

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
MESTRADO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS

CARLOS ALBERTO SILVA DE LIMA

NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO E MONTMORILONITA: EFEITO DE
MÚLTIPLAS EXTRUSÕES E DIFERENTES MASSAS MOLARES

PONTA GROSSA
2014

CARLOS ALBERTO SILVA DE LIMA

NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO E MONTMORILONITA: EFEITO DE
MÚLTIPLAS EXTRUSÕES E DIFERENTES MASSAS MOLARES

Dissertação apresentada para obtenção do título
de Mestre na Universidade Estadual de Ponta
Grossa, área de Engenharia e Ciência de
Materiais.

Orientador: Prof.Dr. Benjamim de Melo Carvalho
Co-orientador: Prof. Dr. Luís Antonio Pinheiro

PONTA GROSSA
2014

Ficha Catalográfica
Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG

L732 Lima, Carlos Alberto Silva de
Nanocompósitos de polipropileno e
montmorilonita: efeito de múltiplas
extrusões e diferentes massas molares/
Carlos Alberto Silva de Lima. Ponta
Grossa, 2014.
113f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e
Ciência de Materiais - Área de
Concentração: Desenvolvimento e
Caracterização de Materiais), Universidade
Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Benjamim de Melo
Carvalho.

Co-Orientador: Prof. Dr. Luís Antonio
Pinheiro.

1.Nanocompósitos. 2.Polipropileno.
3.Montmorilonita. 4.Massa Molar.
5.Reprocessamento. I.Carvalho, Benjamim de
Melo. II. Pinheiro, Luís Antonio. III.
Universidade Estadual de Ponta Grossa.
Mestrado em Engenharia e Ciência de
Materiais. IV. T.

CDD: 620.11

CARLOS ALBERTO SILVA DE LIMA

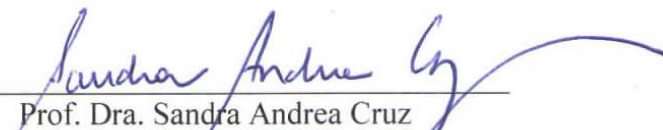
NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO E MONTMORILONITA: EFEITO DE
MÚLTIPLAS EXTRUSÕES E DIFERENTES MASSAS MOLARES

Dissertação aprovada como requisito para obtenção do título de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, na Universidade Estadual de Ponta Grossa, área de concentração de processamento de materiais.

Ponta Grossa, 07 de janeiro de 2014.



Prof. Dr. Benjamim de Melo Carvalho - Orientador
Doutor em Engenharia de Materiais
Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG/PR)



Prof. Dra. Sandra Andrea Cruz
Doutora em Ciência e Engenharia dos Materiais
Universidade Federal do ABC (UFABC/SP)



Prof. Dr. Osvaldo Mitsuyuki Cintho
Doutor em Engenharia Metalúrgica
Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG/PR)

Dedico
A vida.

Dedico
A minha família.

AGRADECIMENTOS

Apesar de saber que apenas duas folhas de agradecimentos serão poucas, tentarei.

Agradeço a Deus por me permitir realizar e vivenciar esta etapa na minha vida, repleta de bênçãos, momentos de alegria, aprendizado e crescimento.

Ao meu professor e orientador Benjamim de Melo Carvalho, pela orientação, as oportunidades oferecidas de co-orientações de seus alunos, experiência em sala de aula, participação em diferentes atividades, as quais me forneceram uma grande experiência na área de atuação e na vida, pela amizade, confiança no meu trabalho e apoio durante esses anos de graduação e mestrado.

Ao Professor Osvaldo Mitsuyuki Cintho pela grande amizade, ajuda em momentos difíceis, conselhos, oportunidades, confiança e reconhecimento do meu trabalho e apoio ao longo destes anos, e pelas contribuições durante o mestrado.

Ao meu co-orientador Professor Luís Antonio Pinheiro pela amizade, conversas e importantes contribuições, como no processo de extrusão e dúvidas referentes ao trabalho. Um agradecimento muito especial a estes três professores que tiveram grande participação para apresentação deste trabalho final.

Aos meus pais, Sérgio e Áurea, por toda dedicação, amor e imensuráveis formas de contribuição. Auxiliando sempre que necessário e possível, sempre confiando em mim, acreditando no meu êxito. Auxiliando-me nos momentos difíceis e comemorando comigo as realizações.

A minha família pelo apoio de diferentes e valiosas formas. Imensuráveis contribuições, especialmente das minhas irmãs Beatriz e Berenice, com sabedoria, palavras, dando apoio, conselhos, incentivando, estando sempre comigo, que mesmo distantes fisicamente se fazem sempre presentes, torcendo e colaborando. Aos meus irmãos William (ou Willian, rs) e Luis, pela amizade, incentivo e diferentes formas de contribuições, nas correrias do dia a dia ajudando, dando exemplo, e me lembrando das coisas boas da vida.

As minhas lindas e amadas sobrinhas, Fabielly, Nadja e Giulia, que perto ou longe, nos alegram e nos ensinam tanto. Motivam-nos e nos inspiram a ser exemplo, a ser guia e a ser uma pessoa melhor.

A minha amada avó Imbertina e meu avô João (em memória), inspiração e exemplo eterno.

Aos meus cunhados, Fábio e Wescley, e minha cunhada Maiure. Os quais direta ou indiretamente tiveram importantes contribuições nesse trabalho. Ao Fábio por cuidar das minhas princesas, tesouros das nossas vidas, tarefa tão árdua e importante. Ao (Herr) Wescley (Físico) com o qual posso compartilhar as brincadeiras da ciência, ao mesmo tempo em que me inspira com o seu trabalho e seu sucesso. A Maiure ajudando tanto nesses dois anos de mestrado, auxiliando em momentos difíceis com conselhos e atitudes, algo essencial em muitos momentos.

Agradeço a minha amiga-irmã Rafa, por todos estes 10 anos de amizade, me aconselhando, dando exemplos e por estar sempre ao meu lado, mesmo nos momentos mais difíceis nunca me abandonar. A comadre Dani que esteve comigo desde o início do mestrado, enfrentando junto os problemas que nos ocorreram logo na chegada, me alegrando com a honra de ser padrinho de casamento e orgulho pela sua louvável conquista, Mestre. Ao Marcel, ajudando muito durante as difíceis surpresas que ocorreram durante o mestrado e comemorando sempre que possível os bons momentos. A Nayana, pela imensurável ajuda, apoio, amizade, paciência e compreensão durante essas últimas etapas. Ao Jeff pela amizade, conselhos, apoio e exemplo. Ao Deleon pela amizade e pelas noites, únicas e que sem elas, muita coisa não seria possível, rs. A Aline pela amizade e incentivo. Finalmente, ao Felipe e ao Ademar, pela grande amizade, apoio, compreensão, conselhos, grandes ajudas, incentivo, enfim...

A família Ditzel (Fer, Béia, Na e o Fernando) pelo conforto, apoio e todas as contribuições durante esses anos. Incentivo e força.

Aos amigos distantes, mas fundamentais, Gabriel, Leice, John, Rosane, Andy e Sarah.

A toda galera do mestrado, Chris, Sabri, Kairin, Raysa, Luis, Alisson, Tamires, Hudson e Ederson pelas conversas, momentos de descontração e ajuda.

Aos alunos de graduação Carolina Kishimoto, Carlos Tomen e Bruno Córdova, sendo meus primeiros orientados, pelos ensinamentos e amizade.

As técnicas do CLABMU, Simone, Juliane, Ariane, Vanessa, e especialmente as minhas Bárbara e Josiane. Pela ajuda com as análises, conversas, alegria e apoio quando necessário.

As secretárias que em muitos momentos foram a minha salvação, sem elas tudo seria muito mais difícil, Selma, Josely e Terezinha.

Aos técnicos de laboratório, Milton e Dirceu, pelas ajudas em análises, preparação de aulas, experimentos e oficinas.

Aos Grandes Professores Márcio Ferreira Hupalo, Selauc Vurobi Junior, Adriane Bassani Sowek, Heliety Barreto e Adriana Scoton Antonio Chinelatto, pelas conversas, oportunidades, dicas, ajudas e todas as contribuições.

A professora Doutora Rosário E. Bretas e o professor Doutor Juliano Marini pelas contribuições com as análises reológicas.

A Capes e UEPG pela bolsa de mestrado e infraestrutura.

À Braskem S.A., por gentilmente fornecer o material (polímeros).

Impressão de que faltou alguém. Utilizar uma ideia da Dani, elas são sempre boas: agradeço a todos que direta ou indiretamente me ajudaram de alguma forma durante o mestrado e por falha minha acabei não citando o nome.

ATIVIDADES MAIS IMPORTANTES REALIZADAS DURANTE O MESTRADO (2012/2013)

Cursos de curta duração ministrados

1. *Polímeros: Processamento e Caracterização*. Projeto Novos Talentos UEPG/CAPES 2013.
2. *Programa de Formação de Multiplicadores do Portal de Periódicos da CAPES* (Pró-Multiplicar). 2013.
3. *Cristalinidade e Cristalização de Polímeros*. Projeto PROENGEM UEPG/FINEP 2013.
4. *Polímeros: Caracterização e Propriedades*. Projeto Novos Talentos UEPG/CAPES. 2012.

Apresentação de trabalhos

1. LIMA, C. A. S.; CARVALHO, B. M. Determination of Non-Isothermal Crystallization Rate Constant by Nonlinear Regression of LLDPE for Rotational Molding. In: *29 International Conference of the Polymer Processing Society*, 2013, Nuremberg, Germany.
2. LIMA, C. A. S.; CINTHO, O. M.; CARVALHO, B. M. Abrasion Resistance of HDPE/UHMWPE Milled Blends. In: *29 International Conference of the Polymer Processing Society*, 2013, Nuremberg, Germany.
3. LIMA, C. A. S.; PINHEIRO, L. A.; VUROBI JUNIOR, S.; CARVALHO, B. M. Estudo da Degradação de PEBDL Utilizado no Processo de Rotomoldagem Via 'Successive Self Nucleation and Annealing' (SSA). In: *XI Congresso Iberoamericano de Polímeros*, 2012, Bogotá, Colômbia.
4. LIMA, C. A. S.; CARVALHO, B. M. Cristalização de Compósitos de PEUAMM/MMT Preparados via Moagem de Alta Energia. In: *20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, 2012, Joinville - SC.
5. LIMA, C. A. S.; CARVALHO, B. M. Fracionamento Térmico 'SSA' em PEUAMM e PEUAMM/AM Processados via Moagem de Alta Energia. In: *20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, 2012, Joinville - SC.

Avaliador de trabalhos submetidos a eventos

1. 2ª Feira de Inovação das Ciências e Engenharias – FICIENCIAS (2013).
2. XI Encontro de Pesquisa da UEPG – EPUEPG (2013).
3. 1ª Feira de Inovação das Ciências e Engenharias – FICIENCIAS (2012).

Bancas de Trabalhos de Conclusão de Curso (Engenharia de Materiais/UEPG)

1. LIMA, C.A.S.; HUPALO, M.F.; CINTHO, O.M. Participação em banca de Wagner Kazuki Azambuja. *Development of a technic for mechanical tests on thermal affected CFRP components due to machining*. 2013.
2. LIMA, C.A.S.; RIBEIRO, K.; SOWEK, A. B.. Participação em banca de Giovanni Roberto Ferreira e William Felipe Wolf. *Biocompósitos de polietileno verde com farelo de soja: caracterização térmica, mecânica e morfológica*. 2013.
3. CARVALHO, B. M.; LIMA, C. A. S.; SOWEK, A. B.. Participação em banca de Ariel Leandro D'Avila e João Alfredo Dal Col Vieira. *Fluência e relaxação de tensão para o PEBDL*. 2012.
4. PINHEIRO, L. A.; LIMA, C. A. S.; CARVALHO, B. M.. Participação em banca de Mozart Gonçalves Maia Júnior e Sylvia Maria Correia Ribas. *Fotodegradação de polipropileno com pó de madeira*. 2012.
5. CARVALHO, B. M.; LIMA, C. A. S.; PINHEIRO, L. A.. Participação em banca de Allan Gabriel Gomes e Renan Bueno de Camargo. *Comparação entre duas resinas odontológicas comerciais: avaliação da contração de polimerização por picnometria a gás*. 2012.

Co-orientações - Iniciação científica (Graduandos em Engenharia de Materiais/UEPG)

1. Emanuel Francisco David Junior. *Cinética de Cristalização de Polipropileno/Montmorilonita*. Início: 2013. Fundação Araucária de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico. Orientador: B.M. Carvalho.
2. Lucas Lopes Fontoura. *Sinterização de PELBD para Rotomoldagem Via Hot Stage*. Início: 2013. Fundação Araucária de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico. Orientador: B.M. Carvalho.
3. Carlos Henrique Tomen. *Utilização da Técnica de Fracionamento Térmico Successive Self Nucleation and Annealing para avaliação da degradação de matrizes de PP homopolímero e copolímero random*. 2012. CNPq. Orientador: B.M. Carvalho.
4. Carolina Tieko Magalhães Kishimoto. *Influência da Adição de PEUAMM na Resistência ao Desgaste de Polipropileno*. 2012. CNPq. Orientador: B.M. Carvalho.
5. Bruno Alexandro Córdova. *Utilização da Técnica de Fracionamento Térmico Self Nucleation and Annealing para o estudo do comportamento e caracterização do PEEK*. 2012. Fundação Araucária de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico. Orientador: B.M. Carvalho.

"A ciência nunca resolve um problema
sem criar pelo menos outros dez".
(George Bernard Shaw)

"Valeu a pena? Tudo vale a pena.
Se a alma não é pequena."
(Fernando Pessoa)

RESUMO

Nanocompósitos poliméricos são materiais bem estabelecidos do ponto de vista da sua importância, mas ainda há um longo caminho a ser investigado, desde seus métodos de obtenção, processamento e caracterização, pois existem muitas variáveis a serem alteradas para otimização das respostas apresentadas por esses materiais. Há também uma necessidade em compreender o comportamento de tais materiais quando submetidos a processos degradativos, como as nanocargas influenciam o comportamento, bem como maximizar ou minimizar determinados desempenhos. Neste trabalho, foi estudado o comportamento das composições de polipropileno puro, polipropileno com montmorilonita, com e sem agente compatibilizante (polipropileno graftizado com anidrido maleico) quando submetidos a múltiplas extrusões em extrusora dupla rosca; investigando ainda o efeito da massa molar da matriz polimérica. Para tanto, três tipos de polipropilenos com diferentes massas molares (baixa, média e alta) foram processados uma, ou em até cinco vezes. As composições elaboradas foram puras ou com 5% de montmorilonita em peso, com e sem a presença de agente compatibilizante na razão 3:1. Em seguida, as amostras foram investigadas por meio das técnicas de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, reometria de placas paralelas, espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, termogravimetria, ensaios de impacto Izod com entalhe e colorimetria. Primeiramente comprovou-se a presença de ferro na nanoargila, o qual afetou a coloração das amostras, devido à oxidação do cátion de ferro. Verificou-se que as amostras tornaram-se mais escuras, mais vermelhas e mais amarelas, por causa da presença das nanopartículas, do ferro e da degradação. Estes resultados concordaram com as variações observadas por espectroscopia de infravermelho, que em geral revelou pouca ocorrência de degradação pelos índices de carbonila e insaturação, concluindo que a maior degradação ocorreu pela redução na massa molar, devido ao processo de cisão- β , comprovado pela redução nos valores de viscosidade complexa. Foi possível via reologia acompanhar por diferentes modos o estreitamento da distribuição de massas molares e a redução na massa molar. Juntamente com essas informações os valores das inclinações e comportamentos das curvas permitiram inferir sobre a possível microestrutura formada, estado de dispersão e distribuição. Os resultados de DRX indicaram a formação de apenas uma amostra com aumento no espaçamento interlamelar, enquanto que os resultados reológicos apresentaram indícios de haver mais de uma amostra com estrutura intercalada. Deste modo, ocorreu uma pequena dificuldade em utilizar apenas uma técnica entre elas para afirmar o que de fato ocorreu, concluindo que é imprescindível a realização da técnica de microscopia eletrônica de transmissão. A adição de MMT ou MMT/PP-g-AM permitiu obter amostras termicamente mais estáveis em relação ao PP puro, isso se atribuiu ao efeito de labirinto. Finalmente, a resistência ao impacto com a adição de montmorilonita foi maior, ou seja, não atuaram como concentradores de tensão, mas auxiliaram na absorção de energia e dificultando a propagação de microfissuras. Já com PP-g-AM ocorreu um comportamento de fratura intermediário entre PP e PP/MMT, apresentando valores intermediários de resistência ao impacto. A análise da fratura foi possível via MEV, além de permitir observar a morfologia das diferentes amostras.

Palavras-chave: Nanocompósitos. Polipropileno. Montmorilonita. Massa Molar. Reprocessamento.

ABSTRACT

Nowadays, polymeric nanocomposites are well established in terms of their importance. However, there is still a long way to be investigated, since its methods for obtaining, processing and characterization, as there are many variables to be changed to optimize the responses. There is need in understanding the behavior of such materials when subjected to degradative processes, such as nanoparticles influence responses, and maximize or minimize the occurrence of these effects. In this work the behavior of neat polypropylene, polypropylene with organically modified montmorillonite, with and without the presence of a coupling agent (polypropylene-graft-maleic anhydride) when subjected to reprocessing in a twin screw extruder. It was investigated the effect of molar mass of the polypropylene matrix. For this purpose, three types of polypropylenes (high, middle and low molar mass) were processed one, or up to five times. Compositions were prepared neat or with 5% by weight montmorillonite, with and without the presence of coupling agent in the ratio 3:1. The properties is going to be investigated by the techniques of X-ray diffraction, scanning electron microscopy, rheology, infrared spectroscopy by Fourier transform, thermogravimetry, differential scanning calorimetry, tests of Izod impact and colorimetry. First of all, it was proved the presence of iron in the nanoclay, which affects the color of the sample due to oxidation of the iron cation. It was found that the samples became darker, redder, and more yellow because of the presence of the nanoparticles, iron and degradation. These results agreed with the changes observed by infrared spectroscopy, which generally showed low occurrence of the degradation rates of carbonyl and unsaturation, concluding that the greatest degradation occurred by the reduction in molar mass due to the β -scission process, confirming the reduction the values of complex viscosity. It was possible to monitor via rheology by different modes narrowing of the distribution of molar masses and the reduction in molar mass. Along with this information the values and behaviors of the slopes of the curves allowed us to infer the possible microstructure formed state of dispersion and distribution. XRD results indicated the formation of only a sample with an increase in the interlayer spacing, while the rheological results suggest that there is more than one sample with intercalated structure. Thus, there was a little difficulty using just one technique among them to state what actually occurred, concluding that it is essential to perform the technique of transmission electron microscopy. Addition of MMT and MMT / PP - g-MA afforded more thermally stable samples compared to pure PP, this was attributed to the effect of labyrinth. Finally, the impact resistance by the addition of montmorillonite was greater, it means that the clay did not act as stress concentrators, but as energy absorbers and hindered propagation of microcracks. But with PP-g-MA had a fracture behavior intermediate between PP and PP/MMT, with intermediate values of impact resistance. The fracture analysis was possible via SEM and allows to observe the morphology of the different samples.

Keywords: Nanocomposites. Polypropylene. Montmorillonite. Molar Mass. Reprocessing.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Formas morfológicas apresentadas pelas nanocargas.	21
Figura 3.2– Representação esquemática dos tipos básicos de estruturas obtidas: tactóide, intercalado, intercalado desorientado e esfoliado ou delaminado.	22
Figura 3.3 – Representação das estruturas químicas do (a) propileno e do (b) mero do polipropileno.	25
Figura 3.4 – Reação de polimerização do polipropileno.	25
Figura 3.5 – Representação da estrutura tridimensional do polipropileno, com base nos grupos laterais.	26
Figura 3.6 – Representações das unidades estruturais básicas dos filossilicatos.	27
Figura 3.7 – Representação esquemática de um tactóide, estrutura lamelar do silicato em camadas.	27
Figura 3.8 - Representação do arranjo atômico da montmorilonita.	28
Figura 3.9 – Representação esquemática do processo de delaminação das camadas da argila e obtenção da argila organofílica.	29
Figura 3.10 – Ciclo autocatalítico do processo de auto-oxidação.	31
Figura 3.11 – Exemplos do efeito de múltiplas extrusões em curvas de distribuição de massa molar.	32
Figura 3.12 - Representação esquemática da variação ocasionada na análise de DRX.	34
Figura 3.13 – Exemplos de amostras caracterizadas via MET.	35
Figura 3.14 – Exemplo do comportamento reológico variando a massa molar ponderal média.	36
Figura 3.15 – Representação esquemática da variação do ponto de cruzamento.	36
Figura 3.16 – Efeito de múltiplas extrusões no ponto de cruzamento das curvas G' e G''	37
Figura 3.17 – Comportamento do G' e G'' em função da frequência com o aumento da concentração de nanocarga.	38
Figura 3.18 – Viscosidade complexa para o PP-g-AM/C18M de alta massa molar.	39
Figura 3.19 – Esquema da resposta reológica em função do aumento do número de partículas por unidade de volume.	40
Figura 3.20 – Efeito do compatibilizante no módulo de armazenamento.	41
Figura 3.21 – Análise FTIR para duas amostras (a) não degradada e (b) degradada.	42
Figura 3.22 – Imagens de microscopia ótica de blendas PP/PP-g-AM.	46
 Figura 4.1 – Sal de amônio quaternário, modificante orgânico.	 49
Figura 4.2– Fotografia ilustrativa da extrusora utilizada.	49
Figura 4.3– Representação esquemática do perfil da extrusora dupla rosca e as principais partes.	50
Figura 4.4– Esquema da variação de coloração nas coordenadas L^* , a^* e b^* (CIELab).	53
 Figura 5.1 – Espectros de infravermelho das amostras de polipropileno virgem.	 57
Figura 5.2 – Influência do reprocessamento nos espectros de absorção obtidos via FTIR.	58
Figura 5.3 – Espectros de absorção obtidos via FTIR para o PP puro, MMT e PP/MMT/PP-g-AM.	59
Figura 5.4 – Ilustração dos índices de insaturação de cada amostra.	61
Figura 5.5 – Ilustração dos índices de carbonila de cada amostra.	62
Figura 5.6 – Variação dos valores de Luminosidade (L^*).	65
Figura 5.7 – Variação dos valores da coordenada a^*	66
Figura 5.8 – Variação dos valores da coordenada b^*	68
Figura 5.9 – Espectros de difração de raios X das amostras de MMT e PP (B_{MM}) com MMT e Orevac.	69

Figura 5.10 – Espectros de difração de raios X das amostras de MMT e PP (M_{MM}) com MMT e Orevac.	70
Figura 5.11 – Espectros de difração de raios X das amostras de MMT e PP (A_{MM}) com MMT e Orevac.	70
Figura 5.12 – Espectros de difração de raios X das amostras de MMT e PP/MMT/Polybond.	71
Figura 5.13 – Ilustração dos valores da distância interlamelar obtidos para todas as amostras.....	72
Figura 5.14 – Viscosidade complexa das amostras de (A) B_{MM} e (B) M_{MM}	73
Figura 5.15 – Viscosidade complexa da amostra de A_{MM}	74
Figura 5.16 – Viscosidade complexa das amostras de M_{MM} em função da frequência.	75
Figura 5.17 – Viscosidade complexa das amostras de A_{MM} em função da frequência.....	77
Figura 5.18 – Módulos das amostras de B_{MM} em função da frequência.....	78
Figura 5.19 – Ponto de cruzamento em módulo das amostras de M_{MM}	80
Figura 5.20 – Ponto de cruzamento em frequência das amostras de M_{MM}	81
Figura 5.21 – Módulos das amostras de M_{MM}	82
Figura 5.22 – Módulos das amostras de A_{MM}	83
Figura 5.23 – Ponto de cruzamento das amostras de A_{MM}	84
Figura 5.24 – Ponto de cruzamento em módulo e frequência para o PP puro.....	85
Figura 5.25 – Curvas comparativas de perda de massa para as amostras.	87
Figura 5.26 – Ilustração da variação dos valores de temperatura <i>onset</i> e <i>endset</i>	89
Figura 5.27 – Ilustração da variação dos valores de percentual de variação de massa.....	90
Figura 5.28 – Comparação entre a perda de massa em função da massa molar.	91
Figura 5.29 – Comparação das curvas de perda de massa em função do reprocesso.	92
Figura 5.30 – Comparação entre o comportamento de perda de massa em função do número de extrusões.....	93
Figura 5.31 – Resistência ao impacto Izod para as amostras estudadas.....	95
Figura 5.32 – Ilustração esquemática das regiões analisadas via MEV, com imagens da amostra MMM virgem.	97
Figura 5.33 – Imagens de MEV da superfície de fratura da amostra de PP/MMT.	98
Figura 5.34 – Imagem de MEV mostrando os veios superficiais em PP puro.	99
Figura 5.35 - Imagens de MEV mostrando os microvazios em PP/MMT e PP/MMT/PP-g-AM.	99
Figura 5.36 – Imagens de MEV mostrando as morfologias superficiais entre as diferentes amostras.....	100
Figura 5.37 – Ilustração esquemática do modo de propagação da fratura de impacto.	101
Figura 5.38 – Ilustração esquemática do modo de propagação da fratura de impacto para PP e PP/MMT.....	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Características das amostras utilizadas no estudo de Wang et al.	45
Tabela 4.1 – Propriedades típicas apresentadas pelos polipropilenos segundo o fabricante....	48
Tabela 4.2 – Descrição das amostras utilizadas para realização do estudo.....	51
Tabela 5.1 – Bandas de vibração referentes aos grupamentos da montmorilonita.....	59
Tabela 5.2 – Valores obtidos para o Índice de Insaturações.	60
Tabela 5.3 – Valores obtidos para o Índice de Carbonila.....	62
Tabela 5.4 – Valores medidos no sistema CIELab para L^* , a^* e b^* e com a coloração visível a olho nu.	64
Tabela 5.5 – Valores de 2θ e d obtidos da análise de DRX e Lei de Bragg.....	72
Tabela 5.6 – Valores em que ocorrem os pontos de cruzamento em módulo e frequência, e números de PC.....	79
Tabela 5.7 – Valores da inclinação (slope) das curvas em G'	86
Tabela 5.8 – Valores obtidos para T_{onset} , T_{endset} , massa residual e variação de massa.....	88
Tabela 5.9 – Valores das temperaturas em que ocorre determinada quantidade de perda de massa.	93

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

Å	Ângstrom
AA	Ácido Acrílico
A _C	Absorbância na banda da carbonila
A _{INS}	Absorbância na banda da insaturação
AM	Anidrido Maleico
A _{MM}	Alta Massa Molar
A _{REF}	Absorbância na banda de referência
B _{MM}	Baixa Massa Molar
DEM	Dietil Maleato
DMM	Distribuição de Massa Molar
DRX	Difração de Raios-X
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
E	Extrudada
FRX	Fluorescência de Raios X
FTIR	Espectroscopia de Transformada de Fourier
G	Módulo Elástico em Cisalhamento
G'	Módulo de Armazenamento em Cisalhamento
G''	Módulo de Perda em Cisalhamento
I _C	Índice de carbonila
I _{INS}	Índice de instauração
J	Função Compliança em Cisalhamento
m _{residual}	Massa residual
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MFA	Microscopia de Força Atômica
MFI	Índice de Fluides
MM	Massa Molar
MMT	Montmorilonita
MOLP	Microscopia Ótica de Luz Polarizada
M _w	Massa Molar Ponderal Média
O	Orevac
P	Polybond

PC	Ponto de Cruzamento
PP	Polipropileno
PP-g-AM	Polipropileno graftizado com anidrido maleico
TGA	Análise Termogravimétrica
V	Virgem
VTEOS	Viniltrietoxisilano
T _m	Temperatura de Fusão
T _m ⁰	Temperatura de Fusão de Equilíbrio
Δm	Variação de massa
η	Viscosidade
τ	Taxa de Cisalhamento
Ψ ₁	Primeiro Coeficiente de Tensões Normais
Ψ ₂	Segundo Coeficiente de Tensões Normais
η*	Viscosidade Complexa
ω	Frequência
t	Tempo
γ _o	Taxa de Cisalhamento Inicial
η ⁺	Função Crescimento de Tensões antes de atingir regime permanente de cisalhamento
η ⁻	Função Crescimento de Tensões após regime permanente de cisalhamento
τ _o	Tensão Inicial
γ _r	Deformação Recuperável de Cisalhamento
θ	Ângulo de Difração
d	Distância Interlamelar
λ	Comprimento de Onda dos Raios X Incidentes

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
2 OBJETIVOS	20
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS.....	21
3.1.3 Métodos de obtenção	23
A) Intercalação por Fusão:	23
B) Polimerização <i>in situ</i> :	23
C) Intercalação do Polímero em Solução:	23
D) Intercalação no Estado Sólido:	24
3.2 POLIPROPILENO	24
3.2.1 Estrutura e Morfologia.....	25
3.3 ARGILOMINERAIS.....	26
3.3.1 Montmorilonita.....	28
3.4 DEGRADAÇÃO EM POLÍMEROS.....	29
3.4.1 Degradação Oxidativa	30
3.4.2 Degradação Térmica.....	31
3.4.3 Degradação Mecânica.....	31
3.4.4 Degradação e Reprocessamento do Polipropileno	32
3.5 TÉCNICAS PARA CARACTERIZAR NANOCOMPÓSITOS E A DEGRADAÇÃO ...	33
3.6 NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO COM MONTMORILONITA.....	43
4 MATERIAIS E MÉTODOS	48
4.1 MATERIAIS	48
4.1.1 Polímeros	48
4.1.2 Argila	49
4.2 PROCESSAMENTO E PREPARAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES.....	49
4.2.1 Processamento por Extrusão.....	49
4.2.2 Moldagem por Injeção.....	52
4.3 CARACTERIZAÇÕES DAS AMOSTRAS	52
4.3.1 Fluorescência de Raios X	52
4.3.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier	52
4.3.3 Colorimetria.....	53
4.3.4 Difração de Raios X	54
4.3.5 Reometria de Placas Paralelas	54
4.3.6 Termogravimetria	54
4.3.7 Ensaios Mecânicos (Impacto Izod).....	55
4.3.8 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	55
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
5.1 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X	56
5.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER.....	56

5.3 COLORIMETRIA	63
5.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	68
5.5 REOMETRIA DE PLACAS PARALELAS	73
5.6 TERMOGRAVIMETRIA	86
5.7 RESISTÊNCIA AO IMPACTO	95
5.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	96
6 CONCLUSÕES.....	103
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	105
REFERÊNCIAS.....	106

1 INTRODUÇÃO

Dentre as resinas termoplásticas o polipropileno (PP) é uma das de maior consumo no Brasil e no mundo. Isso se deve ao fato, do balanço custo *versus* benefício, pois o polipropileno é uma *commodity* de baixo custo, com propriedades interessantes e uma grande versatilidade nas suas propriedades e aplicações (26, 29-33). Com o intuito de aumentar ainda mais a sua gama de aplicações, tem sido pesquisados e desenvolvidos nanocompósitos com este material, melhorando propriedades de permeabilidade a gases e vapor, propriedades mecânicas, estabilidade térmica e dimensional, dentre outras (1, 12-14).

A maioria dos estudos encontrados na literatura para os nanocompósitos de polipropileno focam em trabalhar com a montmorilonita como segunda fase (72-77). Isso é claramente justificado pelas características promissoras que este silicato em camadas apresenta, principalmente, a capacidade de delaminar, a elevada troca de cátions, o custo e a abundância em encontrá-la na natureza (16,19,20,41).

Na literatura, a maior parte de trabalhos sobre nanocompósitos poliméricos aborda a obtenção e caracterização desses materiais, visto que é um assunto complexo com muitas melhorias a serem propostas. Entretanto, devido a grande empregabilidade destes materiais na indústria automobilística, aeronáutica, de alimentos e bebidas, dentre outras, já é muito relevante pensar na reciclagem e no reaproveitamento desses materiais (1). Considerando que o processamento por extrusão é o método mais comum de reproprocessamento, é clara a importância em compreender o comportamento destes materiais durante e após o processo.

Neste estudo, foram realizadas diferentes misturas de polipropileno com montmorilonita em uma extrusora dupla rosca, com e sem a presença de agente compatibilizante, polipropileno graftizado com anidrido maleico (PP-g-AM). A seguir, estas amostras foram reproprocessadas cinco vezes para então investigar o comportamento destes materiais em função do reproprocessamento. Também foram produzidas amostras de polipropileno puro, virgem e reproprocessado cinco vezes. Estas últimas amostras foram obtidas para comparação e melhor compreensão dos resultados obtidos.

Além disso, optou-se por trabalhar com três matrizes de diferentes massas molares, para através disso avaliar o efeito da massa molar após as múltiplas extrusões, e compreender a influência da montmorilonita.

Partindo-se de alguns resultados já estabelecidos na literatura, foram determinadas as condições: concentração fixa de 5% de montmorilonita em peso, consequentemente 15% de agente compatibilizante em peso (razão 1:3). A argila escolhida foi a montmorilonita modificada com o sal de amônio quaternário (Cloisite 15A – indicada para PP e com o maior

tamanho/índice de agente surfactante, segundo site do fabricante) e o agente compatibilizante o PP-g-AM (Orevac e Polybond) que contém 1% de anidrido maleico em sua composição. Os polímeros selecionados foram o polipropileno com os índices de fluidez 3,5; 10 e 20g/10min, deste modo com diferentes massas molares (alta, média e baixa) (78-80). Para investigar o reproprocessamento optou-se por acompanhar/analisar as amostras após o 1º, 3º e 5º reproprocessamento.

Finalmente, as amostras foram caracterizadas via: fluorescência de raios X (para identificar os elementos químicos presentes na nanocarga e que possam influenciar os resultados), microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia por transformada de Fourier (para detectar a presença de grupos funcionais decorrentes dos processos de degradação térmica, mecânica e oxidativa), difração de raios X (para verificar a estrutura dos nanocompósitos obtidos), reometria de placas paralelas, termogravimetria (para inferir sobre a estabilidade térmica) e finalmente ensaios mecânicos de impacto (para avaliar as alterações e influências nas propriedades mecânicas).

Com este estudo, espera-se obter contribuições a respeito da influência da massa molar das diferentes matrizes e do comportamento das amostras após múltiplos reprocessos para nanocompósitos de polipropileno com montmorilonita, estudando a influencia que a montmorilonita causa nos resultados obtidos. Comparando ainda, os resultados obtidos pelas técnicas de difração de raios X e reologia de placas paralelas como indicadores do estado de distribuição, dispersão e intercalação/esfoliação, uma vez que ainda existem lacunas na literatura relacionadas a análise de nanocompósitos via reologia.

2 OBJETIVOS

Objetivo Geral:

Estudar o efeito de múltiplas extrusões sobre nanocompósitos de MMT e PP com diferentes massas molares.

Objetivos Específicos:

Comparar as técnicas de difração de raios x e reometria de placas paralelas como indicadores do estado de intercalação/esfoliação em compósitos de PP/MMT.

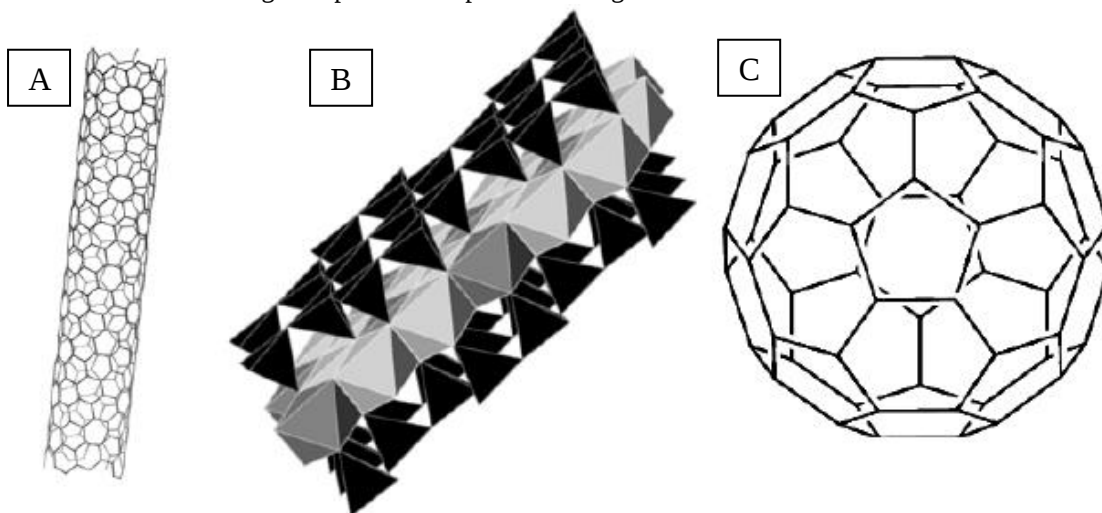
Compreender o comportamento apresentado pelas amostras quando submetidas às diferentes técnicas de caracterização.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Os nanocompósitos poliméricos são constituídos por uma matriz polimérica e a fase dispersa, sendo que esta é aquela que deve obrigatoriamente possuir pelo menos uma das suas dimensões em escala nanométrica. Com relação à natureza, o material de escala nanométrica pode ser uma nanopartícula, nanofibra ou nanoplaqueta, dependendo da quantidade de dimensões da ordem de grandeza do nanômetro (1-14). A Figura 3.1 mostra as possíveis formas da nanocarga (15).

Figura 3.1 – Formas morfológicas apresentadas pelas nanocargas.



Notas: As morfologias são chamadas: A) nanotubo ou nanofibra, B) nanoplaquetas e C) nanopartículas.
Fonte: Carvalho, H. W. P. de (15).

Quaisquer umas das formas morfológicas apresentadas na Figura 3.1 possuem uma razão de aspecto elevada, pois o material em tamanho nanométrico apresenta uma relação área superficial/volume muito grande. Assim, comparativamente aos compósitos tradicionais, devido à elevada razão de aspecto apresentadas pelas nanocargas, a interação matriz/fase dispersa é muito mais eficiente. Deste modo, os nanocompósitos possuem como vantagem a utilização de pequenas quantidades de nanopartículas e a obtenção de propriedades semelhantes, ou superiores, ou ainda propriedades únicas em alguns casos (2-6,9-14). Em geral, os nanocompósitos contêm quantidades menores que 5% em massa de nanopartículas, e dificilmente ultrapassam 10% (8,11).

