: a) menor comprimento; b) comprimento intermediário; c) longos comprimentos. Círculos abertos (bolas brancas) representam os segmentos CH_2 , e os círculos fechados (bolas pretas) representam a cabeça dos grupos catiônicos [46].....	12
Figura 2.6 – Representação esquemática do processo de intercalação entre o polímero fundido e um silicato organicamente modificado [36]. (Adaptada).....	13
Figura 2.7 – Representação esquemática do sal quaternário de amônio, onde R_1 , R_2 , R_3 e R_4 representam os radicais orgânicos, e X representa o radical ácido [50]. (Adaptada).....	14
Figura 2.8 – Esquema de intercalação do polímero em solução [1]. (Adaptada).....	16
Figura 2.9 – Esquema do efeito do fluxo cisalhante sobre a esfoliação da argila no processo de intercalação do fundido na formação de nanocompósitos: (a) quebra das partículas da organo-argila; (b) quebra dos aglomerados; e (c) esfoliação das camadas [57]. (Adaptada).....	18
Figura 2.10 – Representação esquemática das cadeias do polímero intercaladas no organo-silicato [47]. (Adaptada).....	19
Figura 2.11 – Diagrama esquemático ilustrando a síntese de nanocompósitos pelo método de polimerização “in-situ” [1]. (Adaptada).....	20

Figura 2.12 – Ilustração esquemática de diferentes estruturas resultantes da dispersão das camadas de silicato em uma matriz polimérica [11]. (Adaptada).....	22
Figura 2.13 – Espectro típico de infravermelho de polipropileno (a) sem exposição; (b) após exposição de 9 semanas a radiação UV [70]. (Adaptada).....	27
Figura 3.1 – Cadeia do sal quaternário de amônio cetil trimetilamoneobrometo ($C_{17}H_{38}BrN$) [80]. (Adaptada).....	32
Figura 3.2 – Perfil de configuração da rosca utilizada na extrusão: (a) Transporte /Fusão; (b) Malaxagem; (c) Transporte; (d) Malaxagem; (e) Transporte; (f) Compactação [81].....	34
Figura 4.1 – Difratoograma da bentonita natural.....	39
Figura 4.2 – Difratoogramas de raios-X da amostra peneirada e da tratada com sal quaternário de amônio.....	40
Figura 4.3 – Difratoograma da bentonita natural e do compósito PP/Bentonita natural (CBP).....	41
Figura 4.4 – Difratoograma da bentonita tratada com sal quaternário de amônio e seu respectivo compósito, CBM.....	42
Figura 4.5 – Difratoograma de todos os materiais naturais e dos compósitos.....	43
Figura 4.6 – Termograma de DSC dos materiais antes da degradação por UV.....	45
Figura 4.7 – Temperatura de fusão das amostras de polímero puro e dos compósitos expostos a raios UV.....	47
Figura 4.8 – Termograma de DSC da fusão e cristalização das amostras de CPP, com tempos variando de zero (T0) até 20 dias (T20) de exposição de luz UV.....	49
Figura 4.9 – Termograma de DSC da fusão e cristalização das amostras de CBM, som tempos variando de zero (T0) até 20 dias (T20) de exposição de luz UV.....	49
Figura 4.10 - Termograma de DSC da fusão e cristalização das amostras de CPP, com tempos variando de zero (T0) até 20 dias (T20) de exposição de luz UV.....	50

Figura 4.11 – FTIR das amostras de nanocompósito e polipropileno puro..	51
Figura 4.12 – Aumento da concentração dos produtos da degradação (carbonilas e insaturações) em função do aumento do tempo de exposição a luz UV para amostras do polímero puro.....	52
Figura 4.13 – Aumento da concentração dos produtos da degradação (carbonilas e insaturações) em função do aumento do tempo de exposição a luz UV para amostras polímero/argila modificada.....	52
Figura 4.14 – Aumento da concentração dos produtos da degradação (carbonilas e insaturações) em função do aumento do tempo de exposição a luz UV para amostras polímero/argila natural.....	53
Figura 4.15 – Espectro FTIR na região hidroxílica para amostras polímero puro.....	53
Figura 4.16 – Espectro FTIR na região hidroxílica para amostras polímero/argila modificada.....	54
Figura 4.17 – Espectro FTIR na região hidroxílica para amostras polímero/argila natural.....	54
Figura 4.18 – Índices de carbonila (IC) em função do tempo de degradação.....	55
Figura 4.19 – Micrografia da amostra de PP após exposição UV durante 120 horas.....	57
Figura 4.20 – Micrografia da amostra de CBM após exposição UV durante 120 horas.....	58
Figura 4.21 – Micrografia da amostra de CBP após exposição UV durante 120 horas.....	58
Figura 4.22 – Micrografia da amostra de CPP após exposição UV durante 240 horas.....	59
Figura 4.23 – Micrografia da amostra de CBM após exposição UV durante 240 horas.....	59
Figura 4.24 – Micrografia da amostra de CBP após exposição UV durante 240 horas.....	60
Figura 4.25 – Micrografia da amostra de CPP após exposição UV durante 480 horas.....	60
Figura 4.26 – Micrografia da amostra de CBM após exposição UV	

durante 480 horas.....	61
Figura 4.27 – Micrografia da amostra de CBP após exposição UV durante 480 horas.....	61
Figura 4.28 – Módulo de flexão de todas as amostras em função do tempo de exposição a luz UV.....	64

1 INTRODUÇÃO

Todos os anos ocorrem avanços nas diversas áreas de pesquisa. Nos últimos anos, grande parte das atenções está voltada à manipulação da estrutura da matéria numa escala muito pequena, na ordem de nanômetros (nm), chamada de nanotecnologia.

As aplicações dos materiais nanoestruturados e das nanotecnologias para sua produção estão aumentando muito rapidamente. Alguns exemplos que já estão no mercado para comercialização são apresentados a seguir [1]:

- Cosméticos - principalmente protetores solares;
- Embalagens de produtos alimentícios com melhores propriedades de barreira – menor penetração de gases aumentando a conservação;
- Ferramentas de corte de alta tenacidade e baixa fragilidade;
- Materiais com elevada relação resistência/massa – aplicações aeroespaciais, biomédicas e em meios de transporte;
- Materiais para filtração e catálise;
- Próteses e implantes;
- Revestimentos superficiais – para aumento da resistência a corrosão e ao desgaste;
- Sensores de gases – capazes de detectar a presença de gases nocivos em ambientes fechados ou abertos, ou caracterizar a qualidade de bebidas e produtos alimentícios;
- Peças para micromecânica e microeletrônica em escala de 100 nm.

Em polímeros, a nanotecnologia tem gerado grande interesse tecnológico e científico na área de nanocompósitos. Os primeiros nanocompósitos foram produzidos adicionando as pequenas partículas no estágio inicial de reação de polimerização. Entretanto, estudos recentes mostraram bons resultados na mistura da carga ao polímero fundido em extrusora.

Com o rápido desenvolvimento dos nanocompósitos poliméricos, existem interesses crescentes em entender a estabilidade térmica e o comportamento da degradação. É muito importante entender os mecanismos e as taxas de degradação, bem como as mudanças nas propriedades mecânicas e alteração na superfície da amostra.

Um dos materiais termoplástico mais interessante e também mais usado é o polipropileno (PP) [2, 3], devido ao seu preço baixo aliado às propriedades [4, 5]. Possui um campo de aplicação largo na indústria, principalmente automotiva [6]. Conseqüentemente, o seu respectivo nanocompósito, por causa da combinação de propriedades, também tem muitas aplicações na indústria automotiva. Materiais baseados em polímeros são continuamente usados em uma variedade de componentes automotivos [7].

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Os compósitos podem ser definidos como materiais produzidos de dois ou mais componentes e consistindo de duas ou mais fases. Esses materiais devem ser homogêneos no mínimo numa escala microscópica [8].

Materiais inorgânicos duros podem ser freqüentemente combinados com materiais poliméricos, formando então um sistema compósito. Neste, o material polimérico forma uma fase contínua onde o material inorgânico está disperso como uma fase discreta, descontínua. Os componentes inorgânicos descontínuos de alguns sistemas compósitos podem ser classificados de acordo com sua forma: partículas como esferas, cubos ou formas similares; fibras curtas e discos como “platelets” ou flocos; e também elementos longos como fibras contínuas [9].

Existem várias razões para usar materiais compósitos ao invés de polímeros simples, entre elas [8]:

- aumento da dureza, resistência e estabilidade dimensional;
- aumento na tenacidade ou resistência ao impacto;
- aumento na temperatura de deflexão térmica (HDT);
- aumento das propriedades de amortecimento mecânico;
- redução da permeabilidade a gases ou líquido;
- modificação de propriedades elétricas;
- redução de custo.

As vantagens que materiais compósitos têm a oferecer devem ser balanceadas junto com as propriedades não desejáveis, as quais incluem técnicas de fabricação e comportamento reológico complexos. As propriedades dos materiais compósitos são determinadas pelas propriedades dos seus componentes, pela forma da fase carga, pela morfologia do sistema e pela natureza da interface entre as fases [8].

2.2 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Nanocompósitos baseados em polímeros e em silicatos lamelares são uma classe de materiais híbridos, compostos de uma matriz orgânica na qual estão dispersas partículas inorgânicas em dimensões nanométricas [10 – 12].

A afinidade química reduzida entre o polímero, predominantemente hidrofóbico, e a carga, natureza hidrofílica, é resultante da diferença da energia de superfície entre esses materiais, o que acaba gerando baixa adesão entre os materiais [13, 14]. É de suma importância que haja uma interface grande entre as nanopartículas e a resina-base, afim de que se tenha um melhoramento nas propriedades características dos nanocompósitos. Para reduzir a diferença na energia de superfície, estes argilominerais são tratados quimicamente [3, 14]; e para reduzir as tensões internas na interface, eles devem ser preparados no menor tamanho possível [15].

Nanocompósitos de polímero/silicato possuem propriedades únicas, tipicamente superiores a aquelas exibidas pelos componentes individuais [10, 16, 17]. O melhoramento nas propriedades físicas, térmicas e mecânicas acontece com pouca adição de carga se comparado com compósitos convencionais [4, 16, 18, 19]. Todas essas mudanças nas propriedades são provavelmente devido ao sinergismo da estrutura nanométrica e da interação maximizada entre a carga e as moléculas poliméricas. São uma função da alta razão de aspecto, comprimento/diâmetro, das lamelas e a dispersão da fase inorgânica [20].

A produção de nanocompósitos é um processo mais difícil do que compósitos convencionais. Nos compósitos convencionais as cargas, com dimensões da ordem de micrômetros, são apenas subdivididas pelos equipamentos e envolvidas pela resina. Por sua vez, nos nanocompósitos, onde as partículas em média são mil vezes menores, o processo de incorporação de nanopartículas em uma matriz polimérica ocorre no plano molecular [21 – 23]. Desta forma, é fundamental a compatibilidade entre as nanopartículas, resina e processo [22]. Na tabela 2.1 é apresentada a comparação entre as propriedades das cargas micro e nanométricas.

Tabela 2.1 – Comparação entre as propriedades de nanoargilas e microcargas convencionais [22]. (Adaptada)

Tipo de carga	Microcargas	Nanoargilas (esfoliadas)
Formato	Esfera, elipsóide	Lâminas
Dimensões típicas (nm)	1.000 x 1.000 x 1.000 1.000 x 1.000 x 10.000	1 x 500 x 500
Superfície específica (m²/g)	0,7	600 a 700
Razão de aspecto (comprimento: diâmetro)	1:1 até 10:1	50:1 até 100:1
Teores típicos adicionados (% em peso)	até 70	até 6

A argila mais empregada na fabricação de nanocompósitos baseados em polímeros-silicatos em camadas é a bentonita. Desta, por sua vez, a partir de um processo de purificação, se obtém seu principal componente, a montmorilonita (MMT) [10, 12, 22]. Esse argilomineral é potencialmente usado como reforço em nanocompósitos, com eficácia comprovada, devido à alta razão de aspecto [23], superfície específica alta que favorece o fenômeno de troca de íons [22], boa capacidade de delaminação, alta resistência a solventes e estabilidade térmica necessária aos processos de polimerização e de extrusão [12].

O polímero é reforçado quando um grande número de nanolâminas está completamente dispersa nele, por isso, porcentagens de carga baixas geram mudanças significativas nas propriedades do polímero. Em geral, dependendo do tipo de matriz polimérica, é usado de 1 a 5 % de carga [1].

2.3 MATRIZ POLIMÉRICA: POLIPROPILENO

O polipropileno é um polímero semicristalino, produzido através da polimerização do monômero propeno, usando um catalisador estereoespecífico capaz de controlar a posição do grupo metila na cadeia polimérica de forma ordenada. As macromoléculas de polipropileno podem conter milhares de

unidades monoméricas [24].

As principais propriedades do PP são:

- Custo baixo;
- Resistência química elevada, não sendo atacado pela grande maioria de produtos químicos à temperatura ambiente;
- Moldagem fácil;
- Coloração fácil;
- Resistência à fratura por flexão ou fadiga altas, tornando-o adequado a aplicações em dobradiças;
- Resistência boa ao impacto à temperatura ambiente (acima de 15 °C);
- Estabilidade térmica boa;
- Maior sensibilidade à luz ultravioleta (UV) e a agentes de oxidação, sofrendo degradação com maior facilidade.

Devido ao caráter apolar dos materiais poliolefinicos é um desafio a produção de seus nanocompósitos [17, 19]. Essa dificuldade ocorre devido ao fato que estes silicatos possuem grupos polares hidroxílicos e somente são compatíveis com polímeros que contém grupos funcionais polares [4]. Desta forma é difícil obter a esfoliação e a dispersão homogênea do silicato lamelar em escala/tamanho nanométrico na matriz polimérica [25 – 27].

2.4 CARGA: BENTONITA/MONTMORILONITA

Muitos tipos de argilominerais como bentonita, caulinita, talco, mica, etc., estão sendo usados como preenchimentos inorgânicos em compósitos convencionais de polímero [15].

Os argilominerais são silicatos hidratados, com rede cristalina em camadas ou de estrutura fibrosa, constituída por folhas, planos ou camadas contínuas de tetraedros SiO_4 , ordenadas em forma hexagonal (figura 2.1).

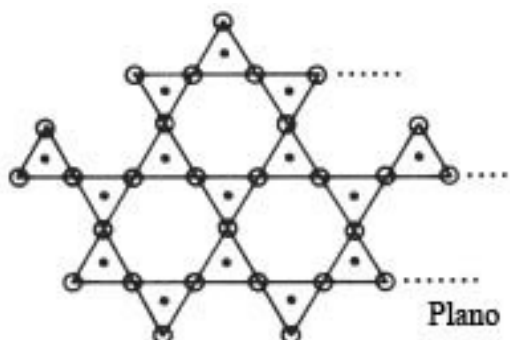


Figura 2.1 – Camada de estrutura de SiO_4 . Cada triângulo é a projeção do tetraedro de SiO_4 [28]. (Adaptada)

Dentre os grupos dos argilominerais existe o grupo das esmectitas com estrutura 2:1. São constituídas por duas folhas de silicato tetraédrico, com uma folha central octaédrica, unidas entre si por oxigênios comuns às folhas [27, 29], figura 2.2. As posições octaédricas podem ser ocupadas por alumínio, ferro, magnésio e outros, isoladamente ou em combinação [30].

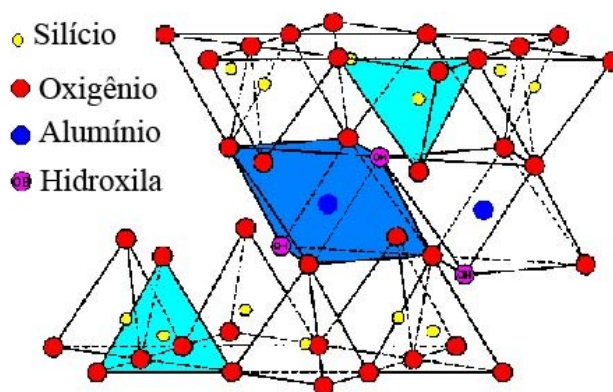


Figura 2.2 – Estrutura de argilomíneral do grupo das esmectitas, o qual tem o alumínio ocupando as posições octaédricas [31]. (Adaptada)

As argilas esmectitas possuem certos elementos essenciais para sua formação: silício, alumínio, ferro, magnésio, cálcio, hidrogênio e oxigênio, os quais geralmente estão na forma de água. Os argilominerais geralmente contêm várias impurezas, como: quartzo, feldspato, micas, óxidos e hidróxido de ferro e alumínio, matéria orgânica e compostos químicos não-cristalinos ou amorfos. Geologicamente, bentonita é um argila montmorilonítica formada pela

alteração *in situ* de cinzas vulcânicas ácidas (50 % de SiO₂) [30].

As esmectitas têm ligação frouxa entre as camadas e um elevado grau de substituição isomórfica. Há uma tendência muito grande à separação das camadas estruturais em meio aquoso especialmente quando os cátions saturantes são Na⁺, K⁺, Li⁺, NH₄⁺. Expansão e inchamento entre as camadas são típicos apenas das esmectitas, e a dispersão em água é comum a todos os argilominerais. Devido a essas características das esmectitas, as bentonitas são classificadas em dois grupos: as que incham e as que não incham [30].

As bentonitas que incham ou bentonitas sódicas são constituídas pelo argilomineral montmorilonita $[0,33M^+(Al_{1,67}Mg_{0,33})Si_4O_{10}(OH)_2]$, sendo M cátion monovalente. Nestes materiais o cátion adsorvido predominante é o sódio (ou lítio). Quando expostas a umidade atmosférica, elas adsorvem água correspondente a uma camada monomolecular de água em torno de cada partícula. Entretanto, quando imersas na água, adsorvem continuamente várias camadas de moléculas de água, inchando e aumentando de volume; se não estiver num espaço confinado ou nem em quantidade insuficiente de água, podem inchar até 20 vezes o volume da argila seca. Essa adsorção de água, de modo contínuo, provoca um desfolhamento individualizado das partículas até completa dispersão em água [30].

As bentonitas que não incham ou bentonitas cálcicas são constituídas pela própria montmorilonita ou de um subgrupo esmectítico, cuja maioria das vezes o cátion adsorvido é o cálcio. Expostas à umidade atmosférica, adsorvem água até uma quantidade correspondente a três camadas moleculares e em meio aquoso não ocorre adsorção de mais camadas de moléculas de água. O inchamento é pequeno e as partículas se depositam rapidamente quando em dispersões aquosas [30]. Sendo Ca²⁺ a espécie principal nas galerias, a capacidade de inchamento da bentonita é menor do que a sódica, isto devido à interação relativamente forte entre Ca²⁺ e a sílica tetraedral [15].

2.4.1 Capacidade de Troca de Cátions (CTC)

Se o Si^{4+} na folha tetraedral é parcialmente substituído por Al^{3+} ou se Al^{3+} na folha octaedral é Mg^{2+} ou Fe^{2+} , a falta de cargas positivas dentro das monocamadas induzem a cargas negativas, e isto é compensado pelos cátions trocáveis [15, 29, 32, 33]. Estes íons são assim nomeados porque podem ser trocados por outros íons, mediante reação química em solução aquosa [30]. Os cátions da superfície podem ser trocados por outros íons inorgânicos ou orgânicos em todos os argilominerais, enquanto que os cátions localizados na região interlamelar somente são acessáveis em argilas expansivas, como a montmorilonita [34].

A disponibilidade de cada material sofrer a troca catiônica é medida pela capacidade de troca de cátions (CTC). A CTC de um argilomineral pode ser resultado das ligações químicas quebradas nas arestas das partículas e da substituição de hidrogênio por hidroxilas [30]. É expressa em meq/100 g e seu valor varia de camada para camada, devendo então ser considerada como uma média do cristal inteiro [33].

A determinação da CTC pode ser feita através do método de colorimetria com corante azul de metileno, seguindo a recomendação (norma) CEMP_063 [35].

A bentonita, a qual é uma argila expansiva, tem CTC em torno de 80-120 meq/100g, valor o qual depende do mineral de origem [15, 29]; quanto maior esse valor, maior o número possível de inserções de modificadores.

As argilas montmoriloníticas naturais possuem com maior frequência como cátions trocáveis Na^+ , K^+ , H_3O^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} e Fe^{3+} ; geralmente as montmorilonitas são policatiônicas, com predominância de um cátion, Na^+ ou Ca^{2+} [30].

Os cátions podem ser agrupados segundo uma série de "facilidade de substituição ou troca", em seqüência decrescente: Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , H_3O^+ ; mas essa série pode variar ligeiramente para cada argilomineral. A facilidade de troca varia com a concentração dos íons trocáveis, com a concentração dos íons adsorvidos pelo argilomineral, com as

dimensões dos íons e sua hidratação, com a natureza do ânion e ainda outros fatores [30].

Uma estrutura 2:1 de um silicato lamelar, mostrando a posição da maioria dos cátions trocáveis, está na figura 2.3.

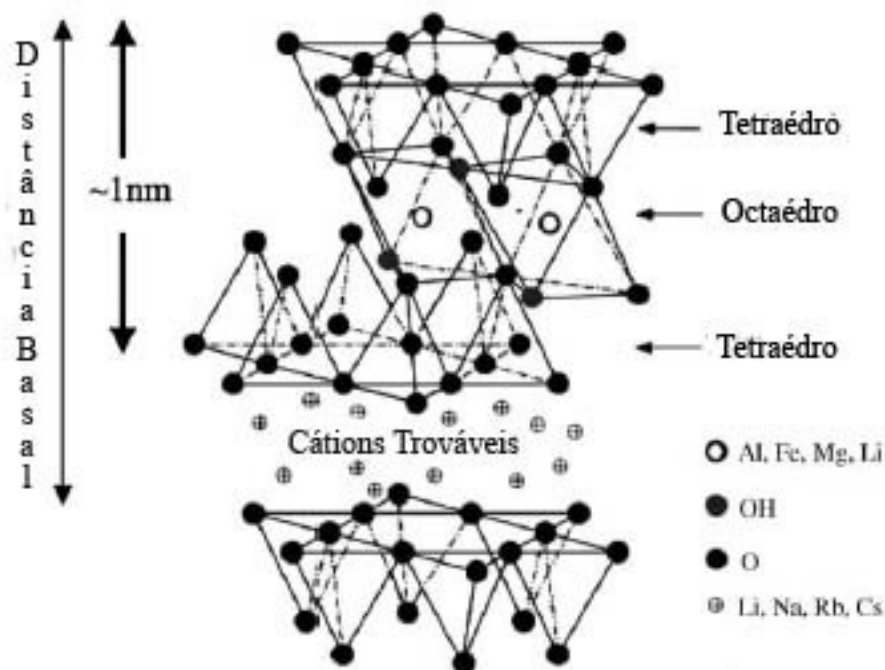


Figura 2.3 – Estrutura 2:1 mostrando a distância basal e a posição de cátions trocáveis [36]. (Adaptada)

Na montmorilonita a maioria dos íons trocáveis está posicionada nas galerias [32], 80 % dos cátions estão nos planos basais e 20 % nas superfícies laterais das partículas [30].

As lâminas da montmorilonita estão empilhadas e unidas paralelamente, entre elas existem galerias com forças de Van der Waals em seu interior [1, 29, 32, 37 – 39].

A razão de aspecto da argila é muito importante, depende principalmente do minério do qual foi obtida, e uma alta razão de aspecto geralmente aumenta o desempenho mecânico [4]; a razão de aspecto das camadas individuais freqüentemente é da ordem de 100-1000 [7, 20].

2.4.2 Troca de Cátions

As argilas esmectíticas sódicas podem ser usadas como matérias primas na obtenção de argilas esmectíticas organofílicas com grau de inchamento alto em solventes orgânicos [40]. Por causa das forças eletrostáticas fortes entre as camadas, a argila se dispersa insatisfatoriamente na matriz orgânica [41]. Para obter adesão interfacial e propriedades mecânicas boas, a argila hidrofílica precisa ser previamente modificada para sua introdução na matriz polimérica organofílica [4, 23, 42].

A argila organicamente modificada é chamada de argila orgânica ou organo-argila [38], de forma semelhante, a bentonita modificada é chamada de organo-bentonita ou também de bentonita organofílica [43]. O tratamento orgânico é necessário para diminuir a energia de superfície da bentonita e aumentar as características de interação com o polímero [44, 45].

Áreas específicas grandes facilitam os fenômenos de troca entre os íons dos argilominerais e o meio líquido em que estão dispersas. Além disso, a expansão das camadas basais, especialmente da montmorilonita sódica, quando colocadas em água, facilita essas reações químicas de troca iônica [30].

A troca iônica dos cátions metálicos entre as camadas por cátions orgânicos, também definidos como agentes de inchamento [32], permite a modificação das superfícies e aumenta o espaçamento intercamada, facilitando a esfoliação das folhas de silicato e a penetração do polímero entre as camadas da argila [38, 41]. Quando são adicionados os íons orgânicos à argila suspensa em água, ela perde essa característica e flocula [41].

As figuras 2.4 e 2.5 mostram modelos de intercalação de cadeias alquil em silicato lamelar.

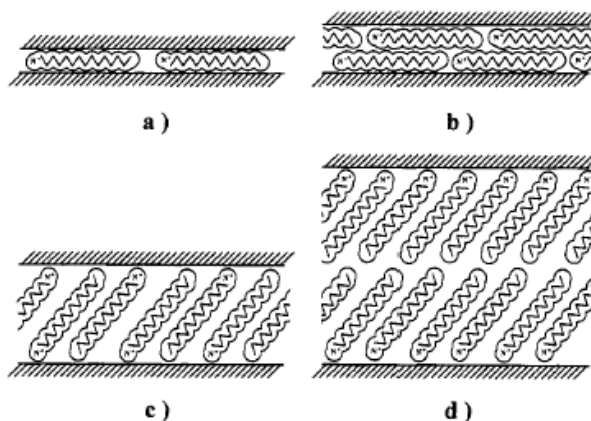


Figura 2.4 – Modelo de intercalação de cadeias alquil em silicato lamelar: a) camada mono-lateral; b) camadas bi-lateral; c) mono-camada tipo parafina; e d) bi-camada tipo parafina [46].

Na figura 2.5 verifica-se que com o aumento do número de átomos de carbono, a cadeia alquil adota uma estrutura mais ordenada. Para o menor comprimento (figura 2.5.a) as moléculas estão efetivamente isoladas uma das outras; para comprimento intermediário (figura 2.5.b) são observadas formas discretas, com ainda certo grau de desordem entre as camadas; e para longos comprimentos (figura 2.5.c) ocorre aumento da ordem entre camadas [46].

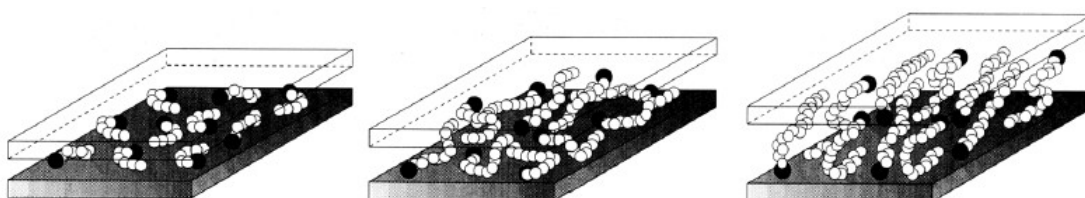


Figura 2.5 – Modelo de intercalação de cadeias alquil em silicato lamelar, considerando o número de átomos de carbono: a) menor comprimento; b) comprimento intermediário; c) longos comprimentos. Círculos abertos (bolas brancas) representam os segmentos CH_2 , e os círculos fechados (bolas pretas) representam a cabeça dos grupos catiônicos [46].

Por causa da carga negativa originada na camada de silicato, o grupo principal catiônico da molécula alquilamônio residirá preferencialmente na camada superficial e a ponta alifática ficará ao redor, a certa distância da superfície [36]. A presença dessa cadeia alifática nas galerias torna o silicato

originalmente hidrofílico em organofílico [36, 47].

Na figura 2.6 apresenta-se um exemplo de método de mistura do fundido representando a posição das cadeias alifáticas e do polímero nas camadas de silicato.

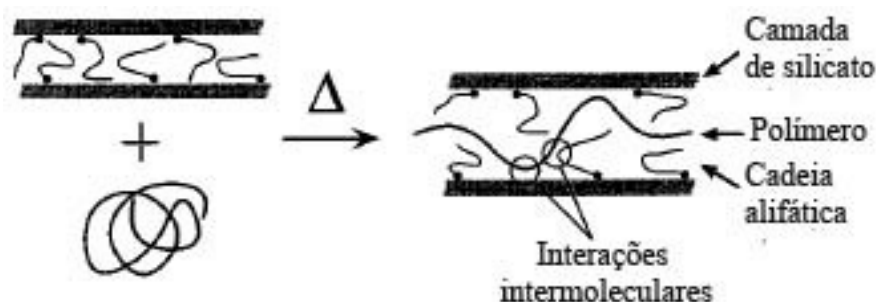


Figura 2.6 – Representação esquemática do processo de intercalação entre o polímero fundido e um silicato organicamente modificado [36]. (Adaptada)

O tratamento químico por íons orgânicos de cadeias longas aumenta a distância entre as camadas de aproximadamente de 1 nm a 1,8 até 3,8 nm [22]. A distância entre galerias não depende somente da quantidade de surfatante usado, mas da orientação e do tamanho das moléculas orgânicos na argila, bem como da CTC da argila. Moléculas de surfactante podem estar estendidas paralelamente a superfície, geralmente são moléculas pequenas, ou podem estar presas e orientadas verticalmente a superfície, moléculas maiores; dependendo da quantidade de surfactante, ele é adsorvido em uma ou mais camadas; e com alta CTC as moléculas orgânicas preferencialmente se orientam verticalmente à superfície [48].

2.4.3 Surfactante: Sal de Amônio

Na montmorilonita o cátion sódio pode ser trocado por um sal quaternário de amônio [40, 49]. A figura 2.7 ilustra a estrutura geral de um sal quaternário de amônio.

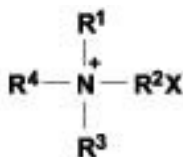


Figura 2.7 – Representação esquemática do sal quaternário de amônio, onde R1, R2, R3 e R4 representam os radicais orgânicos, e X representa o radical ácido [50]. (Adaptada)

Esse surfactante é um sal de amônio no qual os quatro hidrogênios do cátion amônio original foram substituídos por radicais orgânicos; um átomo de nitrogênio é ligado a quatro radicais orgânicos e a um radical ácido [51].

A maioria dos trabalhos publicados, não especifica quantos carbonos devem fazer parte da cadeia longa substituinte. Uma observação interessante foi que, em ordem cronológica, três trabalhos sugerem o tamanho mínimo da cadeia orgânica substituinte. Em 2000 Reichert et al publicou que a cadeia alquil deveria exceder a quantidade de 8 átomos de carbonos para ocorrer a formação de nanocompósitos [52]. Um pouco mais tarde, em 2001, Tidjani e Wilkie publicaram que a cadeia alquil substituinte possui tipicamente 16 ou mais carbonos, e podendo ser ela saturada ou insaturada [16]. Entretanto, em 2003, Delozier et al colocou que o surfactante orgânico, sal de amônio, deveria ter os íons substituídos por uma ou mais cadeias alifáticas, e que estas deveriam possuir 12 ou mais carbonos [41]. Pode ser verificado que ainda não se tem acordado qual é o tamanho mais eficiente das cadeias dos sais usados para substituir os íons dos argilominerais.

A quantidade requerida dos íons orgânicos para uma completa cobertura da superfície da argila é calculada a partir da CTC do mineral. Cerca de 80 % deste valor é suficiente para uma troca efetiva dos cátions da montmorilonita. Para assegurar a completa troca dos íons inorgânicos, é recomendado usar quantidade em excesso dos íons alquilamônio [46]. Pouco surfactante em excesso assegura a troca completa dos cátions originais. No entanto, a presença de íons amônio não ligados nas galerias diminui a estabilidade térmica do material, sendo assim, necessária lavagem intensa da

argila após o procedimento de modificação para retirar os íons orgânicos que não reagiram [34].

2.5 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DO NANOCOMPÓSITO

Desde que os nanocompósitos adquiriram propriedades semelhantes à dos compósitos convencionais, mas com uma fração muito menor de carga, são evitadas muitas das técnicas de fabricação caras e incômodas, comuns aos compósitos poliméricos de fibras ou reforço mineral. Ao invés destas, nanocompósitos podem ser processados por técnicas como extrusão e moldagem por injeção, normalmente usadas para polímeros puros. Além disso, oferecendo fabricação simplificada, nanocompósitos são adaptáveis a filmes e fibras [18].

Os métodos de preparação são divididos em três grupos principais, de acordo aos materiais iniciais e técnicas de processamento, são eles: intercalação do polímero em solução, polimerização “in-situ” e método de intercalação do fundido [1, 36]. Entretanto, os métodos mais usados na preparação dos nanocompósitos são o de polimerização “in-situ” e intercalação do fundido [19, 54].

2.5.1 Intercalação do Polímero em Solução

Este método consiste em misturar o silicato lamelar e o polímero num solvente apropriado e com agitação para que o polímero possa introduzir-se entre as lâminas da argila. O silicato lamelar é primeiramente inchado em solvente e, posteriormente, o solvente é removido e a estrutura intercalada permanece, obtendo-se o nanocompósito [1, 36]. A figura 2.8 mostra um esquema da intercalação do polímero em solução para formação de nanocompósito.

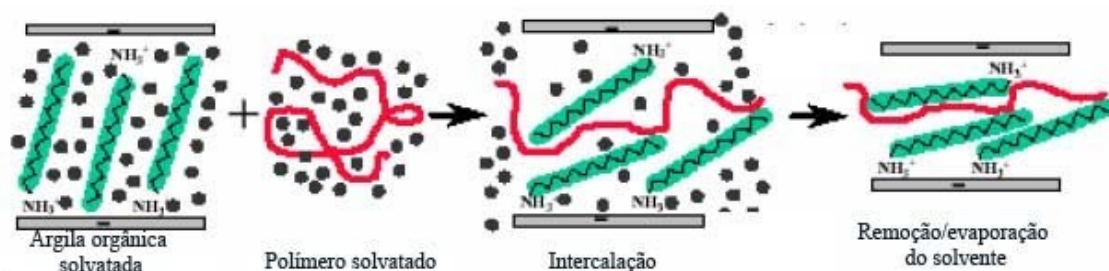


Figura 2.8 – Esquema de intercalação do polímero em solução [1]. (Adaptada)

O método de intercalação em solução é bom para intercalação de polímeros com pouca ou nenhuma polaridade; facilita a produção de filmes finos com polímero intercalado orientado nas camadas de argila. Entretanto, do ponto de vista comercial, este método envolve o uso abundante de solventes orgânicos, os quais geralmente são agressivos ao meio ambiente e economicamente proibitivos [36].

2.5.2 Intercalação no Fundido

A técnica mais apropriada para a preparação industrial de nanocompósitos é a dispersão da argila orgânica diretamente no polímero fundido em extrusora [38]. A intercalação do fundido é um caminho poderoso para sintetizar nanocompósitos de polímero/silicatos lamelares; é um método bastante versátil e é amplamente aplicável a muitos dos polímeros usuais no ramo industrial [11, 18, 23, 39, 54, 55].

Muitos polímeros comerciais tiveram seus primeiros híbridos formados através do método de intercalação do fundido devido às limitações dos métodos convencionais (intercalação do polímero em solução e polimerização “in-situ”) [36, 37].

Nanocompósito via intercalação do fundido é formado através do aquecimento do polímero e da argila acima da temperatura de transição vítrea para polímeros amorfos e, superior ao ponto de fusão para os polímeros semicristalinos [3, 14, 15, 18, 21, 36, 39, 55]. A mistura pode ser processada

sob cisalhamento [1, 3, 15, 18, 32, 36, 56, 57] ou de forma estática, como conformação em molde e posterior aquecimento [18, 36, 39, 56].

A tensão de cisalhamento é um dos fatores que afeta a intercalação / esfoliação dos nanocompósitos polímero / argila. Ela contribui para a difusão das cadeias poliméricas dentro das galerias da argila; quebra os aglomerados das partículas (tactóides), aumentando o grau de intercalação / esfoliação sob dadas condições de mistura [58].

O tipo de misturador, a exemplo do reômetro de torque, extrusora de rosca simples e extrusora de rosca dupla influenciam na esfoliação e dispersão das camadas de silicatos e, conseqüentemente, a estrutura de nanocompósito formado [58, 59]. Num estudo comparando o tipo de mistura e parâmetros de processamento nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos de PA6 / argila, foi verificado que nanocompósitos obtidos em extrusora de rosca simples a esfoliação não é extensiva, enquanto que nanocompósitos com boas propriedades mecânicas podem ser obtidos em extrusoras de rosca dupla [59].

A figura 2.9 apresenta um esquema da ação do fluxo cisalhante na formação do nanocompósito, e a figura 2.10 ilustra de forma mais amplificada as cadeias intercaladas no silicato lamelar.

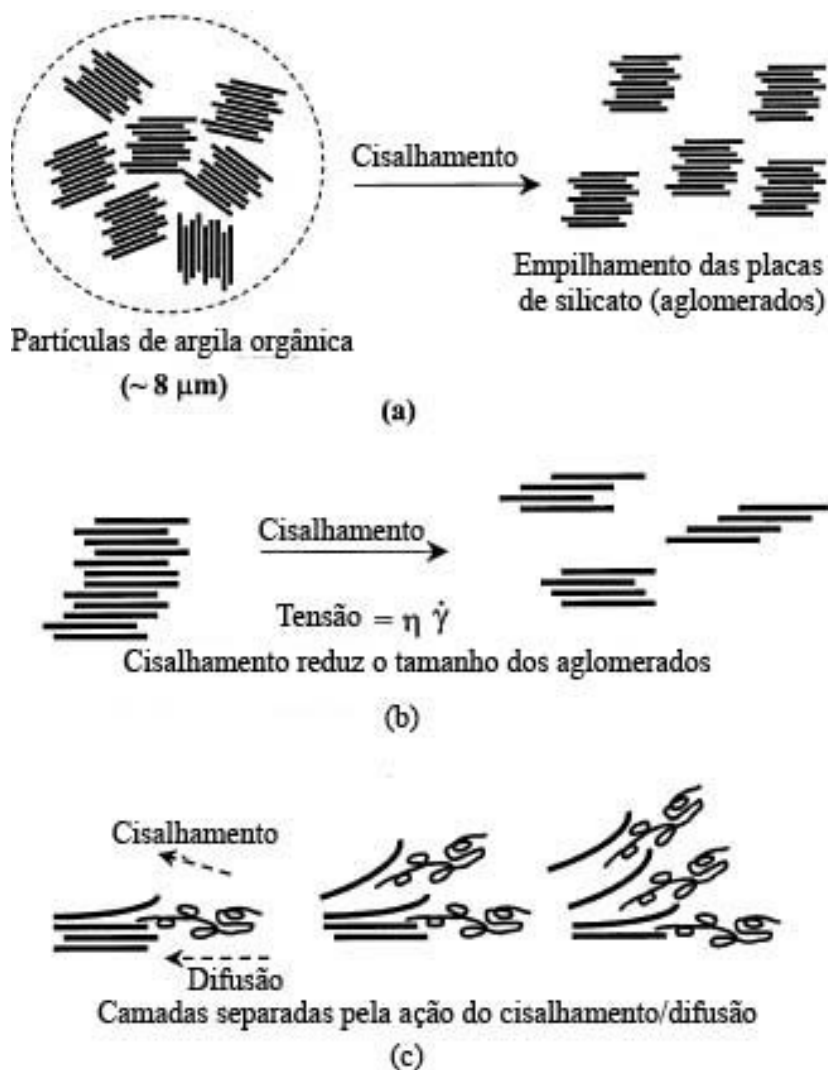


Figura 2.9 – Esquema do efeito do fluxo cisalhante sobre a esfoliação da argila no processo de intercalação do fundido na formação de nanocompósitos: (a) quebra das partículas da organo-argila; (b) quebra dos aglomerados; e (c) esfoliação das camadas [57]. (Adaptada)

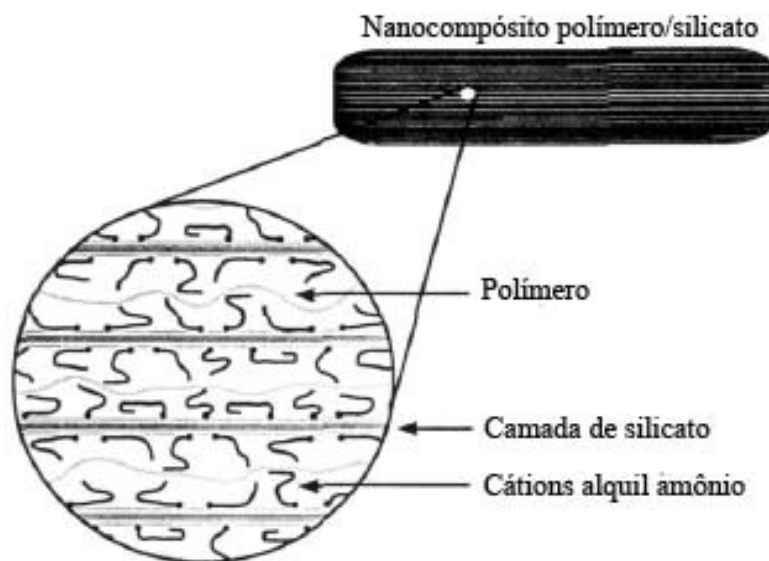


Figura 2.10 – Representação esquemática das cadeias do polímero intercaladas no organo-silicato [47]. (Adaptada)

Geralmente este método é executado sob alta temperatura, desta forma as características térmicas da argila orgânica podem afetar a formação da microestrutura [3]. Se a temperatura de processamento é maior do que a estabilidade térmica do organo-silicato, ocorre decomposição e esses produtos deterioram a interface entre a carga e o polímero [34, 60]. Quantificação da temperatura de início de degradação, produtos resultantes, e subsequente influência na estabilidade do polímero são fatores críticos que devem ser levados em conta no processamento [60].

Nanocompósitos de poliolefinas têm sido obtidos com sucesso por mistura fundida, resultando numa boa esfoliação e dispersão das nanocargas na matriz [6, 27]. Em geral, intercalação do fundido de matrizes orgânicas polares com argilas orgânicas pode levar a nanocompósitos de estrutura esfoliada [23].

Este método tem grandes vantagens sobre os outros métodos: é correto ambientalmente devido à ausência de solventes orgânicos, e outra vantagem já foi colocada anteriormente, que é a compatibilidade com processos industriais comuns, como a extrusão e moldagem por injeção [11, 14, 18, 36, 39, 57].

2.5.3 Polimerização “in-situ”

Uma grande variedade de nanocompósitos poliméricos exibindo novas combinações de propriedades foi obtida via formação “in-situ”. A mistura de nanocargas de silicato / polímero ocorria durante polimerização e processo. De maneira geral, polimerização “in-situ” provou ser mais efetiva na formação de nanocompósito do que mistura fundida [27]. Entretanto, este método de preparação de nanocompósitos requer um conhecimento prévio das condições e do mecanismo de polimerização, assim como a seleção criteriosa dos monômeros adequados. Porém, uma vez estabelecidas as condições, permite preparar nanofilamentos, fibras ou até filmes finos. Se os monômeros possuírem o tamanho e a geometria apropriada podem ainda ser inseridos nos poros ou canais de uma estrutura micro ou mesoporosa [14].

O método “in-situ” consiste na adição de ambos, polímero e nanoargila, a uma reação de polimerização [21]. Nesse método o silicato lamelar é inchado dentro do monômero líquido ou numa solução do monômero, assim a formação do polímero pode ocorrer entre as folhas intercaladas [1, 15, 36, 61]. À medida que cresce a cadeia do polímero, esta vai separando as lâminas da argila até dispersá-las [1]. A polimerização pode ser iniciada por aquecimento ou radiação, por difusão de iniciador, ou por um iniciador orgânico ou catalisador fixado através do cátion trocável no interior das camadas antes do passo de inchamento [33, 36]. Uma ilustração esquemática da polimerização “in-situ” é mostrada na figura 2.11.