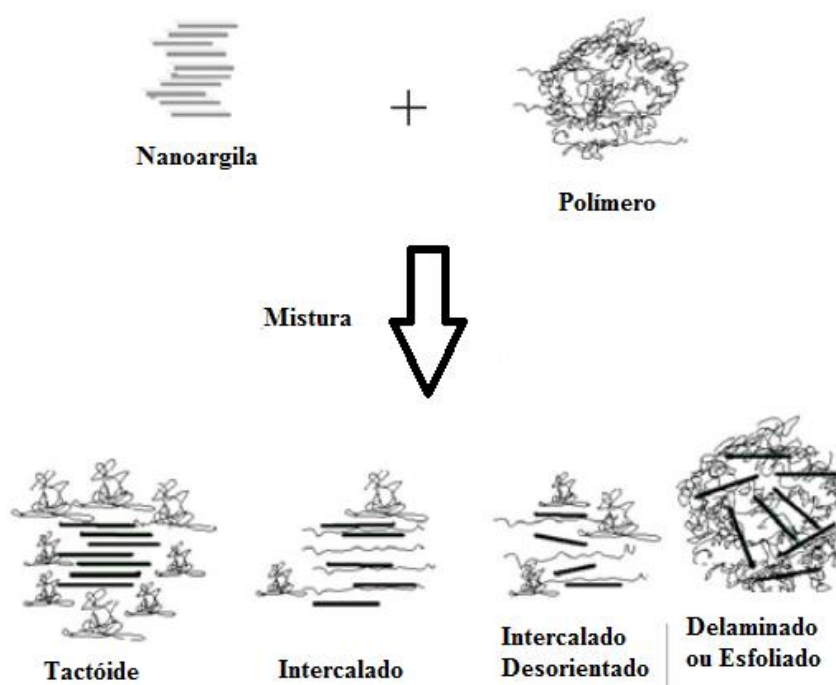
Apesar de existirem estudos sobre esses materiais desde os anos 60, apenas após a divulgação dos resultados obtidos pela Toyota em torno dos anos 90, que os nanocompósitos despertaram um grande interesse e surgiram muitos trabalhos. No estudo desenvolvido no

laboratório de pesquisa da Toyota, foi obtido um híbrido de 5% de argila organofílica com poliamida. Os resultados obtidos foram surpreendentes, pois as amostras mostraram um acréscimo de 40% na resistência a tração, 68% no módulo de elasticidade, 60% na resistência a flexão, 126% no módulo de flexão e a temperatura de distorção térmica aumentou de 65°C para 152°C (2-6).

Entre alguns fatores que contribuíram e contribuem por gerar este grande interesse em torno dos nanocompósitos poliméricos – tanto na indústria quanto na academia – podem-se considerar: inicialmente o trabalho desenvolvido pela Toyota (citado anteriormente), o qual despertou grande interesse devido ao aumento significativo dos valores das propriedades avaliadas; segundo, a observação de Vaia et al. da possibilidade em obter misturas de polímeros fundidos com silicatos lamelares sem a utilização de solventes orgânicos (17), e além disso, o sucesso dos nanocompósitos lamelares se deve também ao fato de que as argilas são fácil e abundantemente encontradas na natureza, de custo relativamente baixo, entre outras vantagens apresentadas pelas nanocargas (16).

Quanto à estrutura, os nanocompósitos poliméricos lamelares são divididos basicamente em alguns tipos, dependendo da estrutura final obtida, pois a montmorilonita pode ser dispersa e delaminada em camadas de apenas 10Å de espessura (18). As diferentes estruturas são exemplificadas na Figura 3.2.

Figura 3.2– Representação esquemática dos tipos básicos de estruturas obtidas: tactóide, intercalado, intercalado desorientado e esfoliado ou delaminado.



Fonte: Fornes, T.D. e Paul, D. R. (18).

Dependendo das condições do processamento, quantidade e componentes do sistema, é possível a obtenção das estruturas ilustradas na Figura 3.2. Quando ocorre a penetração das cadeias poliméricas nas galerias da nanoargila, com pouca separação entre as lamelas e as mesmas são mantidas orientadas (paralelas) ou pouco desorientadas umas em relação às outras, se obtém uma estrutura intercalada ou intercalada desorientada, respectivamente. Se através da penetração de polímero entre as lamelas da nanoargila, elas tornarem-se completamente separadas e dispersas na matriz polimérica, então se obtém uma estrutura esfoliada ou delaminada. No entanto, em alguns casos a montmorilonita permanece com o aspecto apresentado antes da mistura, recebendo a denominação de tactóide. Entretanto, na prática é difícil à obtenção de apenas uma destas estruturas, geralmente tem-se uma combinação de estruturas (4-6,12-14,19-21).

3.1.3 Métodos de obtenção

Existem distintos métodos de preparação de nanocompósitos, entre eles polimerização *in situ*, quando no estado fundido e sólido, e via solução. Sendo que eles podem ser empregados combinados ou separadamente.

A) Intercalação por Fusão:

Consiste basicamente em misturar a argila ao polímero durante o seu processamento quando no estado fundido. Possui como vantagens não necessitar o uso de solventes orgânicos, ser compatível com processos industriais, como extrusão e moldagem por injeção, a produção contínua, a simplicidade do processo. No entanto, é muito difícil a obtenção de nanocompósitos com estruturas esfoliadas (19,20).

B) Polimerização *in situ*:

Nesta técnica de processamento a argila é dispersa em um monômero ou solução do mesmo, para que ocorra a difusão no interior das galerias e ocorra a delaminação. Após isto é necessário realizar o processo de polimerização. Através deste método de processamento é mais fácil à obtenção de nanocompósitos esfoliados (19,20).

C) Intercalação do Polímero em Solução:

Este método de preparação consiste em usar solventes que servem para dissolver o polímero e dispersar a argila. A seguir, o sistema é misturado, ocorre à adsorção do polímero nas lamelas da argila com a posterior eliminação do solvente (por exemplo, através de

evaporação), as lamelas se reagrupam, aprisionando o polímero e obtendo-se um nanocompósito. Também é difícil a obtenção de nanocompósitos com estruturas esfoliadas. Esta técnica possui como desvantagens a dificuldade de produção em escala industrial, uma vez que utiliza uma grande quantidade de solventes no processo (19,20).

D) Intercalação no Estado Sólido:

Além destes métodos existem estudos em desenvolvimento para obtenção de técnicas de processamento no estado sólido. Deste modo se evitaria a degradação térmica/eliminação dos sais, os quais são muito importantes por permitirem o aumento da distância interlamelar. Tensões decorrentes de impacto, pressão e cisalhamento seriam responsáveis pela intercalação e/ou esfoliação. Por exemplo, em técnicas de prensagem e moagem de alta energia (22-25).

3.2 POLIPROPILENO

Em meados do século XIX, o polipropileno (PP) foi pela primeira vez polimerizado a partir de uma reação com ácido sulfúrico superconcentrado, por Berthelot. O resultado, no entanto não despertou interesse industrial devido às características e propriedades do produto obtido. Mas na metade do século XX, quando Natta et al. realizaram a polimerização estereoespecífica e obtiveram o polipropileno isotático, o qual exibiu cristalinidade, o mesmo ganhou grande interesse industrial, comercial e científico (26,27).

A partir deste momento, o avanço possibilitado por Natta et al. e Ziegler¹ foi rapidamente reconhecido através do Prêmio Nobel em Química, em 1963 (26,28). Além disso, a importância dos avanços, a versatilidade do polipropileno em características e propriedades, aliados ao baixo custo, lhe garantiram um rápido destaque, alavancando sua aplicabilidade e desenvolvimento. Visto que há alguns anos e hoje, o polipropileno se tornou uma das *commodities* em resinas termoplásticas mais consumidas no Brasil e no mundo, ficando atrás apenas do polietileno (26,29-32).

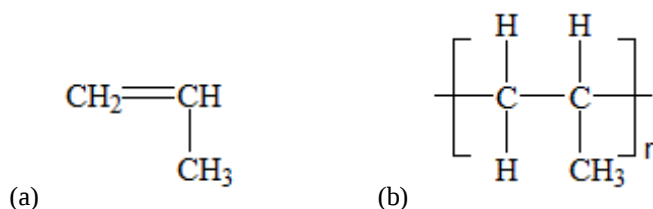
Em decorrência da versatilidade estrutural e morfológica que o polipropileno possui, é possível processá-lo via moldagem por injeção, extrusão, sopro, fiação, etc., permitindo assim a obtenção de uma grande gama de produtos, entre eles, na indústria automotiva (por exemplo, para-choques e painéis), indústria de alimentos (embalagens), indústria agrícola, indústria têxtil, construção civil, aplicações médicas, entre outras (26,33).

¹ Ziegler – Este foi o responsável por aprimorar o desenvolvimento do catalizador, atualmente conhecido como Ziegler-Natta.

3.2.1 Estrutura e Morfologia

O polipropileno é um polímero obtido pela polimerização do monômero propileno – um hidrocarboneto insaturado – constituído apenas por átomos de carbonos e hidrogênios (31). Na Figura 3.3 são ilustrados o monômero (composto químico que pode reagir para formar os polímeros) e o mero do polipropileno (a unidade de repetição na cadeia do PP).

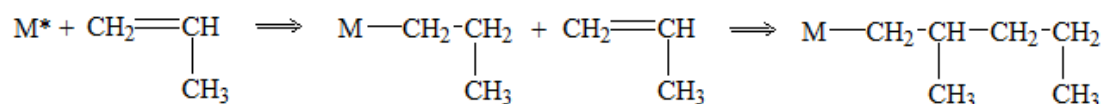
Figura 3.3 – Representação das estruturas químicas do (a) propileno e do (b) mero do polipropileno.



Fonte: O Autor.

A partir do propileno (Figura 3.3a) é realizada uma reação de polimerização, a qual é ilustrada na Figura 3.4, para obtenção do polipropileno (33).

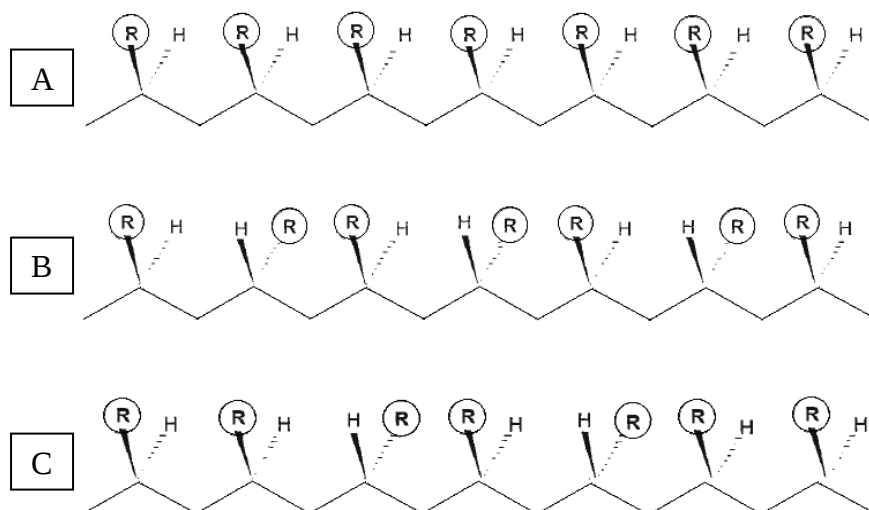
Figura 3.4 – Reação de polimerização do polipropileno.



Fonte: Adaptada de Maier, C. e Calafut, T. (33).

Como ilustrada na Figura 3.4, a reação de poliadição com catalisadores Ziegler-Natta ou metalocênicos é altamente estereoespecífica. Ou seja, as moléculas do monômero são conectadas a cadeia do polímero em uma orientação específica – dependendo das características do catalisador – e assim uma estrutura tridimensional e repetitiva é formada. Sendo assim, o polipropileno pode ser isotático, atático ou sindiotático, como ilustrado na Figura 3.5 (34).

Figura 3.5 – Representação da estrutura tridimensional do polipropileno, com base nos grupos laterais.



Notas: Os grupos laterais estão representados pelas letras R. E as estruturas são chamadas de A) isotática, B) sindiotática e C) atática.

Fonte: Canevarolo Jr., S. V. (34).

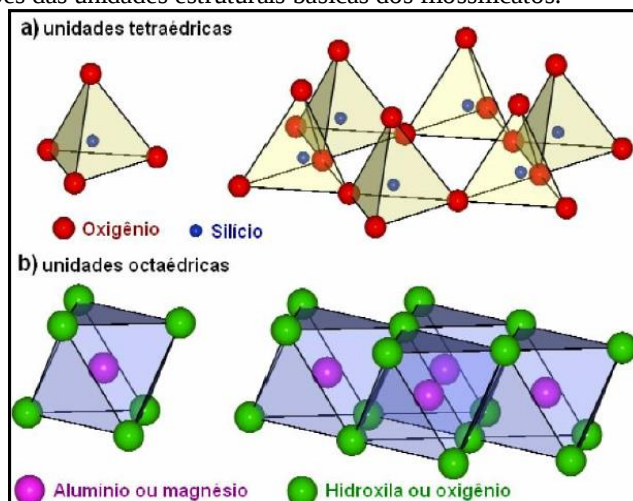
A classificação do polipropileno, quanto à estrutura tridimensional, ilustrada na Figura 3.5, é chamada de taticidade dos polímeros, a qual representa a regularidade espacial que ocorre nas macromoléculas em relação aos grupos laterais. A Figura 3.5, mostra que o polipropileno isotático (A) possui todos os grupos CH_3 dispostos do mesmo lado de um plano imaginário que passa pelos átomos de carbono da cadeia principal, enquanto que em uma estrutura sindiotática (B) ele possui os grupos CH_3 dispostos de forma alternada, e finalmente em (C), atático, os grupos CH_3 não possuem nenhuma ordenação (34).

Além disso, o polipropileno pode ser homopolímero ou copolímero. Isto é, a cadeia do polipropileno homopolímero (HPP) é constituída apenas por segmentos de propileno. Ao passo que o copolímero de propileno possui um ou mais tipos de monômeros na cadeia polimérica, por exemplo, no Copolímero Random são adicionados monômeros de etileno, 1-buteno, 1-hexeno durante a polimerização (26,33).

3.3 ARGILOMINERAIS

Conforme a definição da AIPEA (Association Internationale pour l'Etude des Argiles), os argilominerais são minerais pertencentes a família dos filossilicatos, os quais são constituídos por duas unidades estruturais básicas. As quais, unidas formam as lamelas do argilomineral, tornando-os também conhecidos por silicatos em camadas (35-37). Nas Figuras 3.6 e 3.7 são apresentadas representações das unidades estruturais básicas dos filossilicatos e das lamelas, respectivamente.

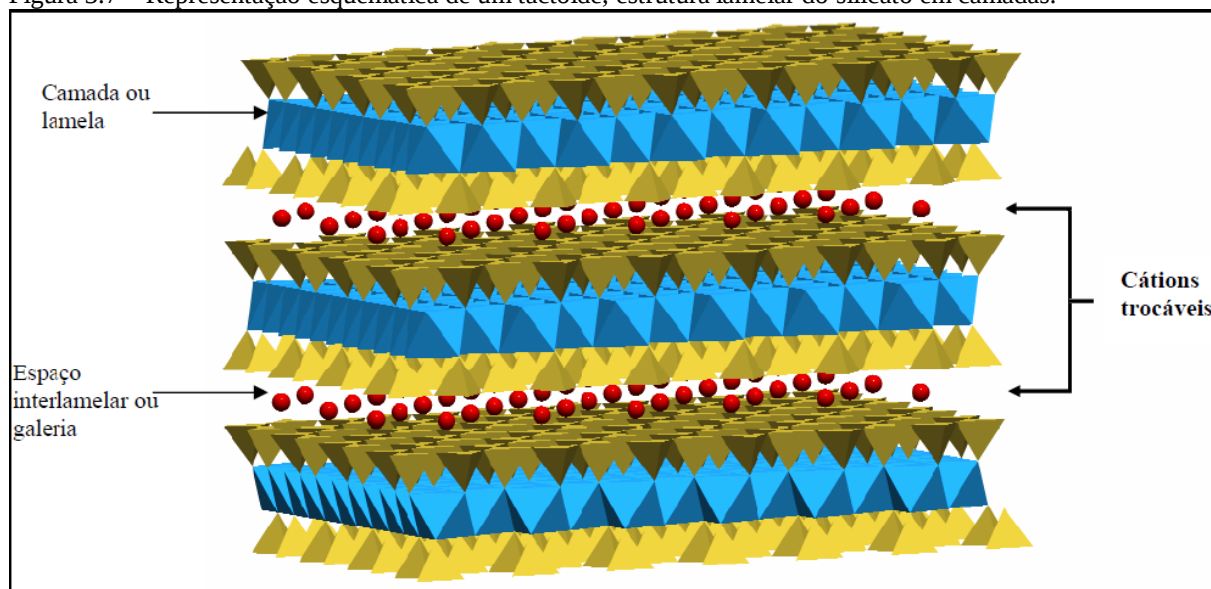
Figura 3.6 – Representações das unidades estruturais básicas dos filossilicatos.



Fonte: Carastan, J.C. (19).

As unidades estruturais básicas, Figura 3.6, formam a estrutura atômica dos filossilicatos 2:1, formando duas folhas tetraédricas de sílica e uma octaédrica (sendo que o átomo central pode ser magnésio, alumínio ou ferro), ligadas por átomos de oxigênio que são comuns a ambas as estruturas. Esse conjunto de camadas 2:1 é denominado de lamela. Quando essas lamelas estão empilhadas, elas são ligadas por forças de Van der Waals, sendo que o espaço existente entre elas – espaços interlamelares –, também são chamados de galerias. A combinação destas lamelas e galerias resulta em uma unidade estrutural. Quando se tem o empilhamento destas unidades estruturais resulta-se em uma estrutura definida como tactóide, Figura 3.7 (19,37,38).

Figura 3.7 – Representação esquemática de um tactóide, estrutura lamelar do silicato em camadas.



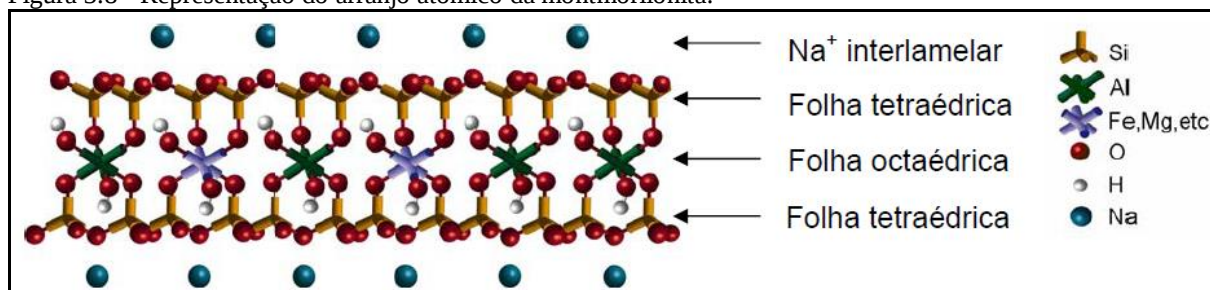
Fonte: Carastan, D.J. (19).

Nas galerias estão dispostos os cátions trocáveis, como representados na Figura 3.7, quando estes cátions são hidratados eles podem ser substituídos por sais orgânicos, como o sal de amônio quaternário, tornando a argila organofílica. Isto possibilita a introdução de moléculas de monômeros, oligômeros ou polímeros. Uma lamela possui poucos nanômetros de espessura, mas as suas dimensões laterais podem variar de 30 nm a alguns micrômetros (37-39). Um dos argilominerais mais empregados ultimamente em estudos com nanocompósitos poliméricos por diversos grupos de pesquisa do mundo é a montmorilonita.

3.3.1 Montmorilonita

A montmorilonita (MMT) foi identificada em 1896 por Knight, em Montmorillon, na França (16,40). A sua fórmula geral é representada por $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$, na qual M representa o cátion trocável. A Figura 3.8 mostra uma representação estrutural do arranjo atômico (16,41).

Figura 3.8 - Representação do arranjo atômico da montmorilonita.



Fonte: Valadares, L.F. (41).

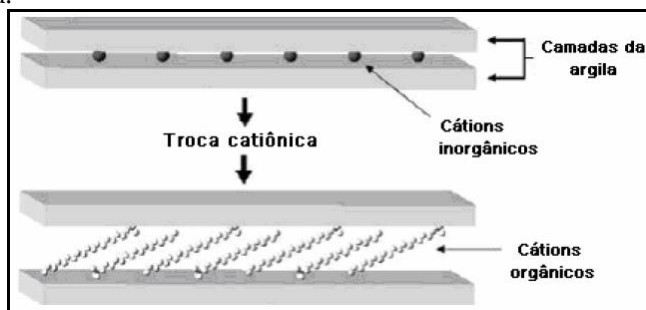
Como visto na fórmula geral e na Figura 3.8 existe a presença de cátions trocáveis como sódio, cálcio, lítio, os quais têm por função gerar uma compensação de cargas no reticulado (16). Fisicamente, a montmorilonita possui partículas que variam de tamanho, entre 2 a 0,1µm, em formato de placas ou lâminas. As folhas possuem continuidade nos eixos *a* e *b* e são praticamente paralelas nos planos (001), resultando assim em uma estrutura laminada (16,19,20,41).

As suas propriedades favorecem muito a ampla aplicação para confecção de materiais nanocompósitos poliméricos, tais como, partículas naturalmente pequenas (geralmente menores do que 2µm), reatividade das camadas individuais, moderada carga negativa superficial, grande área específica, resistência à temperatura e à solventes elevada, capacidade de inchamento com a água (podendo chegar a 20 vezes o seu volume inicial) e elevada capacidade de troca de cátions (16,19,20,41).

A capacidade de troca de cátions (CTC) é uma medida da quantidade de cátions que podem ser trocados e ela é representada em miliequivalentes por 100g de argila (meq/100g). Além disso, a CTC fornece um parâmetro de comparação da capacidade que a nanoargila possui para a modificação superficial das suas camadas. A modificação superficial possibilita aumentar a compatibilidade entre a matriz polimérica e o argilomineral, bem como aumentar o espaçamento interlamelar (d_{001}), por meio do enfraquecimento das forças eletrostáticas e de Van der Waals (19,37). Geralmente, a troca é realizada adicionando surfactantes orgânicos nas galerias, como por exemplo, sal de amônio quaternário na montmorilonita, comercializada com o nome de Cloisite 15A, a qual é utilizada neste estudo (42).

O processo de substituição dos cátions metálicos existentes nas galerias da nanoargila no estado sólido, por moléculas polares (agentes surfactantes) é chamado de delaminação das camadas da nanocarga, exemplificado na Figura 3.9 (37).

Figura 3.9 – Representação esquemática do processo de delaminação das camadas da argila e obtenção da argila organofílica.



Fonte: Silva, A.R.V. (37).

A maior afinidade entre os componentes é altamente desejada, pois uma interação físico-química forte possibilita, por exemplo, propriedades mecânicas com valores mais elevados. Os surfactantes orgânicos, além de aumentarem o espaçamento lamelar, tornam a argila hidrofóbica, conforme ilustrado na Figura 3.9. Eles possuem uma extremidade catiônica, a qual é atraída pela superfície da argila (carga negativa), e a outra extremidade é uma cauda de hidrocarboneto, que facilita a interação com o polímero durante a obtenção do nanocompósito (19).

3.4 DEGRADAÇÃO EM POLÍMEROS

A degradação de materiais poliméricos tem sido conhecida há muitos anos, um exemplo é a deterioração da celulose em madeira, da borracha, como quando extraíam o látex da seringueira e observavam que com o tempo ela não apresentava as mesmas propriedades.

Atualmente, a degradação dos materiais está mais visível pelas simples observação do amarelecimento de alguns objetos, a mudança na coloração de outros, a alteração nas propriedades das peças após algum tempo, estes e muitos outros exemplos que nos acompanham no dia a dia, apenas revelam a importância que este tema representa (43,44).

Atualmente (diferentemente de alguns anos atrás, em que se acreditava naquela teoria “simplista” do vitalismo, em tentar explicar que a borracha por ser extraída de uma árvore viva, pulava porque tinha vida, e que com o tempo ela morria e assim parava de pular), se compreende que os processos e mecanismos que levam a borracha a apresentar este comportamento são muito mais complexos, e muitas vezes não são 100% compreendidos, mas basicamente ocorrem por causa da degradação (43). E no estudo das resinas sintéticas, a compreensão desses processos degradativos é ainda mais complexa. Sabe-se que as condições em que as resinas são submetidas (que são várias) têm influência direta sobre o(s) tipo(s) de degradação que ocorre(m) (44).

Os processos de degradação ocorrem durante todo o ciclo de vida do polímero, desde a polimerização, como durante o (re)processamento e também durante a utilização desses materiais. Isso ocorre porque os materiais poliméricos são susceptíveis a degradação a partir de diversos tipos de estímulos externos, tais como, temperatura, luz, calor, presença de oxigênio, agentes químicos, fungos, bactérias, aplicação de forças, entre outras formas (45,46).

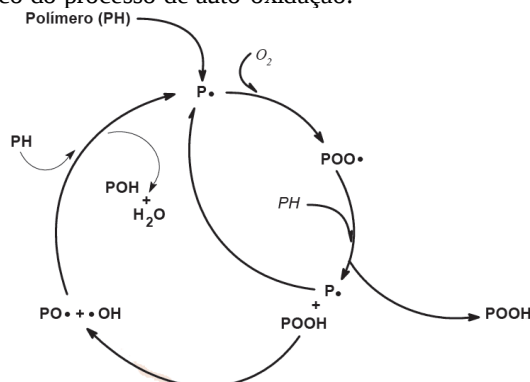
As consequências da degradação englobam uma gama de resultados que nem sempre são triviais. Por exemplo, as propriedades e características dos materiais poliméricos podem aumentar ou diminuir, como no caso da massa molar (47,48).

Alguns tipos de degradação amplamente reconhecidos são: térmica, química, biológica, mecânica, hidrolítica, ultrassônica e por radiação (43,44). A seguir são elucidados três tipos de degradação relacionados ao tema do trabalho: a térmica, mecânica e oxidativa.

3.4.1 Degradação Oxidativa

De acordo com o modelo dos Orbitais Moleculares, a molécula de oxigênio (O_2) possui dois elétrons desemparelhados. Os quais fazem com que ela seja denominada de dirradical. E por causa destes radicais a molécula de oxigênio é altamente reativa, reagindo de forma rápida e espontânea. A Figura 3.10 é um esquema do ciclo autocatalítico do processo de auto-oxidação de poliolefinas (43).

Figura 3.10 – Ciclo autocatalítico do processo de auto-oxidação.



Fonte: De Paoli, M.A. (43).

Conforme exemplificado na Figura 3.10, inicialmente a molécula de oxigênio reage com um macrorradical alquila formando um radical peroxila. O qual por sua vez reage com outro segmento de cadeia, abstraindo um hidrogênio, gerando um hidroperóxido e um macrorradical alquila. Na sequência, o hidroperóxido pode se decompor e gerar um radical alcoxila e uma hidroxila. Agora, o radical alcoxila pode abstrair um hidrogênio e gerar um macrorradical alquila e um álcool, ou reagir com um segmento de cadeia e gerar água e também, um macrorradical alquila. Finalmente, o processo pode acabar com a união de dois radicais livres, a reação de dois radicais peroxila com água gerando um álcool e um hidroperóxido (43).

3.4.2 Degradação Térmica

A sensibilidade térmica dos polímeros se deve ao fato de que sua estrutura contém átomos ligados covalentemente e a energia para dissociar essas ligações é relativamente baixa. Assim, ocorre a quebra da ligação caso uma energia superior seja fornecida. Contribui também, o fato de serem em geral isolantes térmicos e o tempo de exposição ao estímulo, pois ambos estes fatores atuam de modo a intensificar a sollicitação da estrutura (43).

A capacidade que alguns polímeros têm perante outros em resistir mais ou menos à degradação térmica também está relacionada com a presença ou ausência de grupos laterais, o tipo do grupo lateral (hidrogênio, metil, oxigênio, etc.), ligações duplas, defeitos estruturais, impurezas residuais, entre outros (43).

3.4.3 Degradação Mecânica

A degradação mecânica é um fenômeno amplo do ponto de vista que pode envolver diferentes formas, dependendo do modo como é analisada. Por exemplo, é possível denominar a fratura de um material a partir da aplicação de forças mecânicas à degradação mecânica. Do

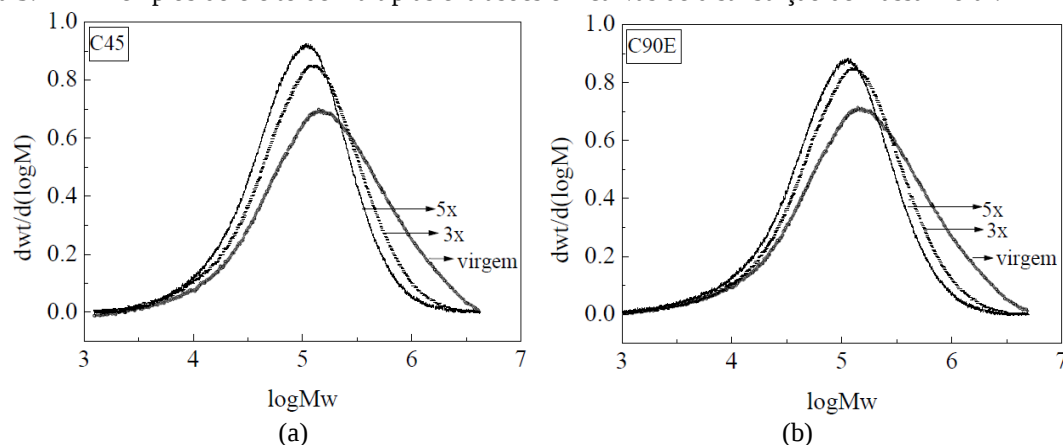
mesmo modo, é possível focar no processamento de extrusão (o material está no estado fundido, ignorando neste momento que o material está sendo solicitado concomitante a exposição de calor e aquecimento), assim o material irá sofrer processos degradativos por forças de cisalhamento impostas pela extrusora. Por sua vez, existe a extrusão reativa, na qual além do cisalhamento e aquecimento, existe a imposição de reagentes químicos (43). Sendo assim, evidencia-se a abrangência do fenômeno de degradação mecânica. Porém, neste trabalho serão avaliadas as propriedades para averiguar a degradação mecânica gerada durante o processamento em uma extrusora dupla rosca.

3.4.4 Degradação e Reprocessamento do Polipropileno

O reprocessamento é uma das alternativas mais viáveis para reutilizar os polímeros termoplásticos e a moldagem por extrusão é o processo mais comum e o mais utilizado para misturar cargas e aditivos ao polipropileno. Entretanto, sabe-se que esse processo submete o material a diferentes formas degradativas, via mecanismos térmicos, mecânicos e oxidativos, ocasionados pela ação dos agentes: temperatura, tensões de cisalhamento e oxigênio (45).

Segundo Hinsken et al, Canevarolo et al. e González-González et al., a degradação no polipropileno ocorre preferencialmente pela cisão de cadeias, o que leva a um deslocamento da curva de distribuição de massas molares (DMM) para valores menores (48-50). Isto ocorre, porque segundo Hinsken et al. ocorre a quebra das cadeias geradas pela cisão β dos radicais alcóxidos, quebra dos radicais peróxidos e pelo cisalhamento imposto ao polipropileno quando degradado termo-mecânica e oxidativamente fazendo com que ocorra uma redução no valor da sua massa molar (48). A Figura 3.11, mostra dois exemplos do comportamento da DMM, com duas configurações de elementos de rosca, em *a* C45 e em *b* com C90E (51).

Figura 3.11 – Exemplos do efeito de múltiplas extrusões em curvas de distribuição de massa molar.



Fonte: Babetto, A. C., Canevarolo, S. V. (51).

Os exemplos da Figura 3.11 são do estudo de Babetto et al., no qual verificaram o efeito que os diferentes tipos de elementos de roscas causam na degradação do polipropileno submetendo-o a múltiplas extrusões. A cisão de cadeias maiores gera uma maior quantidade de cadeias com menores massas molares, fazendo com que na quinta extrusão a DMM torne-se mais estreita e deslocada para valores menores (51).

3.5 TÉCNICAS PARA CARACTERIZAR NANOCOMPÓSITOS E A DEGRADAÇÃO

A difração de raios X (DRX) é uma técnica utilizada para determinação das fases cristalinas de um material (polimérico, cerâmico ou metálico, por exemplo). Isto é possível porque quando os materiais possuem uma estrutura cristalina, ela é ordenada e possui a distância entre planos cristalinos da mesma ordem de grandeza que o comprimento de onda dos raios X. A Lei de Bragg é a base da DRX, a partir dela é estabelecida a relação existente entre a distância interplanar e o ângulo dos raios X incidentes (19). A equação 3.1 mostra a relação que compreende a lei de Bragg.

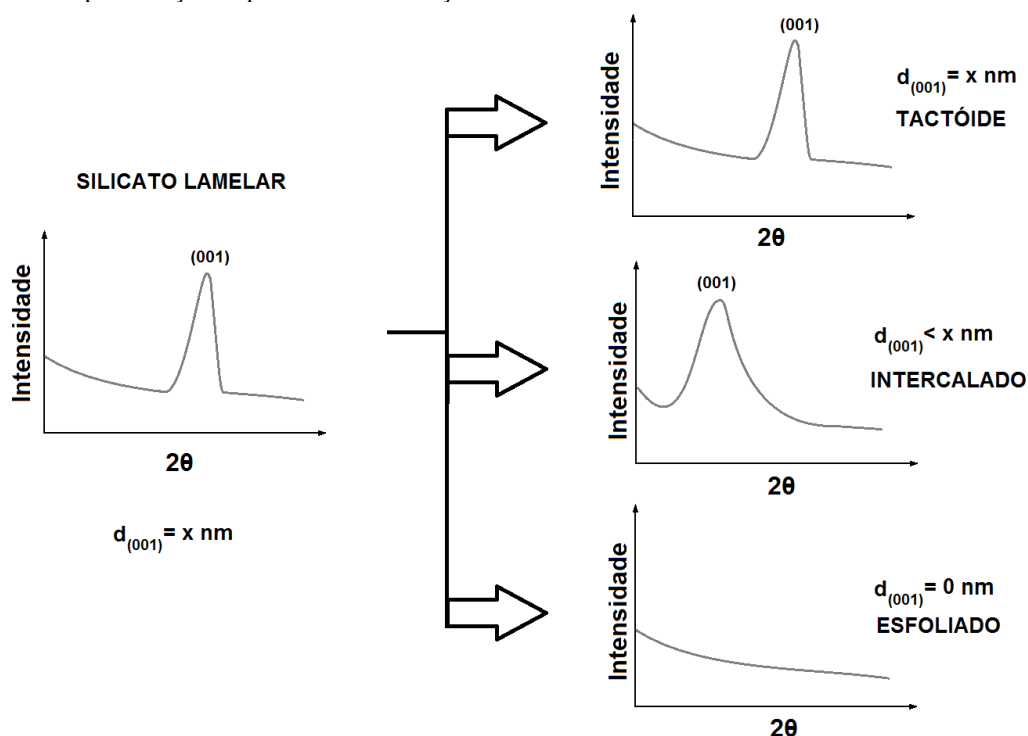
$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (3.1)$$

Onde, n: número inteiro; λ : comprimento de onda dos raios X incidentes; d: distância interplanar; e θ : ângulo de difração.

No estudo dos materiais nanocompósitos poliméricos lamelares o importante é comparar a distância interplanar da nanocarga antes e após os tratamentos, em alguns casos durante, com a obtenção do material final. Estas informações são importantes por auxiliarem na compreensão do tipo de estrutura formada, se ocorreu à intercalação do polímero entre as lamelas, a esfoliação ou tactóide (19,20,41). E isso é possível através da análise do pico característico da nanocarga o qual corresponde ao plano (001) (20).

Na Figura 3.12 são apresentados exemplos da variação de comportamento das curvas de DRX conforme a organização das lamelas de argila na matriz polimérica (20).

Figura 3.12 - Representação esquemática da variação ocasionada na análise de DRX.

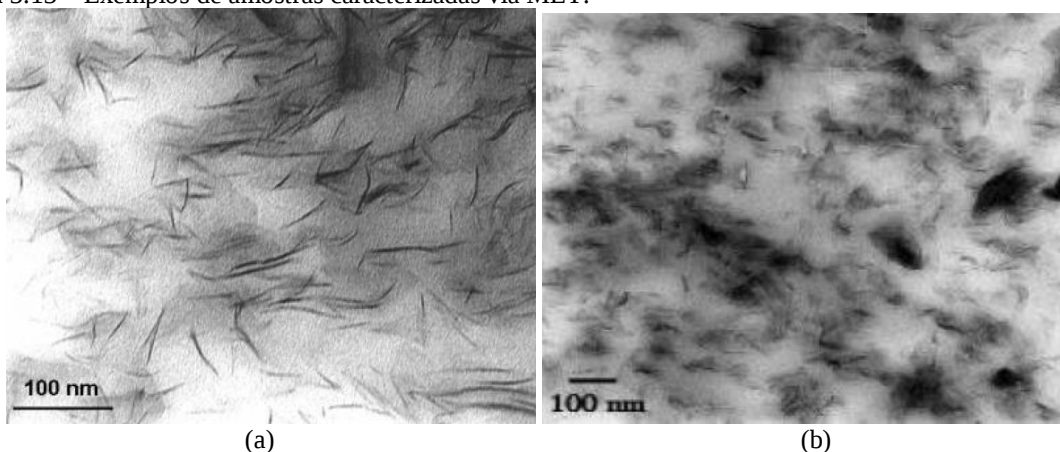


Fonte: O Autor.

Quando ocorre a difusão de um surfactante ou de um polímero entre o espaçamento interlamelar da argila, ocorre um aumento entre a distância dos planos basais, consequentemente, provoca-se um deslocamento do pico característico do plano (001) para ângulos menores. Como no exemplo ilustrado na Figura 3.12, um nanocompósito intercalado é obtido quando existe a presença do pico característico da argila, porém ocorreu uma redução no valor do ângulo 2θ , o que indica um aumento do espaçamento entre as lamelas. Já para um nanocompósito de estrutura esfoliada, nota-se a ausência do pico característico da argila, o afastamento das lamelas foi grande o suficiente para não permitir sinal de difração e impossibilitar a formação do pico. É revelada a presença de tactóide quando o pico característico permanece na mesma posição 2θ do silicato lamelar inicial (20).

Os resultados das análises de DRX são de regiões consideravelmente grandes quando se trabalha com materiais nanocompósitos, deste modo à inexistência do pico característico não significa exatamente que se obteve um nanocompósito esfoliado. Existindo a necessidade de realizar uma caracterização mais específica, como microscopia eletrônica de transmissão, a qual permite observar as partículas de argila dispersas no interior do polímero (19,20,41). Assim é possível observar claramente a presença e o estado das lamelas de nanocarga ou tactóides. A Figura 3.13 mostra duas imagens de MET de PP/MMT do estudo de Russo et al. com a finalidade de comparar duas estruturas diferentes via análise morfológica.

Figura 3.13 – Exemplos de amostras caracterizadas via MET.



Fonte: Russo, G. M. et al. (52).

Através de uma análise visual das imagens apresentadas na Figura 3.13, possivelmente a morfologia em (a) é de um nanocompósito de estrutura esfoliada, já em (b) de tactóides. No entanto, a importância em correlacionar às técnicas de DRX e MET advém da possibilidade de afirmar a estrutura obtida com base em diferentes análises. Porém, neste trabalho desenvolvido por Russo et al., eles correlacionam as técnicas de MET com análises reológicas para inferir sobre a morfologia e o estado de dispersão das nanopartículas (52).

As técnicas reológicas são realizadas com base nos conceitos de reologia, elucidados detalhadamente por Barnes et al., Carreau et al. e Bretas e D'Ávila. Resumidamente, são técnicas baseadas no fluxo e deformação da matéria. Sendo assim, aplicam-se tensões ou deformações e analisam-se as respostas a estes estímulos (53-55).