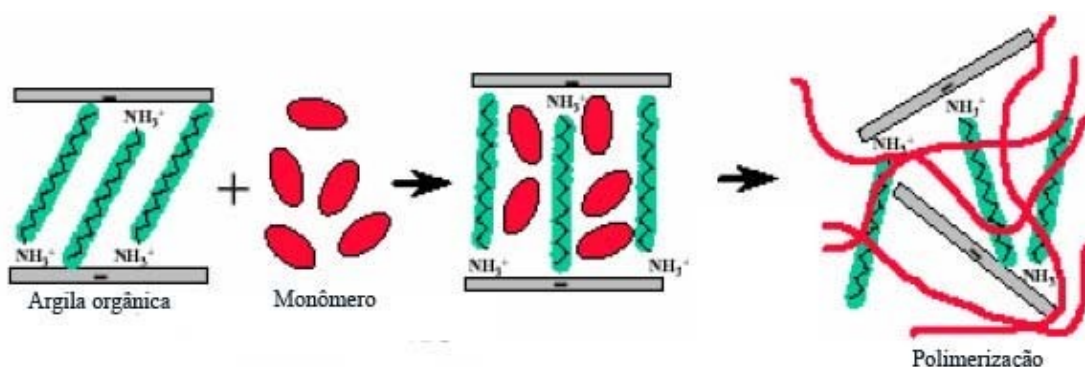


Figura 2.11 – Diagrama esquemático ilustrando a síntese de nanocompósitos pelo método de polimerização “in-situ” [1]. (Adaptada)

Nanocompósitos de polímeros termofixos podem ser preparados pelo método de polimerização “in-situ” [11, 54]. Esses materiais são preparados primeiramente pelo inchamento da montmorilonita organicamente modificada com os monômeros polimerizáveis, e sua introdução nas galerias das camadas de silicato, seguido por reações de formação de ligações cruzadas [54].

A vantagem da técnica de polimerização “in-situ” é que, com condições apropriadas, facilmente são obtidos nanocompósitos com estrutura intercalada ou esfoliada; porque a polimerização ocorre no espaçamento das galerias da argila devido a inserção do monômero neste local [62].

2.6 ESTRUTURAS DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

As estruturas dependem da força das interações interfaciais entre a matriz polimérica e o silicato lamelar, modificado ou não [36]. Comumente são usadas três diferentes categorias para descrever o grau de dispersão da argila no polímero [1, 11, 13, 63], são elas: a) aglomerada ou imiscível – o polímero apenas rodeia a estrutura da argila; os aglomerados da argila ficam no seu estado original agregado com nenhuma intercalação da matriz polimérica entre as camadas da argila, e desta forma eles causam concentração de tensão e conseqüentemente redução no desempenho mecânica [13]; b) intercalada – o polímero está introduzido entre as lâminas da argila, resultando num estado ordenado ou desordenado das lâminas de argila e o polímero; e c) esfoliada – as lâminas de argila estão dispersas na matriz polimérica.

Apenas duas das estruturas apresentadas são representativas dos nanocompósitos: a intercalada e a esfoliada, as quais dependem do grau de penetração do polímero entre as camadas do silicato organicamente modificado [37, 56], pois se o polímero e o silicato são imiscíveis (estrutura aglomerada), uma estrutura de macro ao invés de nano é formada [19, 56]. Esses híbridos em escala macrométrica consiste em aglomerados das camadas de silicato, às vezes maior que 1 mm de diâmetro, rodeados pelo polímero, semelhantes a compósitos convencionais [56]. Exemplos dos tipos

de estruturas estão na figura 2.12.

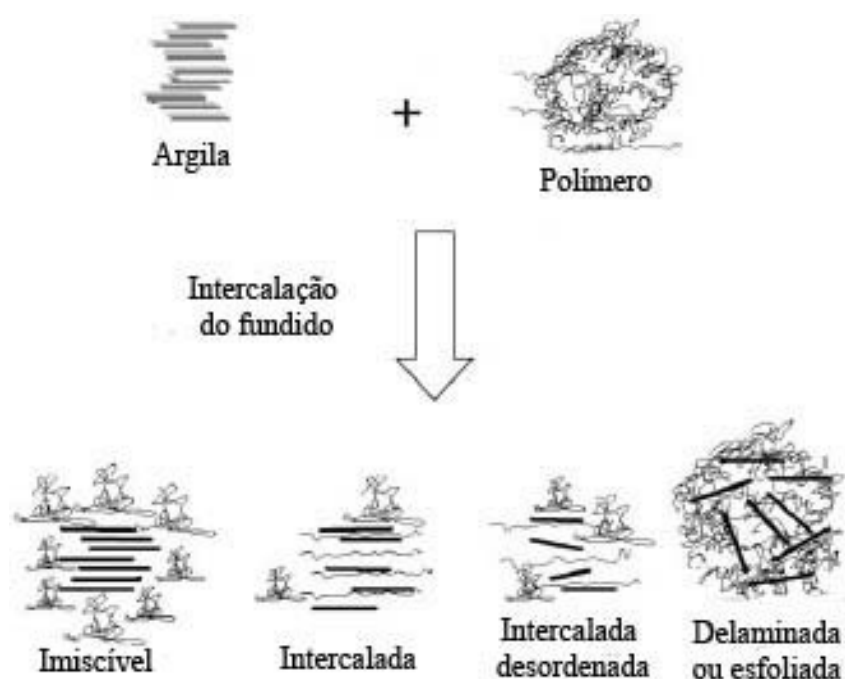


Figura 2.12 – Ilustração esquemática de diferentes estruturas resultantes da dispersão das camadas de silicato em uma matriz polimérica [11]. (Adaptada)

A influência da intercalação do polímero na ordem das camadas do silicato organicamente modificado pode ser monitorada por mudanças na largura do pico e na intensidade das reflexões basais. Para misturas imiscíveis, aglomeradas, de polímero/silicato organicamente modificado, a estrutura do silicato não é afetada pelo tratamento químico; desta forma, não ocorre mudanças nas reflexões basais características do silicato organicamente modificado. Por outro lado, a expansão finita das camadas associada à estrutura intercalada resulta em uma nova reflexão basal, a qual corresponde a um espaçamento maior das galerias do híbrido intercalado. Em contraste, uma estrutura esfoliada é caracterizada pela extensa separação das camadas de silicato, resultando num modelo de difratograma sem picos [56].

Um sistema mais ordenado, com um grau de coerência maior das lâminas, resulta em um decréscimo relativo na largura do pico nas reflexões basais sobre a formação do híbrido. Por outro lado, um decréscimo no grau de coerência das lâminas, sistema mais desordenado, resulta um pico largo e de

menor intensidade [56].

As estruturas podem coexistir na matriz polimérica; essa mistura de nanomorfologia é bastante comum em compósitos baseados em silicatos esmectíticos e minerais argilosos [21]. Processos com escoamento, como os de extrusão e moldagem, podem dar orientação às partículas de argilas para ambas as estruturas, intercalada e esfoliada [49].

2.6.1 Estrutura Esfoliada

A penetração extensiva do polímero nas galerias do silicato resulta em desordem e conseqüente delaminação das camadas de silicato, produzindo híbridos esfoliados. Estrutura esfoliadas consistem de camadas individuais de silicato com espessura nanométrica (1 nm) suspensas homogeneamente numa matriz polimérica [11, 18, 22, 37, 38, 54, 56, 63]. Não existe interação das monocamadas de silicato por longas distâncias neste tipo de estrutura, sendo então o registro estrutural entre as camadas perdido [15, 18, 19, 42, 62]. Desta forma, não ocorre picos intensos num difratograma de raios-X entre $1,5^\circ \leq 2\theta \leq 10^\circ$. Geralmente, para avaliar a separação relativa entre as partículas de argila numa estrutura esfoliada é usado um microscópio eletrônico de transmissão (TEM) [36, 49].

Embora a esfoliação do silicato seja determinada pela sua organofilização e estrutura das galerias, as propriedades do compósito são dominadas por interações interfaciais [48].

Nanocompósitos delaminados obtêm um grau particular de rigidez, resistência e propriedades de barreira com menos quantidade de cerâmica do que em compósitos poliméricos convencionais. Eles são, portanto, mais leves e também exibem estabilidade bidimensional [18].

2.6.2 Estrutura Intercalada

Os híbridos intercalados são formados pela penetração de um único monômero ou um polímero estendido entre as camadas de silicato. Resulta numa expansão finita destas e gera uma estrutura em multicamadas, polímero/silicato lamelar [1, 18, 21, 37, 42, 54, 63]. Desta forma, se o registro estrutural entre as multicamadas da argila é mantido, o material é descrito como intercalado [15, 19, 42, 62]. Conseqüentemente, aparecerá pico da reflexão basal num difratograma de raios-X deslocado para ângulos menores se comparado a montmorilonita sem modificação [49, 64].

2.7 DEGRADAÇÃO

O estudo da exposição a luz solar de materiais poliméricos e sua conseqüente degradação tem atraído muitas pesquisas; em geral visam desenvolver maior resistência/durabilidade dos materiais que ficam expostos a essa intempérie [65, 66]. A degradação proporciona mudanças nas propriedades químicas, físicas e mecânicas dos materiais poliméricos. Existem muitos fatores que influenciam a degradação dos materiais poliméricos, como a fotoirradiação, degradação térmica, oxidação, hidrólise, etc [65].

Grande parte das aplicações do PP é em ambientes externos, ficando exposto diariamente aos raios ultravioletas (UV). No entanto, o polipropileno não é resistente a esta condição; para prevenir a fotodegradação do material, vários aditivos podem ser utilizados: absorventes de UV, antioxidantes e estabilizantes de luz [67]. A conseqüência mais significativa da exposição a radiação UV é o efeito de fragilização do polímero, e em especial, na sua superfície; a principal razão dessa fragilização são as trincas superficiais que são formadas devido a contração da camada superficial [66, 68].

Esta poliolefina tem uma boa resistência à água quente e a produtos químicos; resiste a uma grande variedade de solventes e líquidos orgânicos comuns; e é pouco afetada por soluções aquosas como ácidos e bases fortes.

O PP é degradado por compostos halogenados e por outros agentes oxidantes fortes, como ácido nítrico fumegante e, além de ser também dissolvidos por hidrocarbonetos aromáticos e clorados, em temperaturas altas, em torno de 85 °C [69]. Devido ao inchamento em temperatura ambiente, não é recomendado ser utilizado com o hidrocarboneto aromático benzeno e com os hidrocarbonetos clorados tetracloreto de carbono, clorobenzeno, clorofórmio e tricloroetileno. Temperaturas altas e contato com o cobre ou ligas cuprosas causarão uma decomposição rápida [69].

O polipropileno (PP) não absorve radiação UV em valores superiores a ~250 nm. Como a radiação solar que alcança a superfície terrestre possui comprimentos de onda superiores a 290 nm, a iniciação da fotodegradação desses polímeros é atribuída à absorção de radiação UV por impurezas cromóforas [70, 71]. Os cromóforos que podem absorver a luz solar são: impurezas como hidroperóxidos ou carbonilas formados durante armazenamento, processamento ou intemperismo; impurezas externas como resíduos de catalisador, aditivos (pigmentos, antioxidantes, etc), poluentes provenientes da atmosfera ou resíduos metálicos advindos do equipamento de processo; partes da estrutura molecular do polímero; transferência de carga complexa entre o oxigênio e a cadeia polimérica [72].

A absorção da radiação UV pelos cromóforos inicia uma série de reações químicas fotooxidativas, que geram grupos químicos como carbonila e hidroperóxidos e provocam reações de cisão de cadeia e/ou de reticulação [70, 71]. Estes grupos são facilmente detectáveis por FTIR nas faixas de 1600 – 1800 cm^{-1} e 3200 – 3600 cm^{-1} , respectivamente [31].

A primeira reação de decomposição que ocorre durante a exposição a raios UV é a formação de radicais livres provenientes da macromolécula polimérica. A propagação é a formação de hidroperóxidos, os quais podem se decompor e produzir radicais alcóxi. Em seguida, os radicais alcóxi abstraem hidrogênio da cadeia principal do polímero e promovem a cisão da cadeia. Por fim, diferentes espécies carbonila são formadas e a matriz polimérica está degradada [65]; o polímero sofre modificações irreversíveis na sua estrutura e, conseqüentemente, também nas suas propriedades[73].

A figura 2.13 apresenta um típico espectro de infravermelho do PP após exposição a UV.

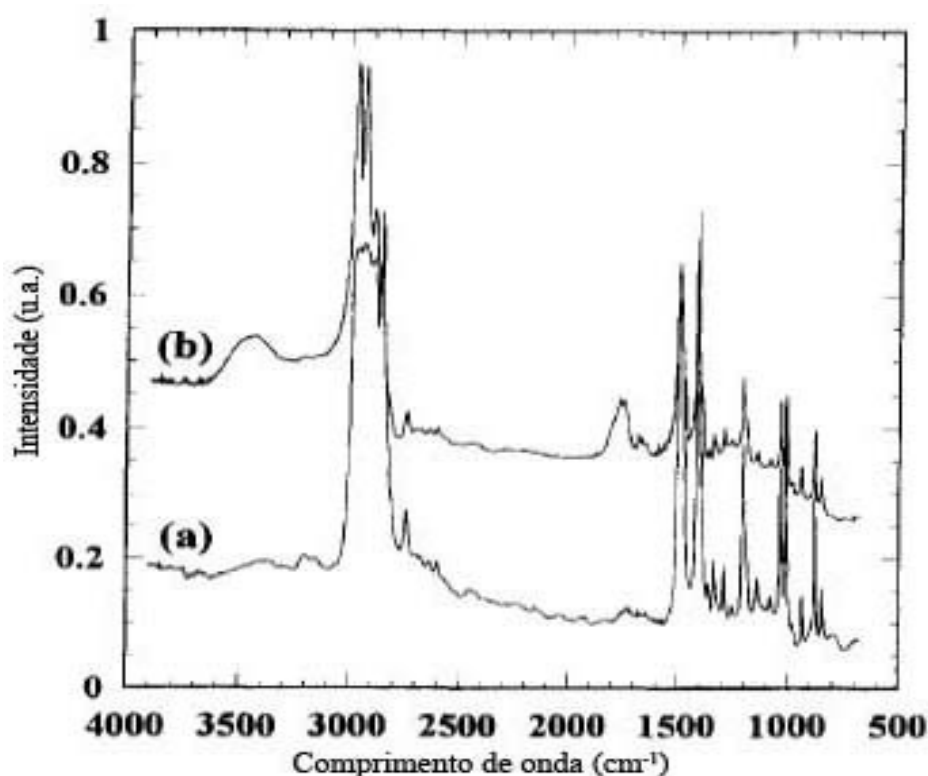


Figura 2.13 – Espectro típico de infravermelho de polipropileno (a) sem exposição; (b) após exposição de 9 semanas a radiação UV [70]. (Adaptada)

Alguns estudos fazem referência à degradação do nanocompósito de PP, mas na maioria das vezes, os resultados são levemente contrastantes, e não chegam a conclusões precisas [16, 26, 31, 60, 65, 66, 74, 75]. Em geral, a degradação nessa escala nano de materiais híbridos orgânicos–inorgânicos é um processo complexo [60].

Tidjani e Wilkie [16] estudaram a fotooxidação e seus efeitos sobre a estabilidade térmica e retardamento de chama de nanocompósitos PP/MMT. Neste estudo, verificaram que a presença da argila não é efetiva no retardamento da fotooxidação; os nanocompósitos degradaram muito mais rapidamente do que o PP puro. Eles suspeitaram que a aceleração foi causada pela argila ou pela estrutura dos nanocompósito. Entretanto, uma pesquisa mais recente [65], indica que o estado de dispersão das partículas de argila na

matriz polimérica, micro ou nano dispersas, tem pouca influência sobre a degradação fotooxidativa da matriz polimérica.

Em estudos sobre a influência da organo-argila e de compatibilizante na fotooxidação de nanocompósitos PP/MMT, foi verificado que a nanoargila e o agente compatibilizante anidrido maleico não mudam significativamente a taxa de degradação por fotooxidação do polipropileno [63, 65, 76]. A influência de cada componente e o estado de dispersão da argila sobre a fotooxidação dos nanocompósitos PP/MMT não é clara [31]. Os mesmos fotoprodutos são formados, se comparado ao PP puro e, relativamente, também nas mesmas proporções [31, 75, 76].

A fotooxidação sobre a montmorilonita organicamente modificada revela que os cátions alquilamônio podem ser degradados; e a presença de espécies de ferro na argila pode representar um papel no mecanismo de degradação [31, 75]. Após a fotooxidação do anidrido maleico, os seus produtos formados não foram observados no espectro de infravermelho, indicando a formação de produtos voláteis [31].

A presença da argila e do compatibilizante modifica a cinética de oxidação, levando a uma pequena diminuição do tempo de indução. Este comportamento pode ser atribuído a uma iniciação da fotooxidação por espécies ativas geradas por fotólise, ou fotooxidação na argila e/ou por interações entre o antioxidante, montmorilonita e anidrido maleico [31]. Sítios catalíticos ativos são resultantes da estrutura cristalográfica complexa e da forma dos minerais argilosos [60, 65], bem como também da decomposição dos íons de amônio [65].

Os sítios ativos da argila podem ser decorrentes dos grupos hidroxila, os quais são fortemente ácidos no vértice da camada do silicato, íons de metais de transição incapazes de troca no interior das galerias, e defeitos cristalográficos entre as camadas [60]. Durante o processo de fusão, no caso de intercalação do fundido, e período de exposição à UV, a decomposição dos íons amônio nas galerias ocorre parcialmente, os produtos resultantes são amônia, a correspondente olefina e um sítio ácido no silicato lamelar. O compatibilizante, anidrido maleico, pode introduzir alguns grupos foto-

responsivo na matriz de PP, como ácido carboxílico e anidrido [65]. Todos esses grupos foto-responsivo e sítios catalíticos ativos podem aceitar elétrons simples de moléculas doadoras da matriz de PP com potencial de ionização baixo. Sob exposição UV, são formados radicais livres na matriz polimérica, e os materiais sofrem degradação fotooxidativa [60, 65].

Os efeitos da radiação ultravioleta no comportamento mecânico do PP em geral, levam a uma redução drástica nas propriedades mecânicas, fato atribuído às reações oxidativas que levam à cisão de cadeias principalmente na região das moléculas que participam de mais de uma lamela cristalina, que, juntamente com a formação de fissuras superficiais, provoca grande deteriorização na resistência [71].

A formação de microtrincas na superfície contribui também na diminuição do módulo de Young e da tensão de escoamento. Foi provado que a degradação fotooxidativa é um processo heterogêneo e é concentrado em um número finito de sítios, leva a formação de defeitos e trincas [77]. A maioria dos estudos estão voltados apenas para as propriedades de resistência a tensão dos materiais, e desta forma, existe poucos estudos que se referem às propriedades de flexão do polímero e de seu nanocompósito [36].

Visto a importância dos estudos de materiais nanocompósitos, principalmente em relação a degradação por radiação ultravioleta, nesse trabalho será estudado um nanocompósito tendo como matriz polimérica o polipropileno e como carga uma argila sódica comercial. A escolha do polímero foi devido a sua importância comercial. O argilomineral foi selecionado baseando-se principalmente na capacidade de aumentar a distância interplanar basal com a introdução de moléculas polares através da troca de cátions, fenômeno favorecido pela alta capacidade de troca de cátions (CTC) dessa argila. O método de mistura utilizado será a mistura do fundido, por causa da compatibilidade com métodos industriais. Serão realizados vários ensaios para caracterizar as composições obtidas, e avaliar seu desempenho mecânico após degradação acelerada por UV.

3 METODOLOGIA

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Polipropileno

O polipropileno utilizado foi H503 homopolímero isotático sem aditivos fornecido pela Braskem S/A. O H 503 é uma resina de polipropileno de baixo índice de fluidez, indicado para moldagem por injeção, rafia, filmes biorientados e extrusão geral. Apresenta excelente processabilidade com boa estabilidade do fundido, bom balanço rigidez/impacto e baixa transferência de odor e sabor. Possui aplicações em tampas flip-top e com dobradiças integradas, peças de parede espessa, fundo de carpete, eletrodomésticos, sacarias, big bags, embalagens para alimentos e produtos têxteis, fitas adesivas, filmes para linhas de conversão, cerdas para vassouras e escovas [78]. As principais propriedades deste material são apresentadas na tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Propriedades do polipropileno isotático H503 [78].

Propriedade	Método ASTM	Valor
Índice de Fluidez a 230°/2,16kg (g/10 min)	D-1238-L	3,5
Densidade a 23°C (g/cm ³)	D-792A	0,91
Módulo de Flexão (G Pa)	D-790	1,47
Resistência a Tração no Escoamento (M Pa)	D-638	35
Alongamento no Escoamento (%)	D-638	12
Dureza Rockwell (Escala R)	D-785-A	84
Resistência ao Impacto IZOD a 23°C (J/m)	D-256-A	36
Temperatura de Deflexão Térmica (HDT) a 1820 kPa (°C)	D-648	55
Temperatura de Deflexão Térmica (HDT) a 455kPa (°C)	D-648	92
Temp. de Amolecimento Vicat - 1kg (°C)	D-1525	155

3.1.2 Argila bentonita natural e modificada

A argila modificada (BM) foi obtida a partir da argila esmectita sódica natural ARGEL CN-35 (BP) e do tratamento químico com sal quaternário de amônio. A argila natural, ARGEL CN-35, da Bentonit União Nordeste Indústria e Comércio LTDA (BUN) e foi doada pela Fundação Hübner. Essa bentonita tem capacidade de troca de cátions de 100 meq/100g, valor determinado pelo método de adsorção de azul de metileno pela empresa fornecedora [79]. A composição química está apresentada na tabela 3.2. O material possui propriedades tixotrópicas e poder aglomerante, em especial para uso em sistemas de moldagem de fundição.

Tabela 3.2 – Composição química da argila sódica natural ARGEL CN-35 [79]. (Adaptada).

Compostos químicos	% Aproximada
SiO ₂	60
Al ₂ O ₃	23
Fe ₂ O ₃	7
Na ₂ O	4
CaO	2
TiO ₂	< 1
K ₂ O	< 1
Outros	< 3

O procedimento para a obtenção da bentonita organicamente modificada é levemente distinto dos procedimentos encontrados na literatura, podendo ser considerado como uma mistura baseada em várias referências [10, 15, 34, 45, 46].

Baseado na massa molecular do sal e na CTC da bentonita, foi feito o cálculo da quantidade de sal que a argila é capaz de adsorver na superfície. A argila tem capacidade de trocar 0,1 eq em cada 100 g; o equivalente grama (E)

do sal é igual a 336,4 g/eq, logo, a massa do sal equivalente a CTC da argila é 33,64 g para cada 100 g de bentonita ou 25,17 %.

Para o procedimento de modificação orgânica da bentonita, foi previamente realizado um processo de purificação simples, com o intuito de reduzir a quantidade de quartzo presente neste argilomineral; pois num ensaio de difração de raios-X os picos de quartzo podem se sobrepor aos picos característicos da montmorilonita, desta forma, o quartzo é considerado como impureza. O processo de purificação consiste em deixar a bentonita em estufa a 110 °C por 24 horas com posterior peneiramento em peneira mesh 635. Somente foi utilizado o material passante na peneira na etapa da modificação orgânica [15].

Foi preparada uma dispersão com água destilada quente (80 ± 5 °C) contendo 2 % de bentonita e a porcentagem de sal equivalente a 2 % de bentonita mais 10 % em excesso. A dispersão é mantida por 30 minutos sob agitação constante [10, 45].

Decorrido o tempo de agitação, o material foi filtrado a vácuo e lavado intensamente com água destilada para remover os íons amônios não ligados [34, 45]. A argila foi colocada em estufa a 60 °C [10, 45]. Após seco, o material foi desaglomerado num moinho rápido de laboratório e almofariz manual (gral e pistilo) e novamente passado em peneira mesh 635.

3.1.3 Sal quaternário de amônio

O sal quaternário de amônio usado foi o CETREMIDE (cetil trimetilamoneobrometo) com 14 a 17 carbonos (figura 3.1), massa molecular de 336,40 g/mol. Produto doado pela Cromato Produtos Químicos LTDA.



Figura 3.1 – Cadeia do sal quaternário de amônio cetil trimetilamoneobrometo ($C_{17}H_{38}BrN$) [80]. (Adaptada)

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Caracterização das argilas

A medição dos parâmetros cristalinos da bentonita foi realizada através da Difração de raios X. Foi utilizado o difratômetro PHILIPS modelo PW 1830 operando no intervalo de $2\theta=3^\circ$ a 30° , a uma velocidade de $1^\circ/\text{min}$, utilizando a radiação $\text{CuK}\alpha$. Foi utilizada uma tensão de 40 kV e corrente de 40 mA. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR) da Universidade Federal do Paraná (UFPR). Foi calculada a distância interplanar basal (d_{001}) através da equação de Bragg, $\lambda = 2d\sin\theta$, da bentonita natural e a modificada.

A efetiva intercalação das moléculas do sal quaternário de amônio entre as camadas do argilomineral foi acompanhada por DRX do material organofílico, através da observação do aumento da distância interplanar.

3.2.2 Preparação dos compósitos por extrusão

O PP com bentonita natural, nomeado CBP, e PP com bentonita organicamente modificada, nomeado CBM, ambos com 3 % de argila (seca a 110°C por 48 horas), foram processados em uma extrusora de rosca dupla (L/D = 25, 19 mm em diâmetro), marca B&P Process Equipment and Systems, modelo MP19 – TC do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMA) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), projetada para processar o material na forma de pó. A configuração da rosca utilizada está apresentada na figura 3.2.

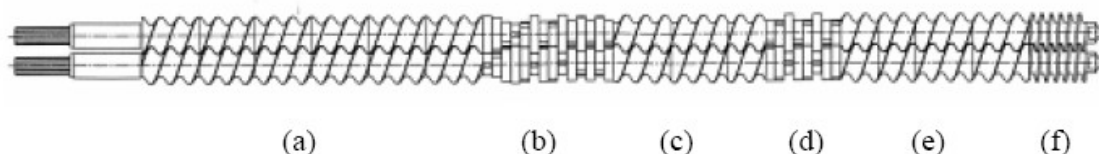


Figura 3.2 – Perfil de configuração da rosca utilizada na extrusão: (a) Transporte /Fusão; (b) Malaxagem; (c) Transporte; (d) Malaxagem; (e) Transporte; (f) Compactação [81].

A velocidade de rotação das roscas foi de 170 rpm e o controle de dosagem foi analisado por meio da vazão e do torque registrados no próprio equipamento, ficando em torno de 1600 g/h. O perfil de temperatura utilizado foi: Zona 1: 200° C, Zona 2: 200° C, Zona 3: 210° C, Zona 4: 210° C, Zona 5: 210° C. Na saída da extrusora, os extrudados passaram por um canal de água e, em seguida, foram picados.

Antes da realização das misturas, o polipropileno foi moído na forma de pó fino, em moinho criogênico (Micron Powder Systems do DEMA-UFSCar) e, em seguida, submetida à secagem em estufa de circulação de ar a 70 °C durante 40 horas.

Após o processamento, amostras foram queimadas em forno mufla modelo EDG 3000 à 900°C por 45 minutos, de acordo com a norma ASTM D-5630 [82], para se determinar a fração mássica real de argila e as frações reais de cátion orgânico na argila organofílica, através da diferença de massa antes e após a queima da matéria orgânica. Os valores das frações mássicas reais dos compósitos de PP/argila tratada com o sal CETREMIDE e com a argila sem tratamento estão expostos na tabela 3.3. Os valores da fração de cátion orgânico e da fração do polímero foram calculados em função do valor médio da fração de argila.

Tabela 3.3 – Fração mássica real dos compósitos.

Composição	Fração nominal (%)	Fração de argila (%)	Fração de cátion orgânico (%)	Fração de polímero (%)
PP + BP	3	3,1 ± 0,2	-	96,9
PP + BM	3	2,5 ± 0,1	0,8	96,7

3.2.3 Preparação dos corpos de prova

O material extrudado foi seco em estufa de circulação de ar a 70 °C por 6 horas e em seguida injetado com injetora BOY modelo 55M. Os corpos de prova injetados para o ensaio de flexão estão de acordo com norma ASTM D-790 [83], de 127 x 12,7 x 3,2 mm. Para os ensaios de FTIR e raios-X, as amostras utilizadas foram discos prensados a quente de 1,5 mm de espessura por 6 mm de diâmetro. A prensagem foi realizada a 180 °C por 2 minutos a 5 toneladas.

Todas as amostras foram mantidas a temperatura ambiente por 3 semanas antes da realização de ensaios e da exposição a UV. Este procedimento é para assegurar que os corpos de prova tenham alcançado o estado de equilíbrio, devido aos efeitos de pós-moldagem, como cristalização secundária [70].

3.2.4 Exposição Acelerada UV

O tratamento de exposição acelerada a UV foi feita numa câmara para testes de envelhecimento acelerado da BASS Equipamentos Ltda. modelo UUV-MP/2007. As lâmpadas usadas foram UVA-340, de acordo especificado na norma ASTM G154 [84]. As amostras ficaram expostas por períodos de 0 – 480 h a 50 °C, sendo retiradas amostras com 24, 120, 240 e 480 horas de exposição; foram nomeadas como T1, T5, T10 e T20, respectivamente; e a amostra tempo zero é T0. As amostras foram ensaiadas e analisadas após ficarem estocadas a temperatura ambiente e em ambiente escuro por aproximadamente duas semanas [77].

3.2.5 Caracterização das Amostras de PP puro e dos Compósitos

3.2.5.1 Difração de Raios-X (DRX)

A caracterização das amostras foi realizada em equipamento Shimadzu, modelo XRD 6000, utilizando radiação CuK_α ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$), potência no tubo de 40Kv e corrente de 40mA a temperatura ambiente. Os difratogramas foram obtidos com a varredura na faixa de $2\theta = 3 - 10^\circ$, e com taxa de $0,05^\circ \text{ min}^{-1}$.

3.2.5.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A técnica utilizada para analisar as alterações na cinética e morfologia cristalina do PP puro e dos compósitos foi a calorimetria exploratória diferencial (DSC). O equipamento utilizado foi um DSC Shimadzu modelo DSC60. A rampa inicial foi de 25 a 200°C , taxa de aquecimento de 10°C/min , com uma isoterma de 10 minutos nesta temperatura e resfriamento rápido; amostra na faixa de 5 mg. Em seguida, utilizou-se uma nova rampa até 200°C , mas com resfriamento controlado (-10°C/min) para observar a segunda etapa de fusão. Foram analisadas amostras em duplicata.

Foram apenas utilizados os dados referentes ao segundo aquecimento, pois este permite determinar mais precisamente o efeito das moléculas degradadas na formação da fase cristalina [85]. Dos termogramas foi extraído o valor da temperatura de cristalização (T_c) e temperatura de fusão cristalina (T_f); a entalpia de fusão (ΔH_f) foi utilizada para cálculo do índice de cristalinidade (X_c) segundo a equação 3.1:

$$X_c = (\Delta H_f / \Delta H_f^\circ) * 100 \quad \text{Equação 3.1}$$

Sendo que o valor de ΔH_f° do iPP 100 % cristalino é igual 190 J/g [86].

3.2.5.3 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

FTIR é um dos métodos mais comuns para estudar a estrutura molecular e grupo funcional, desta forma é empregado para monitorar as reações e variações da cadeia molecular do polímero [67]. Os espectros de FTIR foram obtidos usando um espectrômetro Nicolet, modelo 4700, resolução de 4 cm^{-1} , frequência de $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ e pelo método da transmitância.

Para eliminar o efeito da não uniformidade das espessuras dos filmes, os espectros foram normalizados utilizando-se o pico a 2720 cm^{-1} como referência, relacionado às vibrações moleculares angular do grupo CH e axial do grupo CH_3 como sugerido em outras referências [70]. O pico a 2720 cm^{-1} , utilizado por Garton et al (apud Babeto e Canevarolo [87]) para normalizar os espectros de IR, teve confirmação, através da comparação de absorções de outros picos, de que é insensível à degradação oxidativa do PP homopolímero.

A degradação molecular do PP foi caracterizada pelo índice de carbonila (IC), o qual foi calculado segundo a equação 3.2:

$$\text{IC} = A_C/A_R \quad \text{Equação 3.2}$$

Na equação anterior, tem-se que A_C é a altura do pico da absorção da banda de carbonila (em 1725 cm^{-1}) e A_R é a altura do pico de referência (em 2720 cm^{-1}). A banda de carbonila reflete vários produtos da degradação [85, 88].

3.2.5.4 Microscopia Ótica

A técnica de microscopia ótica foi utilizada para analisar a superfície das amostras injetadas antes e após a degradação por UV. O equipamento utilizado foi microscópio óptico OLYMPUS modelo BX-51.

3.2.5.5 Ensaio de Flexão

As amostras foram submetidas a ensaio mecânico de flexão para avaliar o módulo de elasticidade e a resistência à flexão. O equipamento utilizado foi uma Máquina Universal de Ensaio Shimadzu modelo AG-I. O ensaio foi conduzido a temperatura ambiente de $23 \pm 2^\circ \text{C}$, com célula de carga de 10 kN e até 5 % de deformação dos corpos de prova. A distância entre os apoios foi de 64 mm e velocidade de travessa de 1,27 mm/min, sendo empregados 5 corpos de prova de cada material; o ensaio foi realizado de acordo a norma ASTM D-790 [83].

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS E COMPÓSITOS ANTES DA EXPOSIÇÃO A UV PELA TÉCNICA DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

4.1.1 Bentonita natural e modificada organicamente

A carga cerâmica usada neste trabalho foi uma bentonita sódica, pois a maioria dos elementos/compostos citados como característicos das bentonitas fazem parte da composição da argila usada neste trabalho, de acordo tabela 3.2. Foi observado o inchamento elevado da argila quando exposta a umidade ou misturada à água, fato que comprova realmente que a bentonita era sódica.

Grande quantidade de quartzo ficou retida durante o peneiramento da bentonita. A figura 4.1 mostra o difratograma da bentonita natural passando em mesh 635.

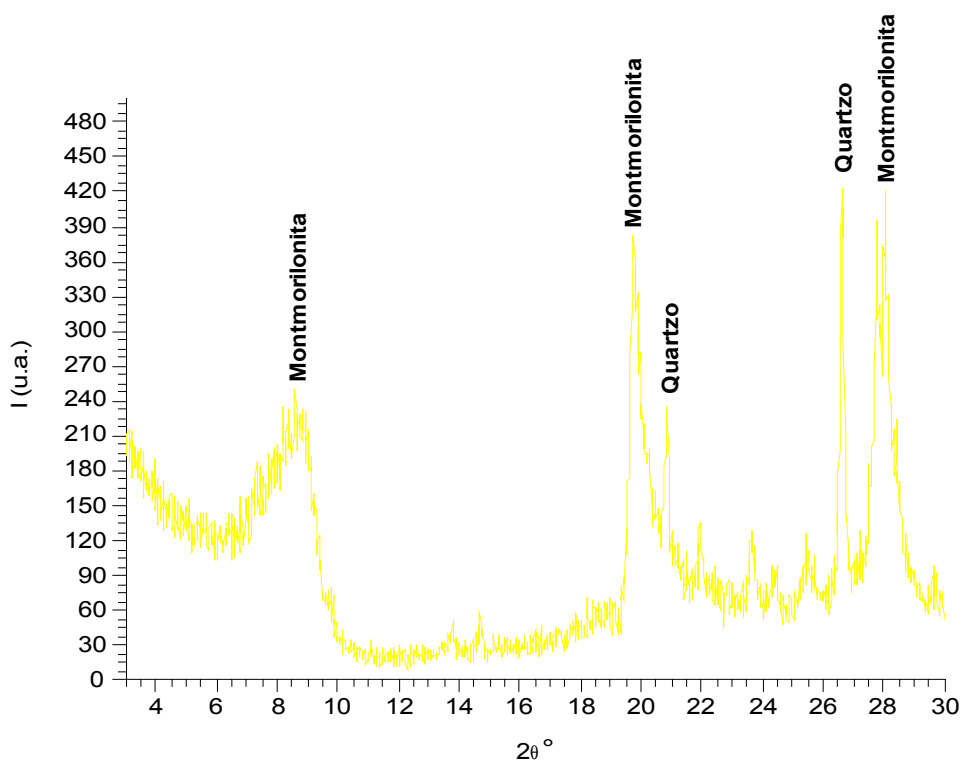


Figura 4.1 – Difratograma da bentonita natural.

No difratograma da figura 4.1 é possível observar picos característicos do quartzo (SiO_2), $2\theta = 21,5^\circ$ e $27,8^\circ$, e picos característicos da montmorilonita ($\text{Si}_{3.74}\text{Al}_{2.03}\text{Fe}_{0.03}\text{Mg}_{0.20}\text{O}_{11}$), $2\theta = 8,70^\circ$, $19,9^\circ$ e $27,9^\circ$.

Na figura 4.2 estão apresentados os difratogramas da amostra peneirada e da tratada com sal quaternário de amônio.

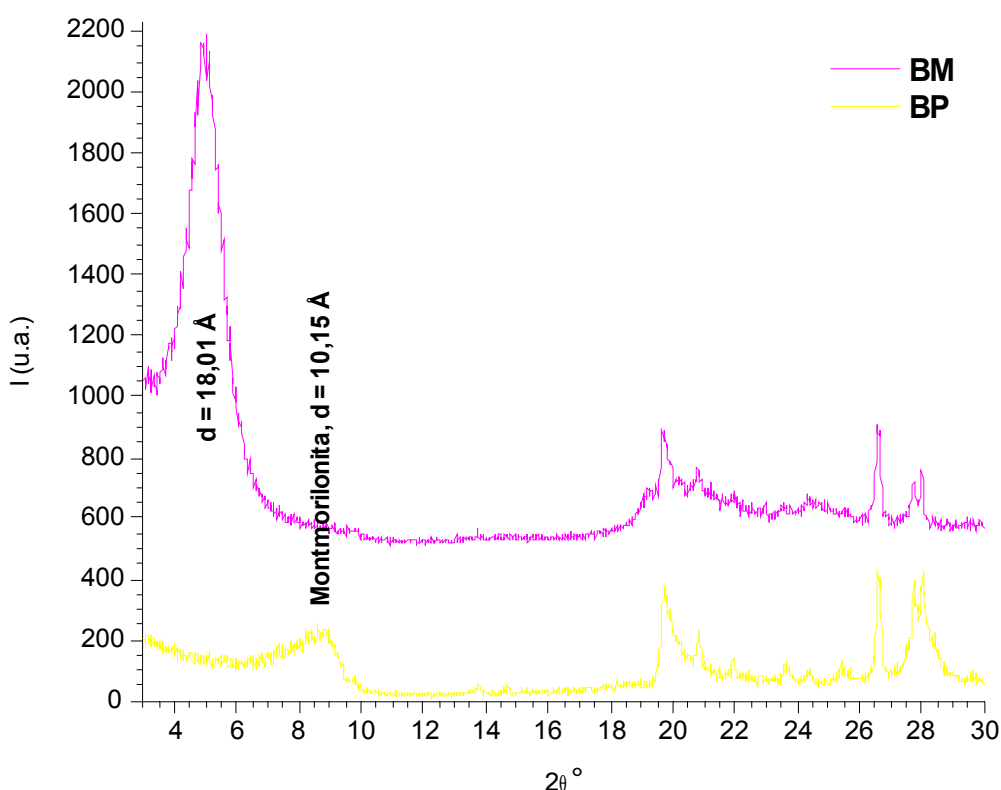


Figura 4.2 – Difratogramas de raios-X da amostra peneirada (BP) e da tratada com sal quaternário de amônio (BM).

Nos difratogramas de raios-X da argila bentonítica natural e da tratada observam-se picos característicos da montmorilonita. Os resultados de espaçamento basal (d_{001}) são de $10,15 \text{ \AA}$ para amostra natural e $18,01 \text{ \AA}$ para a amostra modificada organicamente.

O aumento da d_{001} da amostra tratada, ou seja, o deslocamento do pico para ângulos menores evidencia a efetiva intercalação dos cátions quaternários de amônio nas camadas interlamelares da argila. Houve a eficiência do

tratamento da argila com sal quaternário de amônio, pois ocorreu uma expansão nas camadas da argila, sendo favorável a intercalação do polímero.

4.1.2 Compósitos

A figura 4.3 apresenta os difratogramas obtidos da bentonita natural e do seu respectivo híbrido.

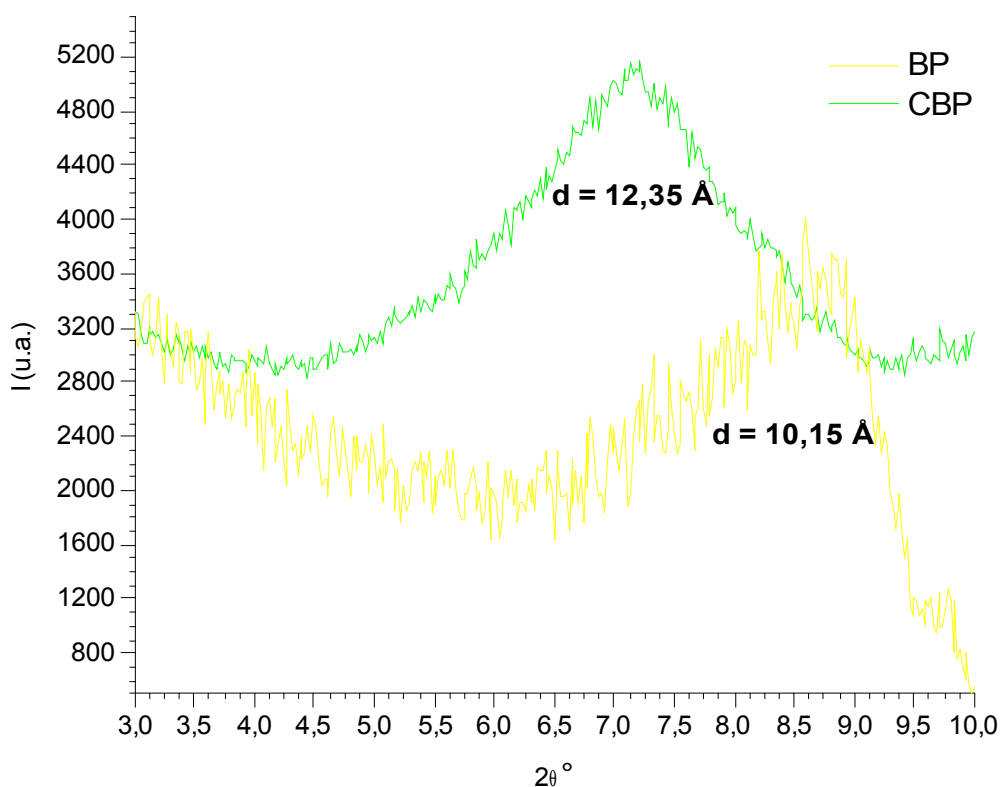


Figura 4.3 – Difratograma da bentonita natural (BP) e do compósito PP/Bentonita natural (CBP).

Pode ser verificada a ocorrência de um deslocamento do pico do compósito CBP (figura 4.3) para ângulos menores, correspondendo em termos de distância basal d_{001} a aumento de 10,15 Å para 12,35 Å. Esta mudança no difratograma pode ter ocorrido devido à formação de uma estrutura de

nanocompósito intercalado.

A estrutura de nanocompósito ocorreu no híbrido formado pela argila não tratada. Não existe nenhum agente compatibilizante nas lamelas de argila para superar a força eletrostática entre suas camadas, sendo que a tensão de cisalhamento deve ter sido quem contribuiu para esta separação. Isto indica que uma boa dispersão das partículas pode realmente ser alcançada pela ajuda das forças de cisalhamento durante a preparação e o processamento de nanocompósitos [58, 59, 89].

O difratograma da bentonita modificada quimicamente e o compósito preparado a partir desta, está apresentado na figura 4.4.

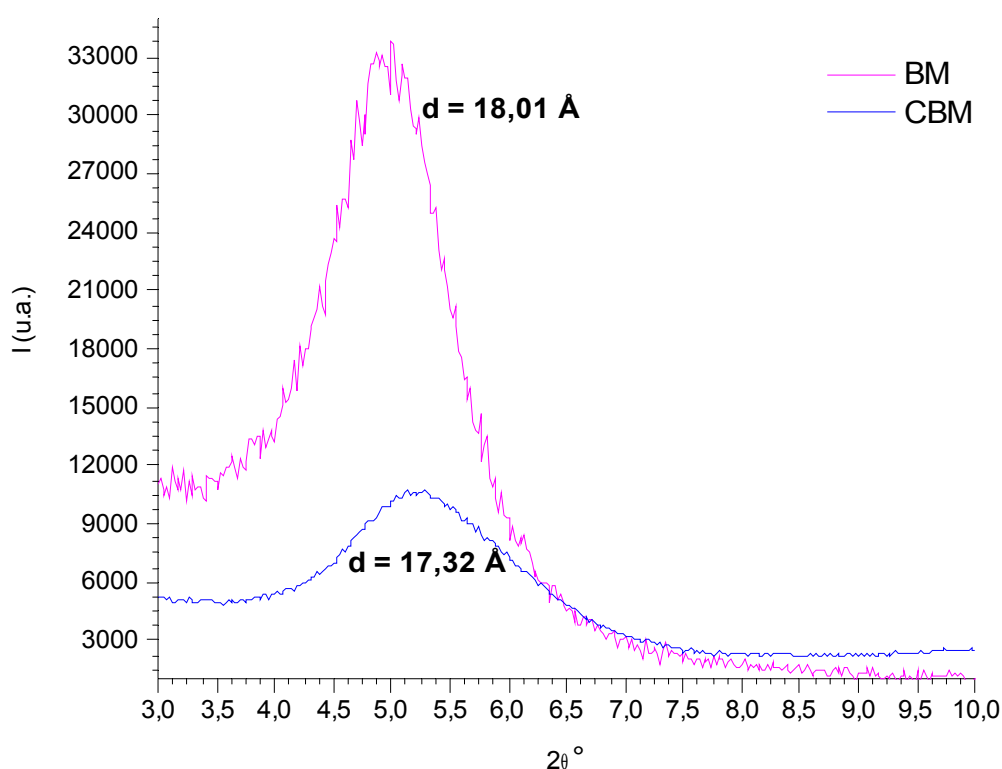


Figura 4.4 – Difratograma da bentonita tratada com sal quaternário de amônio (BM) e seu respectivo compósito, CBM.