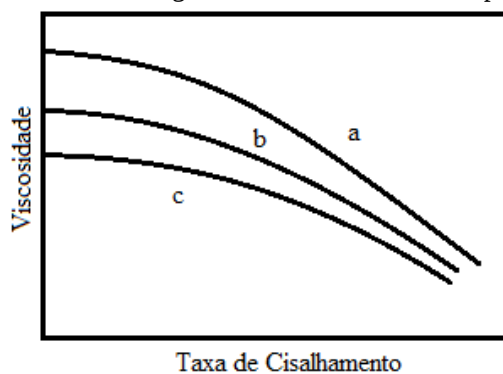
A reometria capilar é baseada no fluxo capilar, ou seja, o polímero no estado fundido escoando em um tubo capilar mede-se então a vazão em função da pressão. Neste tipo de análise, taxas de cisalhamento médias e elevadas são mensuradas, importantes para os métodos de processamento de polímeros. Porém, não se obtém o patamar Newtoniano, sendo necessária a utilização de outra técnica reométrica, como placas paralelas. Na reometria de placas paralelas o escoamento é imposto por um fluxo de arraste pela rotação ou oscilação de uma das placas paralelas, enquanto a outra permanece fixa. Esta análise é realizada a baixas taxas de cisalhamento, permitindo obter o plateau Newtoniano, bem como uma caracterização reológica completa (viscosidade (η); primeiro e segundo coeficiente de tensões normais (Ψ_1 e Ψ_2), viscosidade complexa (η^*); módulo em cisalhamento, entre outras) (53).

As propriedades reológicas dependem do tipo de fluxo, temperatura, pressão, os quais são parâmetros operacionais que podem ser modificados no ensaio. Diferentemente da massa molar e distribuição de massa molar que dependem do material. Em análises que

envolvem diferentes massas molares ou distribuições de massas molares é importante compreender o comportamento causado apenas por estas variáveis, sem a influência de outras, para então poder compreender os efeitos gerados pela presença das nanocargas, reprocessos, aditivos, entre outras variáveis.

A Figura 3.14 exemplifica o comportamento reológico de polímeros com diferentes massas molares.

Figura 3.14 – Exemplo do comportamento reológico variando a massa molar ponderal média.

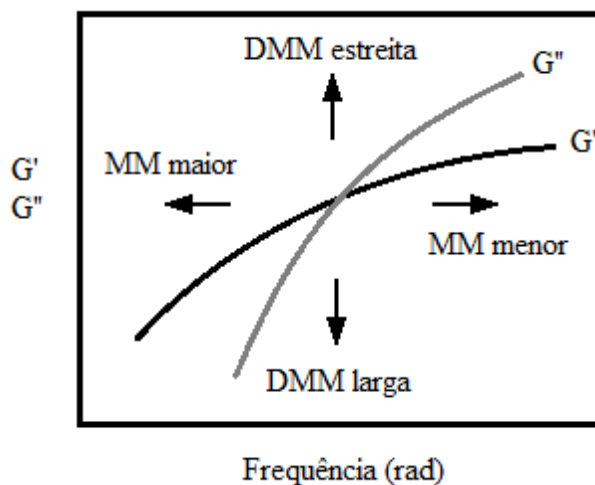


Notas: sendo que as curvas *a*, *b* e *c* correspondem a, $M_{wa} > M_{wb} > M_{wc}$, respectivamente.
Fonte: Adaptada de Bretas e D'Ávila (55).

Bretas e D'Ávila afirmam que a viscosidade depende da massa molar ponderal média (M_w) a baixas taxas de cisalhamento. Como a Figura 3.14 mostra à medida que a massa molar aumenta, maior é a viscosidade em função da taxa de cisalhamento, principalmente em pequenas frequências (55).

Já a Figura 3.15 é um esquema da variação do ponto de cruzamento entre as curvas de módulo de armazenamento (G') e módulo de perda (G'').

Figura 3.15 – Representação esquemática da variação do ponto de cruzamento.

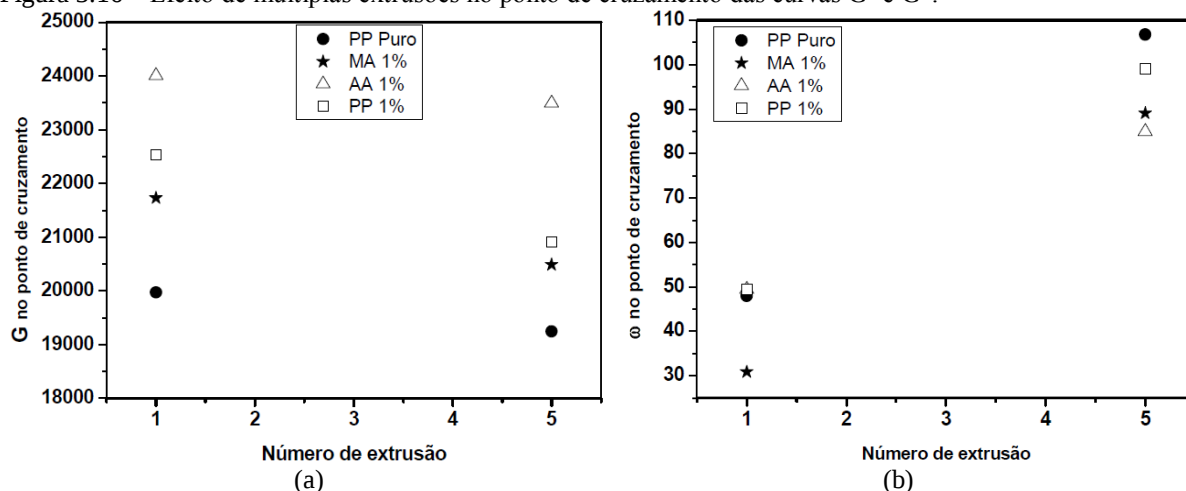


Notas: os termos MM e DMM se referem à massa molar e distribuição de massa molar.
Fonte: Adaptada de Bretas e D'Ávila apud Fleissner (55,56).

O ponto de cruzamento entre as curvas reológicas de G' e G'' é um indicativo da massa molar e distribuição de massas molares de uma amostra polimérica. Conforme exemplificado no esquema da Figura 3.16, o ponto de cruzamento pode se deslocar para valores de frequência menores, então isto significa que a amostra possui um valor da massa molar maior, se deslocando para o lado contrário a medida que a massa molar diminui. Do mesmo modo, se a distribuição de massas molares é mais estreita, ocorre um deslocamento para maiores valores de módulo (G' e G''), ao passo que se é mais larga, o ponto de cruzamento é deslocado para valores menores (55). Sendo assim, a análise comparativa dos valores do ponto de cruzamento fornece informações sobre o estado de variação das variáveis MM e DMM de uma amostra.

A Figura 3.16 é um exemplo da utilização do ponto de cruzamento para inferir sobre a variação de massa molar e sua distribuição.

Figura 3.16 – Efeito de múltiplas extrusões no ponto de cruzamento das curvas G' e G'' .



Notas: na legenda dos gráficos o valor de 1% significa a concentração de MMT, enquanto que MA ao PP-g-AM, AA ao PP-g-AA e PP 1% a mistura de apenas PP e MMT.

(a) é o ponto de cruzamento em módulo e (b) é o ponto de cruzamento em frequência.

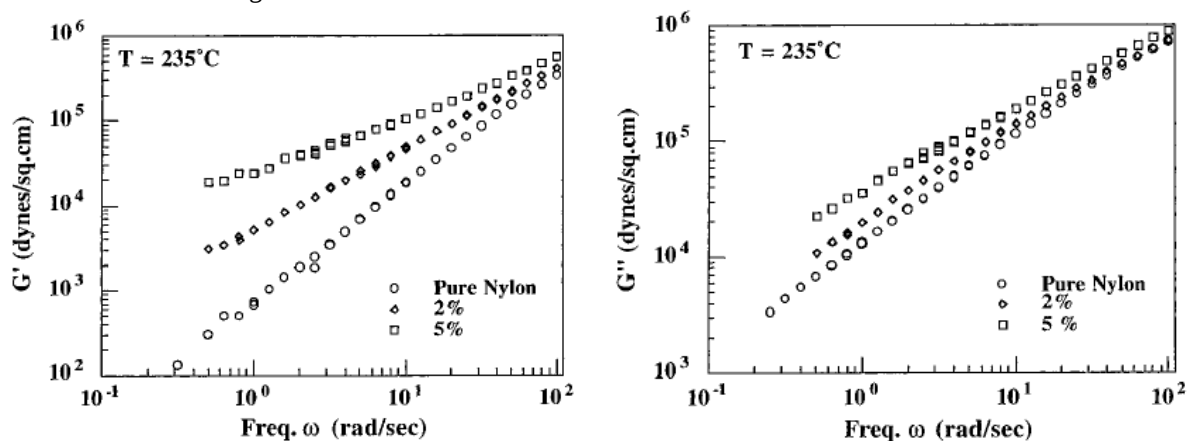
Fonte: Silvano (57).

Silvano et al. utilizam o ponto de cruzamento para inferir a redução de massa molar e alargamento da distribuição de massas molares após o reprocessamento de suas amostras (57). A Figura 3.16 (a) mostra que com o reprocessamento ocorre uma redução do valor de módulo para todas as amostras no ponto de cruzamento, deste modo, conforme o esquema representado por Bretas e D'Ávila apud Fleissner (55,56), todas as amostras passaram a ter uma distribuição de massa molar mais larga. Na Figura 3.16 (b) ocorre um aumento do valor da frequência no ponto de cruzamento para todas as amostras, sendo assim, ocorreu uma redução da massa molar para todas as amostras.

Além disso, segundo Touati et al., as principais necessidades em caracterizar reologicamente os nanocompósitos poliméricos, é que esta análise permite a compreensão do comportamento do fundido, o que é essencial para as técnicas de processamento e citam o fato de que as propriedades reológicas são sensíveis tanto ao estado de dispersão das nanocargas, quanto as características interfaciais, e deste modo os resultados servem para uma compreensão direta do estado de dispersão das nanocargas no estado fundido (58).

A Figura 3.17, retirada do artigo publicado por Krishnamoorti et al., mostra o comportamento do módulo de armazenamento e módulo de perda de nanocompósitos de poliamida 6 com montmorilonita (59).

Figura 3.17 – Comportamento do G' e G'' em função da frequência com o aumento da concentração de nanocarga.

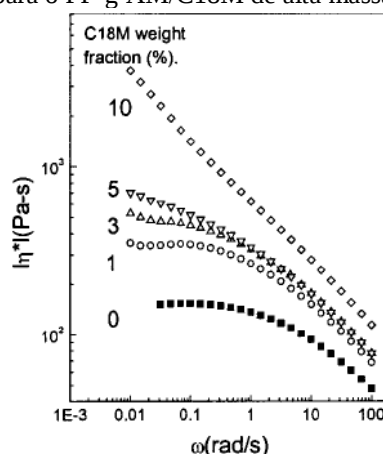


Fonte: Krishnamoorti, R. (59).

No trabalho desenvolvido por Krishnamoorti e Giannelis, verificou-se que com o aumento da concentração de nanocarga no sistema ocorre um aumento significativo dos valores de G' e G'' , em baixas frequências, assim como observado por outros autores (60). Além disso, observa-se um comportamento chamado de não terminal ou efeito não terminal, o qual torna-se mais evidente com o aumento na concentração de nanocarga (59). Esse efeito não terminal corresponde a mudança de inclinação da curva, a qual tende a zero (19).

Já efeito gerado na curva de viscosidade complexa com o aumento da concentração de montmorilonita na matriz de PP-g-AM é apresentado na Figura 3.18.

Figura 3.18 – Viscosidade complexa para o PP-g-AM/C18M de alta massa molar.

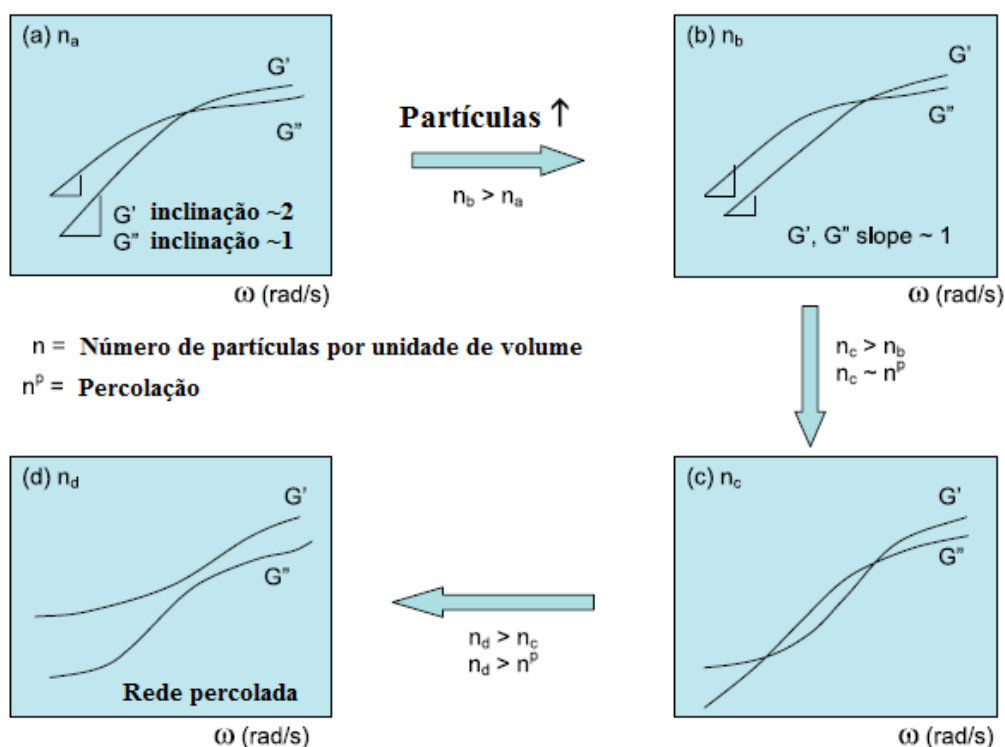


Notas: C18M é a nomenclatura escolhida pelo autor para designar a sua montmorilonita tratada.
 Fonte: Koo et al. (60).

Koo et al. verificaram o efeito da concentração de montmorilonita em matrizes de polipropileno graftizado com anidrido maleico em relação a viscosidade complexa (Figura 3.18), observando que com o aumento de nanocarga tem-se uma tendência em aumentar o valor da viscosidade complexa em módulo ao mesmo tempo que o patamar Newtoniano é reduzido. Além disso, estudaram duas matrizes com diferentes massas molares, e o nanocompósito de matriz com menor massa molar apresentou estrutura esfoliada e um maior aumento nos valores de viscosidade complexa, enquanto o nanocompósito com matriz de maior massa molar apresentou estrutura intercalada (60).

Zhao et al. realizaram um estudo muito interessante e detalhado, o qual permitiu a obtenção de um esquema do comportamento dos módulos de armazenamento e perda em função da frequência (61). A Figura 3.19 apresenta este esquema.

Figura 3.19 – Esquema da resposta reológica em função do aumento do número de partículas por unidade de volume.

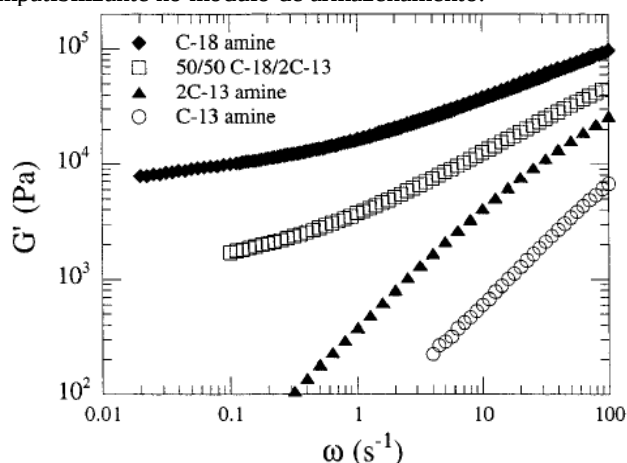


Fonte: Zhao et al. (61).

De acordo com Zhao et al, o esquema da Figura 3.19 mostra as transições do comportamento reológico de um polímero puro ao de um pseudosólido. Inicialmente, pode-se considerar como se fosse o comportamento apresentado por um polímero puro ou um polímero com baixa concentração de argila, ou seja, um comportamento terminal típico de polímeros. Com o aumento na concentração de nanopartículas existe uma tendência em reduzir a inclinação da curva de G'' e ambas apresentam a mesma inclinação (Figura 3.19 (b)). Aumentando-se o nível de nanopartículas, o comportamento da curva fica mais próximo ao de um pseudosólido e G' passa a ser maior que o G'' em baixas frequências (Figura 3.19 (c)). Se aumentar ainda mais o nível de nanopartículas, obtém-se uma estrutura percolada, na qual todos os valores de G' são maiores que G'' (Figura 3.19 (d)) (61).

O trabalho de Solomon et al. é um dos que evidenciam a potencialidade que a caracterização reológica possui. Eles investigaram o efeito que diferentes agentes surfactantes tem no comportamento do módulo de armazenamento, representados na Figura 3.20 (62).

Figura 3.20 – Efeito do compatibilizante no módulo de armazenamento.



Fonte: Solomon et al. (62).

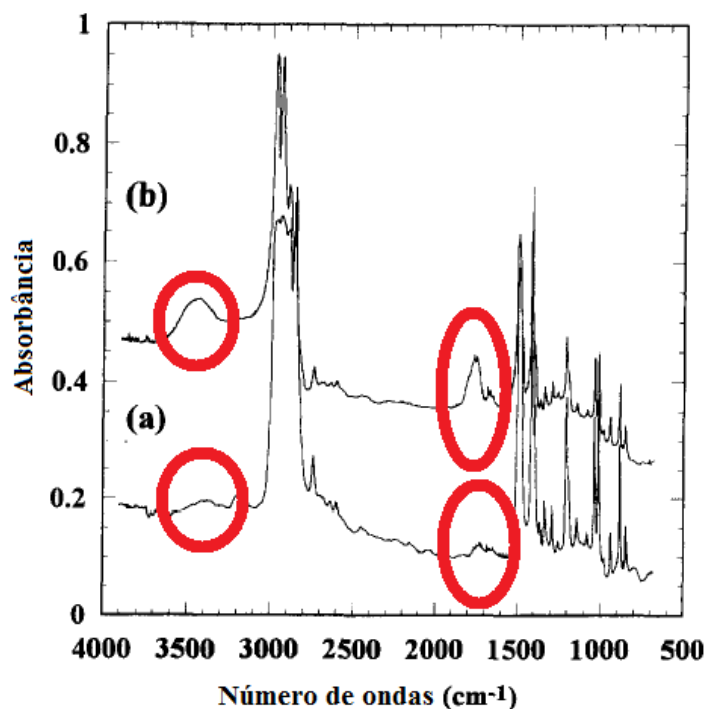
O estudo de Solomon et al. é muito interessante porque, conforme ilustrado na Figura 3.20, os comportamentos das curvas variam significativamente em relação ao módulo de armazenamento. Ao passo que, o espaçamento interlamelar determinado por DRX foi praticamente o mesmo e as estruturas obtidas foram todas intercaladas. Sendo assim, nota-se neste estudo uma maior sensibilidade que a caracterização reológica possui em relação à DRX, pois via DRX é possível inferir apenas sobre a distância interplanar, enquanto que é notável a sensibilidade da análise reológica ao tipo e características químicas do agente surfactante, como mostra a Figura 3.20 (62).

Dentro deste contexto torna-se clara a importância e necessidade de realizar uma combinação de técnicas para a caracterização dos nanocompósitos e assim compreender melhor a estrutura, as suas características e propriedades. Além das análises já apresentadas, em alguns casos é necessária uma investigação da estrutura das macromoléculas, determinação de grupos funcionais, como no caso do estudo da degradação, sendo assim a técnica de espectroscopia de absorção no infravermelho é uma possibilidade (63).

Entre algumas das possibilidades que a análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) permite, está a identificação da presença ou ausência de grupos funcionais na cadeia polimérica. Por exemplo, segundo Rabello e White, no caso do estudo realizado por eles, esta técnica foi utilizada para inferir a degradação através da detecção de grupos hidroperóxidos e/ou carbonilas, os quais são detectados nas faixas de 3300-3600 cm⁻¹ e 1700-1800 cm⁻¹, uma vez que nessas faixas estão presentes as bandas de absorção dos produtos da degradação (64).

A Figura 3.21 mostra um exemplo de um espectro para duas amostras, uma sem degradar e outra após o processo de degradação (64).

Figura 3.21 – Análise FTIR para duas amostras (a) não degradada e (b) degradada.



Fonte: Rabello, M. R, White, J. R. (64).

Nos espectros apresentados na Figura 3.21 é clara a diferença ocasionada pela absorção dos grupos funcionais em ambas as faixas comentadas anteriormente (64).

A investigação da coloração de nanocompósitos para avaliar a intercalação e esfoliação das amostras ainda é pouco explorada, no entanto existem estudos interessantes que revelam que a luminosidade está diretamente relacionada ao tipo de estrutura (18,57,65). Que, além disso, a formação da coloração das amostras é influenciada por fatores como, tipo de argila, presença ou ausência de agente compatibilizante, tipo de agente compatibilizante, degradação da matriz, ou ainda pela combinação deles (66). Segundo Paiva et al. a mudança de coloração para nanocompósitos de PP/PP-g-AM/MMT já era esperada, tornando a amostra marrom com PP-g-AM, isso ocorre ou pela interação entre o PP-g-AM e a MMT ou pela degradação do agente surfactante da MMT (67). Entretanto, é necessária uma investigação maior destas características para assim poder extrair maiores informações desta análise ou então controlar o processo e possivelmente tornar uma amostra com uma coloração mais interessante (66).

As propriedades mecânicas e térmicas também são importantes tanto para caracterizar as misturas PP/PP-g-AM/MMT, como para investigar a degradação devido a múltiplas extrusões, por exemplo.

3.6 NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO COM MONTMORILONITA

Para este estudo, as características do polipropileno que precisam ser destacadas são, principalmente, a massa molar (MM) e o índice de fluidez (MFI).

O índice de fluidez é uma medida inversamente proporcional tanto à viscosidade do polímero fundido, quanto a sua massa molar, em uma temperatura e taxa de cisalhamento específicas (68). E segundo Rocha et al. a técnica para determinação do índice de fluidez é simples e ágil, isto é interessante por ser um modo alternativo de comparar e inferir sobre a massa molar (69).

Entre alguns tipos de massas molares existentes, pode-se considerar a massa molar ponderal média (M_w), a qual representa uma medida média das massas molares das cadeias poliméricas levando em consideração a quantidade, e também a massa molar de cada cadeia, a partir do momento que é uma média ponderada. A importância da medida da M_w é que as propriedades do polímero são diretamente dependentes desta característica, deste modo é essencial para a compreensão do seu comportamento (34,70).

Para o cálculo da massa molar ponderal média existe a expressão 3.2.

$$M_w = \frac{\sum N_i (M_i^2)}{\sum N_i M_i} = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i} = \frac{\sum w_i M_i}{w} \quad (3.2)$$

Onde N_i representa o número de cadeias da fração i , M_i a massa molar de cadeias da fração i , w_i a massa da fração i e w é a massa total.

A ultracentrifugação, o espalhamento de luz, o espalhamento de raios X a baixo ângulo e a cromatografia de exclusão por tamanho são alguns métodos comuns para determinação da massa molar ponderal média (34). No entanto, a partir do índice de fluidez é possível inferir sobre o comportamento da M_w . Pois a relação existente entre o índice de fluidez e a massa molar é inversamente proporcional. Ou seja, se a M_w aumenta, o índice de fluidez diminui e vice-versa (68,69).

Além disso, segundo Carvalho, é possível utilizar os valores do índice de fluidez para determinar a massa molar ponderal média, através da equação 3.3 específica para os polipropilenos do seu estudo (71).

$$\log M_w = 5,7243 - 0,2773 \log IF \quad (3.3)$$

Onde IF representa o índice de fluidez.

Paz et al. desenvolveram um estudo de nanocompósitos de poliamida 6 com argila organofílica para avaliar o efeito de três diferentes matrizes – as quais possuíam diferentes massas molares, baixa, média e alta – na estrutura e propriedades. Via difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão eles identificaram a presença de tactóides apenas nos nanocompósitos com alta massa molar, porém o módulo de elasticidade maior foi obtido para as amostras que tinham a massa molar mais alta. Via análise térmica dinâmico-mecânica e temperatura de distorção térmica identificaram que o maior aumento na rigidez e temperatura de deflexão térmica foi para o híbrido com mais baixa massa molar (8).

No estudo de Koo et al., eles conseguiram obter três tipos diferentes de morfologia (intercalada, esfoliada e tactóides) utilizando dois diferentes tipos de nanocarga e duas matrizes com diferentes massas molares. Os tactóides foram observados na composição de uma nanocarga no seu estado “original”, sem ter sido organicamente modificada (comprovando-se a importância do surfactante). Já as morfologias intercalada e esfoliada foram obtidas nas composições de nanoargila organicamente modificada com a matriz de polipropileno graftizado com anidrido maleico de alta e baixa massa molar, respectivamente (60). Então, segundo Paz et al. e Koo et al, quanto maior a massa molar, mais difícil a intercalação de polímero nas galerias da nanocarga (8,60).

Além da massa molar, outra característica do polipropileno que influencia significativamente os resultados para obtenção de materiais nanocompósitos é a polaridade. Isto porque a obtenção de nanocompósitos de poliolefinas com silicatos em camadas é dificultada devido à falta de afinidade entre a matriz e as nanocargas. Isso dificulta a obtenção de uma estrutura esfoliada e uma dispersão homogênea em nível nanométrico da carga na matriz polimérica (72,73). Isso possivelmente ocorre porque as nanocargas contêm hidroxilas (grupos polares), as quais tem maior afinidade com polímeros polares. Sendo assim, existe a necessidade em adicionar polaridade a matriz, o que é possível ao utilizar um agente compatibilizante (72).

De acordo com Wang, para polímeros apolares, se não for adicionado o compatibilizante os tactóides da argila não irão delaminar e irão apresentar a mesma estrutura tactóide inicial (31,74). Tendo em vista a necessidade em empregar o agente compatibilizante, diferentes autores realizaram estudos investigando o uso de diferentes tipos destes agentes, como por exemplo, dietil maleato (DEM), ácido acrílico (AA), viniltriethoxissilano (VTEOS) e anidrido maleico (AM) (46,72,75).

Segundo García-Lopez et al. a utilização de PP-g-DEM como agente compatibilizante poderia ser uma ótima opção devido a alta estabilidade térmica, elevado

ponto de ebulição, o baixo comportamento de homopolimerização (permitindo um melhor controle da reação de funcionalização) e boa compatibilização com poliolefinas quando comparado a outros agentes compatibilizantes. Então, eles obtiveram nanocompósitos com PP-g-DEM e PP-g-AM, este último apenas como uma referência, devido à sua empregabilidade já estabelecida. E concluíram que a menor polaridade do PP-g-DEM em relação ao PP-g-AM, fornece uma interação menos eficaz com a nanocarga, consequentemente os nanocompósitos com PP-g-DEM apresentaram propriedades mecânicas inferiores e adesão interfacial pior em relação aos de PP-g-AM (72).

Já Silvano et al. pesquisaram o uso dos diferentes agentes compatibilizantes (PP-g-AA e PP-g-AM), diferentes teores de nanoargila (1, 3 e 5% de MMT em peso) e também o reproprocessamento dos compósitos obtidos. Entre os agentes compatibilizantes, o PP-g-AA não apresentou o comportamento de intercalação, ao passo que com o PP-g-AM foi possível (46,57).

Segundo Wang et al., duas propriedades químicas são essenciais para que o PP-g-AM seja eficaz em seu efeito compatibilizante, a sua massa molar (definirá viscosidade e o MFI) e a concentração de AM presente no PP-g-AM. Eles ainda descrevem que os resultados ainda são inconsistentes apesar dos vários estudos realizados sobre a concentração de AM no agente compatibilizante. Isso, porque uma concentração mais elevada gera uma intercalação mais efetiva, mas ao mesmo tempo, a imiscibilidade da blenda prejudica as propriedades mecânicas, sendo necessário sempre avaliar a finalidade do produto (74).

No estudo de Wang et al. quatro agentes compatibilizantes (PP-g-AM) com diferentes teores de anidrido maleico foram utilizados, as características são mostradas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Características das amostras utilizadas no estudo de Wang et al.

Nome comercial	MFI (g/10 min)	M _w (g/mol)	T _m (°C)	Conteúdo AM (%)
PP1040	2	-	165	-
PB3150	20	330.000	164	0.5
PB3200	115	120.000	163	1.0
PB3300	425	61.000	161	1.2
E43	1654	9.100	153	4.0

Fonte: Wang et al. (74).

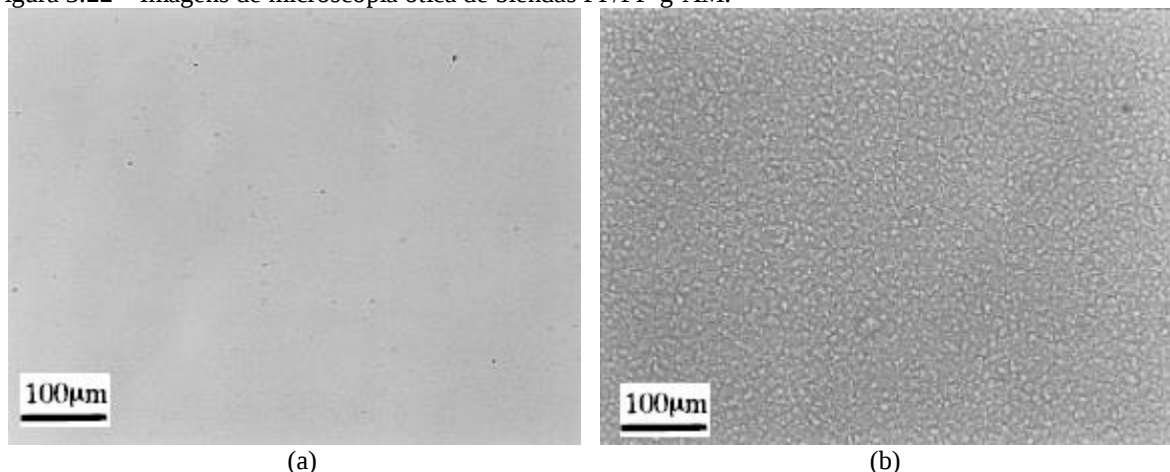
Neste estudo deles, eles concluíram que a amostra E43 não possibilitou uma dispersão efetiva das nanopartículas, ocorrendo o oposto com as outras. Sendo assim, eles investigaram o porquê e concluíram que uma massa molar baixa (E43) necessita de uma

grande correlação com os parâmetros de processamento para obtenção de uma dispersão efetiva. Finalmente, eles concluíram que o mais importante é a habilidade do agente compatibilizante em interagir (intercalar/esfoliar) com a nanocarga (74).

Considerando a habilidade do agente compatibilizante em interagir com a nanocarga, tem-se o estudo de Kato et al., no qual eles averiguaram a relação da quantidade de grupos polares presentes no PP-g-AM pelo número de unidades de polipropileno. Eles concluíram que era necessário ter uma quantidade de 1 grupo carboxílico por 25 unidades de polipropileno para que a intercalação fosse efetiva, quando eles compararam com outro agente compatibilizante que fornece apenas 1 grupo carboxílico para 190 unidades de PP (73). Deste modo, o agente compatibilizante precisa de determinada quantidade de grupos polares para ser intercalado entre as lamelas. Mas ao mesmo tempo deve formar uma blenda miscível com o polipropileno, e o conteúdo de grupos polares no agente compatibilizante afeta a miscibilidade com o PP (76).

No estudo de Kawasumi et al. eles avaliaram a miscibilidade entre PP e PP-g-AM, utilizando dois tipos diferentes de agente compatibilizante para avaliar o efeito deste componente nas misturas de polipropileno com montmorilonita. As imagens da Figura 3.22 mostram a morfologia das blendas obtidas neste estudo (76).

Figura 3.22 – Imagens de microscopia ótica de blendas PP/PP-g-AM.



Notas: observa-se em (a) blenda miscível e em (b) blenda imiscível.
Fonte: Kawasumi et al. (76).

Kawasumi et al. conseguiram obter e observar diferentes morfologias, devido a miscibilidade nas blendas de PP com PP-g-AM via microscopia ótica. Eles observaram uma blenda miscível (Figura 3.22 (a)) e uma imiscível (Figura 3.22 (b)), isso ocorreu quando o teor de anidrido maleico no PP-g-AM foi de 26 e 52 mmol/KOHg, respectivamente. Ou seja,

uma alta concentração de anidrido maleico facilita a obtenção de uma blenda imiscível. Além disso, eles verificaram que a miscibilidade afeta a dispersão da nanocarga, prejudicando-a. Afirmando ainda, que para a estrutura esfoliada ser obtida não é suficiente apenas a habilidade de intercalação do agente compatibilizante, mas também a miscibilidade com a matriz (76).

Além dos vários fatores já explanados, a razão de agente compatibilizante e nanocarga adicionada influenciam diretamente o nível de intercalação obtida. No estudo de Kato et al, 3 razões entre PP-g-AM e MMT foram testadas (3:1, 1:1 e 1:3) sendo que a melhor intercalação ocorreu quando foi utilizada 3 vezes a quantidade de agente compatibilizante em relação a nanocarga (73). Já Hasegawa et al. investigaram a mesma razão PP-g-AM/MMT, com três composições distintas (1:1, 2:1 e 3:1) e através de análises morfológicas (MET e DRX) concluíram que na razão 3:1 foram obtidas as condições mais adequadas para obtenção de um nanocompósito esfoliado e homogeneamente disperso, concordando com o estudo de Kato et al. (77).

Além desses estudos, outros foram realizados diretamente com a razão 3:1 de agente compatibilizante e nanocarga (76). Wang et al. mostram no seu artigo um levantamento sobre diferentes estudos com nanocompósitos de PP/MMT, algumas características específicas utilizadas em cada um deles, como a razão PP-g-AM/MMT. Além disso, no seu estudo eles variam estas razões de 1:1 até 10:1. E afirmam que independente do tipo de PP-g-AM a razão para se obterem propriedades mecânicas mais elevadas, juntamente com as características dos nanocompósitos obtidos é 3:1 (74).

Dentro de todo este contexto apresentado de nanocompósitos de polipropileno com montmorilonita, evidencia-se a quantidade de variáveis a serem investigadas, tais como, razão de PP-g-AM/MMT, tipo de agente compatibilizante, quantidade de argila, tipo de argila, forma de obtenção e o processamento. Além de como investigar, via difração de raios X, reologia e/ou microscopia eletrônica de transmissão. Assim, neste estudo são estudadas algumas delas, o processamento e reprocessamento das amostras de PP, PP/MMT e PP/MMT/PP-g-AM, com algumas condições definidas de outros estudos da literatura, tais como o tipo de agente compatibilizante (PP-g-AM), a razão MMT/PP-g-AM (1:3). A degradação térmica, mecânica e oxidativa também são investigadas pelas técnicas de infravermelho, colorimetria, reologia e impacto Izod.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Polímeros

Os polímeros utilizados foram:

- Matrizes: polipropilenos homopolímeros, fornecidos gentilmente pela Braskem S.A. e comercializados com as referências H503, H301 e H201, denominados neste trabalho como sendo de alta (A_{MM}), média (M_{MM}) e baixa massa molar (B_{MM}), respectivamente. Na Tabela 4.1 a seguir são apresentadas algumas propriedades típicas destes materiais segundo ficha técnica do fabricante.

Tabela 4.1 – Propriedades típicas apresentadas pelos polipropilenos segundo o fabricante.

Propriedade	Método ASTM	Unidades	H201	H301	H503
Índice de Fluidez (230 °C/2,16 kg)	D 1238 L	g/10 min	20	10	3,5
Densidade (23 °C)	D 792A	g/cm ³	0,905	0,905	0,905
Módulo de Flexão	D 790	GPa	1,65	1,51	1,47
Resistência à tração no escoamento	D 638	MPa	34	32	35
Alongamento no escoamento	D 638	%	12	14	12
Dureza Rockwell	D 785	Escala R	94	90	84
Resistência ao impacto IZOD (23 °C)	D 256 A	J/m	26	30	36
Temperatura de deflexão térmica (455 kPa)	D 648	°C	97	91	92
Temperatura de Amolecimento Vicat (-1 kg)	D 1525	°C	154	153	155

Fonte: Boletim técnico do fabricante (78-80).

- Agentes compatibilizantes: dois tipos de polipropileno modificado com anidrido maleico (PP-g-AM) foram utilizados, comercializados com os nomes de Orevac (CA100) e Polybond (3200), pela Arkema e Chemtura, respectivamente.

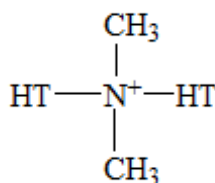
Segundo Touati et al., o Orevac possui um índice de fluidez igual a 150g/10min (ASTM D 1238, 230/2.16), uma temperatura de fusão de 167°C, concentração de anidrido maleico de 1% em peso e massa molar numérica média (M_n) de 25.000g/mol (58).

Segundo a ficha técnica do produto Polybond ele possui um índice de fluidez de 115g/10min (ASTM D 1238, 190/2.16), densidade (a 23°C, ASTM D 792) igual a 0,91g/cm³, temperatura de fusão (via DSC) de 157°C e concentração de anidrido maleico de 1% em peso (81). Além disso, segundo Wang et al. a massa molar é igual a 120.000g/mol (31).

4.1.2 Argila

A nanocarga utilizada foi a montmorilonita (OMMT), produzida pela Southern Clay Products e comercializada como Cloisite 15A. É uma montmorilonita natural, modificada com um sal de amônio quaternário. Na Figura 4.1 está representada a estrutura e composição do modificador orgânico. Esta nanoargila possui um valor de espaçamento interlamelar igual a 3,15nm ($d_{001} = 31,5\text{\AA}$) e uma capacidade de troca de cátions (CTC) igual a 125meq/100g (42).

Figura 4.1 – Sal de amônio quaternário, modificador orgânico.



Notas: HT corresponde a *Hydrogenated Tallow*, composto por aproximadamente 65% C₁₈, 30% C₁₆ e 5% C₁₄.
Fonte: Southern Clay Products (42).