De acordo com a figura 4.4, podemos observar que as amostras BM e CBM não tiveram muita diferença entre seus valores de distância basal. E, ao

contrário do almejado, a distância basal do compósito diminuiu em relação a bentonita modificada organicamente; isto pode ser uma indicação de que não ocorreu uma intercalação evidente entre o polímero e a carga. No entanto, ocorreu a diminuição na intensidade do pico de difração do compósito, este fato pode ser devido ao aumento na desordem na estrutura lamelar do silicato no compósito, a qual pode ser relacionada a presença de uma configuração parcialmente intercalada [2, 56].

De acordo com a literatura [45], o sal usado no trabalho se decompõe em temperatura próxima de 160 °C, e, pelo fato da temperatura de processamento dos sistemas estudados chegar a 220 °C, acredita-se que grande parte do sal tenha sido eliminada durante a preparação destes sistemas. Este processo pode ter feito com que as moléculas orgânicas fossem retiradas do espaço interlamelar das partículas da argila, colapsando sua estrutura. Conseqüentemente, ocorreu a diminuição da distância entre as camadas o que provavelmente dificultou a difusão do segmento de polímero para o interior das camadas da bentonita, levando apenas a formação de um compósito simples [42].

A figura 4.5 apresenta todos os resultados de DRX das amostras do trabalho, sendo todas amostras estão na mesma escala que apresentaram no ensaio.

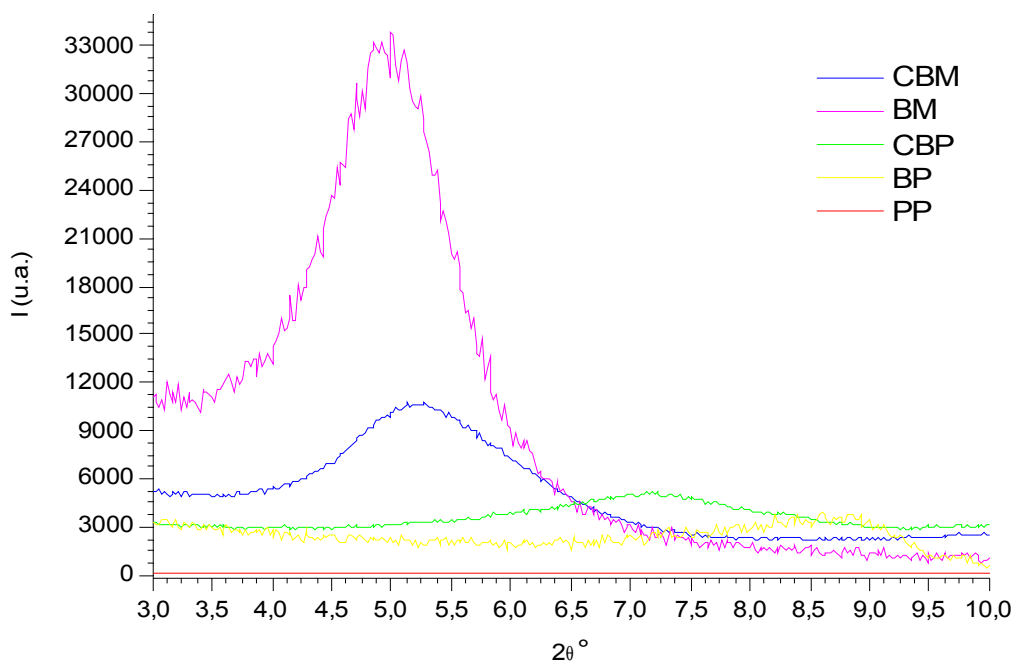


Figura 4.5 – Difratoograma do compósito com argila modificada (CBM), argila modificada (BM), compósito de argila natural (CBP), argila natural peneirada (BP) e polipropileno (PP).

Pode ser observado na figura 4.5 que apesar do deslocamento de CBM para ângulos maiores, o pico se encontra mais a esquerda do difratograma do que o pico da amostra CBP. Mas eles não podem ser comparados entre si em relação a estrutura formada após o processamento com o polímero. Segundo alguns autores, quando ocorre a formação de um novo pico em ângulos menores da argila primitiva, um nanocompósito intercalado é formado; e quando o pico é formado na mesma posição desta ou em ângulos maiores, apenas um sistema aglomerado ou imiscível, simples compósito, é formado [36, 56, 62].

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE PP PURO E DOS COMPÓSITOS DEGRADADAS

4.2.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas do DSC, figura 4.6, ilustram a fusão-cristalização no segundo ciclo de aquecimento-resfriamento das amostras não expostas ao ultravioleta.

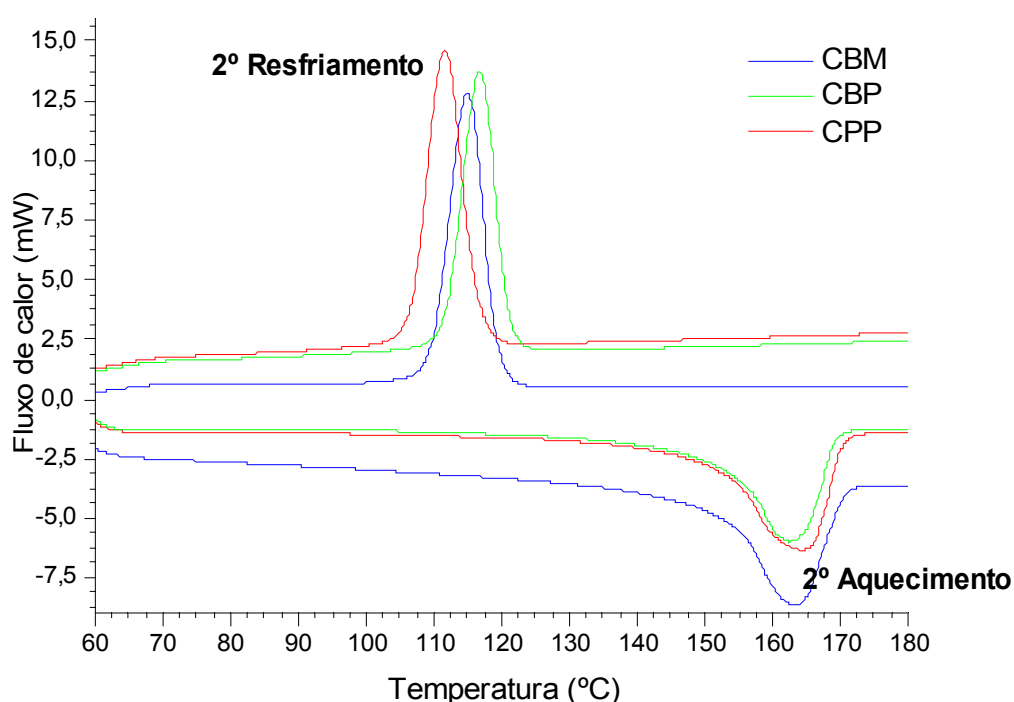


Figura 4.6 – Termograma de DSC do compósito com argila modificada (CBM), compósito de argila natural (CBP) e polipropileno (CPP) antes da degradação por UV.

O pico de cristalização do PP puro ficou em 111,7 °C; enquanto que adicionando 3 % em peso de argila natural ou modificada resultou numa pequena elevação dessa temperatura, 117,5 e 115,9 °C, respectivamente. Este resultado mostra que pequena adição de argila no PP resulta num aumento da temperatura de cristalização da matriz polimérica. Este efeito observado pode ser devido a ação das camadas de silicato como agente nucleante na

cristalização da matriz PP [90].

A temperatura de cristalização (T_c), a quantidade de cristalinidade (X_c) e a temperatura de fusão (T_f), extraídas dos termogramas, estão apresentadas na tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Valores de T_f , T_c e X_c para amostras de PP puro (CPP), CBP e CBM de todos os tempos de exposição a UV durante o segundo aquecimento/resfriamento.

Amostra	T_f (°C)	T_c (°C)	X_c (%)
CBM-T0	163,4 ± 0,11	115,9 ± 0,11	52,7 ± 0,31
CBM-T1	161,4 ± 0,14	116,8 ± 0,15	51,0 ± 0,09
CBM-T5	158,1 ± 0,18	114,8 ± 0,08	53,6 ± 0,25
CBM-T10	157,6 ± 0,24	114,2 ± 0,18	51,0 ± 0,37
CBM-T20	143,6 ± 0,17	112,2 ± 0,19	49,9 ± 0,27
CBP-T0	162,6 ± 0,09	117,5 ± 0,11	51,0 ± 0,34
CBP-T1	161,6 ± 0,13	118,4 ± 0,15	54,0 ± 0,54
CBP-T5	159,6 ± 0,18	116,4 ± 0,08	52,7 ± 0,15
CBP-T10	157,0 ± 0,21	114,5 ± 0,18	49,8 ± 0,55
CBP-T20	151,3 ± 0,17	112,2 ± 0,21	50,2 ± 0,27
CPP-T0	164,3 ± 0,08	111,7 ± 0,12	53,2 ± 0,13
CPP-T1	165,7 ± 0,19	111,7 ± 0,19	52,3 ± 0,20
CPP-T5	160,2 ± 0,16	111,0 ± 0,19	50,5 ± 0,41
CPP-T10	157,4 ± 0,05	110,5 ± 0,19	50,7 ± 0,22
CPP-T20	151,4 ± 0,18	109,3 ± 0,17	49,2 ± 0,29

Com os dados de temperatura de fusão da tabela 4.1 foi elaborado o gráfico da figura 4.7.

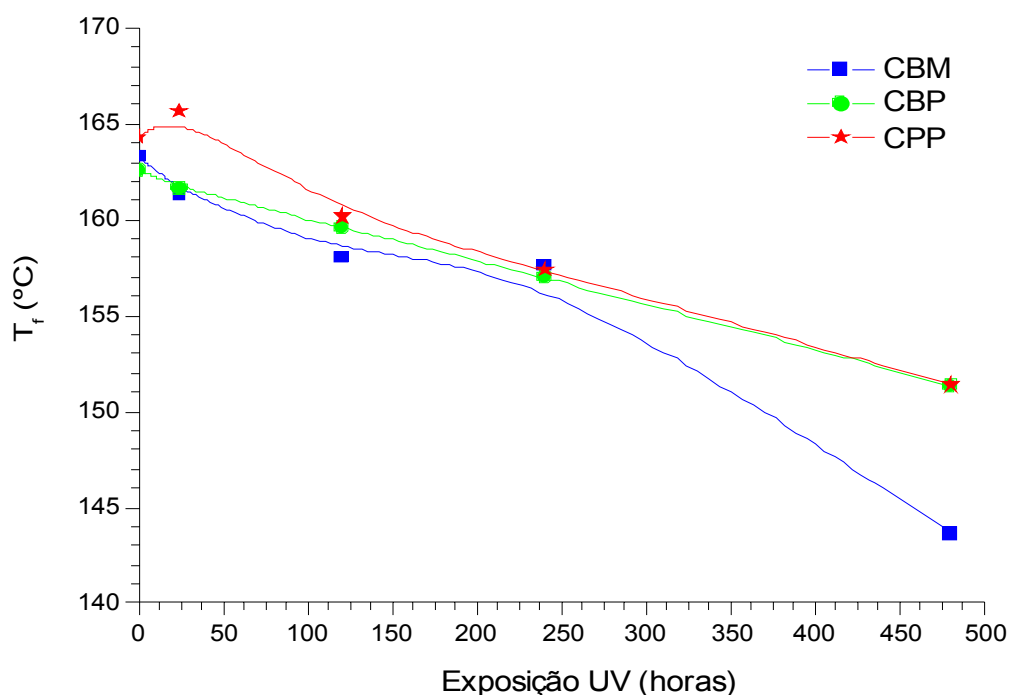


Figura 4.7 – Temperatura de fusão das amostras de polímero puro e dos compósitos expostos a raios UV.

Como pode ser observado na figura 4.6 e na tabela 4.1 os sistemas sem exposição UV apesar de apresentaram diferença na temperatura de fusão e temperatura de cristalização entre as composições, a mesma não é muito expressiva; isto pode ser devido a pouca quantidade de argila na composição. No entanto, não ocorreu nenhuma influência no grau de cristalinidade, tanto para amostras antes e após exposição aos raios UV, tabela 4.1.

Os materiais híbridos apresentaram semelhança no formato dos picos, os quais também são idênticos aos picos de fusão e cristalização do polímero puro, figura 4.6. Logo, as propriedades mecânicas dos nanocompósitos de bentonita modificada com o sal, em comparação com os não modificados, provavelmente não serão influenciadas pela sua cristalinidade, visto que a presença da argila, independente do seu tratamento de superfícies, não provocou alteração significativa na cristalinidade dos nanocompósitos.

A redução no ponto de fusão com o aumento no tempo de exposição,

figura 4.7, pode ser devido aos processos químicos de cisão da cadeia e conseqüente diminuição da massa molecular; bem como também pode ser decorrente das reações de oxidação na superfície dos cristais, o que aumenta a energia livre dos cristais [68]. Num estudo de Rabello e White [85], foi mostrado que após exposições por tempos maiores que 24 semanas, essa redução da temperatura de fusão cessa; isto pode ser associado ao esgotamento dos sítios disponíveis para reação. A diminuição da temperatura de fusão também pode ser devido a perda de ordem do sistema; mas isto não se aplica a este trabalho, porque não tem grande evidência de redução da cristalinidade durante a fotodegradação [85].

A figura 4.7 indica que somente após 10 dias as amostras apresentam uma variação entre seus comportamentos; até os 10 dias de exposição todos os materiais apresentam valores semelhantes; após esse período o nanocompósito de argila modificada diminui em quase 8 graus sua temperatura de fusão, em relação aos outros materiais. Fazendo-se uma analogia a temperatura de fusão do PP puro, a qual diminui com a redução da massa molecular, tem-se que o material degradado contém moléculas menores, devido ao processo de cisão de cadeia, e moléculas defeituosas devido a presença de grupos carbonila e hidroperóxidos. Desta forma, considera-se que ocorre redução na T_f com o aumento do tempo de exposição a UV. Desta forma, CBM foi mais afetado pelo longo período sob luz UV, e conseqüentemente deve ter sido o material mais degradado.

Nas figuras 4.8, 4.9 e 4.10 estão os termogramas de cada material, CPP, CBM e CBP, de todos os tempos de degradação por UV.

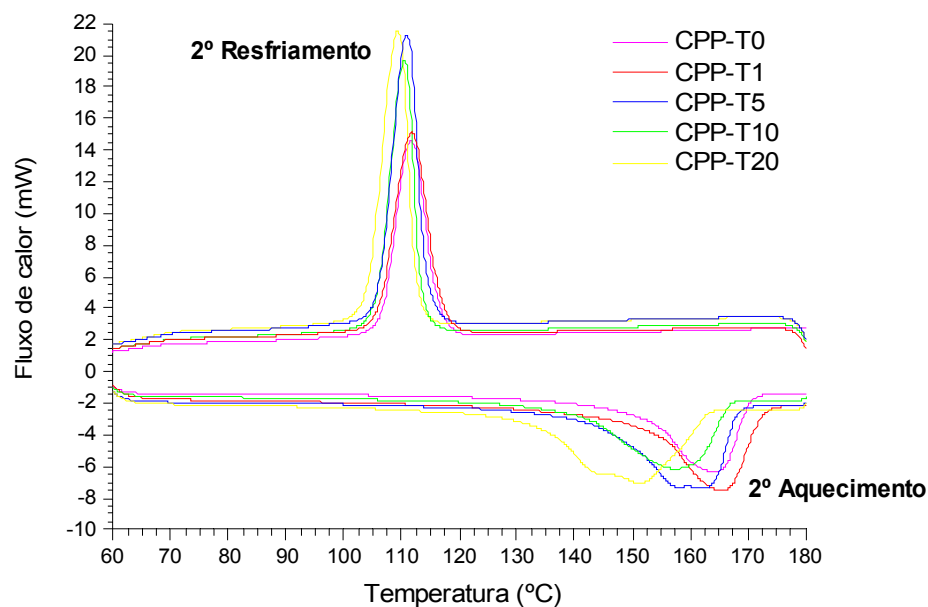


Figura 4.8 – Termograma de DSC da fusão e cristalização das amostras de polímero puro (CPP), com tempos variando de zero (T0) até 20 dias (T20) de exposição de luz UV.

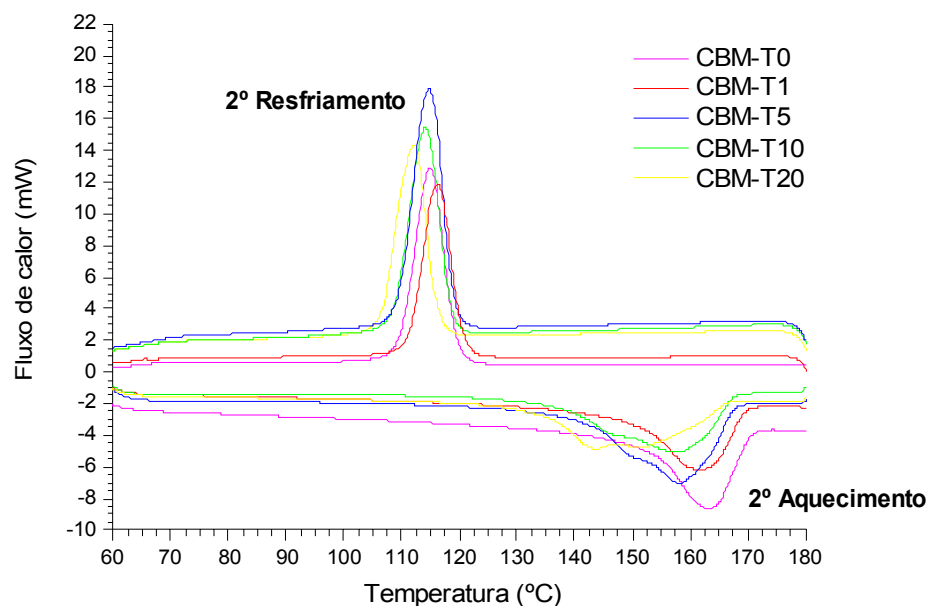


Figura 4.9 – Termograma de DSC da fusão e cristalização das amostras compósito com bentonita modificada (CBM), com tempos variando de zero (T0) até 20 dias (T20) de exposição de luz UV.

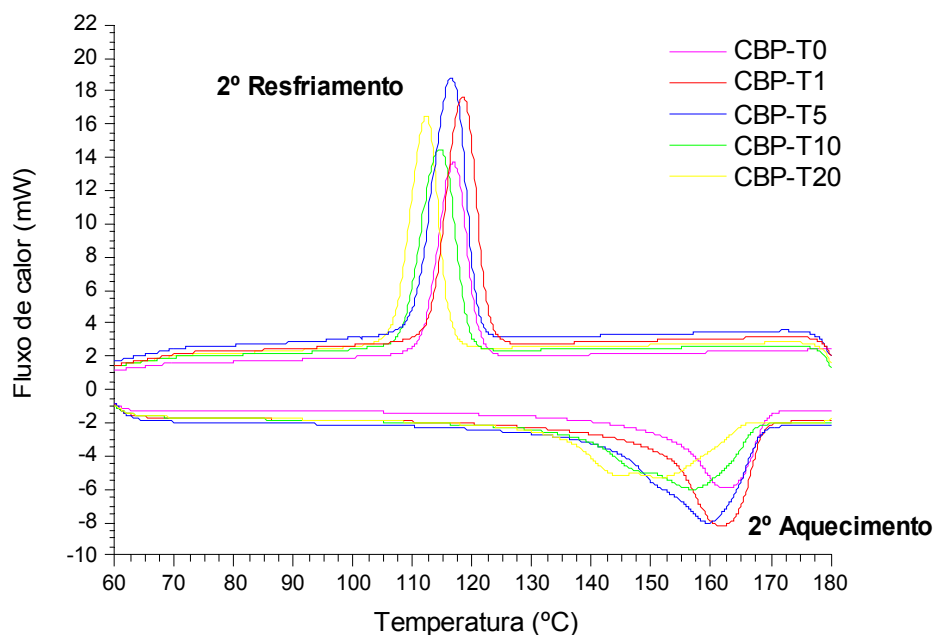


Figura 4.10 - Termograma de DSC da fusão e cristalização das amostras de compósito de bentonita peneirada (CBP), com tempos variando de zero (T0) até 20 dias (T20) de exposição de luz UV.

Todas as amostras expostas por 480 horas ao UV apresentam picos duplos nos termogramas, figuras 4.8 a 4.10. Esta característica pode ser relacionada ao fato de que moléculas degradadas formam cristais relativamente instáveis durante o resfriamento rápido; no re-aquecimento esses cristais se fundem novamente e então se re-cristalizam numa fase mais estável e subsequentemente, fundem a uma temperatura mais elevada; originando um pico duplo nos termogramas de DSC [68, 70, 91].

4.2.2 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

O CBP e o CBM apresentam algumas bandas distintas do polímero puro. Estas bandas são vibrações em frequências características da argila, figura 4.11.

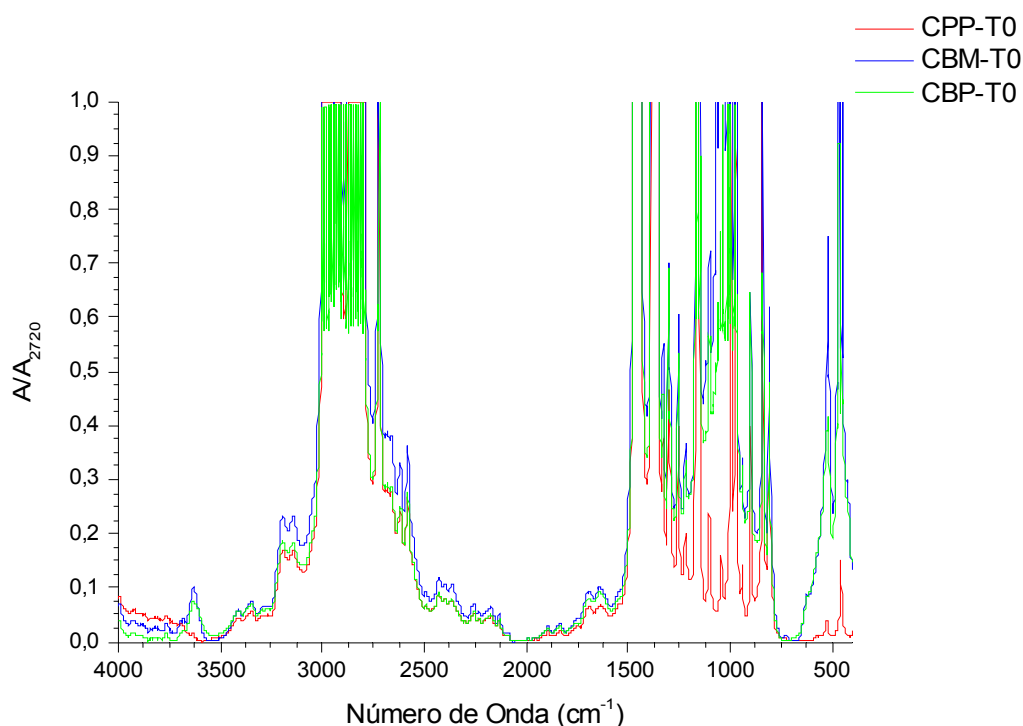


Figura 4.11 – FTIR das amostras de nanocompósitos e polipropileno puro.

Na figura 4.11 podemos observar maior intensidade dos picos dos materiais híbridos na região de baixa frequência. Nesta região estão localizadas picos devido às vibrações de deformação axial Al-O, em torno de 516 cm⁻¹, e vibração de deformação angular Si-O em torno de 563 cm⁻¹; estas vibrações ocorrem devido a presença do montmorilonita no polímero [65, 92]. Outra faixa de vibrações mais intensa nos nanocompósitos pode ser observada em 1000-1100 cm⁻¹, esta corresponde a vibrações de deformação axial de Si-O [65, 92, 93].

O resultado da fotooxidação das amostras deste trabalho estão apresentados nas figuras 4.12 à 4.17.

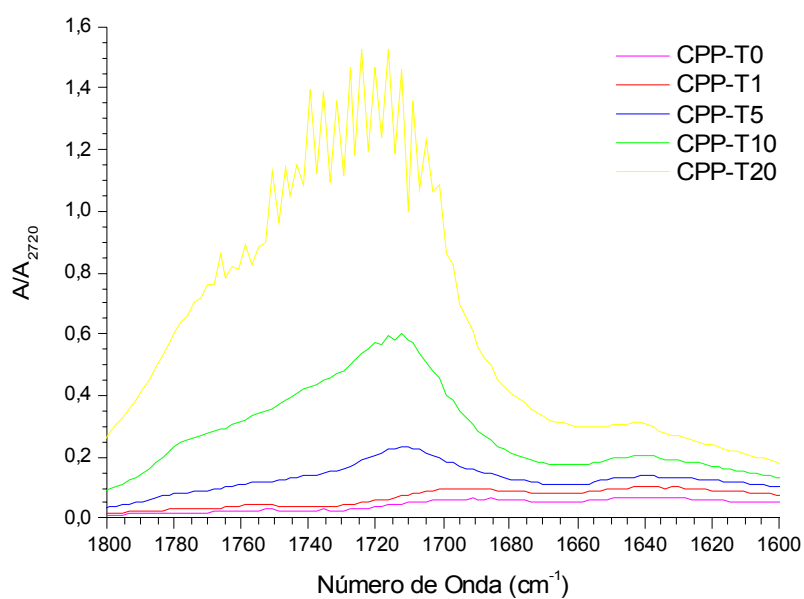


Figura 4.12 – Espectro de FTIR na região carbonílica para amostras polímero puro expostas a luz UV em diferentes tempos.

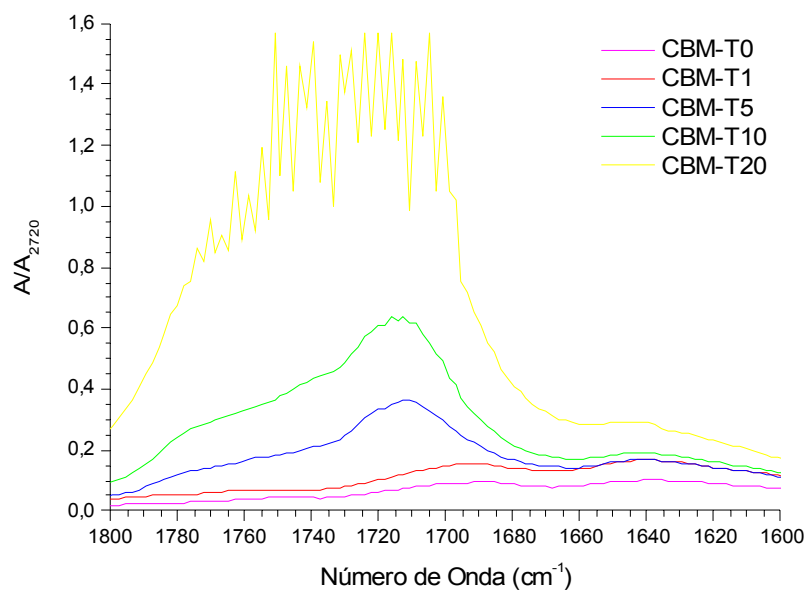


Figura 4.13 – Espectro de FTIR na região carbonílica para amostras polímero/argila modificada expostas a luz UV em diferentes tempos.

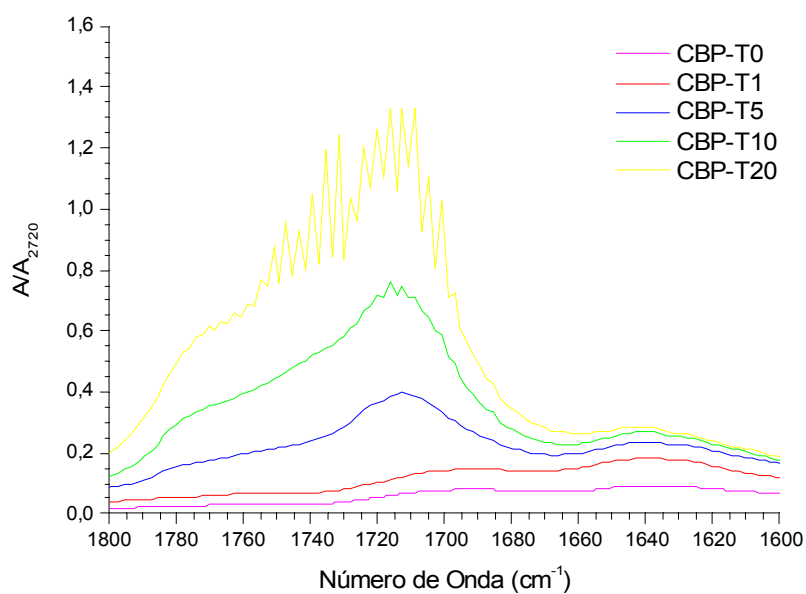


Figura 4.14 – Espectro de FTIR na região carbonílica para amostras polímero/argila natural expostas a luz UV em diferentes tempos.

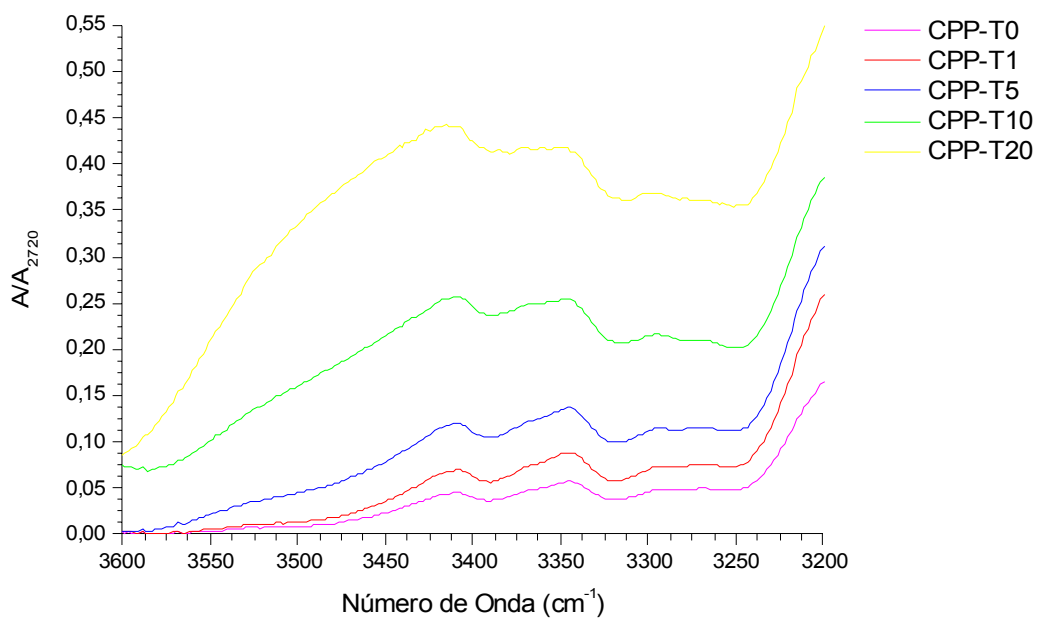


Figura 4.15 – Espectro FTIR na região hidroxílica para amostras polímero puro expostas a luz UV em diferentes tempos.

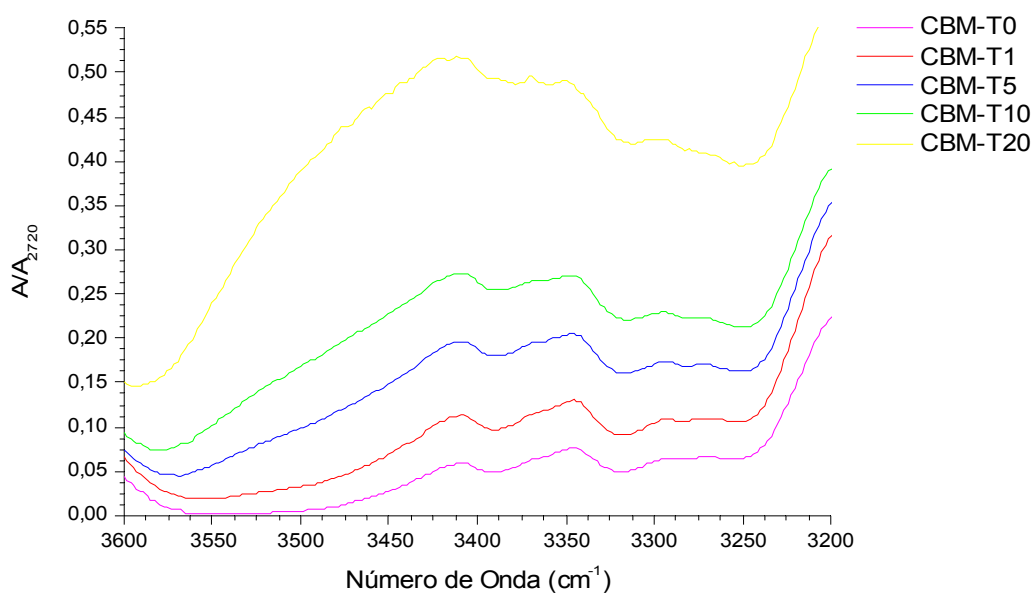


Figura 4.16 – Espectro FTIR na região hidroxílica para amostras polímero/argila modificada expostas a luz UV em diferentes tempos.

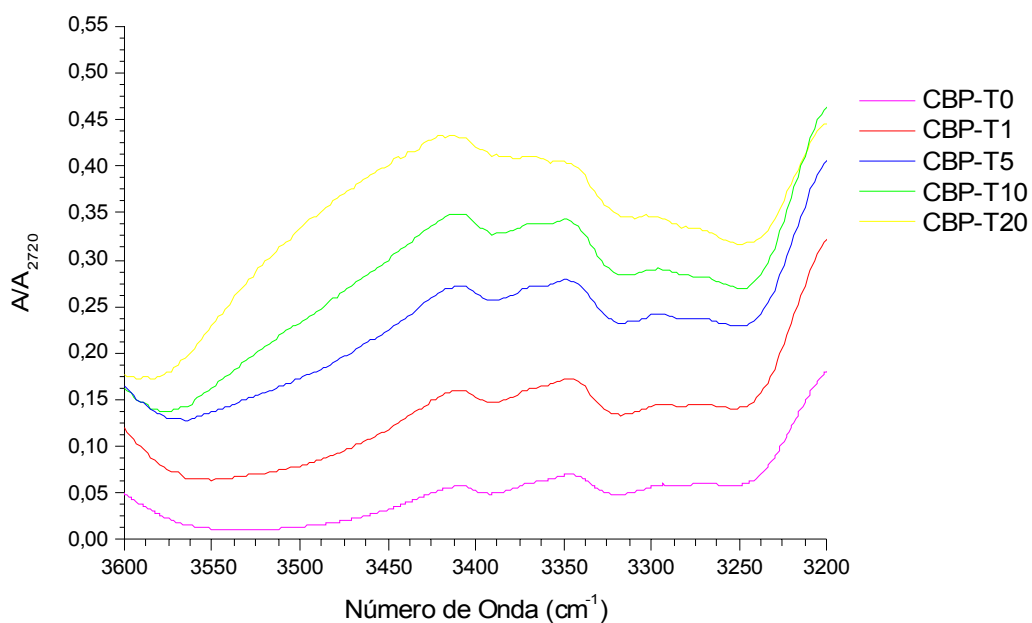


Figura 4.17 – Espectro FTIR na região hidroxílica para amostras polímero/argila natural expostas a luz UV em diferentes tempos.

A avaliação do espectro de infravermelho de PP/montmorilonita após radiação UV na presença de oxigênio é comparável ao PP puro, e é caracterizado principalmente na formação de grupos carbonila, principalmente cetonas, ésters e ácidos, figuras 4.12, 4.13 e 4.14; e grupos hidroxila, principalmente hidroperóxidos e alcoóis, figuras 4.15, 4.16 e 4.17.

Pode ser observada nos gráficos 4.12, 4.13 e 4.14 a irregularidade das curvas das amostras expostas por 20 dias a luz UV. A intensidade da degradação foi muito alta para estas amostras, sendo que “estourou” o espectro. Desta forma, estes valores não foram utilizados no gráfico do índice de carbonila, figura 4.18.

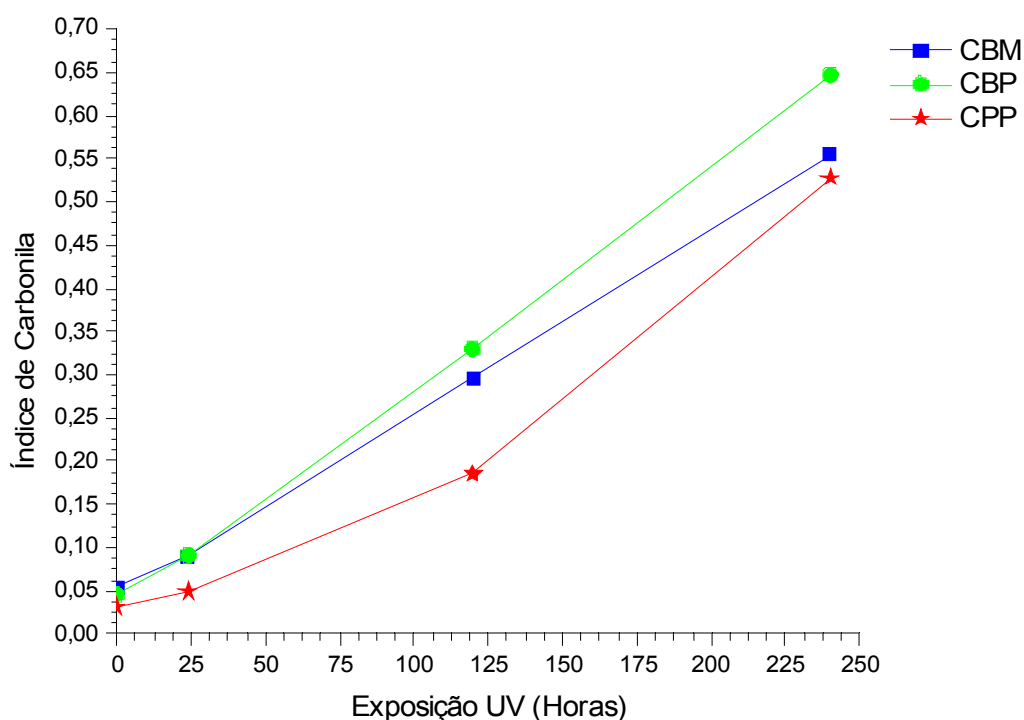


Figura 4.18 – Índices de carbonila (IC) em função do tempo de degradação.

As figuras 4.12, 4.13 e 4.14 mostram o aumento da intensidade de absorção na região dos produtos da degradação oxidativa do PP; isto indica o progresso da degradação com o aumento do tempo de exposição a luz UV. Na região carbonílica a oxidação foto-química leva a formação de uma banda

larga, que indica que mais de um foto-produto foi formado. Os grupos funcionais que contribuem para o formato do pico na região carbonílica são: lactona (perto de 1780 cm^{-1}), éster (em torno de 1735 cm^{-1}), cetona (em 1715 cm^{-1}) e ácido carboxílico (ao redor de 1700 cm^{-1}) [93]. A presença de um ombro, em 1634 cm^{-1} , corresponde ao resultante da banda olefínica [65].

Na região hidroxílica, figuras 4.15 a 4.17, a banda larga formada tem um pico principal em torno de 3400 cm^{-1} , corresponde ao grupo hidroxila, e é composto da absorção O-H de hidroperóxidos e alcoóis, e com pouca contribuição da absorção dos ácidos carboxílicos, os quais têm uma absorção máxima em frequências menores [31, 65].

Neste trabalho as amostras contendo montmorilonita, tanto a natural quanto para a modificada, tiveram a forma da banda de oxidação e a intensidade relativa da banda carbonila muito parecida com a do polipropileno puro. Isto indica que compósitos polipropileno/montmorilonita e PP desenvolvem os mesmos foto-produtos. Este resultado sugere que o mecanismo de oxidação do polímero não foi modificado pela presença da argila [31, 65, 75].

Nas amostras expostas aos raios UV, houve um aumento progressivo na extensão da degradação, em termos de IC, sem que ficasse aparente algum tempo de indução, figura 4.18. As curvas são muito parecidas entre os materiais, havendo pouca diferença entre os valores até o tempo de 10 dias.

Uma analogia pode ser feita baseando-se no gráfico apresentado no tópico anterior, figura 4.7, que comparou as temperaturas de fusão em função do tempo de exposição. Naquele gráfico, até o ponto referente a 10 dias sob luz UV todas amostras tinham valores muito parecidos de T_f ; e, no entanto, no tempo igual a 20 dias a amostra CBM apresentou considerável diferença, abaixando T_f em relação aos outros materiais; sendo que a diminuição da temperatura de fusão pode ser consequência do aumento do grau de degradação.

Comparando-se as figuras 4.15, 4.16 e 4.17, pode ser observado que para a amostra CBM com tempo igual a 20 dias, a curva é mais intensa que

dos outros materiais; este fato pode indicar que a amostra CBM degradou mais que os outros materiais. Provavelmente se pudesse ser calculado o IC para tempos iguais a 20 dias, este valor seria mais alto para o material CBM.

Se ocorreu a decomposição dos íons amônio, estes podem ser responsáveis pela criação de sítios ativos nas camadas do silicato. Esses sítios podem induzir maior formação de radicais livres sob radiação UV e acelerar a degradação fotooxidativa [60, 65]. Pois a argila orgânica, além de ter a argila na composição, ainda tem provavelmente parte do sal de amônio na sua estrutura, o que seria mais um meio facilitador para iniciar a degradação na matriz polimérica [31].

4.2.3 Microscopia Ótica

As morfologias da superfície das amostras usadas neste trabalho estão na figura 4.19 – 4.27.

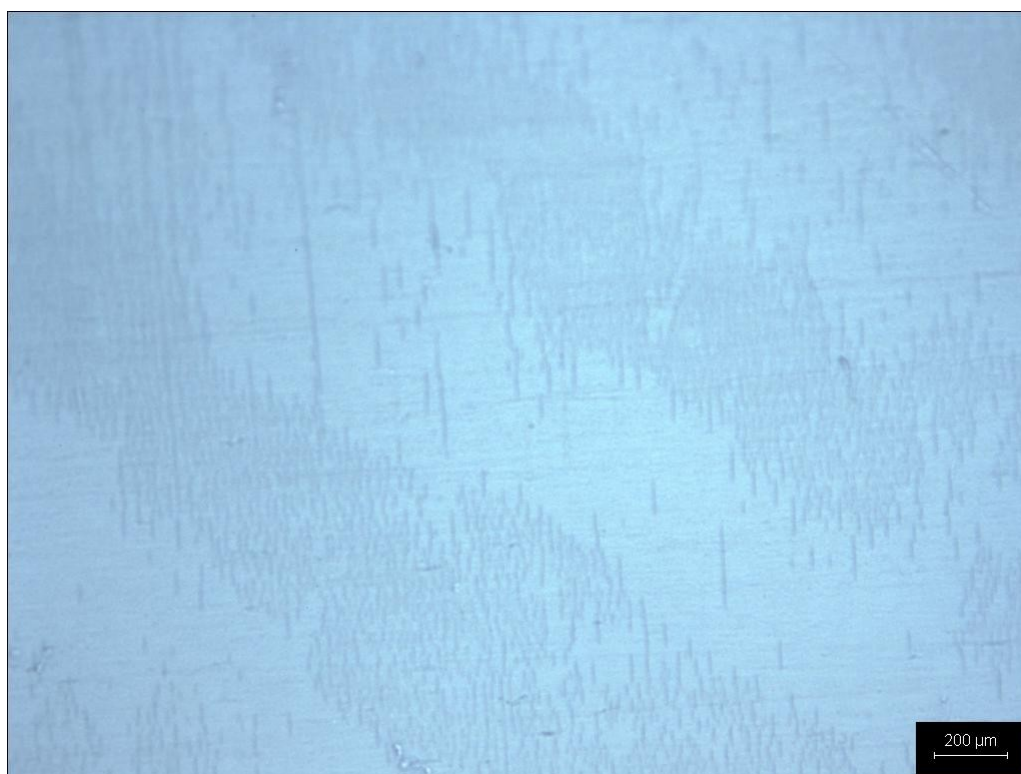


Figura 4.19 – Micrografia da amostra de PP após exposição UV durante 120 horas.