4.2 PROCESSAMENTO E PREPARAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES

4.2.1 Processamento por Extrusão

Realizou-se o processamento e reprocessamento dos materiais em uma extrusora de rosca dupla corrotacional, marca Werner & Pfleiderer, modelo ZSK-30 (Figura 4.2), localizada no laboratório de polímeros da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

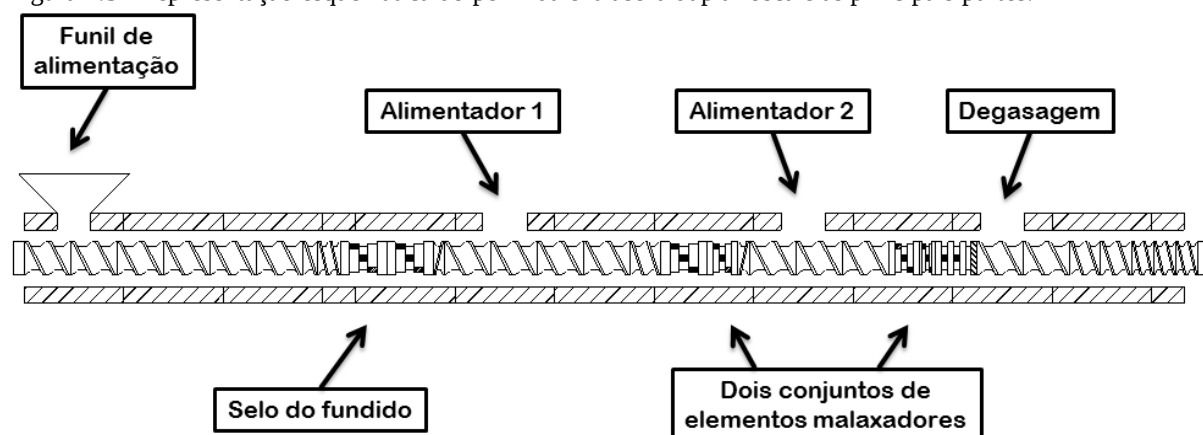
Figura 4.2– Fotografia ilustrativa da extrusora utilizada.



Fonte: Silvano, J. (57).

No processo de extrusão as temperaturas foram mantidas em 220°C, nas seis zonas, uma taxa de alimentação de 10 Kg/h e uma velocidade de rotação da rosca de 200 rpm. A Figura 4.3 ilustra o perfil da rosca, com os elementos malaxadores e algumas partes importantes para o processamento do material.

Figura 4.3– Representação esquemática do perfil da extrusora dupla rosca e as principais partes.



Fonte: O autor.

Através da Figura 4.3 podem-se observar os elementos de rosca utilizados para obter a configuração final da rosca. Inicialmente, um elemento de alimentação PKR 10, seis elementos de condução 42/42, um elemento de condução 28/14, um elemento de condução 28/28, dois elementos de malaxagem KB 45/5/42, um elemento de passo reverso 20/10 LH, quatro elementos de condução 42/42, um elemento de condução 28/28, um elemento de malaxagem KB 45/5/42, um elemento de malaxagem KB 45/5/28, um elemento de passo reverso 20/10 LH, três elementos de condução 42/42, um elemento de malaxagem KB 45/5/28, um elemento de malaxagem KB 45/5/14, um elemento de malaxagem KB 90/5/28, uma turbina T, dois elementos de condução 42/42, dois elementos de condução 28/28, três elementos de condução 20/20.

Os primeiros elementos malaxadores, denominados de selo do fundido, foram colocados com a finalidade de garantir a completa fusão do polímero a partir daquele ponto, no final foram colocados dois conjuntos de elementos malaxadores, os quais tinham por função possibilitar uma melhor mistura, mais homogênea e com melhor dispersão e distribuição das nanopartículas na matriz polimérica.

Para o processamento, os materiais foram secos previamente em uma estufa com circulação de ar, por 8 horas, a 60°C. Então, conforme representado na Figura 4.3, no alimentador 1 foi adicionado o agente compatibilizante e no alimentador 2 a montmorilonita

para obtenção do *Masterbatch* (com 75% em peso de polipropileno graftizado com anidrido maleico e 25% em peso de montmorilonita). Em um segundo momento, misturou-se a matriz de polipropileno (alimentador 1) com o *Masterbatch* (alimentador 2), de tal modo a resultar em formulações com 5% em peso de montmorilonita e 15% em peso de PP-g-AM.

Na Tabela 4.2 são apresentadas as formulações e características das amostras preparadas.

Tabela 4.2 – Descrição das amostras utilizadas para realização do estudo.

Massa Molar do Polímero	Argila	PP-g-AM		Número de Extrusões
		Orevac	Polybond	
B	-	-	-	0
M	-	-	-	0
A	-	-	-	0
B	-	-	-	1
M	-	-	-	1
A	-	-	-	1
B	X	-	-	1
M	X	-	-	1
A	X	-	-	1
B	X	X	-	1
M	X	X	-	1
A	X	X	-	1
B	X	-	X	1
M	X	-	X	1
A	X	-	X	1
M	-	-	-	3
A	-	-	-	3
M	X	-	-	3
A	X	-	-	3
M	X	X	-	3
A	X	X	-	3
M	-	-	-	5
A	-	-	-	5
M	X	-	-	5
A	X	-	-	5
M	X	X	-	5
A	X	X	-	5

Notas: As letras, B, M e A, correspondem à baixa, média e alta massa molar, respectivamente.
Fonte: O Autor.

Conforme a Tabela 4.2 mostra, três amostras dos polímeros sem processamento (zero vezes – polímeros virgens) foram planejadas para comparação de resultados. Apenas as

amostras de média e alta massa molar foram reprocessadas até 5 vezes, com coleta de amostra na primeira, terceira e quinta extrusão. Finalmente, apenas três amostras foram geradas com o agente compatibilizante Polybond, com as três diferentes matrizes e apenas uma extrusão.

As concentrações de nanoargila e agente compatibilizante na composição foram mantidas em 5 e 15% em peso, ou seja, uma razão 1:3 de nanocarga e agente compatibilizante, conforme estudos apresentados na revisão de literatura, item, definiu-se essa condição.

4.2.2 Moldagem por Injeção

A moldagem por injeção das amostras foi realizada para obtenção dos corpos de prova utilizados para as análises de impacto e colorimetria. O equipamento utilizado foi uma injetora Boy 55M, com perfil de temperaturas igual a 180, 190, 200 e 210 °C para as quatro zonas de injeção. A injetora encontra-se localizada no Laboratório de Polímeros da UEPG.

4.3 CARACTERIZAÇÕES DAS AMOSTRAS

As amostras obtidas foram caracterizadas por diferentes métodos:

4.3.1 Fluorescência de Raios X

A análise de fluorescência de raios X (FRX) foi realizada em um EDX 700, Shimadzu, instalado no laboratório do Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG).

As análises realizadas foram apenas qualitativas com a finalidade de comprovar os elementos químicos presentes nas amostras de nanoargila (em pó) e polímeros puros (em grânulos). As condições empregadas foram: tempo de 100 segundos, abrangendo a faixa de elementos do sódio (Na) ao Urânio (U), com colimador de 5mm e um detector do tipo Si(Li).

4.3.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

Para esta análise foi necessária a preparação de filmes poliméricos, os quais foram produzidos pelo processo de prensagem a quente. Para isso, uma prensa modelo Schwing, com capacidade de 30 toneladas foi utilizada.

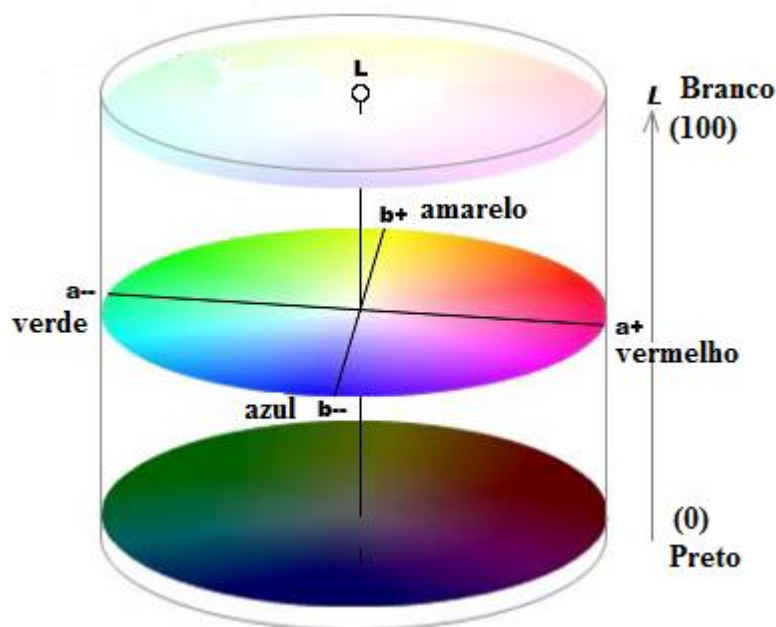
Com a finalidade de evitar contaminação dos filmes poliméricos durante a prensagem, duas folhas de poli (éter-éter-cetona) (PEEK, comercializado com Kapton) foram empregadas. As condições de processamento foram: temperatura de 190 °C, durante 1 minuto sem aplicar pressão, e posteriormente, 30 segundos aplicando 3 kgf.

A seguir os filmes foram caracterizados via Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), no equipamento IR Prestige 21, Shimadzu, instalado no Complexo de Laboratórios Multiusuários (CLABMU) da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG). Nas seguintes condições: 40 varreduras, na faixa de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ com 2 cm^{-1} de resolução, em triplicata.

4.3.3 Colorimetria

Para esta análise foi utilizado um espectrofotômetro UV-VIS Cary 50, da Varian, instalado no Complexo de Laboratórios Multiusuários (CLABMU) da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG). Usando-se o método CIELab (L^* , a^* e b^*), no qual a luminosidade (L^*) varia de preto a branco (0 a 100), a coordenada a^* de verde a vermelho ($-a$ até $+a$) e a coordenada b^* de azul a amarelo ($-b$ até $+b$). A Figura 4.4 é um exemplo didático para compreensão do que ocorre com a variação dos valores nas escalas.

Figura 4.4– Esquema da variação de coloração nas coordenadas L^* , a^* e b^* (CIELab).



Fonte: CIELab (82).

Grillo et al. desenvolveram um estudo de polipropileno com múltiplas extrusões, no qual eles variam a espessura da amostra de 3 em 3 mm, e também, o fundo utilizado (preto e branco) para demonstrar a influência desses parâmetros no resultado final da análise, do qual eles observaram diferenças entre os resultados quando aplicado o fundo branco ou preto, porém que a partir de 18 mm a espessura passa a não ter influência na análise. Como a

espessura das amostras utilizadas neste trabalho é igual a 3,98 mm, determinou-se a utilização de um fundo branco, com o intuito de eliminar/minimizar os efeitos variantes e mantendo estas características (espessura e fundo utilizado) para todas as análises (83). Além disso, para obter maior precisão nos resultados, 20 leituras foram realizadas para cada amostra.

4.3.4 Difração de Raios X

Para análise de difração de raios X (DRX) foi utilizado um difratômetro de raios X, modelo Ultima IV, marca Rigaku, instalado no Complexo de Laboratórios Multiusuários (CLABMU) da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

As condições utilizadas para realização das análises foram: radiação $K\alpha$ do cobre ($\lambda = 1,542\text{\AA}$), tensão de 40kV, corrente de 30mA, em modo de varredura contínuo, com varredura 2θ de 1° a 30° , com um tamanho de passo de 0,02.

As amostras analisadas foram: o pó de montmorilonita, e todas as amostras descritas na Tabela 4.2 na forma de filmes poliméricos.

4.3.5 Reometria de Placas Paralelas

Os módulos de armazenamento (G'), de perda (G'') e a viscosidade complexa (η^*) foram avaliados em função da frequência angular de oscilação (ω , entre 0,01 e 100 rad/s) em um reômetro de tensão controlada AR G2, da TA Instruments. Utilizando-se geometria de placas paralelas, com diâmetro de placas de 25 mm, distância entre placas de 1mm, a 190°C , sob atmosfera inerte de nitrogênio. Todos os ensaios foram realizados aplicando-se uma porcentagem de deformação dentro do regime viscoelástico linear (0,5% para todas as amostras). Os experimentos de reometria foram realizados na Universidade Federal de São Carlos, UFSCar.

4.3.6 Termogravimetria

A estabilidade térmica das amostras foi inferida a partir das análises realizadas em um equipamento de análise termogravimétrica (TGA), da TA Instruments, modelo SDT 2960, instalado no Complexo de Laboratórios Multiusuários (CLABMU) da Universidade Estadual de Ponta Grossa. Os ensaios foram realizados com uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, a partir da temperatura ambiente até 550°C , em atmosfera de nitrogênio.

4.3.7 Ensaios Mecânicos (Impacto Izod)

Os ensaios mecânicos de impacto foram realizados em uma máquina de impactos Ceast, segundo a norma ASTM D256, disponível no laboratório do Departamento de Engenharia de Materiais, da Universidade Federal de São Carlos, UFSCar.

Inicialmente as amostras foram entalhadas, com um entalhe de 2,5mm de tamanho. A seguir as amostras foram acondicionadas em uma sala a temperatura ambiente (21 °C) por 48 horas. Após este período, realizaram-se os ensaios segundo o procedimento A da norma, utilizando um pêndulo de 1J, com 10 corpos de prova. A análise de atrito, ou branco, identificou 0,014J, este valor foi usado posteriormente para o cálculo da resistência ao impacto das amostras.

4.3.8 Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada em um equipamento SSX – 550 (Shimadzu), instalado no laboratório do Departamento de Engenharia de Materiais, da UEPG, com o intuito de observar a superfície de fratura dos ensaios de impacto e a morfologia geral das amostras.

Previamente a análise, os corpos de prova foram cortados, para permitir a análise da superfície fraturada, a seguir todas as amostras foram fixadas ao porta amostra e recobertas com ouro (ouro 24 K/ ouro paládio), com a finalidade de tornar a condutividade da superfície de análise adequada e possibilitar a análise com elétrons secundários.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

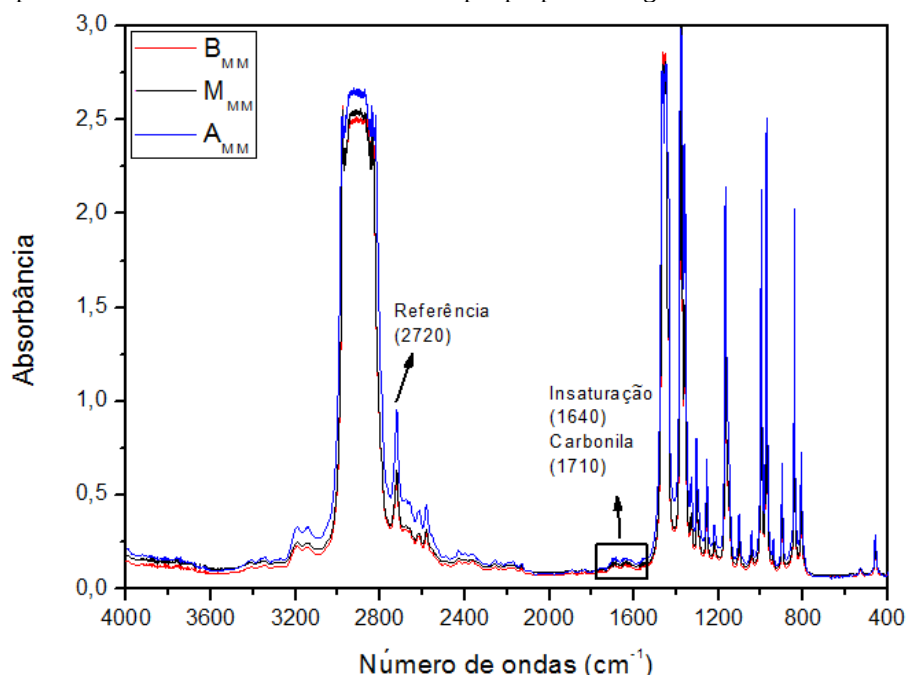
5.1 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

Nas amostras de polímeros puros (B_{MM} , M_{MM} e A_{MM}) e agentes compatibilizantes (Orevac e Polybond) não se detectou a presença de nenhum elemento químico na faixa de sódio até urânio via técnica de fluorescência de raios X, como já era esperado (34,78-81,84). Já para a amostra de nanoargila detectaram-se os elementos silício, alumínio e ferro. Sendo que a presença de silício e alumínio já era esperada, uma vez que são elementos constituintes e constantes na estrutura da montmorilonita, mas a análise foi importante para identificar e confirmar a presença do ferro, pois o interstício octaédrico algumas vezes pode ser ocupado com o elemento magnésio. No entanto, de acordo com alguns autores, também já era esperada a presença do ferro e não magnésio (57,66). A importância em identificar os elementos presentes na argila será evidenciada nos resultados a seguir, pois o elemento ferro influencia a coloração das amostras, formando compostos que as tornam mais escuras, como será melhor discutido no item de colorimetria.

5.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

Os espectros de infravermelho das amostras de polipropileno virgem – de baixa, média e alta massa molar – são apresentados na Figura 5.1, que apresenta as principais bandas de absorção do polipropileno, referentes às ligações entre carbono e hidrogênio. Estas são: deformação angular dos grupos CH em 890 cm^{-1} , deformação angular dos grupos CH_3 entre $1354\text{-}1460\text{ cm}^{-1}$, estiramento dos grupos CH, CH_2 e CH_3 entre $2850\text{ e }2980\text{ cm}^{-1}$ e estiramento das ligações CC em 1167 cm^{-1} (85-88).

Figura 5.1 – Espectros de infravermelho das amostras de polipropileno virgem.



Notas: com as bandas típicas de absorção do polipropileno e as bandas de absorção referentes à insaturações, carbonila e referência, as quais estão indicadas.

Fonte: O autor.

Não se esperava observar diferenças nos espectros de comparação entre as diferentes massas molares (Figura 5.1), pois todas as amostras possuem a mesma composição. As variações observadas nesta comparação são referentes a não uniformidade da espessura das amostras, o que pode ocasionar maior ou menor intensidade de absorção de energia (63). Sendo assim, existem métodos para minimizar ou eliminar este efeito e possibilitar uma análise correta dos resultados. Um desses métodos é chamado de normalização, o qual foi empregado neste estudo e é descrito a seguir.

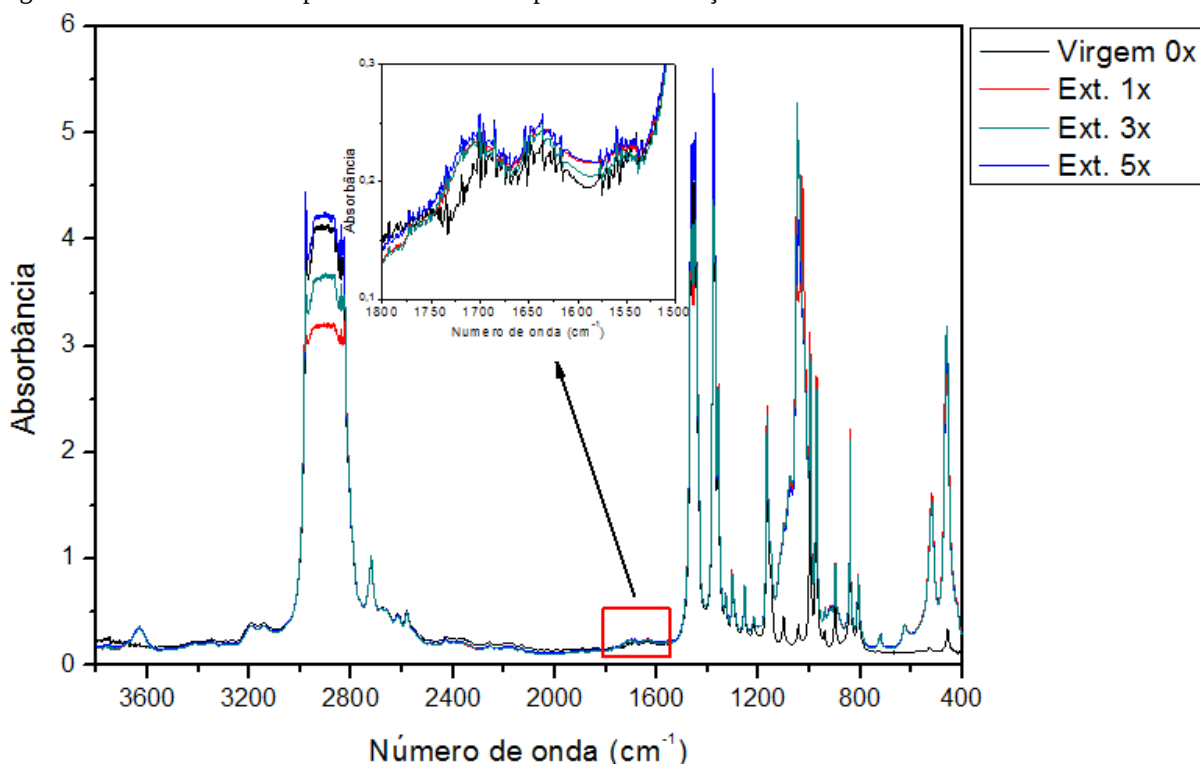
A banda de absorção denominada como referência (2720 cm^{-1}) serve para realizar o procedimento de normalização e assim, eliminar o efeito da variação de espessura entre os diferentes filmes. Pois às vibrações moleculares, angular do grupo CH e axial do grupo CH_3 , estão relacionadas a essa banda de absorção. Segundo Babetto e Canevarolo (apud Garton et al.), a banda de absorção em 2720 cm^{-1} é insensível tanto à degradação oxidativa do polipropileno homopolímero, como aos parâmetros morfológicos tratados no estudo. Eles chegaram a tal conclusão com base em um estudo que envolveu comparações de diferentes bandas de absorção em espectros de infravermelho de polipropilenos reprocessados (51,89).

Após este procedimento de normalização é possível a comparação de diferentes espectros, desconsiderando a característica física de não uniformidade da espessura. E assim, analisando a variação ocasionada na estrutura molecular.

Segundo o estudo de Hinsken et al., várias reações ocorrem durante o processamento do polipropileno em uma extrusora, devido ao oxigênio, ao calor, ao cisalhamento, a presença de impurezas e ainda a combinação destes fatores, levando a formação de produtos que contém oxigênio (dos grupos ésteres, carbonila, aldeído e cetona) e também, insaturações devido a cisão beta de radicais peróxidos e reações de desproporcionamento de radicais alquilas. Deste modo, a técnica de FTIR é bastante utilizada para quantificar a variação na concentração de carbonilas e insaturações em estudos envolvendo o polipropileno (48-50).

Conforme indicado na Figura 5.1, as bandas de absorção em 1710 e 1640cm^{-1} , representam a carbonila e a insaturação, respectivamente. Já a Figura 5.2 mostra a influência do reproprocessamento nas amostras de M_{MM} e uma ampliação com a região das bandas de absorção da carbonila e insaturação.

Figura 5.2 – Influência do reproprocessamento nos espectros de absorção obtidos via FTIR.

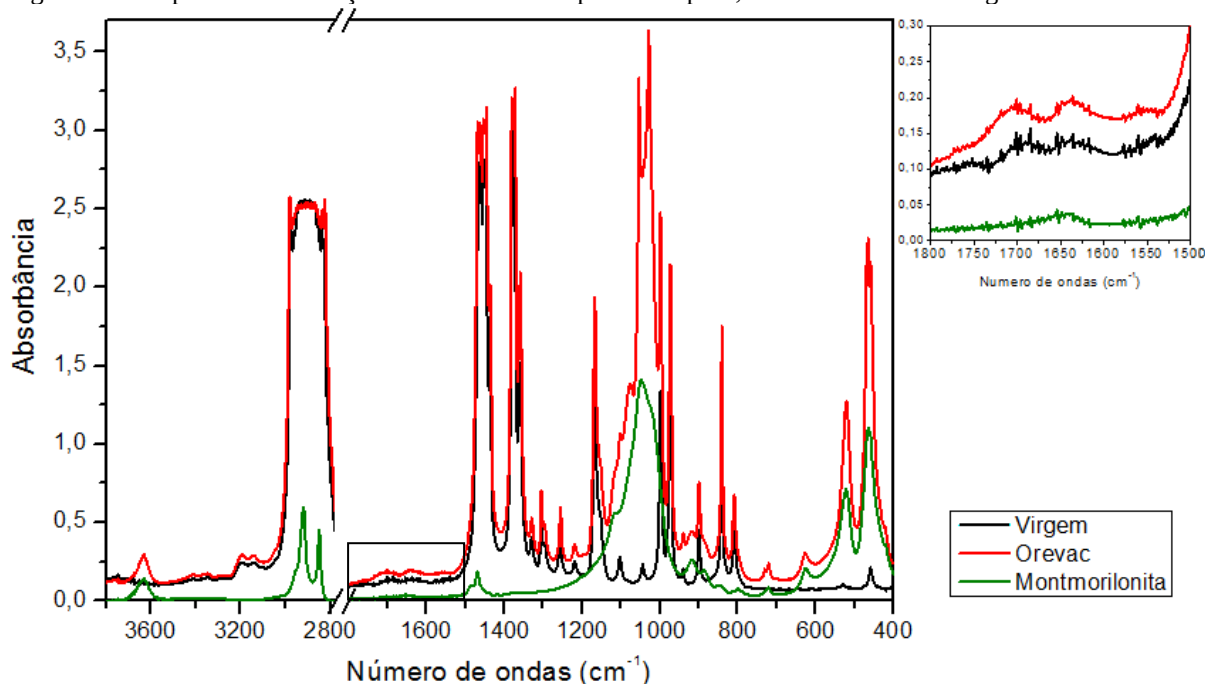


Notas: o gráfico menor se refere à ampliação das bandas de absorção entre 1800 e 1500 cm^{-1} .

Fonte: O autor.

A partir da Figura 5.2 não são observadas grandes diferenças entre os espectros de infravermelho na região da carbonila e insaturação. Apenas em outras regiões, as quais são apresentadas na Figura 5.3 para uma melhor visualização.

Figura 5.3 – Espectros de absorção obtidos via FTIR para o PP puro, MMT e PP/MMT/PP-g-AM.



Notas: o polipropileno desta análise é o de média massa molar, e o PP-g-AM é o Orevac. Além disso, o gráfico menor se refere à ampliação das bandas de absorção entre 1800 e 1500 cm^{-1} .

Fonte: O autor.

Na Figura 5.3 torna-se mais fácil de observar as diferenças ocasionadas nos espectros devido à presença de montmorilonita e agente compatibilizante. Pelo espectro percebe-se que (região ampliada no canto superior direito), o PP-g-AM causa interação na região onde será realizada a análise dos índices de carbonila e insaturação, isso ocorre porque este composto apresenta bandas de absorção naquela região que correspondem ao estiramento simétrico e assimétrico da carbonila do anidrido (86,90).

Já a montmorilonita (Cloisite 15A) possui as bandas de vibração referentes aos grupamentos que são apresentados na Tabela 5.1 (91-93).

Tabela 5.1 – Bandas de vibração referentes aos grupamentos da montmorilonita.

Número de onda (cm^{-1})	Grupo
3630	OH
2920 e 2850	CH_2
1650	OH
1470	CH
1050	Si-O-Si
915-521	Si-O-Al
460	Si-O-Si

Fonte: (91-93).

Os grupos carbonilas produzidos pela oxidação estão relacionados à banda de absorção em 1710 cm^{-1} , enquanto que a banda de absorção em 1640 cm^{-1} está relacionada com as insaturações. Por tanto, a partir de ambas as bandas de absorção é possível investigar a degradação que ocorre devido ao processamento das amostras.

Sendo assim, seguindo a metodologia de alguns autores (Babetto e Canevarolo, Garton et al.) os valores dos índices de insaturação (I_{ins}) e carbonila (I_c) foram calculados de acordo com as equações 5.1 e 5.2, a seguir:

$$I_{ins} = \frac{A_{ins}}{A_{ref}} \quad (5.1)$$

$$I_c = \frac{A_c}{A_{ref}} \quad (5.2)$$

Onde as incógnitas, A_{ins} , A_{ref} e A_c correspondem a intensidade de absorbância em relação a insaturação, referência e carbonila, respectivamente.

A partir desta análise tornou-se possível a obtenção dos valores do I_{ins} e I_c , os quais são apresentados nas Tabelas 5.2 e 5.3 e nas Figuras 5.4 e 5.5 a seguir.

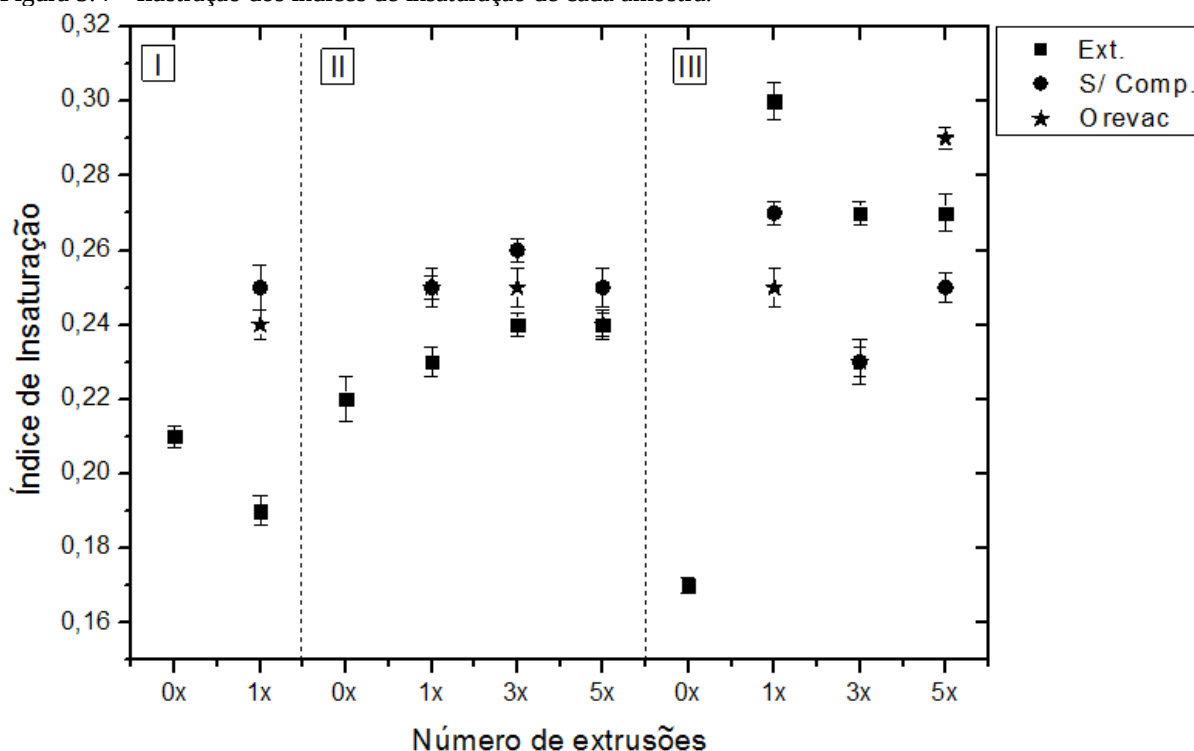
Tabela 5.2 – Valores obtidos para o Índice de Insaturações.

Polímero	Processo	PP	PP/MMT	PP/MMT/PP-g-AM
B_{MM}	0x	0,21	---	---
	1x	0,19	0,25	0,24
M_{MM}	0x	0,22	---	---
	1x	0,23	0,25	0,25
	3x	0,24	0,26	0,25
	5x	0,24	0,25	0,24
A_{MM}	0x	0,17	---	---
	1x	0,30	0,27	0,25
	3x	0,27	0,23	0,23
	5x	0,27	0,25	0,29

Fonte: O autor.

A Tabela 5.2 mostra que não ocorreu grande variação dos valores do índice de insaturações, contudo a Figura 5.4 é apresentada com o intuito de facilitar a análise.

Figura 5.4 – Ilustração dos índices de insaturação de cada amostra.



Notas: As regiões delimitadas como I, II e III, correspondem ao polímero de baixa, média e alta massa molar, respectivamente.

Fonte: O autor.

A partir da Figura 5.4, é possível verificar que os resultados para a amostra de média massa molar estão concordando com dados da literatura, pois Silvano et al. utilizaram o mesmo polímero e observaram o mesmo comportamento para o PP puro (46,57). Com a variação da massa molar (baixa e alta) observam-se comportamentos distintos, nota-se uma tendência para que com o aumento da massa molar do polímero, maiores sejam as respostas para a formação de insaturações ($C=C$), ou seja, quanto maior a massa molar, maior a sensibilidade da cadeia polimérica em formar duplas ligações carbono-carbono.

Analisando o efeito da adição de montmorilonita em relação ao polipropileno puro, infere-se que, para a amostra de baixa massa molar ocorre um aumento considerável do I_{ins} ($\Delta I_{ins} = +6$), ao passo que para a amostra de média massa molar esse aumento é menos expressivo, tendendo a quase se igualarem os valores de I_{ins} ($\Delta I_{ins} = +2$). Finalmente, para a amostra de alta massa molar ocorre uma inversão, ou seja, uma diminuição no valor do I_{ins} ($\Delta I_{ins} = -3$). Deste modo, conclui-se que a montmorilonita tem um efeito em minimizar ou inibir a formação de insaturação, variando com a massa molar, de tal modo que, quanto maior a massa molar, maior a influência da montmorilonita na formação de insaturações. Olivera et al. também observaram este efeito inibidor, concluindo que a MMT promove um efeito de barreira contra a difusão de oxigênio, devido a tortuosidade imposta pela montmorilonita (94).

Na Tabela 5.3 e Figura 5.5 são apresentados os valores do Índice de Carbonila (I_c).

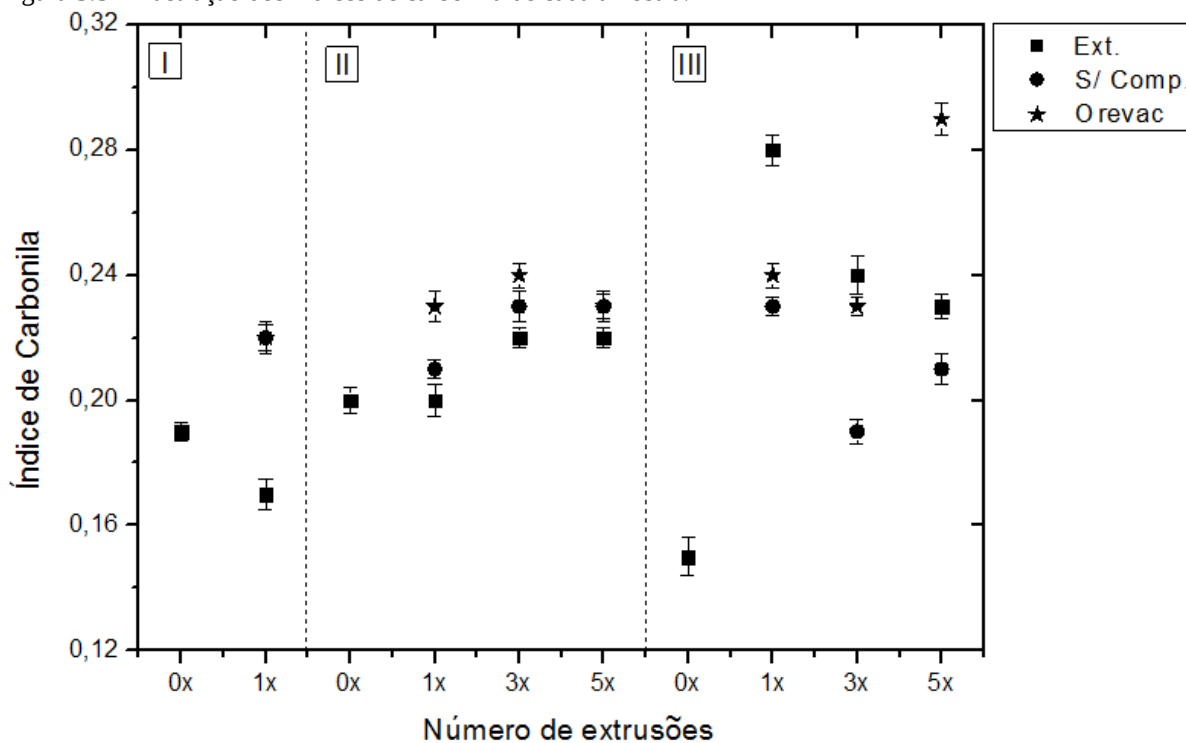
Tabela 5.3 – Valores obtidos para o Índice de Carbonila.

Polímero	Processo	PP	PP/MMT	PP/MMT/PP-g-AM
B_{MM}	0x	0,19	---	---
	1x	0,17	0,22	0,22
M_{MM}	0x	0,20	---	---
	1x	0,20	0,21	0,23
	3x	0,22	0,23	0,24
	5x	0,22	0,23	0,23
A_{MM}	0x	0,15	---	---
	1x	0,28	0,23	0,24
	3x	0,24	0,19	0,23
	5x	0,23	0,21	0,29

Fonte: O autor.

Conforme se observa na Tabela 5.3 também não ocorreu grande variação dos valores do índice de carbonila, deste modo a Figura 5.5 é apresentada com o intuito de permitir uma melhor análise, assim como foi realizado anteriormente.

Figura 5.5 – Ilustração dos índices de carbonila de cada amostra.



Notas: As regiões delimitadas como I, II e III, correspondem ao polímero de baixa, média e alta massa molar, respectivamente.

Fonte: O autor.

Os resultados para o índice de carbonila seguiram a mesma tendência que para o índice de insaturações, também estando de acordo com os resultados de Silvano et al. (46,57). Nota-se a partir da Figura 5.5 uma tendência para que com o aumento da massa molar do polímero, maiores sejam as respostas para a formação de carbonilas (C=O), ou seja, quanto maior a massa molar, mais exposta ou propícia à amostra está em formar carbonilas.

Em relação ao efeito da adição de montmorilonita ao polipropileno, infere-se que, para a amostra de baixa massa molar ocorre um aumento considerável do I_c ($\Delta I_c = +5$), ao passo que para a amostra de média massa molar esse aumento é menos expressivo, tendendo a quase se igualarem os valores de I_c ($\Delta I_c = +1$). E finalmente, para a amostra de alta massa molar ocorre uma inversão, ou seja, uma redução no valor do I_c ($\Delta I_c = -5$). Deste modo, observa-se também o efeito inibidor imposto pela montmorilonita, e isso também é diretamente proporcional ao aumento da massa molar. Isto é, quanto maior a massa molar, maior a influência da montmorilonita em não formar carbonilas.

Segundo alguns autores, Touati et al., Aurrekoetxea et al., González-González et al. e Valenza et al. a pequena variação observada nas amostras com o reprocessamento, revela que quase não ocorre, ou que o mecanismo de oxidação não é o efeito degradativo dominante. Nestes estudos, concluíram que a cisão de cadeia acabava sendo o efeito dominante, devido à redução na viscosidade e/ou aumento do MFI (50,58,95,96). Estas observações também podem ser consideradas para este trabalho, uma vez que o efeito da redução de massa molar com o processo de extrusão será bastante visível nos resultados reológicos e de termogravimetria.

5.3 COLORIMETRIA

Segundo alguns autores, a luminosidade pode ser um importante indício sobre a ocorrência de intercalação/esfoliação em nanocompósitos com nanoargila (57,66). Fornes et al. afirmaram a partir do seu estudo que para uma mesma argila organofílica existe uma boa correlação entre o índice de cor e a intercalação/esfoliação (18). Além disso, Yoon et al. mostraram que existe uma boa correlação entre o resultado visual, com os resultados de luminosidade (L^*) (65). Na Tabela 5.4 é possível verificar a correlação entre o resultado visual e medido no sistema CIELab para todas as amostras analisadas.

Tabela 5.4 – Valores medidos no sistema CIELab para L*, a* e b* e com a coloração visível a olho nu.

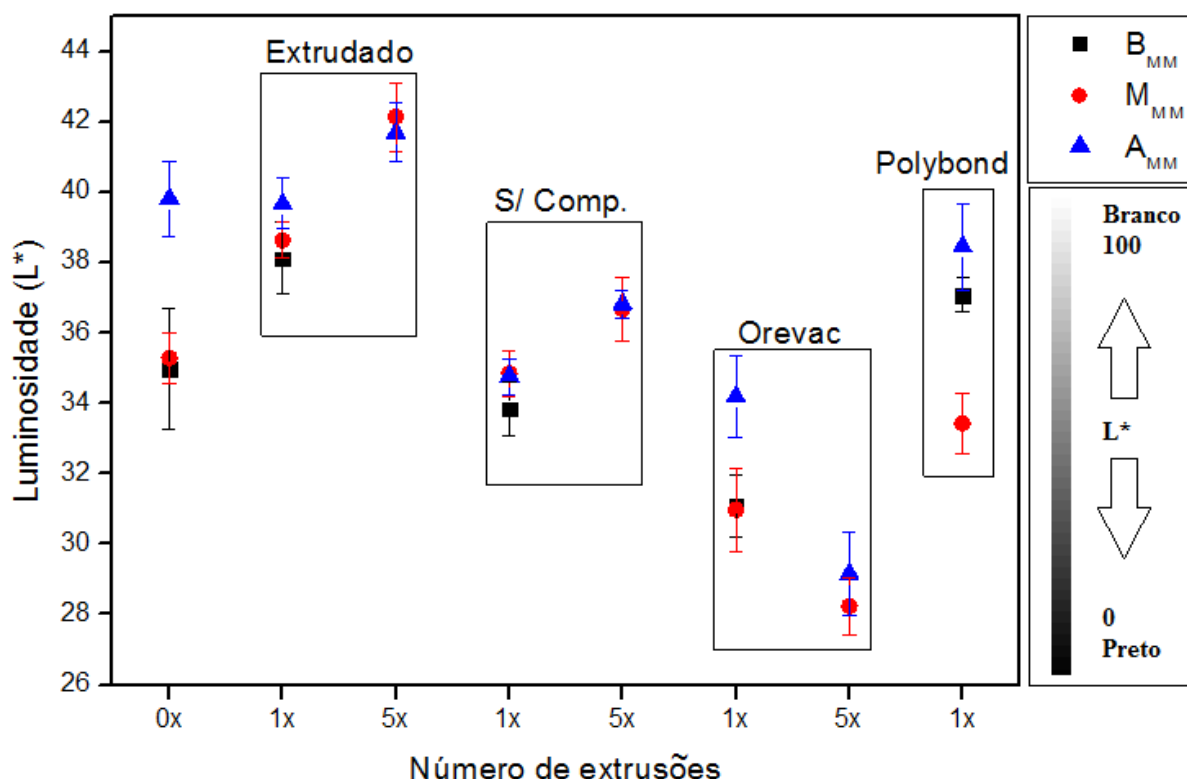
Amostra	L*	a*	b*
B_{MM} (0x)	35,0	1,13	3,92
B_{MM} (1x)	38,1	1,05	3,30
B_{MM} (1x) MMT	33,8	-1,04	13,24
B_{MM} (1x) MMT/Orevac	31,1	2,40	7,16
B_{MM} (1x) MMT/Polybond	37,1	2,73	9,67
M_{MM} (0x)	35,3	0,94	3,58
M_{MM} (1x)	38,6	1,01	4,45
M_{MM} (5x)	42,1	0,65	4,90
M_{MM} (1x) MMT	34,8	1,18	6,74
M_{MM} (5x) MMT	36,7	2,20	6,48
M_{MM} (1x) MMT/Orevac	31,0	2,70	7,19
M_{MM} (5x) MMT/Orevac	28,2	3,40	4,05
M_{MM} (1x) MMT/Polybond	33,4	2,28	11,06
A_{MM} (0x)	39,8	0,87	3,56
A_{MM} (1x)	39,7	0,88	3,90
A_{MM} (5x)	41,7	0,71	4,16
A_{MM} (1x) MMT	34,8	1,44	7,66
A_{MM} (5x) MMT	36,8	2,30	6,77
A_{MM} (1x) MMT/Orevac	34,2	2,70	6,82
A_{MM} (5x) MMT/Orevac	29,2	3,65	4,74
A_{MM} (1x) MMT/Polybond	38,5	2,49	12,58

Notas: a nomenclatura das amostras se refere: Tipo de massa molar (baixa, média e alta), número de extrusões, montmorilonita e tipo de agente compatibilizante.

Fonte: O autor.

Os dados apresentados na Tabela 5.4 são melhores discutidos a seguir. A Figura 5.6 ilustra comparativamente a variação dos valores de luminosidade (L^*) determinados para todas as amostras injetadas. Ao lado é apresentada a variação na escala de luminosidade (branco-preto).

Figura 5.6 – Variação dos valores de Luminosidade (L^*).



Fonte: O autor.

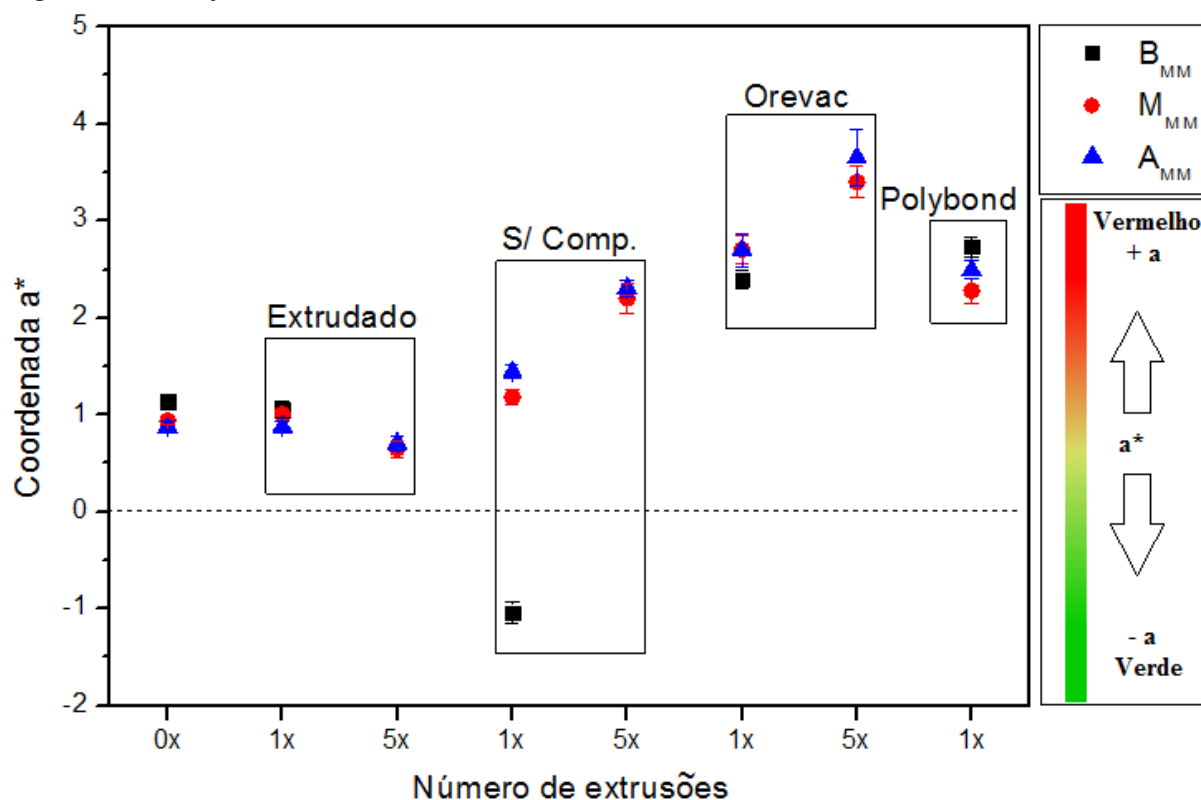
Observa-se na Figura 5.6 que a luminosidade das amostras variou de diferentes formas. Para o polipropileno puro, com o reprocessamento, observa-se que ocorre uma tendência em aumentar o valor da L^* com o número de extrusões, ou seja, elas tornam-se mais brancas, isto está de acordo com a aparência da coloração da amostra visível a olho nu. Sendo que, com a adição de montmorilonita, inicialmente os valores de luminosidade tendem a diminuir e depois aumentar, concordando com o fabricante de que a adição de MMT torna o PP mais escuro (marrom) e Paiva et al., e que com o reprocessamento a amostra tende a se tornar mais branca (67). Enquanto que, também observado por Paiva et al., com a utilização do agente compatibilizante, Orevac, observa-se uma tendência no escurecimento das amostras (redução dos valores L^*), porém com o Polybond, eles mantiveram-se próximos dos valores iniciais de L^* , isto leva a crer que existe um efeito de interação entre o agente compatibilizante e a montmorilonita na variação da luminosidade (67).

A presença de cátions de ferro na montmorilonita (comprovados pela técnica de FRX) faz com que o escurecimento das amostras através da oxidação do Fe^+ para Fe^{2+} e Fe^{3+} seja possível. E a presença dos compostos FeO e Fe_2O_3 tornam as amostras mais escuras, reduzindo o valor de L^* , uma vez que FeO é utilizado como pigmento preto e Fe_2O_3 fornece a coloração ao sangue (este composto tem uma coloração vermelha/marrom) (66). Segundo Paiva et al. a mudança de coloração ocorre ou pela interação entre o PP-g-AM e a MMT ou pela degradação do agente surfactante da MMT (67), no entanto ainda existe a possibilidade de haver uma combinação desses dois fatores e ainda, pode ser influenciado com a dispersão das partículas e intercalação/esfoliação, fato que será melhor investigado com os resultados de DRX e reologia.

Observa-se também, que em geral, quanto maior a massa molar da matriz, maior o valor da luminosidade, independente da condição, isto também foi observado por Fornes et al. (18), mas neste trabalho esta observação também será melhor investigada com os resultados de DRX e reologia.

A Figura 5.7 ilustra os valores medidos para as amostras, em relação à coordenada a^* (-a, verde e +a, vermelho). Ao lado é apresentada a variação na escala da coordenada a^* (vermelho-verde).

Figura 5.7 – Variação dos valores da coordenada a^* .

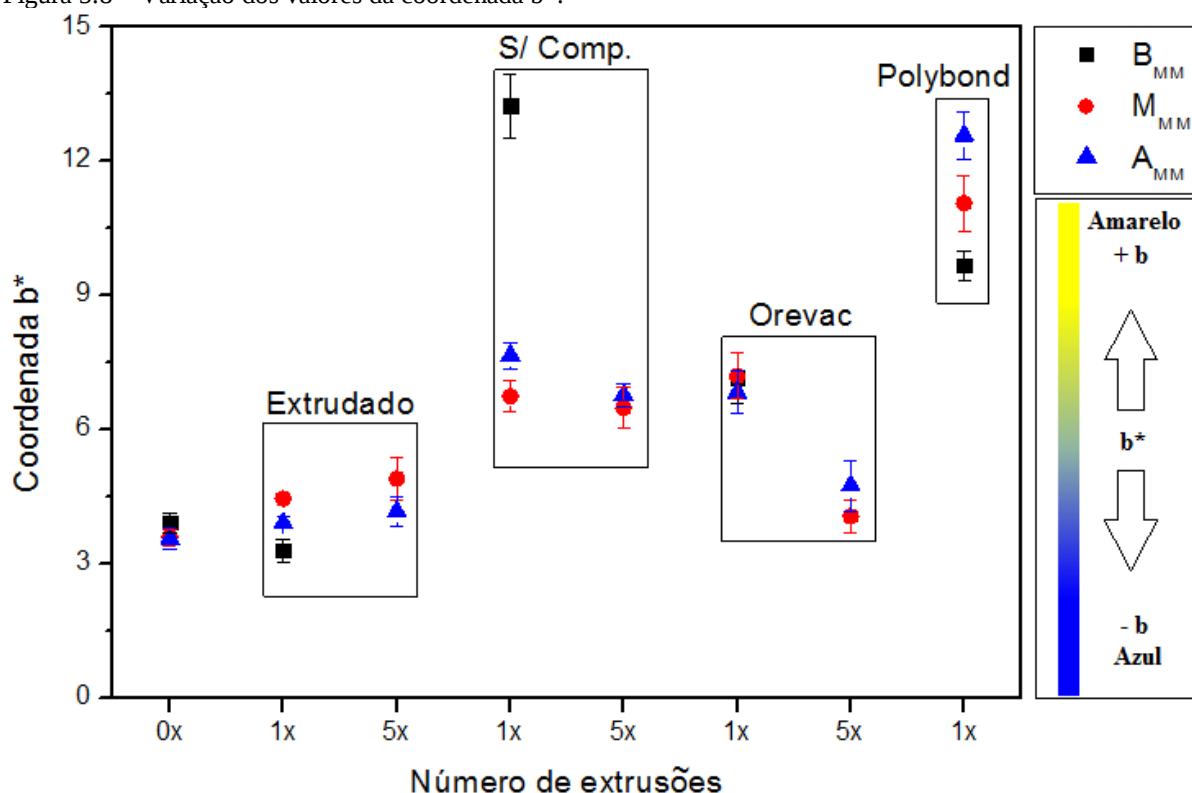


Fonte: O autor.

Em relação à variação da coordenada a^* , entre as cores verde e vermelho, observou-se uma pequena variação nos valores de a^* com o número de extrusões para a amostra de polipropileno puro, independente da massa molar, elas tendem a se tornar mais verdes, concordando com dados da literatura (83). Com a adição de montmorilonita, as amostras de média e alta massa molar apresentaram um aumento nos valores de a^* , sendo de forma diretamente proporcional ao número de extrusões, concordando com a presença do elemento ferro, o qual pode se oxidar para os compostos (FeO e Fe_2O_3). Porém, a amostra de baixa massa molar apresentou um comportamento bem diferente, que foi uma expressiva redução no valor de a^* , ou seja, tendendo para uma coloração verde. Isto pode ter ocorrido por algumas hipóteses, à baixa massa molar ter permitido uma boa distribuição das nanopartículas na matriz, levando a um efeito da interação entre os componentes, ocorrendo talvez degradação do surfactante, ou então a matriz poderia ter degradado bastante, fato comprovado na análise de FTIR, pela formação de insaturações e carbonila.

Finalmente, observa-se que com a utilização de agente compatibilizante, o aumento para coloração vermelha foi ainda mais intenso, ou seja, o PP-g-AM pode estar atuando como um agente catalisador para que o processo de oxidação seja mais intenso. Não houve muita diferença entre Orevac e Polybond, ambos apresentaram um aumento em relação ao valor (a^*) da amostra virgem, mas a amostra com Orevac apresentou um aumento deste valor com o aumento do número de extrusões. Em geral os resultados obtidos estão de acordo com Reis e Canevarolo, pois eles observaram um acréscimo nos valores de a^* , tanto com a adição de MMT, como quanto da adição de MMT/PP-g-AM, sendo mais expressivo quando se tem a presença do agente compatibilizante (66).

A Figura 5.8 ilustra a variação nos valores medidos para as amostras, em relação à coordenada b^* ($-b$, azul e $+b$, amarelo). Ao lado é apresentada a variação na escala da coordenada b^* (amarelo - azul).

Figura 5.8 – Variação dos valores da coordenada b^* .

Fonte: O autor.

Em geral todas as amostras apresentaram um acréscimo de tonalidade para o amarelo, o que está relacionado à incorporação de MMT e degradação da matriz ($C=O$ e $C=C$) (66). Como se observa na Figura 5.8, os valores da coordenada b^* para o polipropileno puro tendem a apresentar um aumento com o número de extrusões. Com a adição de montmorilonita todas as amostras apresentaram um aumento no valor, no entanto a amostra de baixa massa molar foi a única a apresentar uma grande variação, tendendo a coloração amarela, ou seja, isto está diretamente relacionado com a hipótese apresentada anteriormente, de que a matriz de baixa massa molar e montmorilonita sofreu bastante degradação e com os resultados de FTIR. Com a adição de agente compatibilizante, todas as amostras apresentaram um aumento nos valores de b^* , sendo mais significativo para o agente compatibilizante, Polybond. E com o reprocessamento as amostras de Orevac tiveram uma redução nos valores de b^* . Os resultados para a coordenada b^* seguem a mesma tendência observada por Reis e Canevarolo (66).

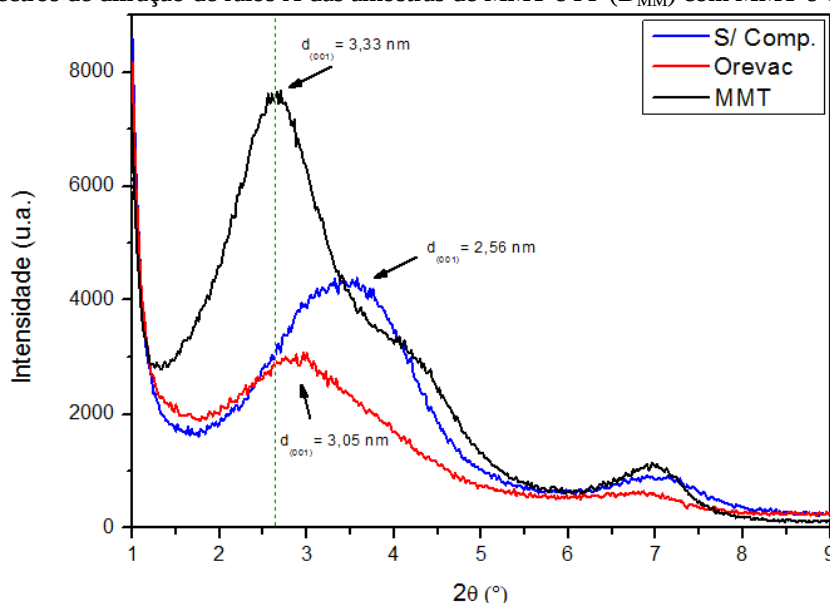
5.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A partir das análises de difração de raios X possibilitou-se a determinação quantitativa da distância interlamelar através do pico característico da montmorilonita (plano

(100)), para a qual foi mensurado um valor de 3,33 nm ($2\theta = 2,65^\circ$) quando no seu estado como recebida do fabricante. Este valor é obtido através da Lei de Bragg, a qual é representada pela equação 3.1, apresentada anteriormente. Interessante ressaltar que em outros estudos e conforme boletim técnico do produto, o espaçamento interlamelar apresentou valores próximos entre eles, mas diferentes do obtido neste estudo, por exemplo, 3,1; 3,05 e 3,04 nm (22,42,57,58).

A Figura 5.9 apresenta as curvas de difração de raios x para a montmorilonita e para as amostras obtidas com a matriz de menor massa molar.

Figura 5.9 – Espectros de difração de raios X das amostras de MMT e PP (B_{MM}) com MMT e Orevac.



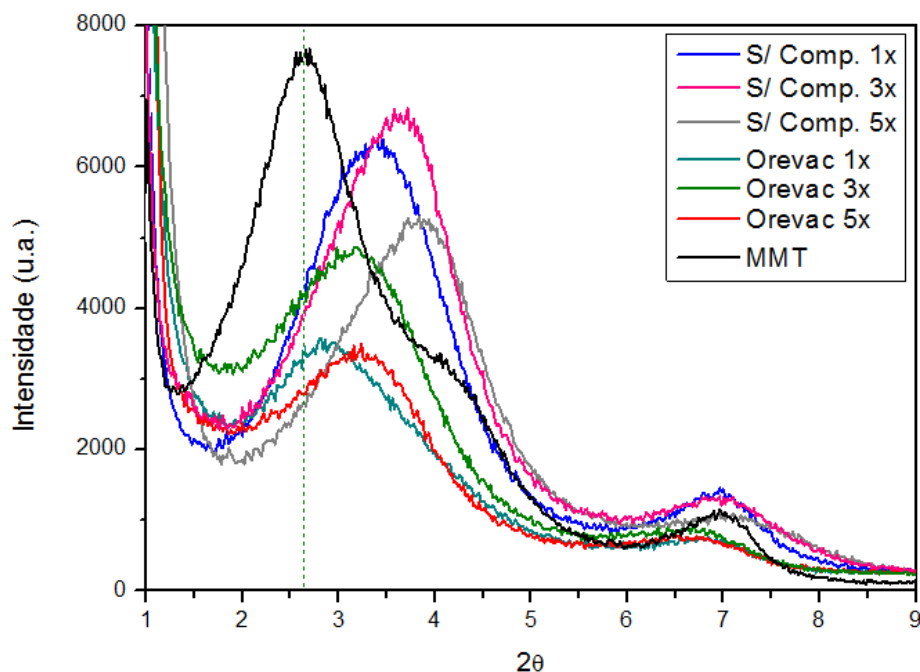
Notas: os valores de d representam as distâncias interlamelares identificadas pelo valor de 2θ .
Fonte: O autor.

Observa-se na Figura 5.9 que ocorreu um aumento dos valores de 2θ , o que resulta em uma redução da distância interlamelar. Esperava-se que isso poderia ocorrer para a mistura PP/MMT, porém isso também ocorreu com a presença do agente compatibilizante (Orevac), apesar de a redução ter sido menor. Com a utilização do PP-g-AM a redução foi de $\Delta d = 0,28\text{nm}$, ao passo que sem a sua utilização a redução foi de $\Delta d = 0,77\text{nm}$. Conforme discutido anteriormente, esperava-se que o PP-g-AM intercalasse as lamelas de argilas.

Todos os valores de 2θ e d são apresentados na Tabela 5.5, após as Figuras 5.10, 5.11 e 5.12, a fim de uma melhor comparação e discussão com todos os valores.

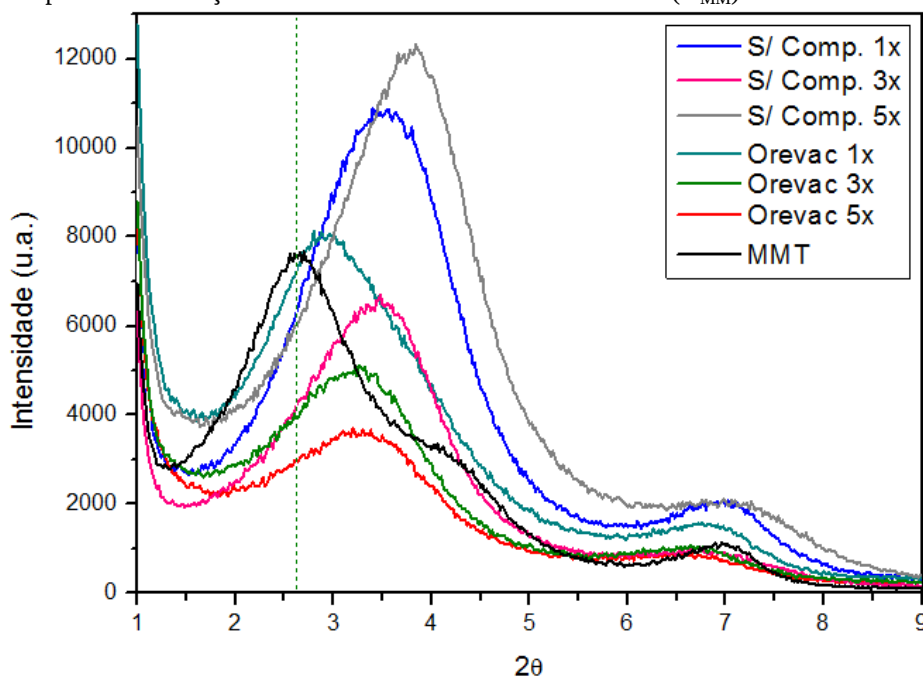
As Figuras 5.10 e 5.11 mostram as curvas obtidas na análise de difração de raios X para a montmorilonita e as composições geradas com as matrizes de média e mais alta massa molar (M_{MM} e A_{MM}) entre as utilizadas.

Figura 5.10 – Espectros de difração de raios X das amostras de MMT e PP (M_{MM}) com MMT e Orevac.



Fonte: O autor.

Figura 5.11 – Espectros de difração de raios X das amostras de MMT e PP (A_{MM}) com MMT e Orevac.



Fonte: O autor.

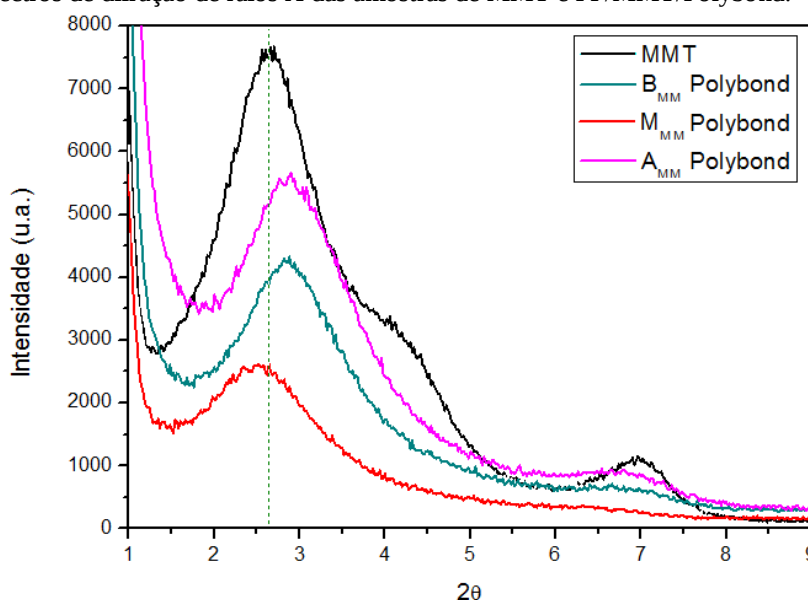
As Figuras 5.10 e 5.11 mostram que independente da presença ou ausência de agente compatibilizante, e também do reprocessamento, todas as amostras apresentaram um aumento nos seus valores de 2θ , ou seja, uma redução nas suas distâncias interlamelares. Conforme já mencionado, o fato de reduzir o valor de d era esperado apenas para as amostras sem agente

compatibilizante, pois uma das funções do compatibilizante é de intercalar as lamelas da argila e permitir um aumento nas suas distâncias. Além das considerações já mencionadas para justificar a expectativa quanto ao aumento da distância interlamelar, ainda existem os estudos de Touati et al. e Silvano et al (46,57,58).

No estudo de Touati et al. eles obtiveram estruturas ao menos intercaladas para as amostras contendo o PP-g-AM (Orevac) e também para a mistura de apenas PP com montmorilonita (Cloisite 15A) no quarto reprocessamento (46). Enquanto Silvano et al. obtiveram pelo menos estruturas intercaladas para as misturas de polipropileno (H301), montmorilonita (Cloisite 15A) e PP-g-AM (Polybond), processadas nas mesmas condições do presente estudo (57,58).

Com a intenção de obter amostras que apresentassem um aumento na distância interlamelar, novas amostras foram processadas na UFSCar, nas mesmas condições, porém com o agente compatibilizante Polybond. Nessa etapa, três novas composições foram geradas, com as matrizes B_{MM} , M_{MM} e A_{MM} , com 5% de montmorilonita em peso e 15% de agente compatibilizante Polybond. Os espectros de difração de raios x dessas amostras geradas são apresentados na Figura 5.12.

Figura 5.12 – Espectros de difração de raios X das amostras de MMT e PP/MMT/Polybond.



Fonte: O autor.

Infere-se da Figura 5.12 que apenas uma das novas amostras geradas apresentou uma pequena redução no valor de 2θ e consequentemente aumentou a distância interlamelar (d), esta amostra foi a de M_{MM} .

Na Tabela 5.5 são apresentados todos os valores obtidos em 2θ para o cálculo da distância interlamelar, e estes valores já calculados.

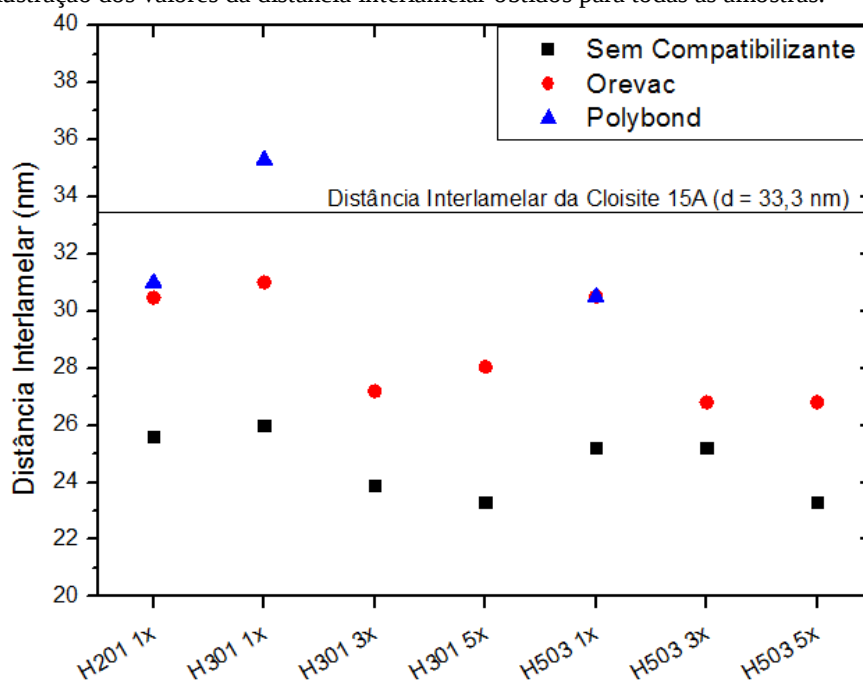
Tabela 5.5 – Valores de 2θ e d obtidos da análise de DRX e Lei de Bragg.

Polímero	Processo	Sem Compatibilizante		Orevac		Polybond	
		2θ (°)	d (nm)	2θ (°)	d (nm)	2θ (°)	d (nm)
B_{MM}	1x	3,45	2,56	2,90	3,05	2,85	3,10
M_{MM}	1x	3,40	2,60	2,85	3,10	2,50	3,53
	3x	3,70	2,39	3,25	2,72	-	-
	5x	3,80	2,33	3,15	2,80	-	-
A_{MM}	1x	3,50	2,52	2,90	3,05	2,90	3,05
	3x	3,50	2,52	3,30	2,68	-	-
	5x	3,80	2,33	3,30	2,68	-	-

Fonte: O autor.

Torna-se mais fácil a análise da Tabela 5.5 juntamente com a Figura 5.13. A qual refere-se aos valores de distância interlamelar apresentados na Tabela 5.5.

Figura 5.13 – Ilustração dos valores da distância interlamelar obtidos para todas as amostras.



Notas: a referência que é a distância interlamelar da MMT, está representada em uma linha contínua.

Fonte: O autor.

Conforme se observa na Figura 5.13 e na Tabela 5.5, apenas uma amostra apresentou um aumento no valor da distância interlamelar, a amostra de polipropileno de média massa molar, com o agente compatibilizante Polybond, no primeiro processo de extrusão. Isto é, através da caracterização via a técnica de difração de raios X apenas esta amostra teve

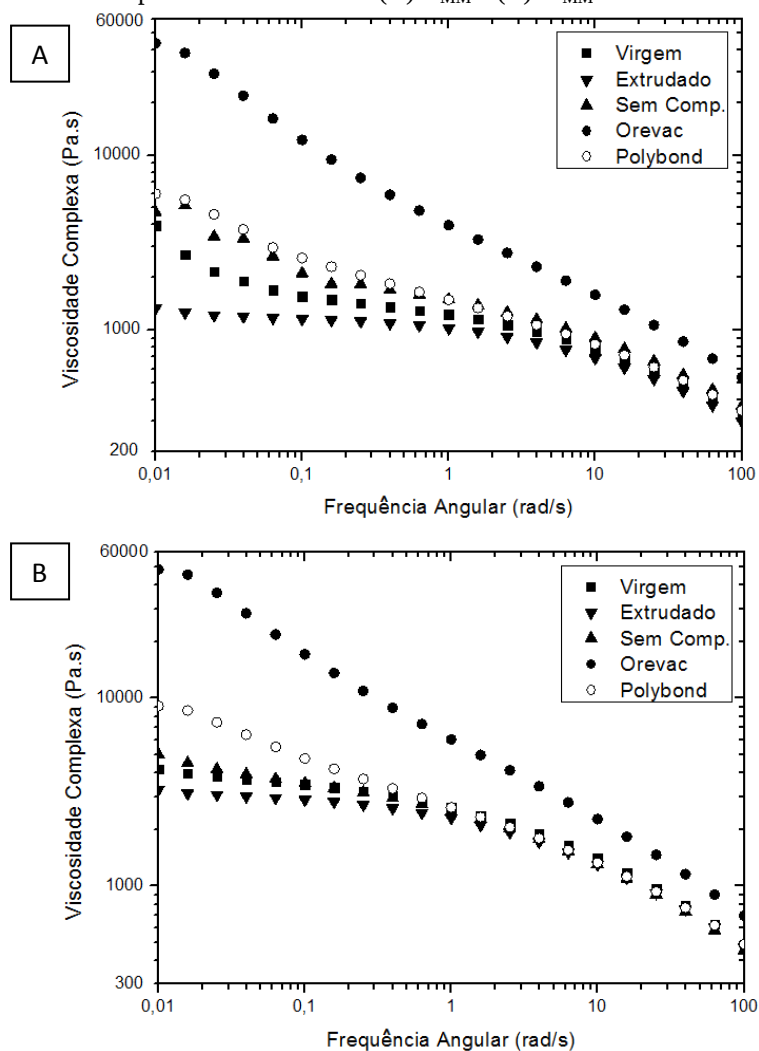
intercalação, nas outras, obteve-se a estrutura de tactóide. Ainda, as menores reduções em d foram para as amostras com Polybond e na primeira extrusão para todas as massas molares.

Além disso, observa-se que com o reprocessamento as amostras de PP/MMT tendem a diminuir ainda mais os valores da distância interlamelar, discordando dos resultados apresentados por Touati et al. (58). Já o reprocessamento das amostras de PP/MMT/PP-g-AM apresentaram inicialmente uma redução (do 1° para o 3° reprocesso), e posteriormente um aumento (do 3° para o 5° reprocesso).

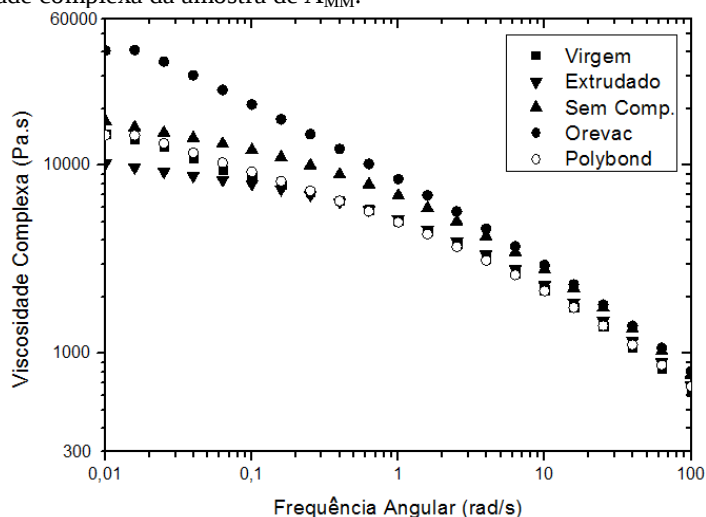
5.5 REOMETRIA DE PLACAS PARALELAS

As Figuras 5.14 e 5.15 mostram a diferença que ocorre na viscosidade complexa, a partir da amostra virgem (sem reprocessamento), para comparação com a extrudada, com a adição de montmorilonita, e com a presença de agente compatibilizante (Orevac e Polybond).

Figura 5.14 – Viscosidade complexa das amostras de (A) B_{MM} e (B) M_{MM}.



Fonte: o autor.

Figura 5.15 – Viscosidade complexa da amostra de A_{MM}.

Fonte: O autor.

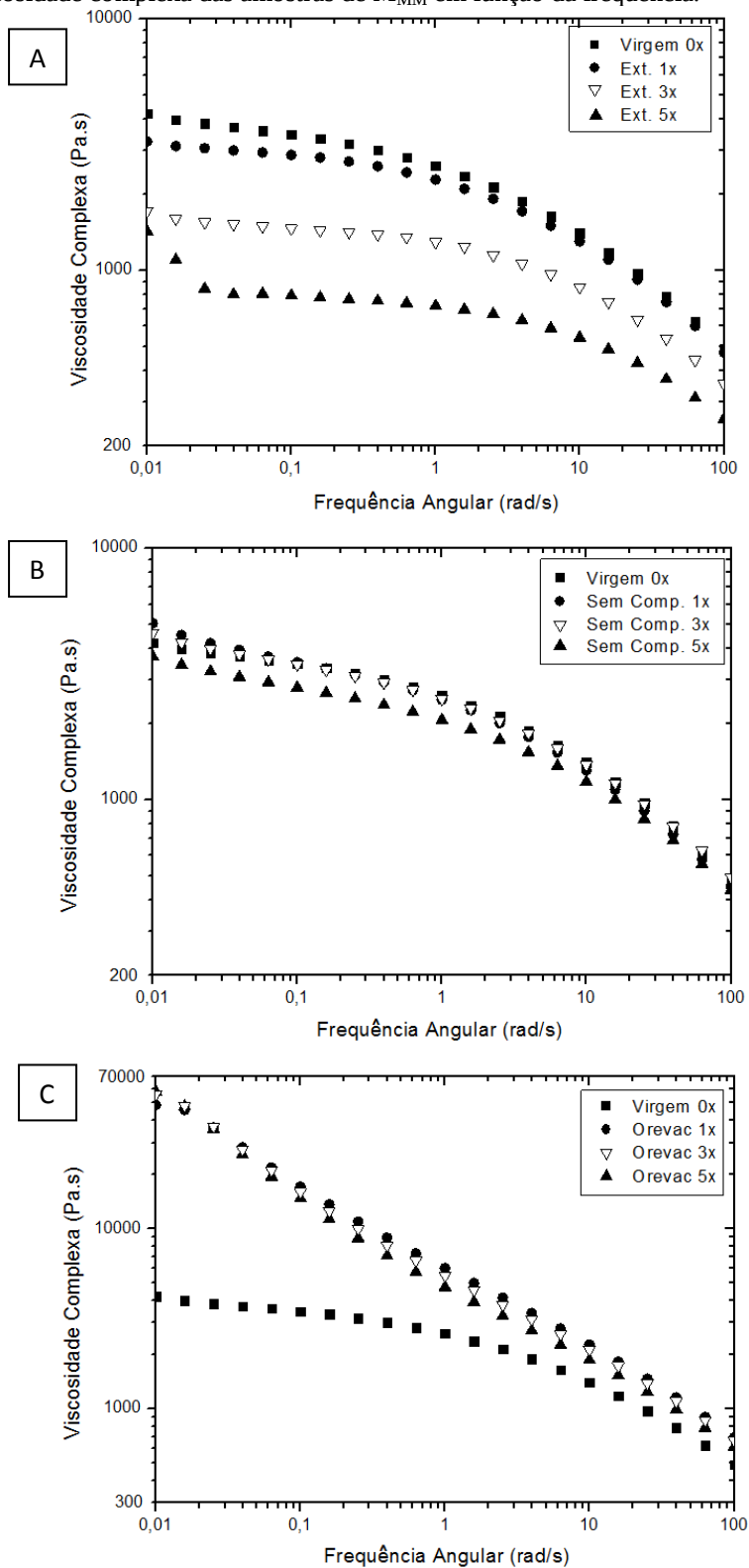
Infere-se a partir das Figuras 5.14 e 5.15 (as amostras virgem e extrudada) que o processamento do polímero via extrusão ocasiona uma redução da sua viscosidade complexa (η^*), principalmente nas menores frequências, isso provavelmente ocorre devido ao processo de cisão beta, gerando cadeias menores e uma amostra com menor massa molar (49).