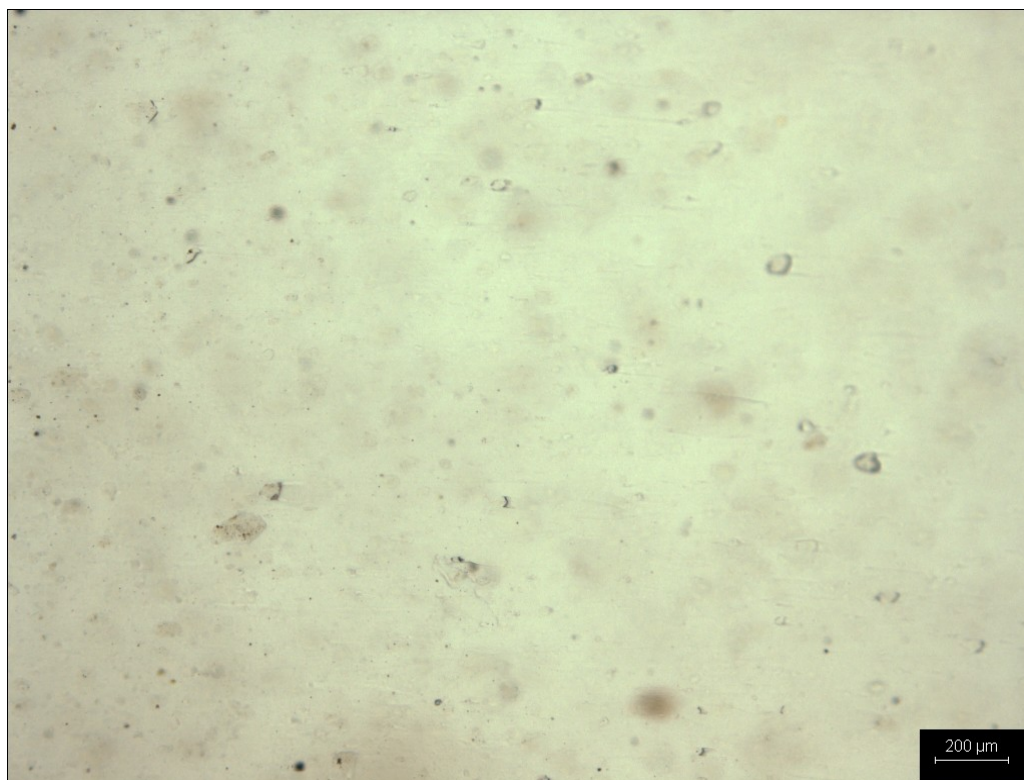


Figura 4.20 – Micrografia da amostra de CBM após exposição UV durante 120 horas.

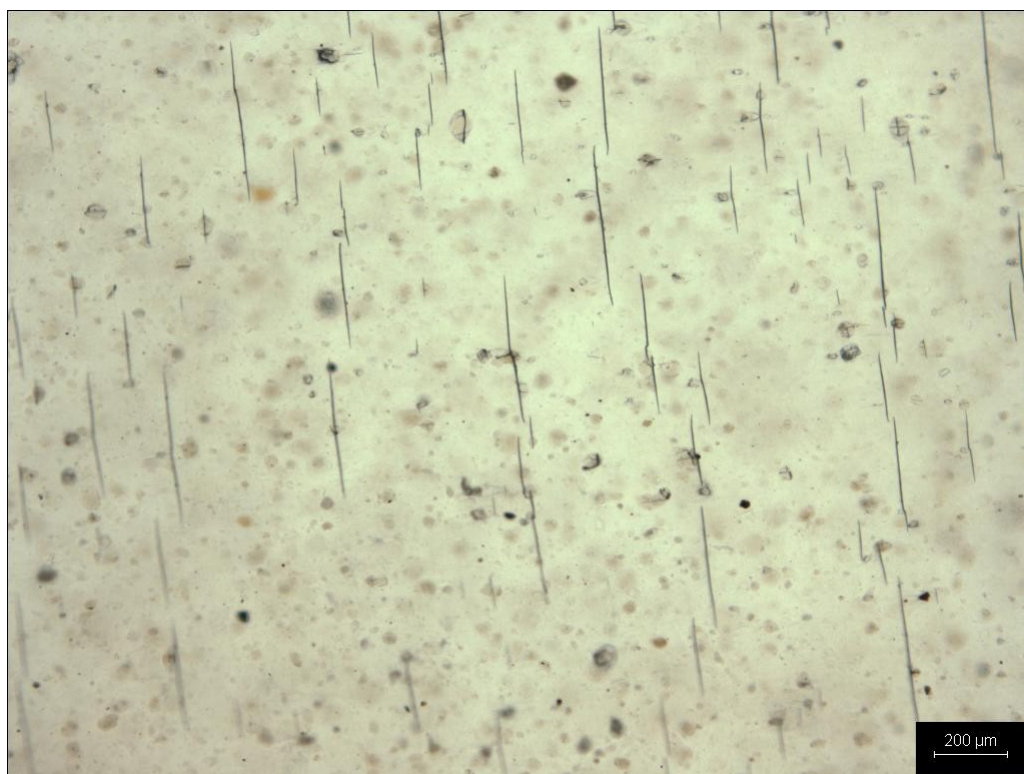


Figura 4.21 – Micrografia da amostra de CBP após exposição UV durante 120 horas.

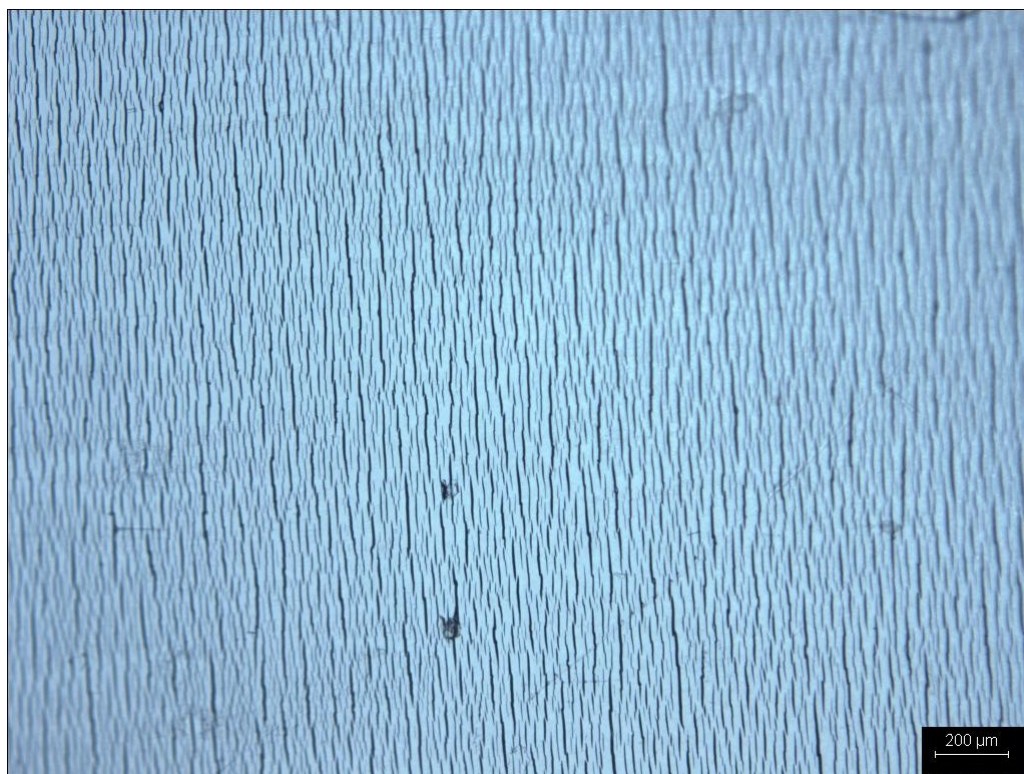


Figura 4.22 – Micrografia da amostra de CPP após exposição UV durante 240 horas.

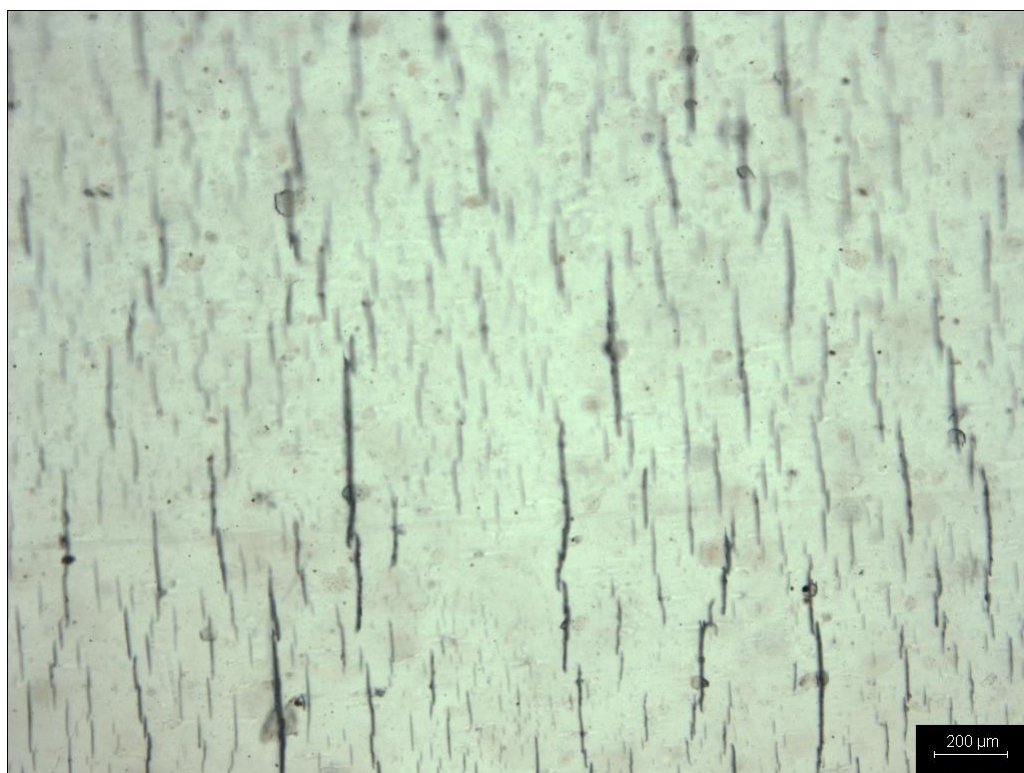


Figura 4.23 – Micrografia da amostra de CBM após exposição UV durante 240 horas.



Figura 4.24 – Micrografia da amostra de CBP após exposição UV durante 240 horas.

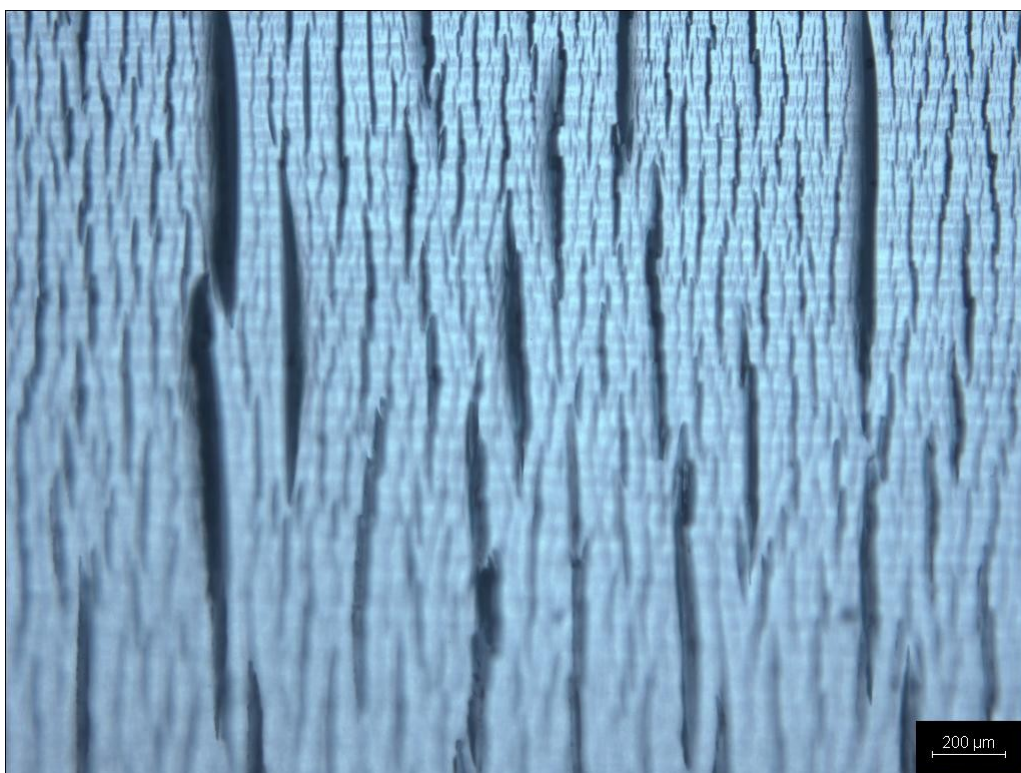


Figura 4.25 – Micrografia da amostra de CPP após exposição UV durante 480 horas.

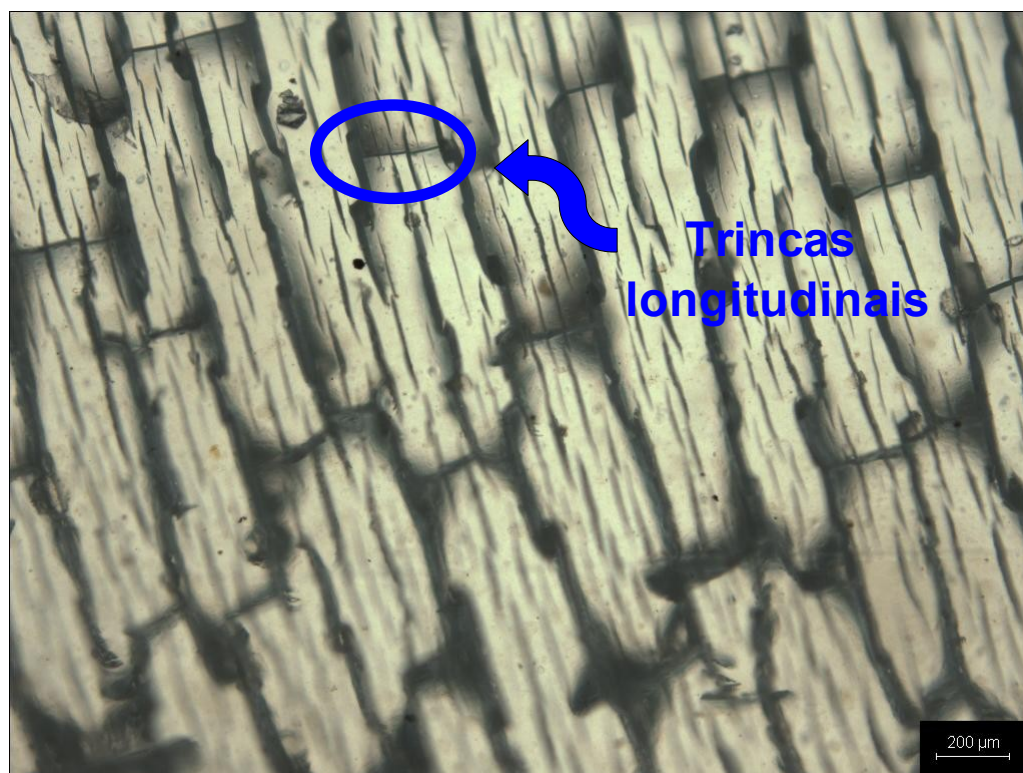


Figura 4.26 – Micrografia da amostra de CBM após exposição UV durante 480 horas.

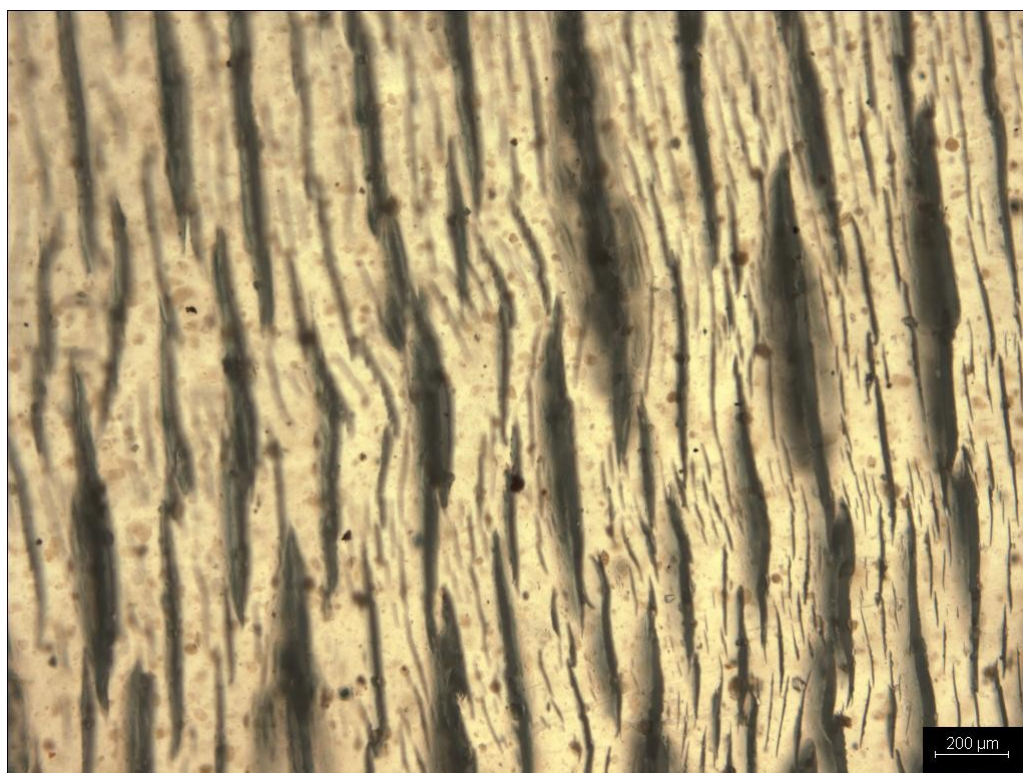


Figura 4.27 – Micrografia da amostra de CBP após exposição UV durante 480 horas.

As micro-fissuras na superfície de todas as amostras ocorreram perpendicularmente a direção de injeção, indicando haver uma relação entre as trincas e a direção do preenchimento do molde [77, 85]. Este fato pode ser por causa do processo de injeção. Nesta etapa pode ocorrer a introdução de um certo grau de orientação nas amostras; e desta forma, as linhas de fluxo podem gerar um favorecimento na geração de trincas; a concentração de trincas em amostras injetadas aumenta com o aumento da orientação da superfície. Devido a efeitos de fluxo e pressão durante a moldagem por injeção, a superfície das amostras tem elevada orientação e conseqüentemente maior concentração de trincas, se comparado a amostras moldadas por compressão [85].

Trincas superficiais transversais aparecem espontaneamente logo na primeira semana de exposição. As amostras de CBP e PP puro apresentam fissuras após 120 horas de radiação na câmara de envelhecimento, figura 4.19 e 4.21. Foi verificado que na amostra de polímero puro existe muito mais trincas do que na amostra CBP, e também que as trincas são menores e não estão distribuídas homogeneamente na superfície da amostras, estão em “manchas”. A heterogeneidade pode não ocorrer somente entre a superfície e o meio da amostra, mas também, em escala menor, entre a fase amorfa e cristalina; isto demonstra a natureza heterogênea da degradação UV [77].

Mesmo utilizando maiores aumentos no microscópio, não foram localizadas trincas nas amostras CBM após 5 dias de envelhecimento, figura 4.20. Este fato não pode ser interpretado como maior estabilidade inicial devido aos valores encontrados para índice de carbonila do material CBM ser muito semelhante as outras amostras. Devido a pouca literatura sobre microscopia de nanocompósito de PP, não foi possível nenhuma analogia concreta que explicasse esse retardamento na formação de trincas; sendo que se for analisado só em termos de início de degradação o compósito com argila modificada têm mais sítios ativos que os outros materiais; e desta forma, deveria iniciar a formação de trincas antes das outras amostras [31, 65, 66].

Decorrido 240 horas de exposição a radiação UV todas as amostras apresentaram trincas, figura 4.23, 4.24 e 4.25. Foram verificadas muitas

fissuras entre trincas grandes. CBM foi a amostra que apresentou a superfície menos trincada; as outras amostras (CBP e CPP) tem a superfície cheia de trincas, uniformemente distribuídas.

A última avaliação da superfície das amostras em função do tempo de degradação apresentou novamente micrografias bem diferentes entre os materiais analisados. De acordo com a literatura, a terceira semana de exposição resulta em uma superfície repleta de trincas, sendo que além das trincas transversais, são formadas trincas longitudinais [73]. A amostra CBM, figura 4.26, foi a única a apresentar trincas longitudinais. As amostras de CPP e CBP continuaram somente com as trincas e fissuras transversais, figura 4.25 e 4.27, respectivamente. Este resultado apenas confirma o que já foi discutido para ensaio DSC e FTIR, que a amostra CBM no último tempo de exposição tem uma aceleração no grau de degradação.

4.2.4 Ensaio de Flexão

O módulo de flexão das amostras está apresentado na figura 4.28.

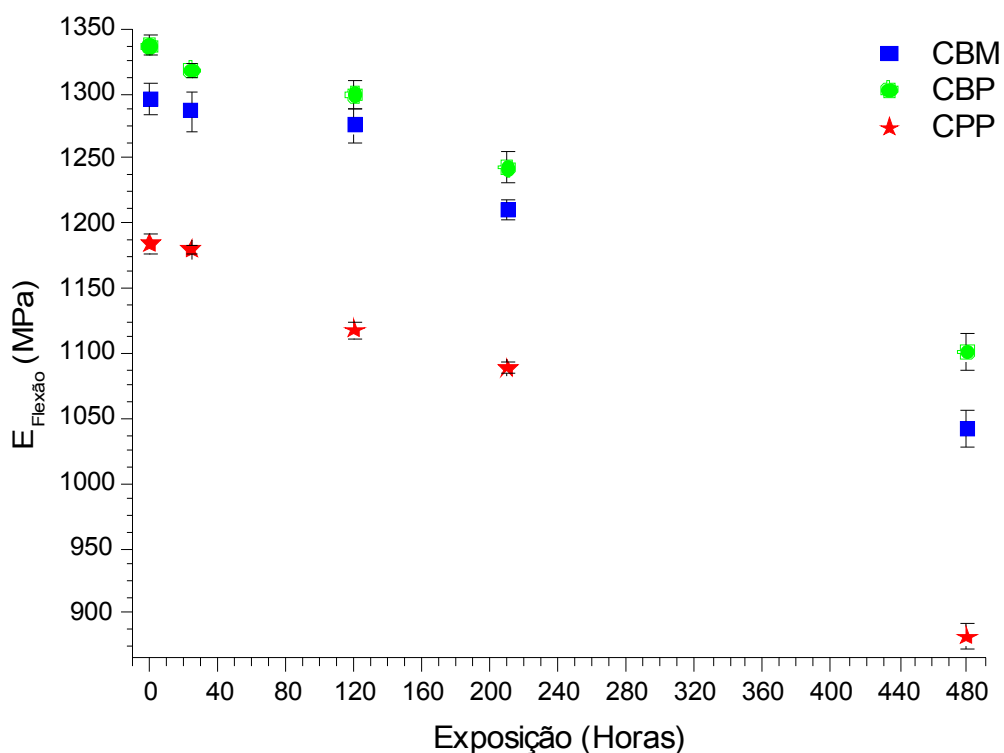


Figura 4.28 – Módulo de flexão de todas as amostras em função do tempo de exposição a luz UV.

Pode ser observado na figura 4.28 que existe um aumento dos valores de resistência de módulo de flexão dos materiais híbridos em relação ao PP puro. Esse aumento é devido a ação de carga que a argila e a boa interação entre ela e a matriz. A amostra CBP apresenta módulo de flexão ligeiramente maior que a amostra CBM, isto deve ser decorrente da melhor dispersão da argila no polímero, como verificado no ensaio de raios-X.

O tempo de degradação só gera maior influência no resultado após longo tempo de exposição a luz UV. Pode ser um indicativo que as propriedades mecânicas não são afetadas logo após a formação dos primeiros foto-produtos.

5 CONCLUSÃO

Com base nos resultados apresentados neste estudo foi chegado as seguintes conclusões:

- O sal quaternário de amônio cetil trimetilamoneobrometo é eficiente na troca pelo cátion sódio.
- Apenas o tratamento de superfícies da argila montmorilonita, não garante a obtenção de nanocompósitos intercalados / esfoliados.
- A composição formada com o PP / argila natural tem uma característica de nanocompósito intercalado.
- As partículas de argila agem como agente nucleante no polímero, aumentando a temperatura de cristalização.
- A temperatura de fusão diminui a medida que aumenta a degradação.
- Aumento dos foto-produtos nas amostras com o tempo de exposição UV.
- O efeito dos raios UV desencadeia a formação de trincas superficiais transversais nas amostras CPP e CBP após 120 horas de irradiação.
- A amostra CBM só apresenta trincas transversais após 240 horas.
- Elevada degradação é evidenciada com o aparecimento de trincas longitudinais, sendo que CBM foi a única que apresentou este tipo de trinca.
- Os materiais híbridos apresentam maior módulo de flexão em relação ao polipropileno puro;
- Melhor interação da argila com o polímero acarreta um maior módulo de flexão.
- O módulo de flexão das amostras diminui em função do aumento de degradação por UV.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Utilizar outros tipos de sais com estabilidade térmica maior;
- Variar as condições de processamento, como exemplo a taxa de cisalhamento ou perfil de rosca;
- Estudar a formação e a degradação de filmes do material;
- Verificar o desempenho da argila purificada em outros tipos de polímeros;
- Estudar a influência da degradação em outras propriedades mecânicas;
- Analisar amostras em menores intervalos de exposição, principalmente para análise da superfície por microscopia ótica.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ACEVEDO, E. M. **Nanotecnologia y nanocompositos**. Disponível em :
<http://cabierta.uchile.cl/revista/29/mantenedor/sub/educacion_3.pdf>.
Acesso em: 23 out. 2006.
- [2] MODESTI, M. et al. Thermal behaviour of compatibilised polypropylene nanocomposite: effect of processing conditions. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 4, p. 672-680, 2006.
- [3] LEE, J. W.; LIM, Y. T.; PARK, O. O. Thermal characteristics of organoclay and their effects upon the formation of polypropylene/organoclay nanocomposites. **Polymer Bulletin**, v. 45, p. 191-198, 2000.
- [4] GARCÍA-LÓPEZ, D. et al. Polypropylene-clay nanocomposites: effect of compatibilizing agents on clay dispersion. **European Polymer Journal**, v. 39, n. 5, p. 945-950, 2003.
- [5] TOTH, R. et al. Computer simulation of polypropylene/organoclay nanocomposites: characterization of atomic scale structure and prediction of binding energy. **Polymer**, v. 45, n. 23, p. 8075-8083, 2004.
- [6] BUREAU, M. N.; PERRIN-SARAZIN, F.; TON-THAT, M. T. Polyolefin nanocomposites: essential work of fracture analysis. **Polymer Engineering and Science**, v. 44, n. 6, p.1142-1151, 2004.
- [7] LEE, E. C.; MIELEWSKI, D. F.; BAIRD, R. J. Exfoliation and dispersion enhancement in polypropylene nanocomposites by in-situ melt phase ultrasonication. **Polymer Engineering and Science**, v. 44, n. 9, p. 1773-1782, 2004.

- [8] NIELSEN, L. E.; LANDEL, R. F. **Mechanical properties of polymers and composites**. 2ª Edição, New York: Marcel Dekker, 1994.
- [9] CHARRIER, J. M. **Polymeric materials and processing: plastics, elastomers and composites**. New York: Hanser, 1990.
- [10] PINTO, M. R. O. et al. Influência da adição e da modificação química de uma carga mineral nanoparticulada nas propriedades mecânicas e no envelhecimento térmico de compósitos poliuretano/sisal. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 4, p. 313-319, 2005.
- [11] DENNIS, H. R. et al. Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites. **Polymer**, v. 42, n. 23, p. 9513-9522, 2001.
- [12] PAIVA, L. B. et al. Propriedades mecânicas de nanocompósitos de PP e montmorilonita organofílica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 2, p. 136-140, 2006.
- [13] RAMOS FILHO, F.G. et al. Thermal stability of nanocomposites based on polypropylene and bentonite. **Polymer Degradation and Stability**, v. 89, n. 3, p. 383-392, 2005.
- [14] ESTEVES, A. C. C.; BARROS-TIMMONS, A.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 798-806, 2004.
- [15] LEE, J.Y.; LEE, H.K. Characterization of organobentonite used for polymer nanocomposites. **Materials Chemistry and Physics**, v. 85, n. 2-3, p. 410-415, 2004.

- [16] TIDJANI, A.; WILKIE, C. A. Photo-oxidation of polymeric-inorganic nanocomposites: chemical thermal stability and fire retardancy investigations. **Polymer Degradation and Stability**, v. 74, n. 1, p. 33-37, 2001.
- [17] KUROKAWA, Y. et al. Structure and properties of a montmorillonite/polypropylene nanocomposite. **Journal of Materials Science Letters**, v. 16, p. 1670-1672, 1997.
- [18] BURNSID, S. D.; GIANNELIS, E. P. Synthesis and properties of new poly(dimethylsiloxane) nanocomposites. **Chemistry of Materials**, v. 7, n. 9, p. 1597-1600, 1995.
- [19] ZHANG, J.; WILKIE, C. A. Preparation and flammability properties of polyethylene-clay nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 80, n. 1, p. 163-169, 2003.
- [20] ZANETTI, M. et al. Cone calorimeter combustion and gasification studies of polymer layered silicate nanocomposites. **Chemical Materials**, v. 14, n. 2, p. 881-887, 2002.
- [21] GILMAN, J. W. et al. Flammability properties of polymer-layered-silicate nanocomposites. Polypropylene and polystyrene nanocomposites. **Chemical Materials**, v. 12, n. 7, p. 1866-1873, 2000.
- [22] SCHÖNFELD, S.; LECHNER, F. Processo aproveita equipamentos convencionais na formulação de nanocompósitos. **Plástico Industrial**, p. 104-115, 2004.
- [23] TJONG, S. C.; MENG, Y. Z.; HAY, A. S. Novel preparation and properties of polypropylene-vermiculite nanocomposites. **Chemical Materials**, v. 14, n.1, p. 44-51, 2002.

- [24] O QUE É POLIPROPILENO? Disponível em: <<http://www.suzanopetroquimica.com.br/website/home/Produtos/sobreopp.cfm#a1>>. Acesso em: 10 jan. 2007.
- [25] QIN, H. et al. Thermal stability and flammability of polypropylene/montmorillonite composites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 85, n. 2, p. 807-813, 2004.
- [26] BERTINI, F. et al. Characterization and thermal degradation of polypropylene-montmorillonite nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 3, p. 600-605, 2006.
- [27] ARROYO, M. et al. Optimisation of nanocomposites based on polypropylene/ polyethylene blends and organo-bentonite. **Journal of Materials Chemical**, v. 13, p. 2915-2921, 2003.
- [28] ASHBY, M. F.; JONES, D. R. H. **Engineering Materials 2: An Introduction to Microstructures, Processing and Design**. 2. ed. [S.l.]: Butterworth-Heinemann, 1998.
- [29] MANIAS, E. et al. Polypropylene/montmorillonite nanocomposites. Review of the synthetic routes and materials properties. **Chemical Materials**, v. 13, n. 10, p. 3516-3623, 2001.
- [30] SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher LTDA, 1989. Volume 1 e 2.
- [31] MORLAT, S. et al. Photo-oxidation of polypropylene/montmorillonite nanocomposites. I. influence of nanoclay and compatibilizing agent. **Chemical Materials**, v. 16, n. 3, p. 377-383, 2004.

- [32] TIEN, Y. I.; WEI, K. H. High-tensile-property layered silicates/polyurethane nanocomposites by using reactive silicates as pseudo chain extenders. **Macromolecules**, v. 34, n. 26, p. 9045-9052, 2001.
- [33] ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering**, v. 28, n. 1-2, p. 1-63, 2000.
- [34] OSMAN, M. A.; PLOETZE, M.; SUTER, U. W. Surface treatment of clay minerals - thermal stability, basal-plane spacing and surface coverage. **Journal of Materials Chemistry**, v. 13, p. 2359-2366, 2003.
- [35] COMISSÃO DE ESTUDOS DE MATÉRIAS PRIMAS. **CEMP_063 Bentonitas para Fundição – Determinação da Adsorção de Azul de Metileno pelo Método do Pirofosfato de Sódio**. [S. l.], 1980, revisão em 2003.
- [36] RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress Polymer Science**, v. 28, p. 1539-1641, 2003.
- [37] VAIA, R. A.; GIANNELIS, E. P. Lattice model of polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates. **Macromolecules**, v. 30, n. 25, p. 7990-7999, 1997.
- [38] ZANETTI, M. et al. Synthesis and thermal behaviour of layered silicate-EVA nanocomposites. **Polymer**, v. 42, n. 10, p. 4501-4507, 2001.
- [39] VAIA, R. A. et al. Kinetics of polymer melt intercalation. **Macromolecules**, v. 28, n. 24, p. 8080-8085, 1995.

- [40] DÍAZ, F. R. V.; ABREU, L. D. V.; SANTOS, P. S. Trocas catiônicas por sódio, a quente, em argila esmectítica de cor verde-claro de Campina Grande, Paraíba. **Cerâmica**, v. 42, n. 275, p. 290-293, 1996.
- [41] DELOZIER, D.M. et al. Polyimide nanocomposites prepared from high-temperature, reduced charge organoclays. **Polymer**, v. 44, n. 8, p. 2231-2241, 2003.
- [42] TIDJANI, A. et al. Polypropylene-graft-maleic anhydride-nanocomposites: I - characterization and thermal stability of nanocomposites produced under nitrogen and in air. **Polymer Degradation and Stability**, v. 82, n. 1, p. 133-140, 2003.
- [43] COSTA FILHO, A. P.; GOMES, A. S.; LUCAS, E. F. Preparação e caracterização de organobentonita modificada com ionenos alifáticos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 15, n. 3, p. 212-217, 2005.
- [44] BURMISTR, M. V. et al. Synthesis, structure, thermal and mechanical properties of nanocomposites based on linear polymers and layered silicates modified by polymeric quaternary ammonium salts (ionenes). **Polymer**, v. 46, n. 26, p. 12226-12232, 2005.
- [45] RAMOS FILHO, F. G. et al. Nanocompósitos PP/bentonita verde lodo. I - influência da modificação e teor de argila nas propriedades mecânicas. **Revista Matéria**, v. 10, n. 1, p. 24-30, 2005.
- [46] VAIA, R. A.; TEUKOLSKY, R. K.; GIANNELIS, E. P. Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates. **Chemical Materials**, v. 6, n. 7, p. 1017-1022, 1994.

- [47] VAIA, R. A.; ISHII, H.; GIANNELIS, E. P. Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates. **Chemical Materials**, v. 5, n. 12, p. 1694-1696, 1993.
- [48] POZSGAY, A. et al. Gallery structure and exfoliation of organophilized montmorillonite: effect on composite properties. **European Polymer Journal**, v. 40, n. 1, p. 27-36, 2004.
- [49] PARK, J. H.; JANA, S. C. Mechanism of exfoliation of nanoclay particles in epoxy-clay nanocomposites. **Macromolecules**, v. 36, n. 8, p. 2758-2768, 2003.
- [50] QUATERNARY AMMONIUM SALT. Disponível em: <<http://www.answers.com/topic/quaternary-ammonium-salt>>. Acesso em: 08 fev. 2007.
- [51] CETRIMIDE. Disponível em: <<http://www.chemicaland21.com/lifescience/phar-/CETRIMIDE.htm>>. Acesso em: 19 out. 2006.
- [52] REICHERT, P. et al. Poly(propylene)/organoclay nanocomposite formation: Influence of compatibilizer functionality and organoclay modification. **Macromolecular Materials Engineering**, v. 275, p. 8-17, 2000.
- [53] LIBERMAN, S. **Nanocompósitos poliméricos – novos mercados para a indústria do plástico**. Disponível em: <http://www.mct.gov.br/upd_blob/8107-.pdf>. Acesso em: 23 out. 2006.
- [54] SUH, D. J.; LIM, Y.T.; PARK, O.O. The property and formation mechanism of unsaturated polyester-layered silicate nanocomposite depending on the fabrication methods. **Polymer**, v. 41, n. 24, p. 8557-8563, 2000.

- [55] GALGALI, G.; RAMESH, C.; LELE, A. A rheological study on the kinetics of hybrid formation in polypropylene nanocomposites. **Macromolecules**, v. 34, n. 4, p. 852-858, 2001.
- [56] VAIA, R. A.; GIANNELIS, E. P. Polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates: model predictions and experiment. **Macromolecules**, v. 30, n. 25, p. 8000-8009, 1997.
- [57] FORNES, T. D. et al. Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight. **Polymer**, v. 42, n. 25, p. 9929-9940, 2001.
- [58] KIM, S.W. et al. Effect of shear on melt exfoliation of clay in preparation of nylon 6 / organoclay nanocomposites. **Polymer Journal**, v. 34, n. 3, p.103-111, 2002.
- [59] SHAH, R.K.; PAUL, D.R. Nylon 6 nanocomposites prepared by a melt mixing masterbatch process. **Polymer**, v. 45, p. 2991-3000, 2004.
- [60] XIE, W. et al. Thermal degradation chemistry of alkyl quaternary ammonium montmorillonite. **Chemical Materials**, v. 13, n. 9, p. 2979-2990, 2001.
- [61] MESSERSMITH, P. B.; GIANNELIS, E. P. Polymer-layered silicate nanocomposites: in situ intercalative polymerization of ϵ -caprolactone in layered silicates. **Chemical Materials**, v. 5, n. 8, p. 1064-1066, 1993.
- [62] WANG, D.; WILKIE, C.A. In-situ reactive blending to prepare polystyrene-clay and polypropylene-clay nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 80, n. 1, p. 171-182, 2003.
- [63] LAN, T.; PINNAVAIA, T. J. Clay-reinforced epoxy nanocomposites. **Chemical Materials**, v. 6, n. 12, p. 2216-2219, 1994.

- [64] ZHU, J. et al. Silicon-methoxide-modified clays and their polystyrene nanocomposites. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v. 40, p. 1498-1503, 2002.
- [65] QIN, H. et al. Photo-oxidative degradation of polypropylene/montmorillonite nanocomposites. **Polymer**, v. 46, n. 9, p. 3149-3156, 2005.
- [66] ZHAO, H.; LI, R. K. Y. A study on the photo-degradation of zinc oxide (ZnO) filled polypropylene nanocomposites. **Polymer**, n. 9, v. 47, p. 3207-3217, 2006.
- [67] YANG, R.; LI, Y.; YU J. Photostabilization of linear low density polyethylene by inorganic nano-particles. **Polymer Degradation and Stability** v. 88, n. 2, p. 168-174, 2005.
- [68] LARENA, A.; JIMÉNEZ DE OCHOA, S.; DOMÍNGUEZ, F. Dynamic-mechanical analysis of the photo-degradation of long glass fibre reinforced polypropylene: Mechanical properties' changes. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 4, p. 940-946, 2006.
- [69] WHELAN, T. **Manual de moldagem por sopro da Bekum**. [S. l.]: Politeño Indústria e Comércio S/A, 1999.
- [70] 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.
- [71] FECHINE, G. J. M.; BELMINO, J. A. S.; RABELLO, M. S. Avaliação da fotodegradação de poliolefinas através de exposição natural e artificial. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p.674-680, 2006.

- [72] GIJSMAN, P.; MEIJERS, G.; VITARELLI, G. Comparison of the UV-degradation chemistry of polypropylene, polyethylene, polyamide 6 and polybutylene terephthalate. **Polymer Degradation and Stability**, v. 65, n. 3, p. 433-441, 1999.
- [73] YAKIMETS, I.; LAI, D.; GUIGON, M. Effect of photo-oxidation cracks on behaviour of thick polypropylene samples. **Polymer Degradation and Stability**, v. 86, n. 1, p. 59-67, 2004.
- [74] DIAGNE, M. et al. The effect of photo-oxidation on thermal and fire retardancy of polypropylene nanocomposites. **Journal of Materials Science**, v. 41, p. 7005-7010, 2006.
- [75] MORLAT-THERIAS, S. et al. Photooxidation of polypropylene/montmorillonite nanocomposites. 2. Interactions with antioxidants. **Chemical Materials**, v. 17, n. 5, p. 1072-1078, 2005.
- [76] MAILHOT, B. et al. Photodegradation of polypropylene nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 82, n. 2, p. 163-167, 2003.
- [77] KOTEK, J. et al. Structural transformations of isotactic polypropylene induced by heating and UV light. **European Polymer Journal**, v. 40, n. 12, p. 2731-2738, 2004.
- [78] POLIPROPILENO H 503. Disponível em :
<http://www.braskem.com.br/upload/portal_braskem/pt/produtos_e_servicos/folha_dados/H_503_port.pdf>. Acesso em: 08 de fev.2007.
- [79] BÄR, M. **Boletins**. [Informações técnicas]. Mensagem recebida por: <larcamargo@bentonit.com.br> em: 19 out. 2006.

- [80] HEXADECYLTRIMETHYLAMMONIUM BROMIDE. Disponível em: <<http://www.answers.com/topic/hexadecyltrimethylammonium-bromide>>. Acesso em: 08 fev. 2007.
- [81] SOUZA, M. A. **Obtenção de nanocompósitos de poliamida 6 / argila nacional com diferentes agentes compatibilizantes**. 2006. 111 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
- [82] American Society for Testing and Materials. **D 5630 Standard Test Methods for Ash Content in Plastics**. United States: ASTM, 2001.
- [83] American Society for Testing and Materials. **D 790 Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials**. United States: ASTM, 2003.
- [84] American Society for Testing and Materials. **G154 Standard Practice for Operating Fluorescent Light Apparatus for UV Exposure of Nonmetallic Materials**. United States: ASTM, 2000.
- [85] Rabello, M. S.; White, J. R. Crystallization and melting behavior of photodegraded polypropylene – I. Chemi-crystallization. **Polymer**, v. 38, n. 26, p. 6379-6387, 1997.
- [86] AMASH, A.; ZUGENMAIER, P. Study on cellulose and xylan filled polypropylene composites. **Polymer Bulletin**, v. 40, n. 2-3, 251-258, 1998.
- [87] BABETTO, A. C.; CANEVAROLO, S. V. Efeito do Tipo de Elemento de Rosca na Degradação de Polipropileno Durante Múltiplas Extrusões. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Jun, v.10, n. 2, p. 90-99, 2000.

- [88] OBADAL, M. et al. Structure evolution of α - and β -polypropylenes upon UV irradiation: A multiscale comparison. **Polymer Degradation and Stability**, v. 88, n. 3, p. 532-539, 2005.
- [89] FISCHER, H. Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications. **Materials Science and Engineering C**, v. 23, p. 763-772, 2003.
- [90] LIU, X.; Wu, Q. PP/clay nanocomposites prepared by grafting-melt intercalation. **Polymer**, v. 42, n. 25, p. 10013-10019, 2001.
- [91] RABELLO, M. S.; WHITE, J. R. Crystallization and melting behavior of photodegraded polypropylene – II. Re-crystallization of degraded molecules. **Polymer**, v. 38, n. 26, p.6389-6399, 1997.
- [92] QIN, H. et al. Photo-oxidative degradation of polyethylene/montmorillonite nanocomposite. **Polymer Degradation and Stability**, v.81, n. 3, p. 497-500, 2003.
- [93] SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 3. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois S. A., 1979.