Observa-se também, que em geral a adição de argila ocasiona um aumento na viscosidade complexa em relação à amostra extrudada, ou seja, com o processo de extrusão a η^* tende a se manter ou aumentar com a presença de argila na estrutura. Talvez devido ao efeito inibidor da argila ao processo de degradação, ou também, pela resposta reológica ser fortemente influenciada pela presença de nanopartículas (61).

Finalmente, infere-se que as amostras geradas com o agente compatibilizante Orevac apresentaram um comportamento sem plateau newtoniano, apresentando um comportamento mais pseudoplástico (*shear thinning*), e o aumento considerável em η^* indica possivelmente uma rede percolada. Isto é, um indício que a dispersão das partículas foi boa, melhor do que com o Polybond que não apresentou o mesmo comportamento. Sendo assim, possivelmente a resposta reológica está mais relacionada à microestrutura formada do que com a intercalação/esfoliação, já que os resultados apresentados indicaram maiores valores de distância interlamelar para as amostras com Polybond (sendo essencial a análise de microscopia eletrônica de transmissão para validar tais hipóteses). Segundo afirmam Zhao et al. em vários momentos no seu estudo publicado (61), a hipótese de que o número de partículas por unidade de volume na matriz polimérica é o fator chave para determinar a resposta reológica dos nanocompósitos.

Em relação ao efeito do reprocessamento na viscosidade complexa é apresentada a Figura 5.16 para as amostras de média massa molar.

Figura 5.16 – Viscosidade complexa das amostras de M_{MM} em função da frequência.



Notas: As figuras A, B e C referem-se às amostras de PP puro, com MMT e com Orevac.
Fonte: O autor.

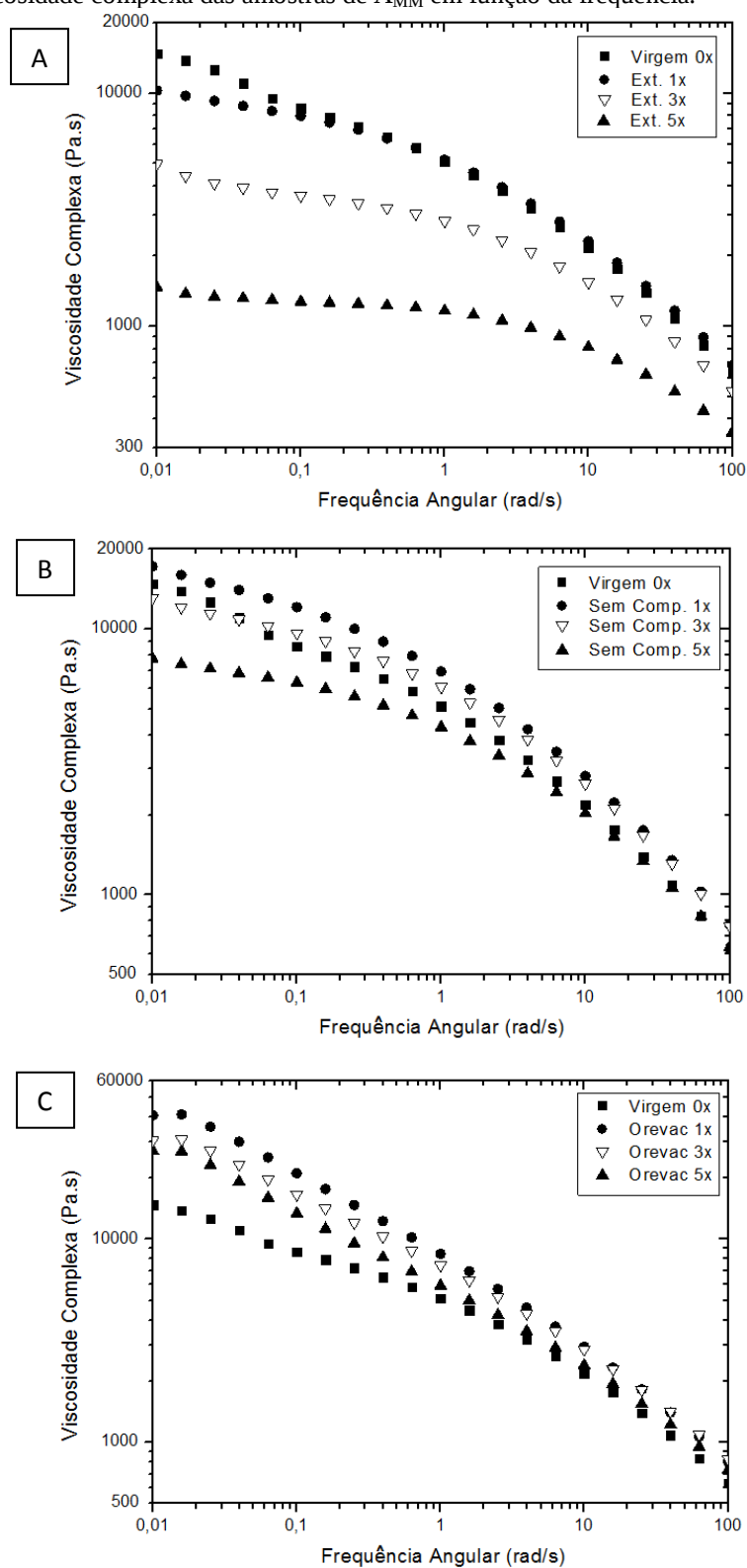
Da Figura 5.16 *a*, observa-se pouca diferença entre os valores de viscosidade complexa da amostra como obtida pelo fornecedor (virgem) em relação ao primeiro processamento do polipropileno puro, além disso, as curvas destas duas amostras apresentam um comportamento muito semelhante entre elas. No entanto, com o reprocessamento das amostras (3 e 5 vezes) existe uma tendência em reduzir significativamente os valores de viscosidade complexa de forma diretamente proporcional ao número de reprocessos e com isso, nota-se a ocorrência de um plateau newtoniano cada vez maior. Devido aos processos degradativos que o polipropileno é submetido, este comportamento é esperado (49,57,66,97), pois o PP tende a sofrer degradação com o processo de extrusão, por cisão de cadeia, consequentemente ficando com uma massa molar menor, reduzindo assim a viscosidade. Submetendo-o ao reprocessamento espera-se a intensificação deste processo, conforme é observado pela redução da viscosidade.

Considerando apenas o efeito da adição de montmorilonita, sem a presença de agente compatibilizante, Figura 5.16 *b*. Nota-se que a argila tende a retardar o efeito observado pelo reprocessamento nas amostras puras. Isto é, além apenas do primeiro reprocesso, observa-se também até o terceiro reprocesso um comportamento semelhante à amostra virgem, e, que houve pouca variação nos valores de viscosidade complexa. Observam-se maiores diferenças apenas no quinto reprocesso, no entanto, ainda é uma pequena redução. Isto reafirma o fato de duas hipóteses serem possíveis: o efeito inibidor ou retardante causado pela montmorilonita no processo de degradação (visto em FTIR e colorimetria), ou então as nanopartículas causarem forte influencia na resposta reológica, gerando este efeito.

A partir da Figura 5.16 *c*, verifica-se que mesmo com cinco reprocessos as amostras tendem a manter o mesmo comportamento em relação ao obtido com a adição de montmorilonita e agente compatibilizante, não havendo diferenças significativas entre elas. Ou seja, o efeito catalisador causado pelo PP-g-AM (comentado anteriormente) está mais relacionado a fornecer oxigênio e influenciar para que ocorra a mudança de coloração, visto no item 5.3 colorimetria, e influenciar na formação de carbonilas, item 5.2 FTIR.

A Figura 5.17 apresenta o efeito do reprocessamento na viscosidade complexa para as amostras de alta massa molar.

Figura 5.17 – Viscosidade complexa das amostras de A_{MM} em função da frequência.



Notas: As figuras A, B e C referem-se às amostras de PP puro, com MMT e Orevac.
Fonte: O autor.

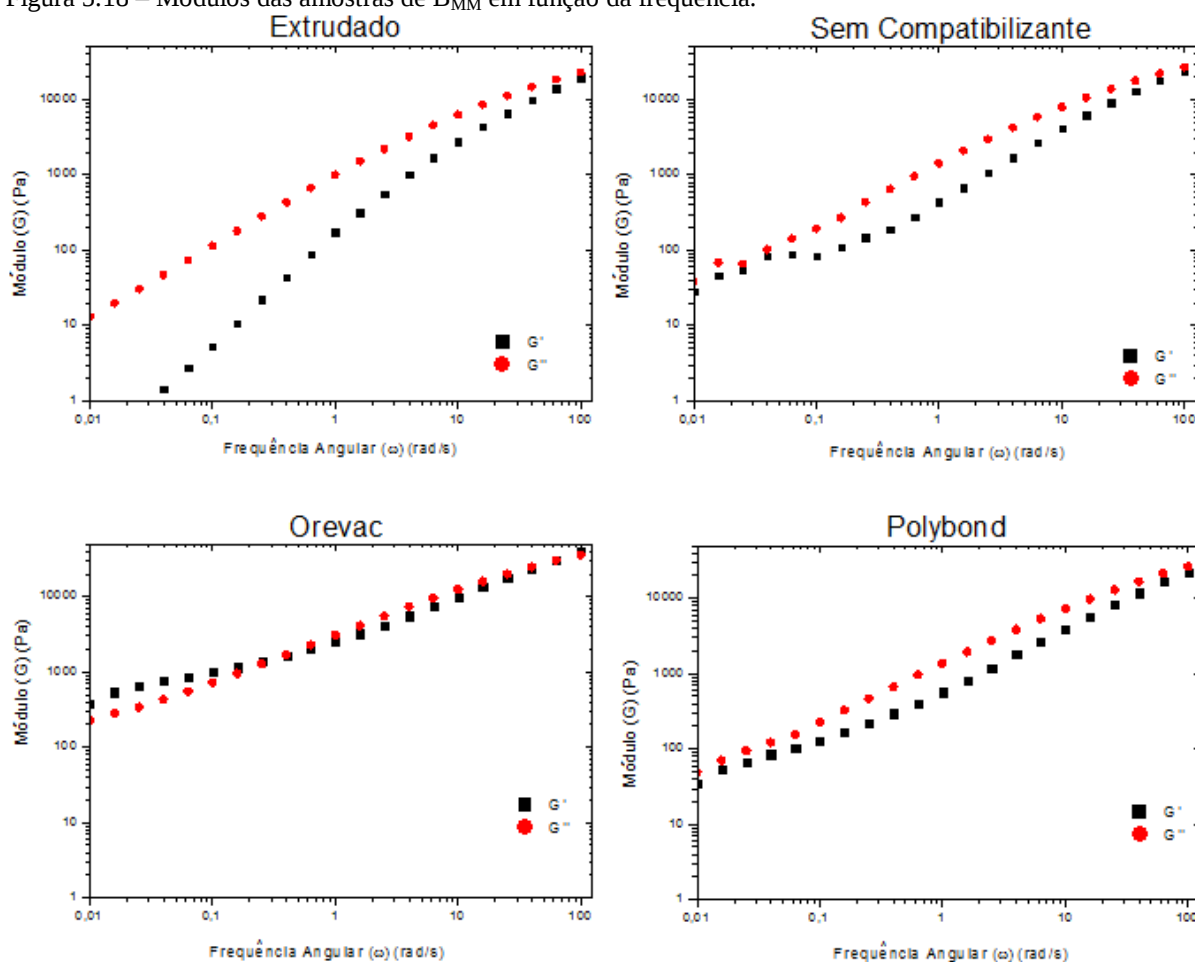
De modo geral, as diferenças entre os comportamentos das curvas (η^* versus ω) tendem a ocorrer primeiramente nas regiões das menores frequências medidas, isto é

principalmente observado na Figura 5.17 *a*. Além disso, o comportamento apresentado pelas amostras de polímero com mais alta massa molar é análogo ao apresentado pelo de média massa molar em relação ao reprocessamento das amostras.

No entanto, o fato de ter uma massa molar mais elevada parece tornar a amostra mais susceptível à variação de viscosidade, pois são observadas mudanças maiores do que as apresentadas na Figura 5.16, considerando os valores de viscosidade. Esse comportamento também foi observado por Matayabas, eles verificaram que para o PET quanto maior a massa molar, mais severo foi o processo de degradação (98). E isto faz sentido, considerando que quanto maior o tamanho da cadeia, maior a solicitação de tensão/deformação sobre ela, em comparação com uma cadeia de tamanho menor.

Além das curvas de η^* versus ω , também foram obtidas as curvas de módulo em função da frequência, as quais são apresentadas nas Figuras 5.18, 5.21 e 5.22.

Figura 5.18 – Módulos das amostras de B_{MM} em função da frequência.



Fonte: O autor.

Destas primeiras curvas de módulo em função da frequência para as amostras de B_{MM} , Figura 5.18, duas importantes considerações podem ser obtidas. Primeiro, ocorre um aumento nos valores de módulo com a adição de MMT e MMT/PP-g-AM. Segundo, das cinco amostras de B_{MM} analisadas (considerando a virgem), quatro não apresentaram ponto de cruzamento e apenas a de PP/MMT/Orevac apresentou dois pontos de cruzamento entre G' e G'' , o que indica a melhor dispersão das nanopartículas na matriz entre estas amostras (61).

Na Tabela 5.6 são apresentados os valores de módulo e frequência nos quais ocorreu o ponto de cruzamento, com o intuito de possibilitar uma análise mais precisa da variação dos pontos de cruzamento.

Tabela 5.6 – Valores em que ocorrem os pontos de cruzamento em módulo e frequência, e números de PC.

Polímero	Número de extrusões	Descrição	Número de PC	Valor em que ocorre o PC			
				G (Pa)	ω (rad/s)	G (Pa)	ω (rad/s)
B_{MM}	0	Virgem	0	-	-	-	-
	1	Extrudada	0	-	-	-	-
	1	S/ Comp.	0	-	-	-	-
	1	Orevac	2	1500	0,33	29000	55
	1	Polybond	0	-	-	-	-
M_{MM}	0	Virgem	1	27000	60	-	-
	1	Extrudada	1	29100	76	-	-
	3	Extrudada	0	-	-	-	-
	5	Extrudada	0	-	-	-	-
	1	S/ Comp.	1	25000	60	-	-
	3	S/ Comp.	1	30000	74	-	-
	5	S/ Comp.	1	30200	94	-	-
	1	Orevac	2	1600	0,18	25000	26
	3	Orevac	2	1650	0,22	27100	30,5
	5	Orevac	2	1800	0,33	29000	43,5
	1	Polybond	1	34550	99,2	-	-
A_{MM}	0	Virgem	1	21700	19	-	-
	1	Extrudada	1	25000	21	-	-
	3	Extrudada	1	28000	53	-	-
	5	Extrudada	0	-	-	-	-
	1	S/ Comp.	1	24000	15	-	-
	3	S/ Comp.	1	27200	21	-	-
	5	S/ Comp.	1	27500	34	-	-
	1	Orevac	1	19300	8,5	-	-
	3	Orevac	1	26700	17	-	-
	5	Orevac	1	28000	26	-	-
	1	Polybond	1	26900	29,1	-	-

Notas: PC refere-se a pontos de cruzamento.

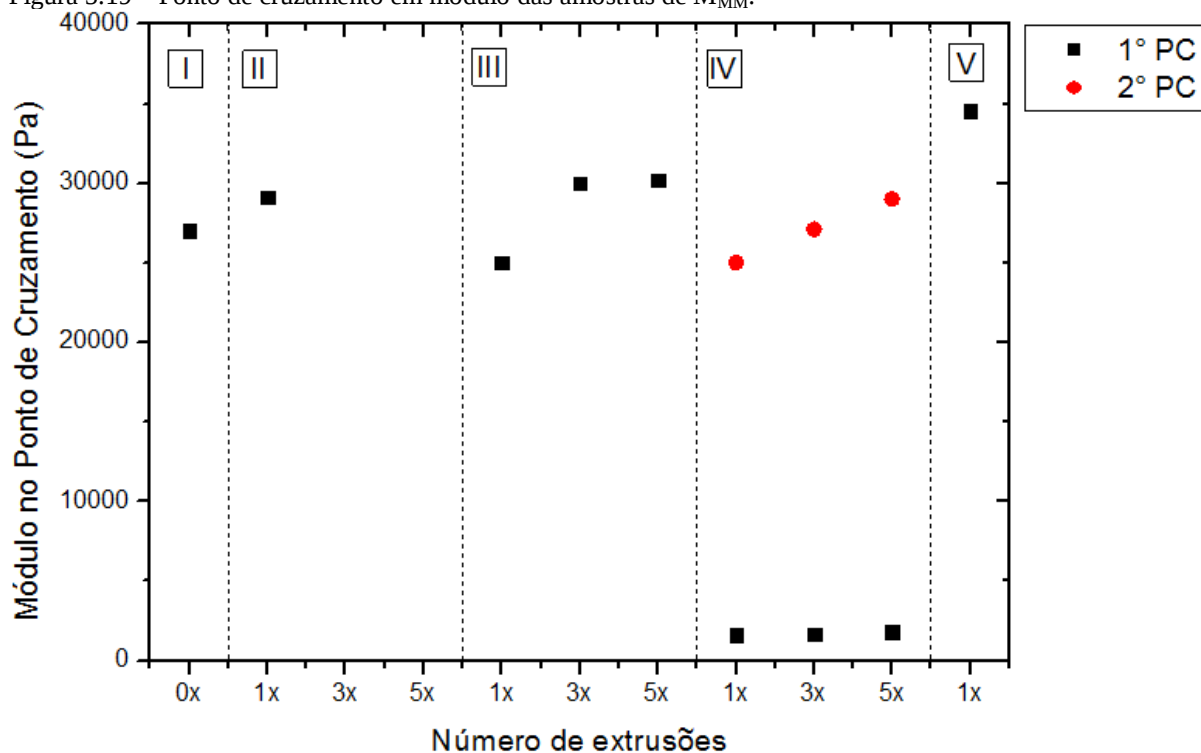
Fonte: O autor.

Da Tabela 5.6, os dados mais interessantes são para as amostras geradas com os polímeros de média e alta massa molar, uma vez que para o de baixa massa molar não foram realizados reprocessos e apenas uma amostra apresentou ponto de cruzamento.

Considerando então a amostra de média massa molar, conclui-se que da amostra virgem para a extrudada, ou seja, quando submetida ao processo de extrusão ocorre um aumento nos valores de G e ω no ponto de cruzamento. Segundo Bretas, conforme já apresentado na Figura 3.15, isto indica que a distribuição de massa molar torna-se mais estreita e que a massa molar diminui quando o ponto de cruzamento se desloca desta maneira, concordando com os resultados apresentados, e também com o estudo de Canevarolo (49).

Além da Tabela 5.6, foram plotados os gráficos do ponto de cruzamento ocorrendo em módulo e em frequência, respectivamente, em função da amostra e reprocessamento, para uma análise visual mais simples destes dados. Os gráficos referentes às amostras geradas com a matriz de média massa molar são apresentados nas Figuras 5.19 e 5.20.

Figura 5.19 – Ponto de cruzamento em módulo das amostras de M_{MM} .

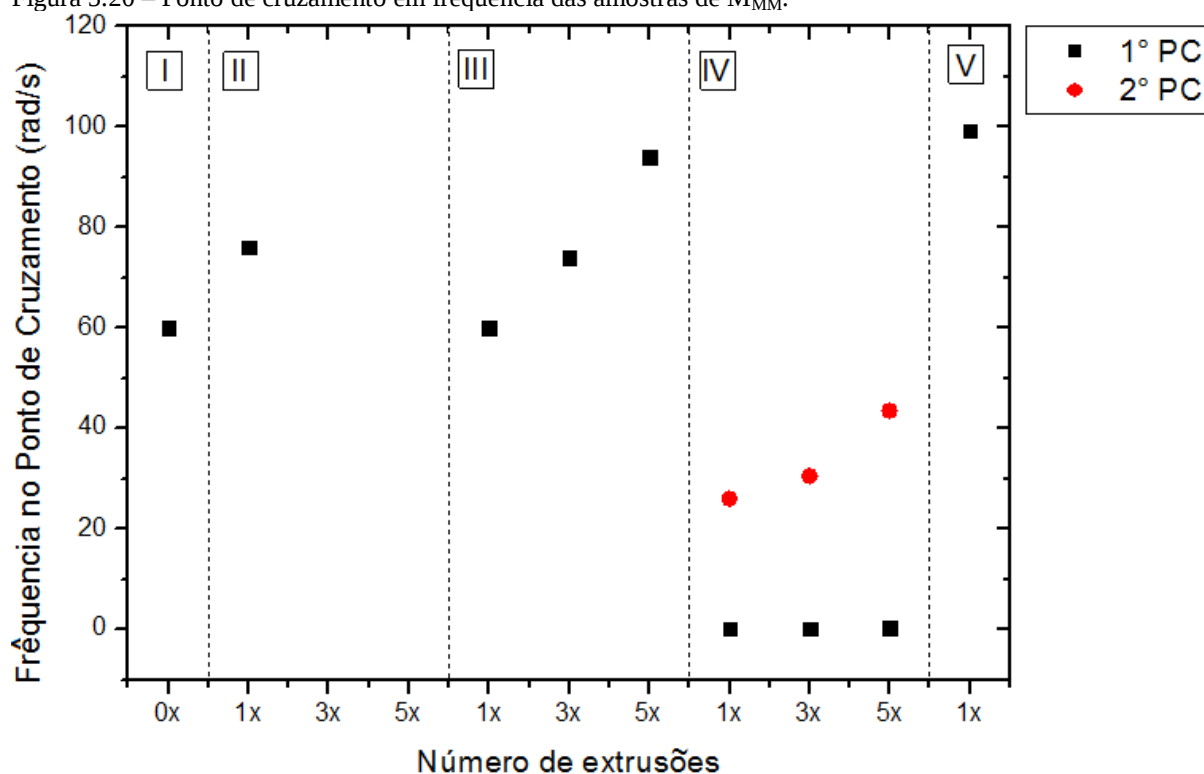


Notas: As regiões correspondem: I – amostra virgem, II – extrudadas, III – com MMT, IV – com MMT e PP-g-AM (Orevac) e V – com MMT e PP-g-AM (Polybond).

1ºPC e 2ºPC correspondem ao 1º e 2º ponto de cruzamento.

Fonte: O autor.

Figura 5.20 – Ponto de cruzamento em frequência das amostras de M_{MM} .



Notas: As regiões correspondem: I – amostra virgem, II – extrudadas, III – com MMT, IV – com MMT e PP-g-AM (Orevac) e V – com MMT e PP-g-AM (Polybond).

1ºPC e 2ºPC correspondem ao 1º e 2º ponto de cruzamento.

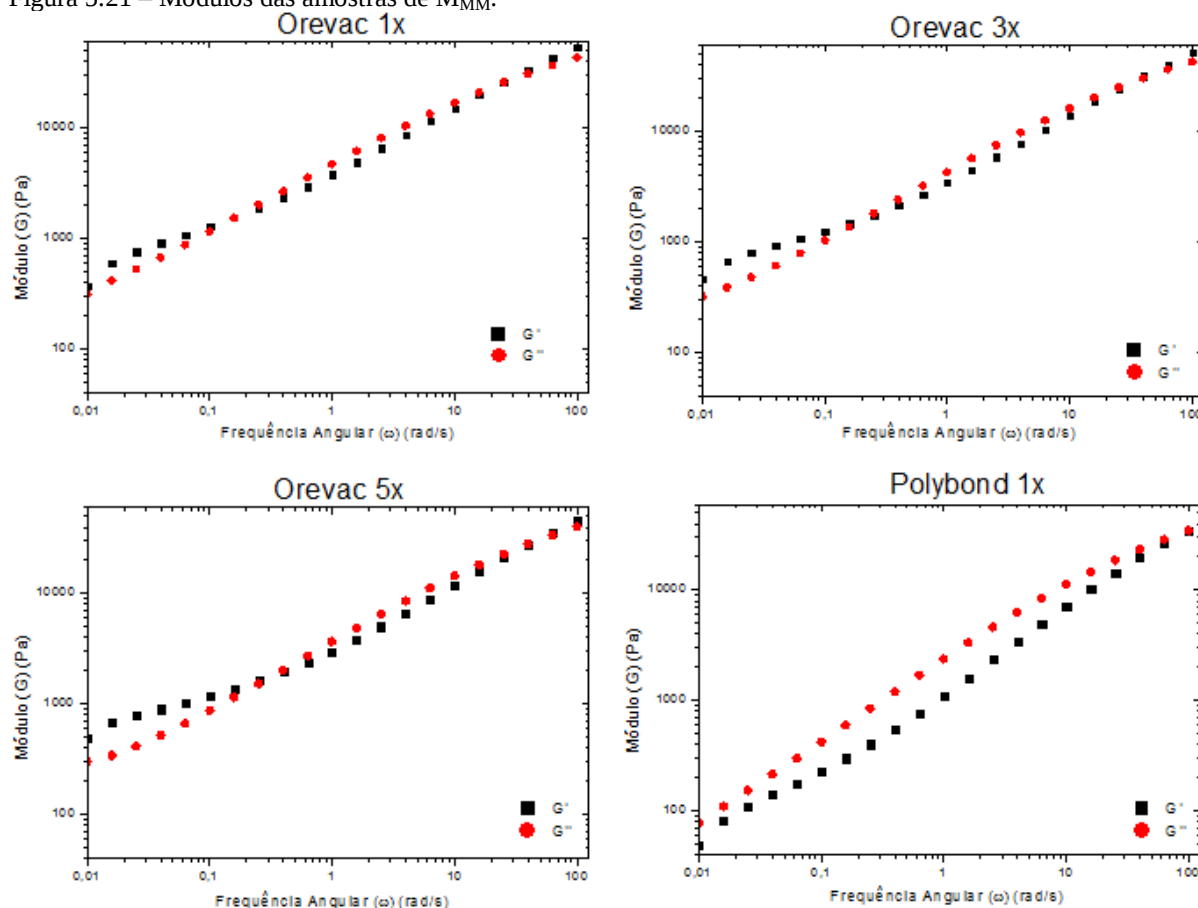
Fonte: O autor.

A partir das Figuras 5.19 e 5.20, observa-se que as amostras geradas com o agente compatibilizante Orevac apresentaram dois pontos de cruzamento, o que entre as amostras apresentadas indica onde ocorreram as melhores dispersões de partículas (61).

O esquema apresentado na Figura 3.15 pode não ser adequadamente empregado para nanocompósitos, pois ainda não se tem compreensão do efeito da nanocarga neste esquema. No entanto, com base nele seria possível observar ainda que as amostras com montmorilonita e Orevac tendem a apresentar um aumento do ponto de cruzamento com o reprocessamento, em módulo e viscosidade. Ou seja, isso indicaria o estreitamento da distribuição de massa molar e uma redução da massa molar. No entanto, a presença de MMT e depois MMT/PP-g-AM parecem retardar a ocorrência destes “fenômenos” devido a um aumento menos intenso dos pontos de cruzamento. Isto é, uma estabilização maior das amostras, possivelmente pelo efeito de bloqueio, mas de qualquer forma uma retardação no processo de degradação (94).

Entre todas as curvas de módulos em função da frequência para as amostras de média massa molar, aquelas obtidas com agente compatibilizante (Orevac e Polybond) são apresentadas na Figura 5.21 por serem as mais relevantes em diferença de comportamento.

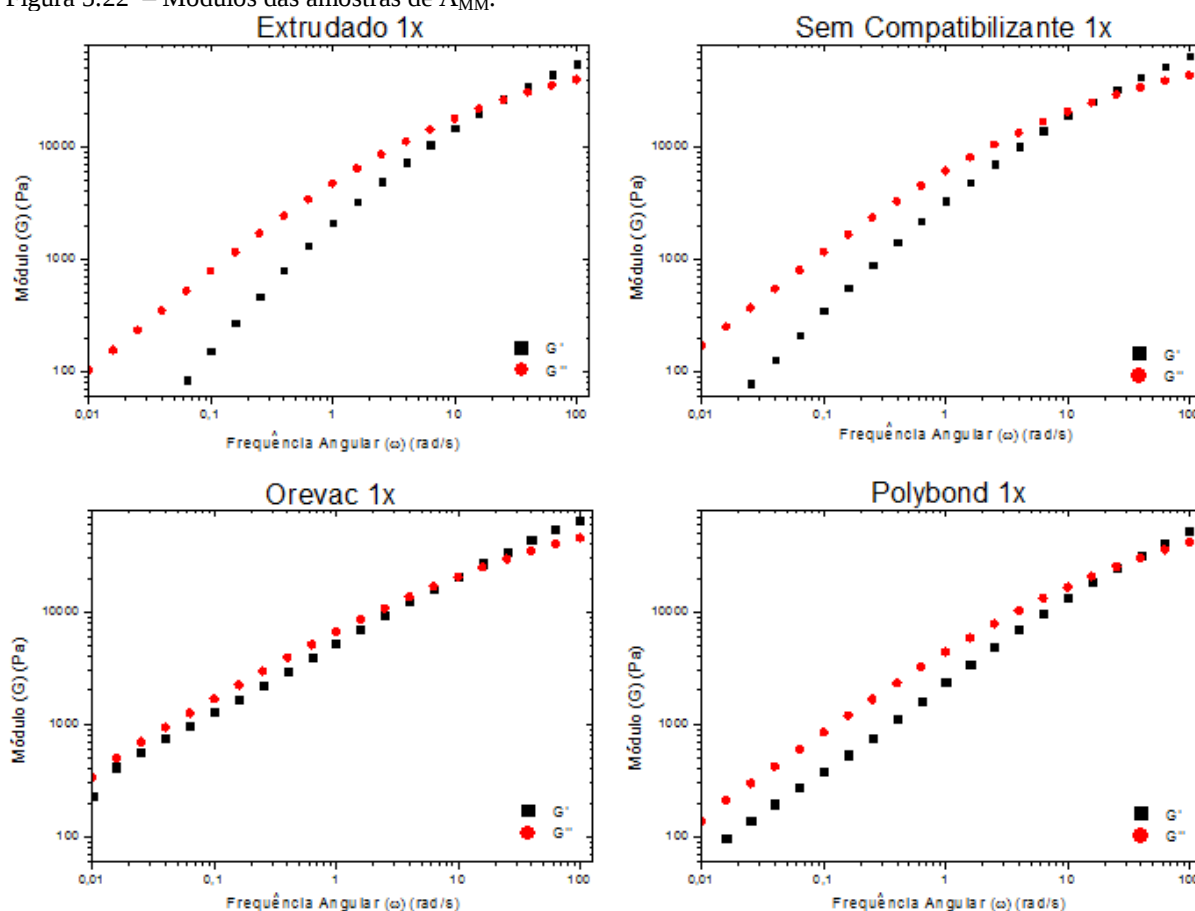
Figura 5.21 – Módulos das amostras de M_{MM} .



Fonte: O autor.

Nota-se, na Figura 5.21, que todas as amostras geradas com Orevac apresentaram dois pontos de cruzamento, e apenas a gerada com Polybond gerou um ponto de cruzamento na frequência estudada, conforme observado anteriormente. Além disso, pela forma da curva (Polybond) ela aparentemente está muito próxima de atingir o terceiro estágio no esquema de Zhao et al. e chegar ao comportamento observado pelas outras amostras, deste modo acredita-se que a dispersão dessa amostra é inferior ao das outras (61). Com o reprocessamento, pouca variação é observada, mas parece que o comportamento tende a avançar como no esquema de Zhao et al., estando em um nível menor para formar uma estrutura percolada (61). Além disso, a maior variação ocorre nas menores frequências medidas.

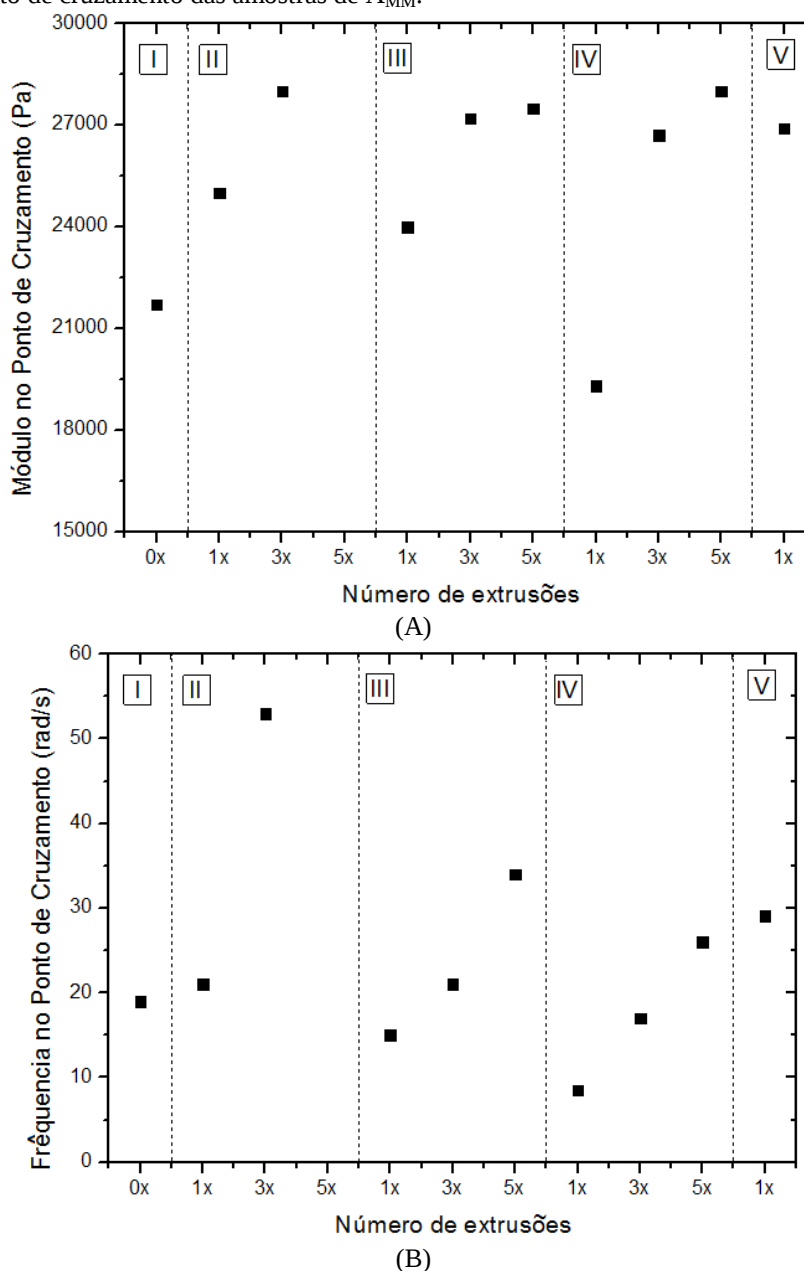
Na Figura 5.22 são apresentadas algumas curvas de módulo versus frequência para as amostras geradas com a matriz de mais alta massa molar. Não são apresentadas todas as curvas, pois foram selecionadas aquelas representativas e mais relevantes para a discussão.

Figura 5.22 – Módulos das amostras de A_{MM}.

Fonte: O autor.

A partir da Figura 5.22 infere-se, que as curvas da amostra extrudada e sem compatibilizante, apresentam um comportamento de relaxação terminal típico de polímeros. Novamente, as maiores diferenças/variações são observadas na região de menores frequências. E, visivelmente nota-se o paralelismo existente nas curvas da amostra com agente compatibilizante Polybond, o que indica o segundo nível no esquema construído por Zhao et al., enquanto que para o Orevac a figura indica que está próximo de atingir o 3º nível, no qual apresenta dois pontos de cruzamento (61).

Na Figura 5.23, a seguir, são apresentados graficamente o ponto de cruzamento (em módulo e em frequência) em função do reprocessamento.

Figura 5.23 – Ponto de cruzamento das amostras de A_{MM} .

Notas: As regiões correspondem: I – amostra virgem, II – extrudadas, III – com MMT, IV – com MMT e PP-g-AM (Orevac) e V – com MMT e PP-g-AM (Polybond).

(A) ponto de cruzamento em módulo e (B) ponto de cruzamento em frequência.

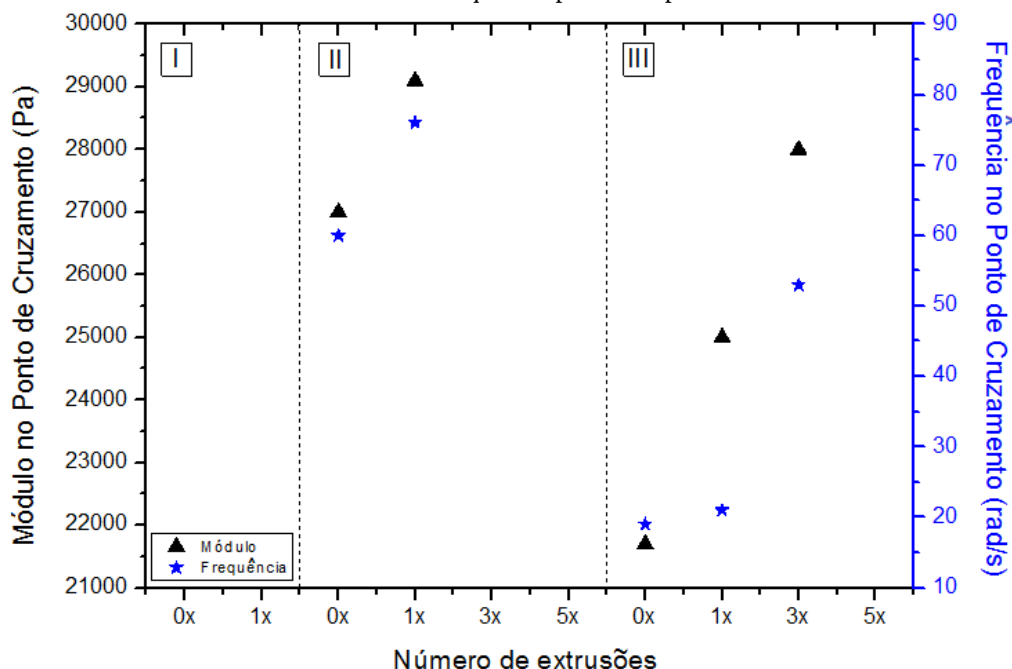
Fonte: O autor.

A partir da Figura 5.23, nota-se que para a amostra extrudada (região II) ocorre um aumento nos valores de PC em módulo e em frequência, o que concorda com os resultados de degradação da matriz, tornando-se com uma MM menor e DMM mais estreita (49). Como já discutido, com a adição de MMT (região III) esse processo pode se tornar menos expressivo, concordando com o fato de a argila atuar como um efeito de bloqueio do processo degradativo. Com a presença de Orevac (região IV) inicialmente a amostra diminui o PC em

módulo e frequência e depois aumenta com o reprocessamento, já a amostra Polybond mostra valores maiores, logo no 1º processo.

A Figura 5.24 apresenta uma comparação entre os pontos de cruzamento em módulo e em frequência em função da massa molar e do reprocessamento.

Figura 5.24 – Ponto de cruzamento em módulo e frequência para o PP puro.



Notas: As regiões correspondem a matriz de baixa (I), média (II) e alta (III) massa molar.

Fonte: O autor.

Na Figura 5.24 observa-se que quanto maior a massa molar, menores os valores obtidos para o ponto de cruzamento, tanto em módulo, quanto em frequência. Isso está de acordo com o esperado, uma vez que em relação às amostras virgens o fato de diminuir o ponto de cruzamento em módulo e frequência indica uma maior massa molar e distribuição de massa molar mais larga, ao passo que entre as amostras de mesma massa molar, com o reprocessamento, quanto maior a massa molar e distribuição de massa molar mais estreita os valores de ponto de cruzamento em módulo e em frequência aumentam, o que é observado na Figura 3.11 (55,49).

Finalmente, outro método utilizado para interpretação dos dados reológicos, e assim, inferir a respeito da esfoliação/intercalação é através da análise da inclinação das curvas, como mostram alguns autores, por exemplo, Wagener et al., Krishnamoorti et al. e Incarnato et al., estando os resultados obtidos em concordância com o trabalho deles e outros presentes na literatura (52,59,99). Por tanto, na Tabela 5.7 são apresentados estes valores.

Tabela 5.7 – Valores da inclinação (slope) das curvas em G' .

Descrição	Número de extrusões	B_{MM}	M_{MM}	A_{MM}
Virgem	0	1,11	1,27	1,04
Extrudada	1	1,51	1,36	1,14
	3	-	1,53	1,31
	5	-	1,15	1,62
S/ Comp.	1	0,69	1,09	0,98
	3	-	1,11	1,06
	5	-	1,07	1,13
Orevac	1	0,40	0,47	0,61
	3	-	0,45	0,66
	5	-	0,40	0,61
Polybond	1	0,65	0,68	0,79

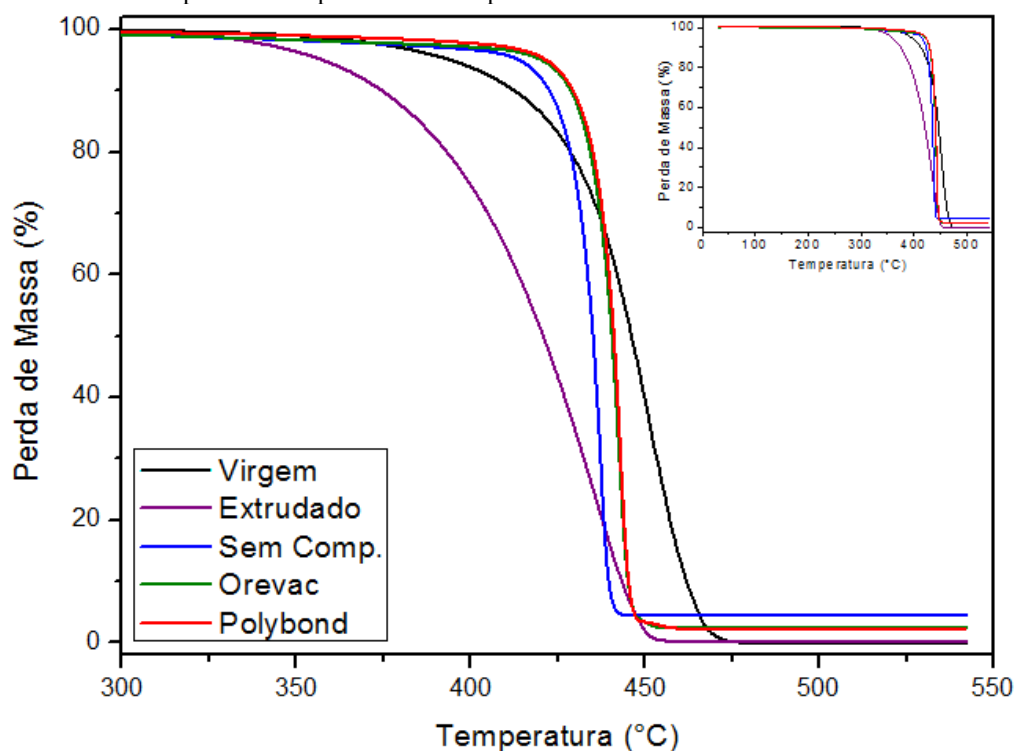
Fonte: O autor.

Notam-se, a partir da Tabela 5.7, que as maiores inclinações são do polímero puro (virgem e extrudado), como é esperado, uma vez que estes materiais apresentam um comportamento de relaxação terminal típico de polímeros. Com a adição de montmorilonita observa-se a redução nos valores da inclinação, o qual é ainda menor com o agente compatibilizante. Ou seja, segundo este método as amostras com agente compatibilizante tendem a apresentar intercalação/esfoliação, principalmente o Orevac que apresentou os menores valores. Entretanto, esta análise ainda é comparativa, não existindo valores absolutos que correlacionem determinado valor de inclinação com determinada estrutura. Deste modo, é essencial a análise de microscopia eletrônica de transmissão para compreensão desses resultados, até porque existe certa contradição entre estas observações da análise reológica e da técnica de difração de raios X.

5.6 TERMOGRAVIMETRIA

A Figura 5.25 apresenta as curvas termogravimétricas para as amostras de A_{MM} , virgem, após a primeira extrusão, com a adição de montmorilonita, e com os agentes compatibilizantes Orevac e Polybond.

Figura 5.25 – Curvas comparativas de perda de massa para as amostras.



Notas: o gráfico menor apresenta o comportamento completo da curva de TGA.

Fonte: O autor.

Além de observar que o processo de decomposição térmica ocorre em apenas uma única etapa para todas as amostras, pode-se inferir da Figura 5.25 que as amostras geradas com agente compatibilizante (Orevac e Polybond) apresentaram curvas muito semelhantes entre elas, com aumento da estabilidade térmica em relação a todas as outras amostras apresentadas na mesma Figura 5.25. Na literatura existem estudos (85,100-104) que também observaram um aumento na estabilidade térmica dos nanocompósitos de PP/MMT/PP-g-AM. Além disso, nota-se que apenas com a adição de montmorilonita à matriz, já ocorreu um aumento na estabilidade térmica da mesma, uma vez que o início do processo de degradação é retardado.

Acredita-se que a ocorrência do aumento da estabilidade térmica com a adição de montmorilonita está relacionada ao processo chamado de “efeito labirinto” (100). Este efeito é causado pela dispersão dos silicatos em camadas na matriz polimérica, dificultando e/ou prejudicando a ocorrência e propagação dos produtos da decomposição (100,101). Além disso, Qin et al. compararam o efeito da montmorilonita não tratada e da montmorilonita organizamente modificada (OMMT), observando um aumento na estabilidade térmica para as amostras com OMMT e concluindo que isso ocorreu devido ao agente surfactante, o qual

permitiu uma dispersão mais homogênea e eficaz (101). Deste modo, espera-se que o PP-g-AM cause o mesmo efeito. E de fato, é o que foi observado na Figura 5.25.

Finalmente, infere-se da Figura 5.25 que logo após a primeira extrusão a amostra reduz muito sua estabilidade térmica, já que o início do processo de degradação ocorre em uma temperatura muito menor. Isto pode ser justificado devido a grande redução ocorrida na massa molar da amostra, pois segundo estudos de Canevarolo et al. (49,105), na temperatura de processamento utilizada (220 °C) e com os elementos de rosca empregados no perfil (Figura 4.3), espera-se que tenha ocorrido uma grande redução de massa molar logo no primeiro processo de extrusão, o que naturalmente gera uma grande redução na estabilidade térmica da amostra.

Para uma análise mais minuciosa destas curvas termogravimétricas foram determinados os valores das temperaturas *onset* e *endset*, as quais correspondem respectivamente ao início e término dos eventos térmicos. Apesar de estes valores serem calculados por métodos de extrapolação, eles são usados a fim de comparação entre as amostras, por ser um método de mais fácil aplicação para a determinação do início e fim do evento térmico (58,63). Deste modo, na Tabela 5.8 são apresentados os valores que foram obtidos, além da porcentagem de massa residual (m_{residual}) e da porcentagem de variação de massa total (Δm) (para todas as amostras que foram realizadas as análises de termogravimetria), sendo que alguns resultados disponíveis nesta Tabela 5.8 serão discutidos mais adiante quando as Figuras necessárias forem apresentadas.

Tabela 5.8 – Valores obtidos para T_{onset} , T_{endset} , massa residual e variação de massa.

Matriz	Número de Extrusões	Descrição	T_{onset} (°C)	T_{endset} (°C)	m_{residual} (%)	Δm (%)
A_{MM}	0x	Virgem	418	466	0	100
A_{MM}	1x	Extrudada	380	449	0,3	99,7
A_{MM}	5x	Extrudada	385	451	0,5	99,5
A_{MM}	1x	S/ Comp.	415	440	4,5	95,5
A_{MM}	5x	S/ Comp.	415	439	3,9	96,1
B_{MM}	1x	Orevac	432	445	2,8	97,2
M_{MM}	1x	Orevac	431	445,5	3,1	96,9
A_{MM}	1x	Orevac	431	446	2,5	97,5
A_{MM}	5x	Orevac	434	446,3	2,8	97,2
A_{MM}	1x	Polybond	434	445,5	2,4	97,6

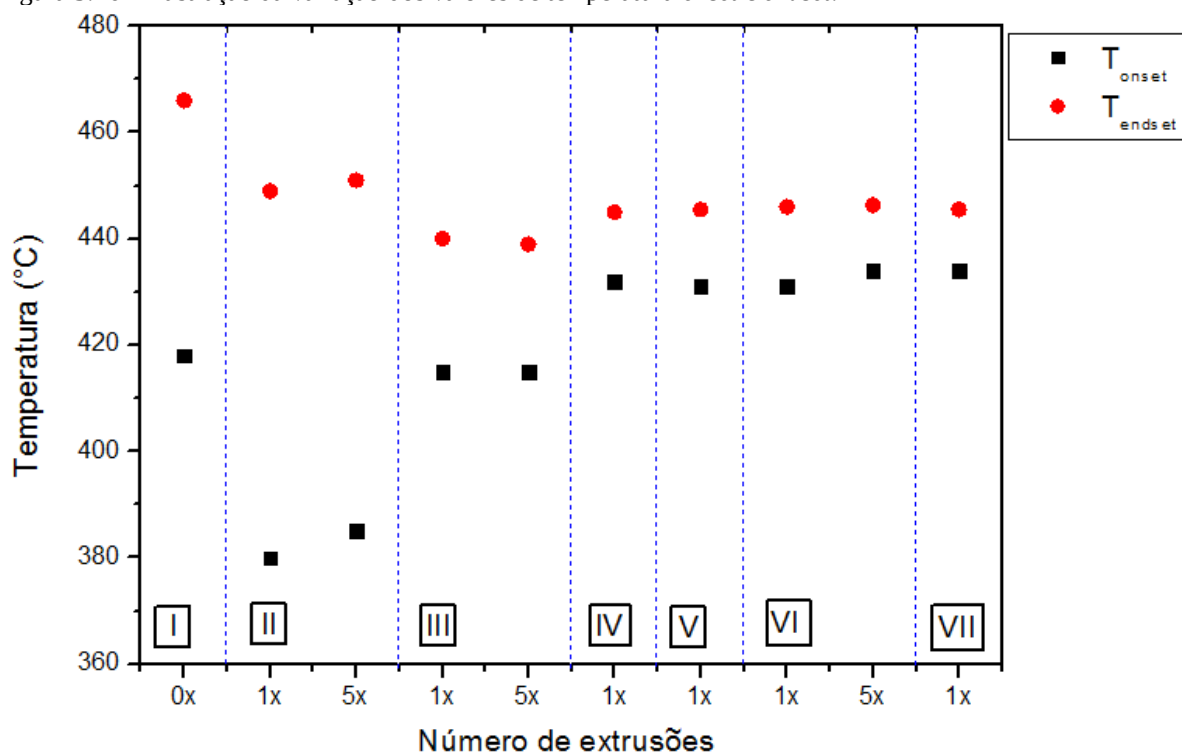
Notas: S/ Comp. refere-se a sem compatibilizante.

Fonte: O autor.

A partir da Tabela 5.8 verifica-se que houve uma variação significativa entre a amostra virgem e a extrudada, reduzindo de 418 para 380 °C após o processo de extrusão, ou seja, a estabilidade térmica foi reduzida em 38 °C, os possíveis motivos para ocorrência dessa expressiva redução foram discutidos anteriormente (49,105). Além disso, observa-se uma pequena quantia de massa residual, o que indica a ocorrência de contaminação durante o processamento da amostra na extrusora.

A Figura 5.26 é apresentada para uma análise visual dos valores de T_{onset} e T_{endset} .

Figura 5.26 – Ilustração da variação dos valores de temperatura *onset* e *endset*.



Notas: As regiões correspondem a: (I) A_{MM} virgem, (II) A_{MM} extrudado, (III) A_{MM} com MMT, (IV) B_{MM} com MMT/Orevac, (V) M_{MM} com MMT/Orevac, (VI) A_{MM} com MMT/Orevac e (VII) A_{MM} com MMT/Polybond.

Fonte: O autor.

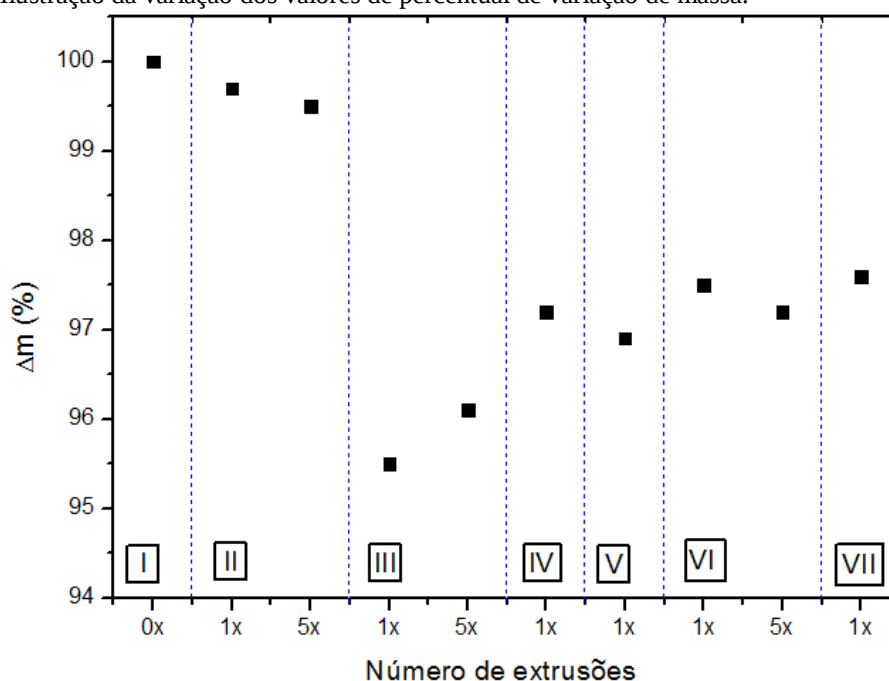
Na Figura 5.26 é mais fácil observar que as amostras com agente compatibilizante (Orevac e Polybond), regiões IV, V, VI e VII, apresentaram quase os mesmos valores para as temperaturas de início e fim do processo de decomposição térmica, independentemente da massa molar, reprocesso ou tipo de PP-g-AM.

Também nota-se mais claramente (Figura 5.26) que a presença da montmorilonita tende a manter o início da estabilidade térmica superior ao das amostras extrudadas. E finalmente, que a presença de MMT e PP-g-AM (regiões de III até VII) retardam o início da decomposição térmica, porém tornam este processo mais rápido, pois ele se encerra em uma temperatura (T_{endset}) inferior a amostra virgem e extrudadas.

Essa ocorrência do processo de decomposição térmica mais rápida (em uma janela de temperatura menor) pode ser atribuída à decomposição do sal de amônio quaternário presente na MMT (Cloisiste 15A) e/ou a presença de aglomerados na morfologia final da amostra (58,102). Os quais fazem com que após iniciada a decomposição térmica, os mecanismos ocorram de forma mais intensa. Em alguns exemplos de outros estudos, também é observada a mudança de inclinação nas curvas termogravimétricas, o que leva a crer que realmente os mecanismos de degradação passam a ocorrer de forma mais intensa com a adição de MMT (58,85,101).

Na Figura 5.27, é apresentado um gráfico da variação de massa total decorrente do processo de decomposição térmica analisado, entre a temperatura ambiente e aproximadamente 550 °C.

Figura 5.27 – Ilustração da variação dos valores de percentual de variação de massa.



Notas: As regiões correspondem a: (I) A_{MM} virgem, (II) A_{MM} extrudado, (III) A_{MM} com MMT, (IV) B_{MM} com MMT/Orevac, (V) M_{MM} com MMT/Orevac, (VI) A_{MM} com MMT/Orevac e (VII) A_{MM} com MMT/Polybond.

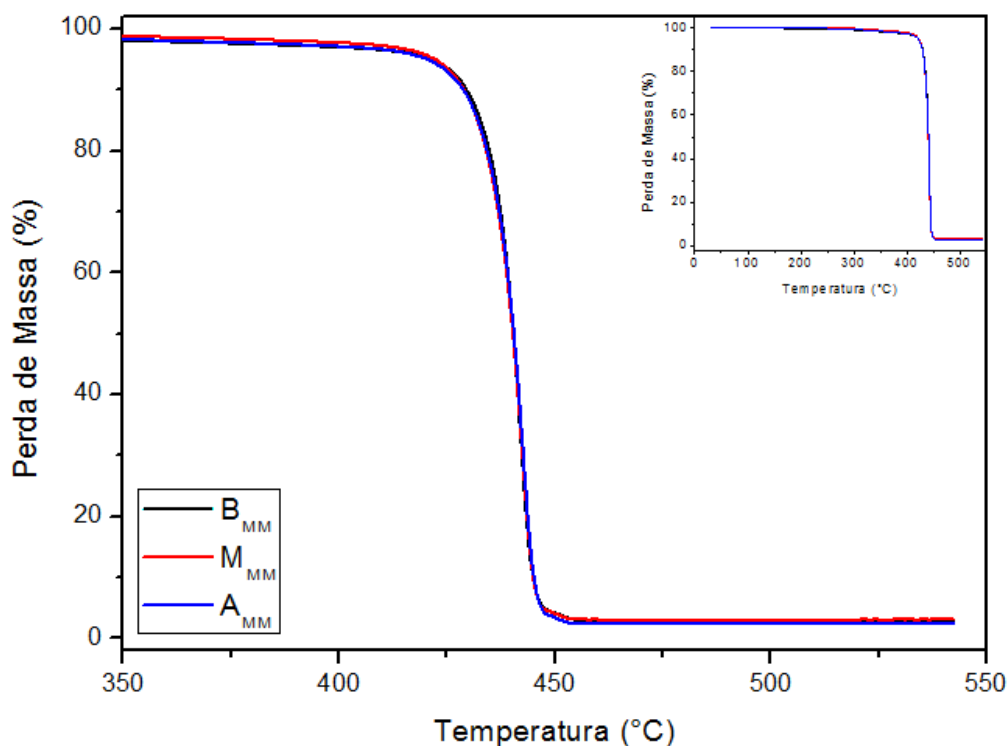
Fonte: O autor.

Através da Figura 5.27, nota-se que a amostra virgem (região I) não continha impurezas, verificado também via FRX (item), pois aqui a variação de massa foi igual a 100%, indicando que toda a amostra foi volatilizada. Já para as amostras de polipropileno puro, apenas o processamento na extrusora gerou uma incorporação de impurezas, as quais aumentaram com o reprocessamento (região II). As amostras contidas na região III

apresentaram a menor variação de massa, o que é justificável e compreensível pelo fato de que 5% de MMT havia sido adicionado a tais amostras. Já para as amostras das regiões IV, V, VI e VII, inicialmente foi preparado um Masterbatch com 25% de MMT e 75% de PP-g-AM, o qual foi diluído na matriz de PP para obter no final as concentrações desejadas. Sendo assim, durante este processo devem ter ocorrido perdas de matéria que não se decompõe até $\sim 550^\circ\text{C}$.

A Figura 5.28 apresenta as curvas de perda de massa das amostras de PP/MMT/PP-g-AM com o intuito de comparar a decomposição térmica em função da massa molar; isto é, uma comparação entre as diferentes amostras (B_{MM} , M_{MM} e A_{MM}). Como a Figura 5.28 está limitada entre as temperaturas 350 e 550 para melhor visualização do evento térmico de decomposição, no canto superior esquerdo são apresentadas as mesmas curvas, porém desde o início do aquecimento (temperatura ambiente).

Figura 5.28 – Comparação entre a perda de massa em função da massa molar.



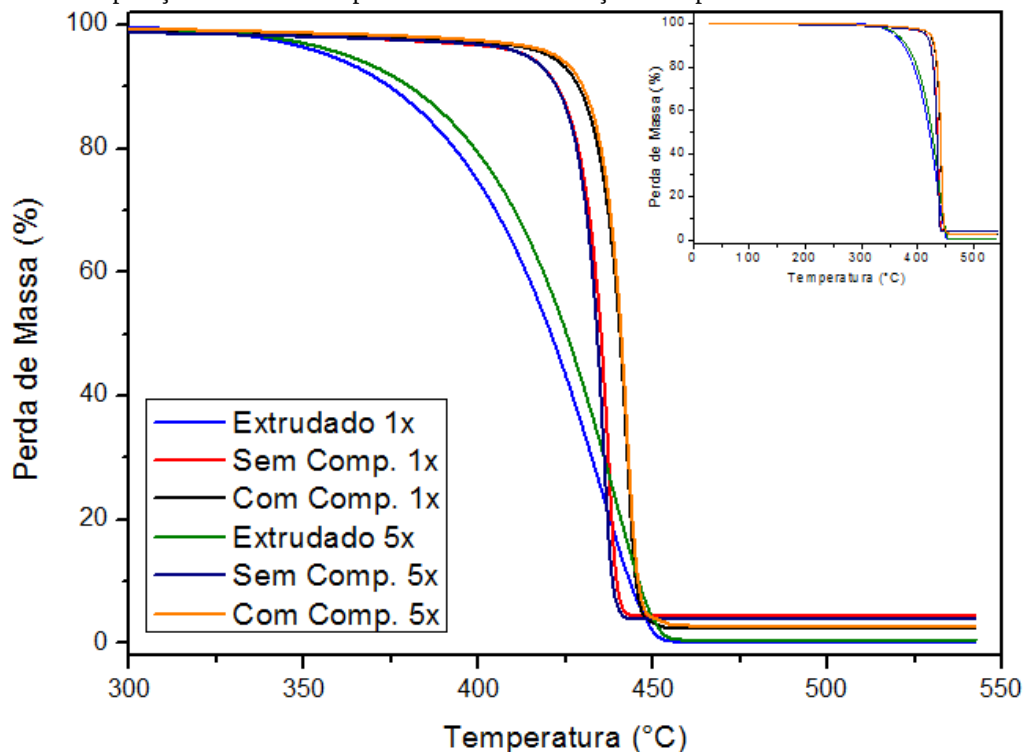
Notas: o gráfico menor apresenta o comportamento completo da curva de TGA.

Fonte: O autor.

A partir da Figura 5.28, não é possível verificar grandes diferenças entre as amostras em função da massa molar, fato que pode ser comprovado através da observação das temperaturas, T_{onset} e T_{enset} (Tabela 5.8 e Figura 5.26) e percentual de variação de massa (Tabela 5.8 e Figura 5.27).

Na Figura 5.29 é observado o efeito do reproprocessamento nas curvas de perda de massa para as amostras de A_{MM} , extrudadas, com MMT e com PP/MMT/Orevac, após o 1° e 5° reproprocessamento.

Figura 5.29 – Comparação das curvas de perda de massa em função do reprocesso.



Notas: o gráfico menor apresenta o comportamento completo da curva de TGA.

Fonte: O autor.

Nota-se a partir da Figura 5.29 que a maior diferença existente ocorre entre a amostra de polipropileno puro, extrudado uma e cinco vezes. Pois quando se tem montmorilonita e agente compatibilizante o reproprocessamento torna-se menos eficaz para ocasionar diferenças na decomposição térmica das amostras com o reproprocessamento, contrário ao estudo de Touatti et al., no qual as variações entre o 1° e 4° reprocesso foram mais significativas.

Para realizar uma análise ainda mais minuciosa dos resultados de termogravimetria, foram realizados cálculos matemáticos para identificar a temperatura em que ocorre determinada perda de massa e assim comparar as amostras. Os resultados desta análise são apresentados na Tabela 5.9, e também na Figura 5.30.

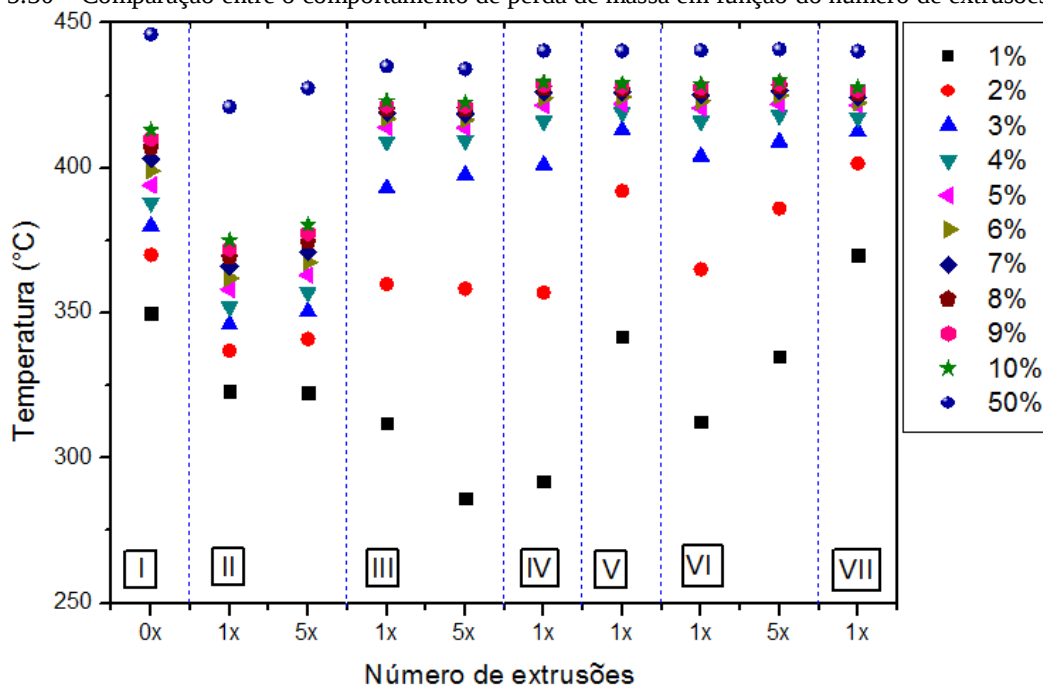
Tabela 5.9 – Valores das temperaturas em que ocorre determinada quantidade de perda de massa.

$T_{x\%}$ (°C)	A_{MM} 0x V	A_{MM} 1x E	A_{MM} 5x E	A_{MM} 1x S/ C	A_{MM} 5x S/ C	B_{MM} 1x O	M_{MM} 1x O	A_{MM} 1x O	A_{MM} 5x O	A_{MM} 1x P
1	350	323	322,5	312	286	292	342	312,5	335	370
2	370	337	341	360	358,3	357	392	365	386	401,5
3	380	346	350,5	393	397,5	401	413	404	409	412,4
4	388	352	357	409	409,5	416	419	416	418	417,3
5	394	358	363	414	413,7	421,5	422	420,5	422	421,5
6	399	362	367,5	417	416,5	424	424,5	423	425	422,5
7	403	366	371	419	418,5	426	426	425	426,5	424,2
8	407	369	374,5	420	420	427,5	427	426,5	428	425,5
9	410	372	377,5	421,5	421,3	428,5	428	427,7	429	426,7
10	413	375	380,3	423	422,5	429,5	429	428,7	430	427,7
50	446	421	427,5	435	434	440,4	440,2	440,5	440,9	440,2

Notas: As letras V, E, S/ C, O e P referem-se a virgem, extrudada, sem compatibilizante, Orevac e Polybond, respectivamente.

Fonte: O autor.

Figura 5.30 – Comparação entre o comportamento de perda de massa em função do número de extrusões.



Notas: As regiões correspondem a: (I) A_{MM} virgem, (II) A_{MM} extrudado, (III) A_{MM} com MMT, (IV) B_{MM} com MMT/Orevac, (V) M_{MM} com MMT/Orevac, (VI) A_{MM} com MMT/Orevac e (VII) A_{MM} com MMT/Polybond.

Fonte: O autor.

O gráfico apresentado (Figura 5.30) não é tão trivial e exige um pouco mais de atenção para interpretação e compreensão da sua informação. No entanto, este gráfico é muito interessante, por permitir uma análise comparativa mais aprofundada entre as amostras e

assim possibilitar que maiores informações sejam obtidas da análise de TGA. Por exemplo, através dele é possível inferir que com a adição da montmorilonita (região III), o processo degradativo se iniciou precocemente, em relação à ausência de MMT, isso pode ocorrer pela perda de agentes surfactantes em determinadas regiões (próximas da superfície ou de aglomerados).

Além disso, o reproprocessamento das amostras (região III) apresenta um resultado interessante que não era possível de ser verificado anteriormente. Isto é, a adição de montmorilonita ocasiona efeitos que fazem que do 1° ao 5° reproprocessamento a amostra apresente uma redução na temperatura de início do processo de decomposição térmica, e quando comparada com a amostra extrudada esta redução passa a ser mais de 30 °C. Ou seja, o efeito comentado anteriormente da eliminação de agente surfactante em determinadas regiões, pode tornar-se mais expressivo com o reproprocessamento.

Quando se observa o reproprocessamento das amostras de A_{MM} , da região VI, da Figura 5.30, nota-se que com o reproprocessamento existe uma tendência em retardar o início do processo de decomposição térmica, ou seja, a interação entre os componentes PP, MMT e PP-g-AM, retarda o início do processo de decomposição térmica. Provavelmente pelo aumento da dispersão das partículas, uma distribuição melhor na matriz com o auxílio do PP-g-AM, fazendo com que o “efeito labirinto” seja mais eficaz, e assim, mais difícil à eliminação de voláteis, os produtos da decomposição (100).

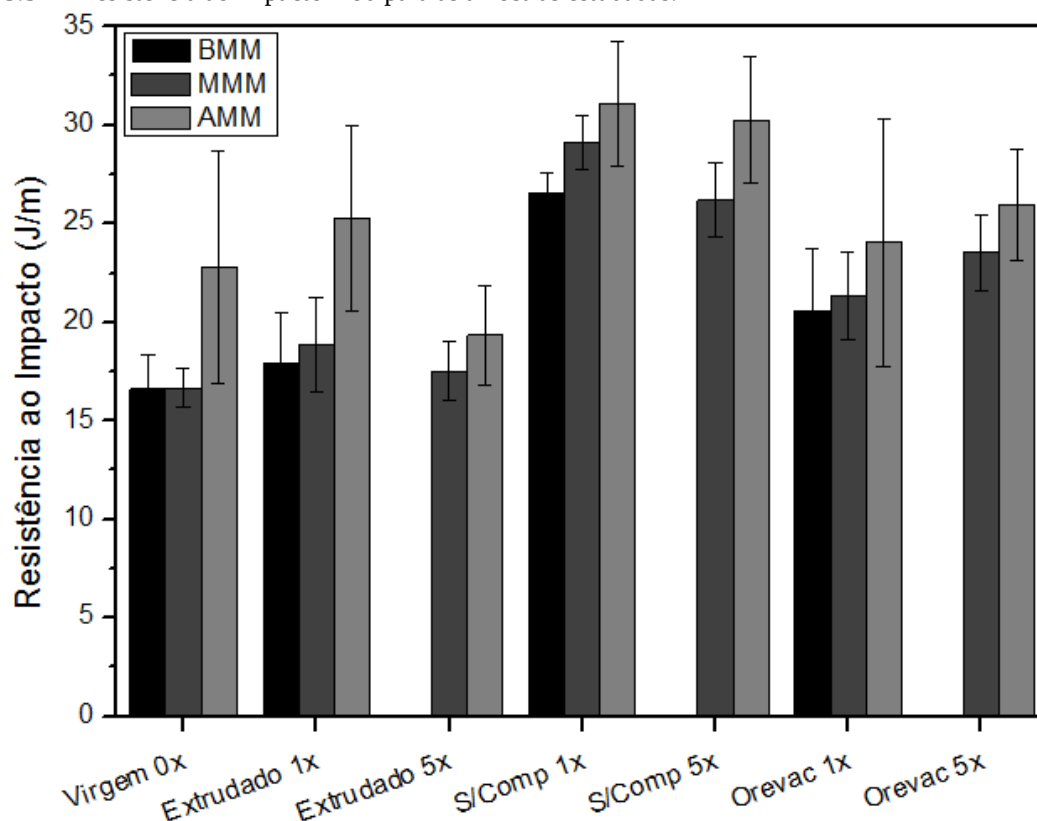
Nota-se ainda, da Figura 5.30, que entre as amostras analisadas, as M_{MM} e A_{MM} (regiões V e VII), foram as que apresentaram as maiores estabilidades térmicas. Via DRX e reologia, estas amostras apresentaram indícios de uma boa distribuição e dispersão das partículas na matriz. Deste modo, conclui-se da importância que a interação e características que as nanopartículas possuem na matriz (dispersão e distribuição), que estas influenciam diretamente na análise de termogravimetria (100).

Finalmente, observa-se que independente da massa molar e do agente compatibilizante, no sistema PP, MMT e PP-g-AM, que no decorrer da degradação térmica, alguns “eventos” tornam-se mais sobressalentes que outros e isso ocasiona uma tendência em estabilizar a temperatura para ocorrer metade da perda de massa e chegar em 50% de perda de massa na mesma temperatura.

5.7 RESISTÊNCIA AO IMPACTO

A resistência ao impacto das amostras foi analisada via ensaio de impacto Izod. E os resultados obtidos são apresentados na Figura 5.31.

Figura 5.31 – Resistência ao impacto Izod para as amostras estudadas.



Notas: As legendas B_{MM}, M_{MM} e A_{MM} se referem às amostras de baixa, média e alta massa molar.

Fonte: O autor.

De modo geral, levando-se em conta os desvios padrões, os resultados apresentados na Figura 5.31 indicam que não há diferença estatisticamente significativa na resistência ao impacto das matrizes de PP puro com diferentes massas molares. Da mesma forma, deve-se considerar que não há diferença estatisticamente significativa na resistência ao impacto das amostras de PP puro submetidas a múltiplas extrusões. Entretanto, a resistência ao impacto dos nanocompósitos de PP/MMT sem compatibilizante submetidos a 1 extrusão se mostraram superiores às das correspondentes matrizes puras de PP. A adição de agente compatibilizante não trouxe aumento na resistência ao impacto em relação aos nanocompósitos sem agente compatibilizante.

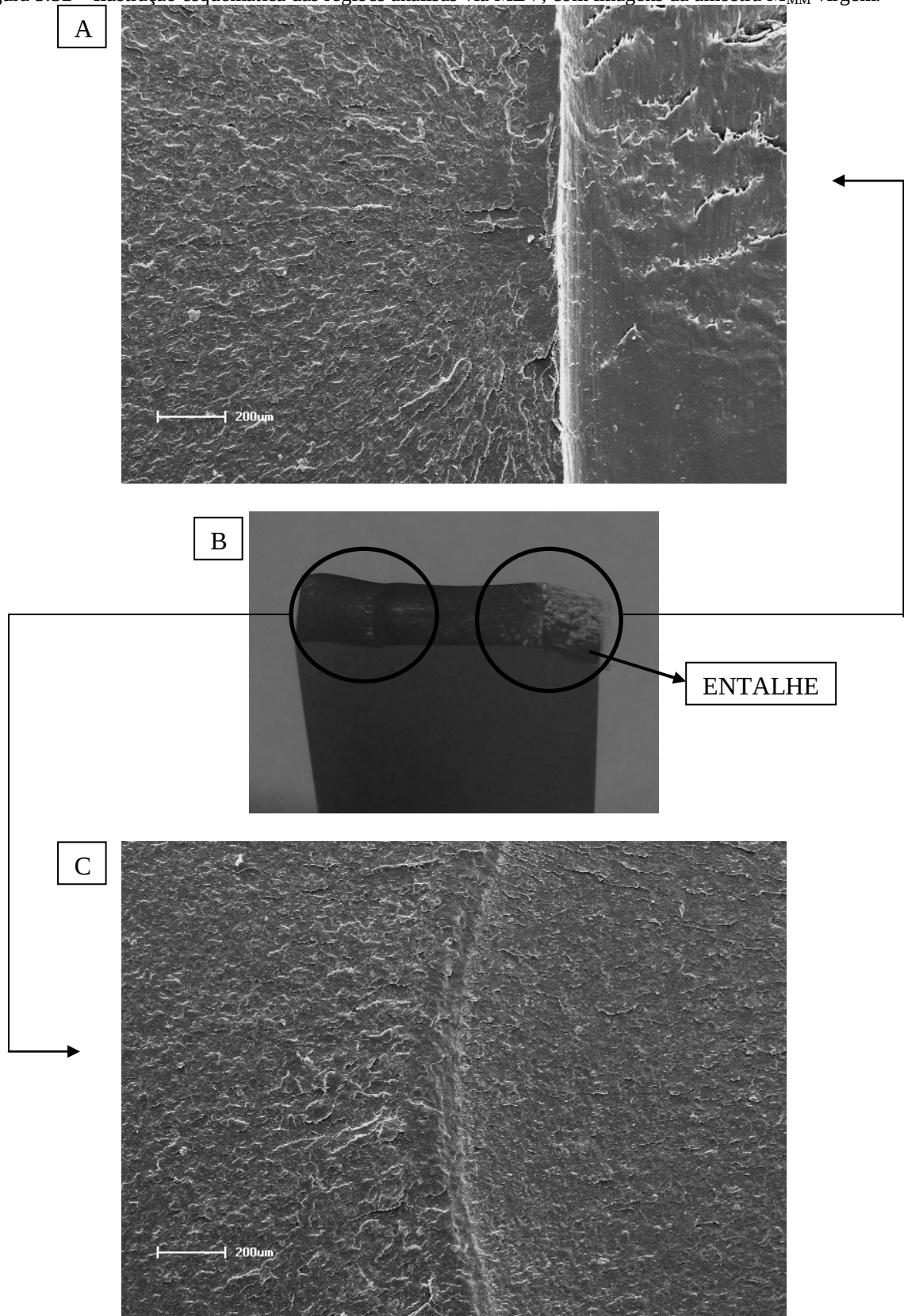
No estudo desenvolvido por alguns autores, observou-se uma redução da resistência ao impacto com a adição de MMT e/ou PP-g-AM. Por exemplo, Garcia Lopez et al.

verificaram uma redução na resistência ao impacto, tanto para as suas blendas de PP/PP-g-AM, como para seus nanocompósitos (72). Deenadayalan et al. também observaram uma redução da resistência ao impacto para as suas amostras, independente da composição, com ou sem a utilização de agente compatibilizante, afirmando que devido ao fato de que a nanoargila é rígida, a redução na ductilidade era esperada (106). Porém no estudo de Liu et al. não foram observadas diferenças significativas na resistência ao impacto de suas amostras, afirmando que esta propriedade permaneceu praticamente constante devido ao erro experimental (107). Em outros estudos, Waschburger e Yuan e Misra observaram aumento nos valores de resistência ao impacto (108,109). Segundo Waschburger isso pode ser atribuído ao fato de que as nanopartículas podem auxiliar na absorção da energia do impacto e reduzir a propagação de microfissuras (108). Deste modo, nota-se a grande variabilidade de resultados encontrados na literatura em relação ao sistema PP/MMT ou PP/MMT/PP-g-AM nesta propriedade. Sendo assim, uma análise mais aprofundada com análise da morfológica da superfície de fratura, semelhante ao estudo de Yuan e Misra, foi realizada.

5.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As amostras de M_{MM} submetidas ao ensaio de resistência ao impacto Izod foram analisadas também via microscopia eletrônica de varredura, na região da superfície de fratura. Observaram-se diferentes regiões a olho nu presentes na superfície após a fratura, as quais via MEV permitiram uma análise comparativa das morfologias de todas as amostras e também uma melhor compreensão do mecanismo de fratura ocorrido. O esquema apresentado na Figura 5.32 apresenta as regiões analisadas da superfície de fratura (A e C), bem como uma fotografia do corpo de prova após o ensaio de impacto (B).

Figura 5.32 – Ilustração esquemática das regiões analisadas via MEV, com imagens da amostra M_{MM} virgem.

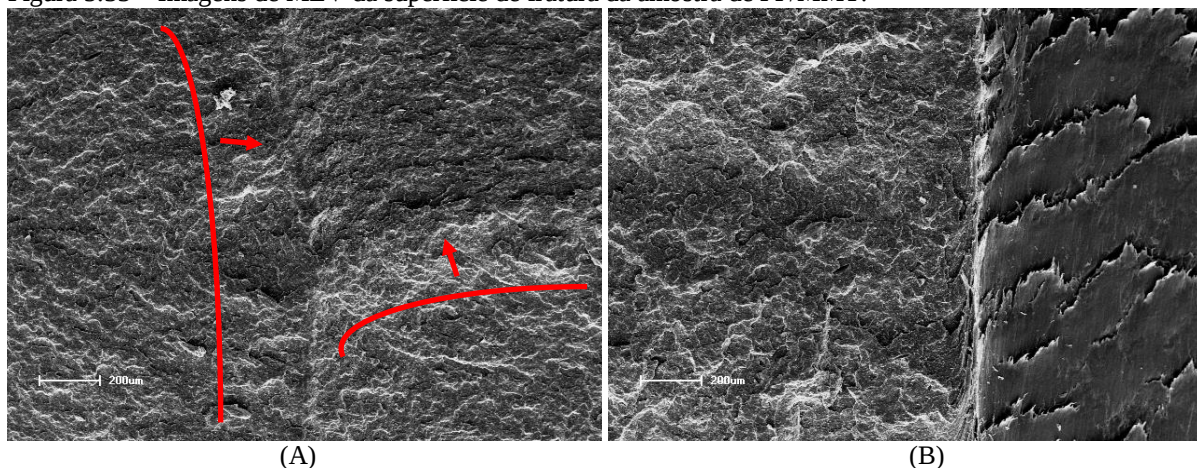


Fonte: O autor.

Pela Figura 5.32 observam-se diferentes regiões formadas durante o processo de fratura por impacto. Em (A) considera-se o início do processo de fratura, a seguir ocorre à propagação da fratura, existindo uma zona de transição bem demarcada (C) antes do corpo de prova se separar em duas partes.

Além disso, as amostras de PP/MMT apresentaram uma faixa central de divisão no sentido de propagação da fratura (indicada na Figura 5.33 a), e também, uma linha de transição entre a região I e II, formada aparentemente por duas frentes de propagação da fratura. Essas considerações são apresentadas nas imagens de MEV da Figura 5.33.

Figura 5.33 – Imagens de MEV da superfície de fratura da amostra de PP/MMT.



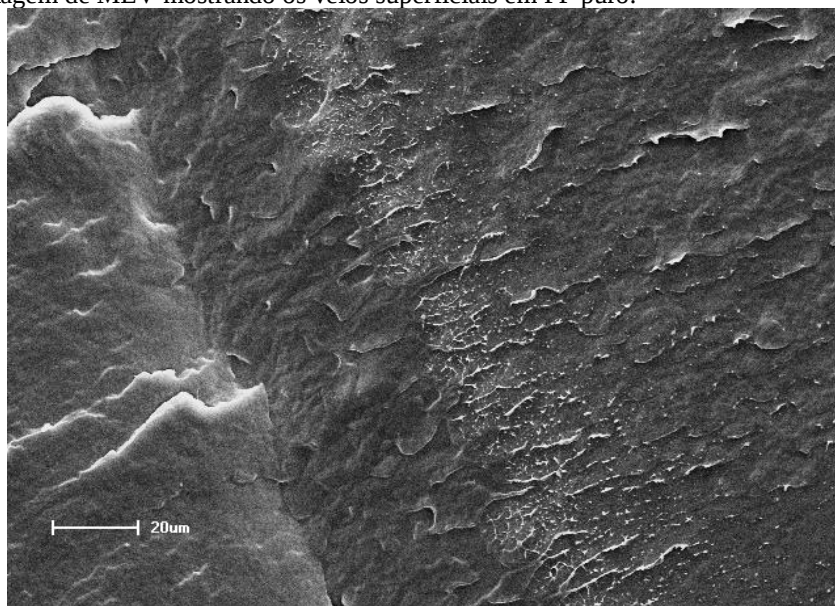
Notas: a escala corresponde a 200µm.

Fonte: O autor.

A partir da Figura 5.33 b nota-se a ausência da zona de início, não foi possível definir um ponto inicial. Isso ocorreu possivelmente pelo comportamento mais dúctil da amostra, observado pela morfologia da mesma. Corroborando com os resultados de resistência ao impacto, pois estas amostras apresentaram valores mais altos. Este resultado está de acordo com as observações feitas por Yuan e Misra (109).

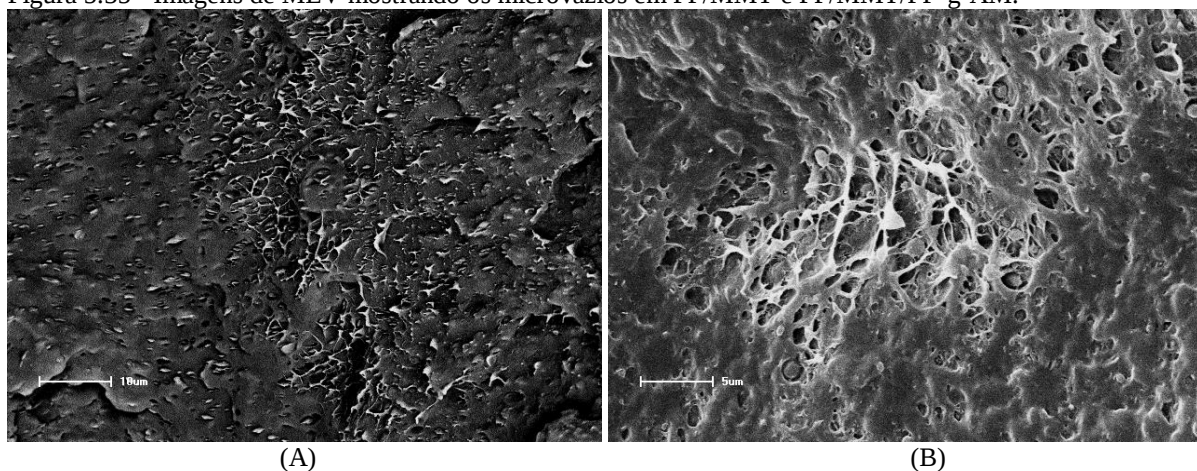
Além disso, também foram observados veios nas amostras de PP puro (Figura 5.34), independente da quantidade de extrusões, não se observando relação entre aumento ou mudança de morfologia dos veios com o número de extrusões. Também foi observada a presença de microvazios, microfissuras, microfibrilas nas amostras de PP/MMT (Figura 5.35 a), ocorrendo também para as amostras de PP/MMT/PP-g-AM (Figura 5.35 b).

Figura 5.34 – Imagem de MEV mostrando os veios superficiais em PP puro.



Fonte: O autor.

Figura 5.35 - Imagens de MEV mostrando os microvazios em PP/MMT e PP/MMT/PP-g-AM.



Notas: Imagens (A) e (B) nas escalas de 10 e 5 μm , respectivamente.

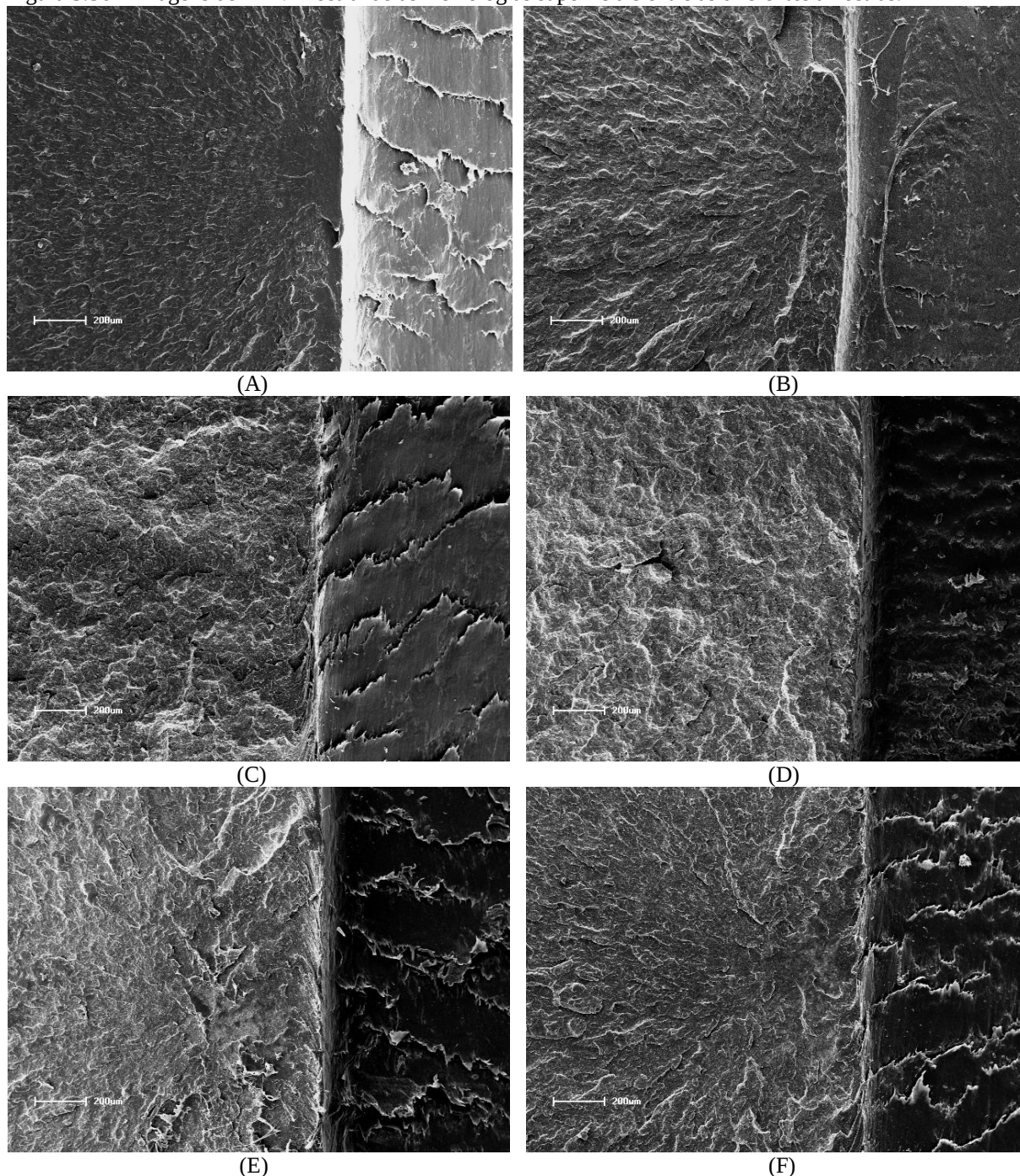
As amostras são: (A) PP/MMT (5x) e (B) PP/MMT/PP-g-AM (5x).

Fonte: O autor.

Os microvazios apresentaram morfologias diferentes entre as amostras de PP/MMT e PP/MMT/PP-g-AM, mas não foram observadas diferenças com relação ao reprocessamento. Possivelmente as diferenças observadas entre os sistemas, com e sem PP-g-AM, estão também relacionadas à dispersão e interação das nanopartículas com a matriz. Algumas razões para a ocorrência dos microvazios e fibrilamentos são: as nanopartículas atuam como concentradores de tensão, fazendo com que ocorra a nucleação de microvazios ao redor delas, ou então, a característica viscoelástica da matriz associada ao crescimento de microvazios e a deformação dos ligamentos entre os microvazios (109).

A Figura 5.36 é apresentada com a finalidade de comparação entre a morfologia das diferentes amostras.

Figura 5.36 – Imagens de MEV mostrando as morfologias superficiais entre as diferentes amostras.



Notas: As imagens correspondem a: (A) PP puro (1x); (B) PP puro (5x); (C) PP/MMT (1x); (D) PP/MMT (5x); (E) PP/MMT/PP-g-AM (1x) e (F) PP/MMT/PP-g-AM (5x).

As escalas correspondem a 200µm.

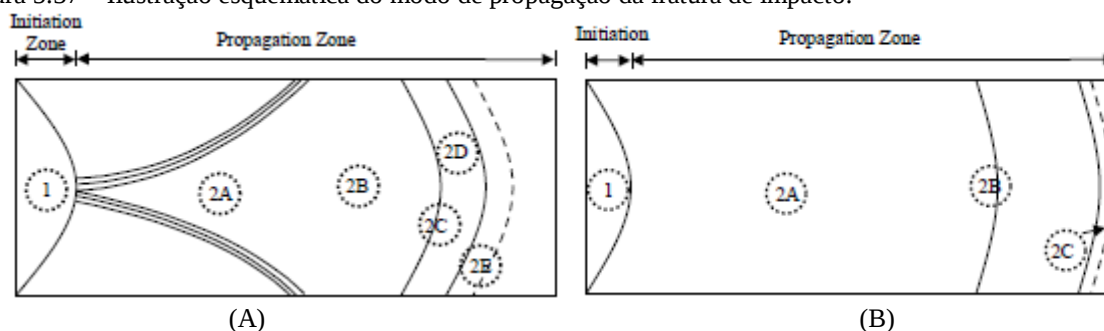
Fonte: O autor.

Quando se comparam as amostras em relação ao reprocessamento (A e B, C e D, E e F) poucas diferenças são observadas. As diferenças mais significativas são observadas entre o

PP puro, PP/MMT e PP/MMT/PP-g-AM. As diferenças entre PP puro e PP/MMT foram discutidas anteriormente. A amostra de PP/MMT/PP-g-AM apresentou uma morfologia intermediária entre PP puro e PP/MMT, ou seja, mais rugosa e mais dúctil (conforme PP/MMT) e com um aspecto semelhante ao de PP puro, com a zona de início de fratura visível.

Finalmente, Yuan e Misra desenvolveram um estudo no qual eles investigaram a influência da montmorilonita no comportamento da fratura de impacto do polipropileno e elaboraram um modelo, o qual é apresentado resumidamente a partir da Figura 5.37 (109).

Figura 5.37 – Ilustração esquemática do modo de propagação da fratura de impacto.



Notas: a fratura se propaga da esquerda para direita. A zona 2 para o polipropileno foi dividida em cinco regiões, 2A – mais frágil, 2B – menos frágil com veios, 2C – zona de deslizamento, 2D – zona de cisalhamento lento e 2E – zona de cisalhamento rápido. A zona 2 para os nanocompósitos apresentou apenas 3 regiões, 2A – frágil, 2B – zona de deslizamento e 2C – zona de deslizamento e cisalhamento.

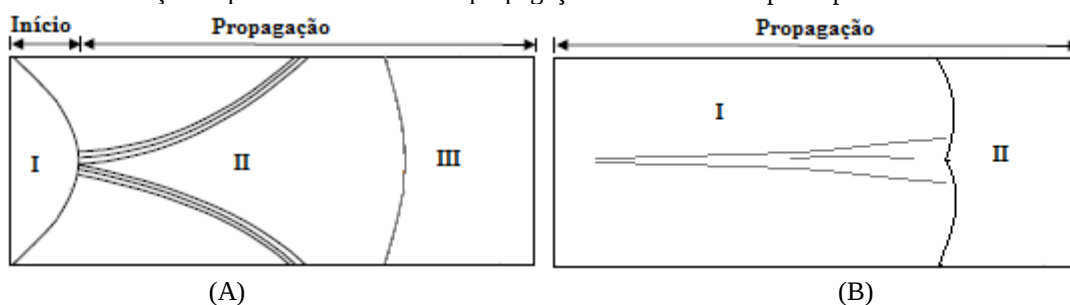
Amostras de (A) PP puro e (B) PP/MMT.

Fonte: Yuan e Misra (109).

Primeiramente eles definiram duas regiões do processo de fratura, a Zona de início (1) e a Zona de propagação (2). A zona 1 para o polipropileno foi maior do que para o nanocompósito, pois de acordo com Yuan e Misra o nanocompósito apresentou uma dureza maior (medida indireta pela resistência ao impacto), além disso, na zona 1 do PP observou-se uma superfície homogênea, menos rugosa e menos dúctil. Na zona 2 verificaram diferenças morfológicas, como presença de veios no polipropileno e microvazios e fibrilas nos nanocompósitos (109).

Baseada na ilustração de Yuan e Misra (Figura 5.37) elaborou-se o modelo apresentado na Figura 5.38, das superfícies de fratura para o PP puro e PP/MMT deste estudo.

Figura 5.38 – Ilustração esquemática do modo de propagação da fratura de impacto para PP e PP/MMT.



Notas: Amostras de (A) PP puro e (B) PP/MMT.
Fonte: O autor.

Como se observa na Figura 5.38, o processo de fratura das amostras de polipropileno puro foi semelhante ao do estudo de Yuan e Misra (109). No entanto, para o PP/MMT foi diferente, não apresentando uma zona de início definida e com uma linha central perpendicular as duas frentes de propagação da fratura, separando-as. E, conforme já discutido e evidenciado anteriormente, a amostra de PP/MMT/PP-g-AM apresentou um comportamento intermediário.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho, o efeito de múltiplas extrusões e diferentes massas molares de polipropileno em nanocompósitos com montmorilonita foi investigado. Primeiramente comprovou-se a presença de ferro na nanoargila, o qual afeta a coloração das amostras, devido a oxidação do cátion de ferro para FeO e Fe₂O₃, compostos de cores escuras. Isto influencia diretamente os resultados de colorimetria. A luminosidade, em geral, reduziu tanto pela presença de ferro, como pela degradação da matriz. Os valores das coordenadas a* e b* variaram de diferentes formas, mas em geral foi possível compreender as razões e verificar que as amostras tornaram-se mais escuras, mais vermelhas e mais amarelas, observando que isso ocorre provavelmente pela presença das nanopartículas, do ferro e da degradação (tanto do surfactante quanto pela matriz). Estes resultados concordaram com as variações observadas por espectroscopia de infravermelho. Apesar de que o FTIR revelou pouca ocorrência de degradação pelos índices de carbonila e insaturação, concluindo que a maior degradação ocorreu pela redução na massa molar, devido ao processo de cisão-β, comprovando pela redução nos valores de viscosidade complexa.

As medidas reológicas apresentaram tanto contribuições aos efeitos degradativos quanto a caracterização estrutural das amostras. Isto é, foi possível acompanhar por diferentes modos (ponto de cruzamento em modulo, em frequência, viscosidade complexa) o estreitamento da distribuição de massas molares e a redução na massa molar, sendo mais susceptível a tais fenômenos as amostras de alta massa molar. Juntamente com essas informações os valores de inclinações e comportamentos das curvas permitiram inferir sobre a possível microestrutura formada, estado de dispersão e distribuição, observando indícios de boa dispersão para as amostras de PP/MMT/Orevac com B_{MM} e M_{MM} (independente do reprocesso).

Os resultados de difração de raios X indicaram a formação de apenas uma amostra com aumento no espaçamento interlamelar, enquanto que os resultados reológicos apresentaram indícios de haver mais de uma amostra com estrutura intercalada. Deste modo, ocorreu uma pequena dificuldade em utilizar apenas uma delas para afirmar o que de fato ocorreu, concluindo que é imprescindível a realização da técnica de microscopia eletrônica de transmissão.

As amostras de PP/MMT/PP-g-AM foram termicamente as mais estáveis. No entanto, mesmo a amostra de PP/MMT já apresentou maior estabilidade em relação ao PP

puro, isso se atribuiu ao efeito de labirinto, o qual dificulta a perda de gases voláteis, interação com o oxigênio e assim, inibe o efeito degradativo.

Finalmente, a resistência ao impacto com a adição de montmorilonita foi maior em relação à respectiva massa molar, ou seja, não tiveram a característica de serem concentradores de tensão, atuando mais como absorvedores de energia do impacto e dificultado a propagação de microfissuras. Já o sistema PP/MMT/PP-g-AM apresentou um comportamento de fratura intermediário entre PP e PP/MMT, apresentando valores intermediários de resistência ao impacto. A análise da fratura foi possível via microscopia eletrônica de varredura, além de permitir observar a morfologia das diferentes amostras.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Caracterizar as amostras via microscopia ótica com luz polarizada em estágio a quente, para estudar o efeito das nanopartículas de montmorilonita no processo de cristalização.

Estudar o comportamento das amostras via análise térmica de DSC, cinética de cristalização (isotérmica e não isotérmica).

Correlacionar os resultados das diferentes técnicas aqui estudadas com microscopia eletrônica de transmissão.

Realizar estudos mais aprofundados em relação a caracterização via colorimetria, com o intuito de obter resultados mais precisos e correlacionar com as diferentes estruturas as coordenadas a^* e b^* .

Estudar a variação de massa molar via técnicas apropriadas ou indiretamente por MFI.

REFERÊNCIAS

- 1 HUSSAIN, F. et al. Review article: Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview. **Journal of Composite Materials**, v. 40, n. 17, p. 1511-75, 2006.
- 2 RODOLFO JR, A., MEI, L. H. I. Nanocompósitos de PVC com Argila Organicamente Modificada: Efeitos do Processamento e do Método de Incorporação da Argila. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Rio de Janeiro, v. 19, n. 1, p. 1-9, jan./mar. 2009.
- 3 MEDEIROS, V. da N. et al. Desenvolvimento de Nanocompósitos de Poliamida 6/Argila Organofílica: O Efeito do Compatibilizante PE-g-MA no Comportamento Reológico da Mistura. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 4, p. 302-6, 2008.
- 4 LEBARON, P.C. WANG, Z. PINNAVAIA, T.J. Polymer-Layered Silicate Nanocomposites: An Overview. **Applied Clay Science**, v. 15, p. 11-29, 1999.
- 5 GIANNELIS, E.P. Polymer Layered Silicate Nanocomposites. **Advance Polymers**, v. 8, n. 1, p. 29-35, 1996.
- 6 RAY, S.S. OKAMOTO, M. Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review From Preparation To Processing. **Progress in Polymer Science**, v. 28, p. 1539-641, 2003.
- 7 FU, X. QUTUBUDDIN, S. Polymer-Clay Nanocomposites: Exfoliation Of Organophilic Montmorillonite Nanolayers In Polystyrene. **Polymer**, v. 42, p. 807-13, 2001.
- 8 PAZ, R.A. da et al. Nanocompósitos de Poliamida 6/Argila Organofílica: Efeito do Peso Molecular da Matriz na Estrutura e Propriedades Mecânicas e Termomêcanicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 4, p. 341-347, 2008.
- 9 LEITE, A.M.D. et al. Obtenção de Membranas Microporosas a partir de Nanocompósitos de Poliamida 6/Argila Nacional. Parte 1: Influência da Presença da Argila na Morfologia das Membranas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, n. 4, p. 271-77, 2009.
- 10 MORELLI, F.C. FILHO, A.R. Nanocompósito de Polipropileno e Argila Organofílica: Difração de Raios X, Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho e Permeação ao Vapor D'água. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 20, n. 2, p. 121-25, 2010.
- 11 BRITO, G.F. et al. Nanocompósitos de Polietileno/Argila Bentonita Nacional: Influência da Argila e do Agente Compatibilizante PE-g-MA nas Propriedades Mecânicas e de Inflamabilidade. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 2, p. 170-77, 2008.
- 12 GUPTA, R.K. KENNEL, E. KIM, K.J. **Polymer Nanocomposites Handbook**. CRC Press, Taylor & Francis Group, London, 2010.
- 13 KUMAR, C.S.S.R. **Nanocomposites**, Wiley-VCH, 2010, 466 p.
- 14 BHATTACHARYA, S.N. KAMAL, M.R. GUPTA, R.K. **Polymeric Nanocomposites: Theory and Practice**. Hanser Verlag, 2008, 383 p.

- 15 CARVALHO, H. W. P. de. **O papel da argila na estabilização térmica de nanocompósitos: um estudo da ordem local e a média distância.** Tese de Doutorado (Doutorado em Química) – Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2012.
- 16 PAIVA, L.B. de, MORALES, A.R. DÍAZ, F.R.V. Argilas Organofílicas: Características, Metodologias de Preparação, Compostos de Intercalação e Técnicas de Caracterização. **Cerâmica**, v. 54, p. 213-226, 2008.
- 17 VAIA, H.I.R.A. GIANNELIS, E.P. Synthesis and Properties of Two-Dimensional Nanostructures by Direct Intercalation of Polymer Melts in Layered. **Chemistry of Materials**, p. 1694-96, 1993.
- 18 FORNES, T.D.; PAUL, D.R. Formation and Properties of Nylon 6 Nanocomposites. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 13, nº 4, p. 212-217, 2003
- 19 CARASTAN, D.J. **Obtenção e Caracterização Reológica de Nanocompósitos de Polímeros Estirênicos.** Tese de Doutorado (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.
- 20 COELHO, C.P.D. **Obtenção e Caracterização de Nanocompósitos de Poliestireno e Argilas Esmectíticas.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
- 21 CALCAGNO, C.I.W. **Estudo da Morfologia, do Comportamento de Cristalização e das Propriedades Mecânicas de Nanocompósitos de PET e PP/PET com Montmorilonita.** Tese de Doutorado. (Doutorado em Ciências dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2007.
- 22 LIMA, C. A. S. de **Preparação de Nanocompósitos de Polietileno de Ultra Alta Massa Molar e Montmorilonita Via Moagem de Alta Energia.** Trabalho de Conclusão de Curso. (Engenharia de Materiais) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Paraná, 2011.
- 23 LIMA, C. A. S de Preparation of UHMWPE/MMT nanocomposites via high energy milling. **Materials Science Forum**, vols. 727-728, p. 1775-79, 2012.
- 24 SAITO, T. et al. Delamination of Organically Modified Layered Filler via Solid-State Processing. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 27, p.1472-75, 2006.
- 25 SAITO, T. et al. Poly(p-phenylenesulfide)-Based Nano-Composite Formation: Delamination of Organically Modified Layered Filler Via Solid-State Processing. **Polymer**, v. 48, p. 4143-51, 2007.
- 26 KARGER-KOCSIS, J. **Polypropylene Structure, Blends and Composites:** Structure and Morphology. 1. ed. Londres: Chapman & Hall, 1995. 351 p.
- 27 NATTA, G. et al. Crystalline High Polymers α -Olefins. **Journal of the American Chemical Society**, v. 77, n. 6, p. 1708–10, 1955.
- 28 THE NOBEL Prize in Chemistry. Disponível em: < http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1963/>. Acesso em: 12 mar. 2013.

- 29 PLASTICS EUROPE. Disponível em: < http://www.plasticseurope.org/documents/document/20111107101127-final_pe_factsfigures_uk2011_lr_041111.pdf>. Acesso em: 12 mar. 2013.
- 30 ABIPLAST. Disponível em: <http://file.abiplast.org.br/download/perfil_2011.pdf>. Acesso em: 12 mar. 2013.
- 31 WANG, Y. et al. Melt processing of polypropylene/clay nanocomposites modified with maleated polypropylene compatibilizers. **Composites: Part B**, v. 35, p. 111–124, 2004.
- 32 OJEDA, T. **Copolímeros de propileno-etileno com baixos teores de etileno: estrutura, morfologia e propriedades**. Tese de Doutorado (Doutorado em Ciência dos Materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 1996.
- 33 MAIER, C.; CALAFUT, T. **Polypropylene: The Definitive User's Guide and Databook**. Plastics Design Library, 1998.
- 34 CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo: Artliber, 2004.
- 35 GUGGENHEIN, S.; MARTIN, R. T. Definition of Clay and Clay mineral: Joint Report of the AIPEA and CMS Nomenclature Commities. **Clay Minerals**, v. 30, p. 257-59, 1995.
- 36 BAILEY, S. W. Summary of Recommendations of AIPEA Nomenclature Committee on Clay Minerals. **American Mineralogist**, v. 65, p.1-7, 1980.
- 37 SILVA, A. R. V. FERREIRA, H. C. Esmeclitas Organofílicas: Conceitos, Estruturas, Propriedades, Síntese, usos Industriais e Produtores/Fornecedores Nacionais e Internacionais. **Revista Eletrônica de Materiais E Processos**, v. 3, n. 3, p. 01-11, 2008.
- 38, DORNELAS, C. B. et al. Preparação e Avaliação Reacional de Nanocompósitos de PVP K-30 – Montmorilonita (Natural e Organicamente Modificada) por Difração de Raios X. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 2, p. 187-192, 2008.
- 39 ARAÚJO, E. M. et al. Preparação de Argilas Organofílicas e Desenvolvimento de Nanocompósitos com Matrizes Poliméricas de Polietileno e Nylon 6. Parte 1: Comportamento Mecânico. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 1, p. 38-45, 2006.
- 40 TWARDOWSKI, T. E. **Introduction to Nanocomposite Materials: Properties, Processing, Characterization**. DEStech Publications, Inc., 2007.
- 41 VALADARES, L. F. **Nanocompósitos de Borracha Natural e Argila: Preparação a Partir de Látex**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, 2005.
- 42 SOUTHERN CLAY PRODUCTS, Ind. Disponível em: <http://www.scprod.com/product_bulletins/PB%20Cloisite%2015A.pdf>. Acesso em: 12 mar. 2013.
- 43 DE PAOLI, M. A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2008.

- 44 ALLEN, N. S.; EDGE, M. **Fundamentals of Polymer Degradation and Stabilisation**. London and New York: Elsevier Applied Science, 1992.
- 45 SELONKE, M. M. et al. Influence of Reprocessing in the Formation of Functional Groups During Low Density Polyethylene Aging. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 22, n. 5, p. 491-96, 2012.
- 46 SILVANO, J. da R. et al. Effect of Reprocessing and Clay Concentration on the Degradation of Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites During Twin Screw Extrusion. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, p. 801-808, 2013.
- 47 PINHEIRO, L. A., CHINELATTO, M. A., CANEVAROLO, S. V. The Role of Chain Scission and Chain Branching in High Density Polyethylene during Thermo-Mechanical Degradation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 86, p. 445-453, 2004.
- 48 HINSKEN, H. et al. Degradation of Polyolefins during Melt Processing. **Polymer Degradation and Stability**, v. 34, p. 279-293, 1991.
- 49 CANEVAROLO, S. V. Chain scission distribution function for polypropylene degradation during multiple extrusions. **Polymer Degradation and Stability**, v. 709, p. 71-76, 2000.
- 50 GONZÁLEZ-GONZÁLEZ, V. A., NEIRA-VELÁZQUEZ, G., ANGULO-SÁNCHEZ, J. L. Polypropylene chain scissions and molecular weight changes in multiple extrusion. **Polymer Degradation and Stability**, v. 60, p. 33-42, 1998.
- 51 BABETTO, A. C., CANEVAROLO, S. V. Efeito do Tipo de Elemento de Rosca na Degradação de Polipropileno Durante Múltiplas Extrusões. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10, n. 2, p. 90-99, 2000.
- 52 RUSSO, G. M., SIMON, G. P., INCARNATO, L. Correlation between Rheological, Mechanical, and Barrier Properties in New Copolyamide-Based Nanocomposite Films. **Macromolecules**, v. 39, p. 3855-3864, 2006.
- 53 BARNES, H. A., HUTTON, J. F., WALTERS F. R. S., K. **An Introduction to Rheology**. Amsterdam: Ed. Elsevier. 1993.
- 54 CARREAU, P. J., DE KEE, D. C. R., CHHABRA, R. P. **Rheology of Polymeric Systems: Principles and Applications**. Munich: Hanser, 1997.
- 55 BRETAS, R. E. S., D'ÁVILA, M. A. D., **Reologia de Polímeros Fundidos**. 2 ed. São Carlos: EduFSCar, 2010.
- 56 FLEISSNER, M. Characterization of Polymer Molecular Mass Distribution from Rheological Measurements. **Mackromolecular Symposia**, v. 61, p.324, 1992.
- 57 SILVANO, J. da R. **Estudo da Degradação de Nanocompósitos de Polipropileno com Argila Montmorilonita após Múltiplos Reprocessos**. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Paraná, 2012.

- 58 TOUATI, N., et al. The effects of reprocessing cycles on the structure and properties of isotactic polypropylene/cloisite 15A nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, p. 1064-1073, 2011.
- 59 KRISHNAMOORTI, R., GIANNELIS, E. P., Rheology of End-Tethered Polymer Layered Silicate Nanocomposites. **Macromolecules**, v. 30, p. 4097-4102, 1997.
- 60 KOO, C. M. et al. Mechanical and Rheological Properties of the Maleated Polypropylene-Layered Silicate Nanocomposites with Different Morphology. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 88, 1526–1535, 2003.
- 61 ZHAO, J., MORGAN, A. B., HARRIS, J. D. Rheological Characterization of Polystyrene-Clay Nanocomposites to Compare the Degree of Exfoliation and Dispersion. **Polymer**, v. 46, p. 8641–8660, 2005.
- 62 SOLOMON, M. J. et al. Rheology of Polypropylene/Clay Hybrid Materials. **Macromolecules**, v. 34, p. 1864-1872, 2001.
- 63 CANEVAROLO, S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo : Artliber, 2004.
- 64 RABELLO, M. R., 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.
- 65 YOON, PJ, HUNTER, DL, PAUL, DR. Polycarbonate nanocomposites: Part 2. Degradation and color formation. **Polymer**, 2003;44(18):5341–54.
- 66 REIS, K.C.; S.V. CANEVAROLO. Evolução de the structure of PP/MMT nanocomposite by in-line light extinction and color measurements during multiple extrusions. **Polymer engineering and science**, v. 52 p. 1784-1794, 2012.
- 67 PAIVA, L. B. et al. Structural and optical properties of polypropylene-montmorillonite Nanocomposites. **Materials Science and Engineering A** 447 (2007) 261–265.
- 68 MANCINI, S. D., MATOS, I. G., ALMEIDA, R. F. Determinação da Variação da Viscosidade Intrínseca do Poli (Tereftalato de Etileno) de Embalagens. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, n. 2, p. 69-73, 2004.
- 69 ROCHA, M. C. G., COUTINHO, F. M. B., BALKE, S. Índice de Fluidéz: Uma Variável de Controle de Processos de Degradação Controlada De Polipropileno por Extrusão Reativa. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 3, p. 33-37, 1994.
- 70 COAQUIRA, C. A. C. **Grau de Cisão de Cadeia na Degradação Termomecânica de Polímeros sobre Múltiplas Extrusões**. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 2004.
- 71 CARVALHO, B. de M. **Estudos de Cinética de Cristalização Aplicados à Modelagem e Simulação do Processo de Solidificação de PP**. Tese de Doutorado (Doutorado em Ciência E Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 1998.

- 72 GARCÍA-LÓPEZ, D. et al. Polypropylene–clay nanocomposites: effect of compatibilizing agents on clay dispersion. **European Polymer Journal**, v. 39, p. 945–950, 2003.
- 73 KATO, M., USUKI, A., OKADA, A. Synthesis of Polypropylene Oligomer–Clay Intercalation Compounds. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 66, p. 1781–1785, 1997.
- 74 WANG, Y., CHEN, F. B., WU, K. C., Effect of the Molecular Weight of Maleated Polypropylenes on the Melt Compounding of Polypropylene/Organoclay Nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 97, p. 1667–1680, 2005.
- 75 BAILLY, M., KONTOPOULOU, M. Preparation and characterization of thermoplastic olefin/nanosilica composites using a silane-grafted polypropylene matrix. **Polymer**, v. 50, p. 2472–2480, 2009.
- 76 KAWASUMI, M. et al. Preparation and Mechanical Properties of Polypropylene-Clay Hybrids. **Macromolecules**, v. 30, p. 6333-6338, 1997.
- 77 HASEGAWA, N. et al. Preparation and Mechanical Properties of Polypropylene–Clay Hybrids Using a Maleic Anhydride-Modified Polypropylene Oligomer. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 67, p. 87–92, 1998.
- 78 H201. Disponível em: <http://www.braskem.com.br/site.aspx/Consultar-Produtos?codProduto=119>. Acesso em: 18/08/2013.
- 79 H301. Disponível em: <http://www.braskem.com.br/site.aspx/Consultar-Produtos?codProduto=126>. Acesso em: 18/08/2013.
- 80 H503. Disponível em: <http://www.braskem.com.br/site.aspx/Consultar-Produtos?codProduto=141>. Acesso em: 18/08/2013.
- 81 CHEMTURA. Disponível em: <www.chemtura.com/deployedfiles/staticfiles/businessunits/polymer_additives-en-us/TechnicalDataSheets/files/Polybond_3200_TDS.pdf>. Acesso em: 12 mar. 2013.
- 82 CIELab. Disponível em: <http://cielab.com.au/?p=66>. Acesso em: 17/11/2013.
- 83 GRILLO, D.C.; CACERES, C.A.; CANEVAROLO, S. V. Análise Colorimétrica do Polipropileno após degradação termomecânica sob múltiplas extrusões. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 11, 2011, Campos do Jordão. Anais... Campos do Jordão ABPol, 2011, CD-ROM.
- 84 OREVAC. Disponível em: http://www.orevac.com/export/sites/orevac/.content/medias/downloads/tds/tds_ca100.pdf. Acesso em: 18/08/2013.
- 85 MORELLI, F. C. **Nanocompósito de PP/PP-g-AM/Argila Organofílica: Processamento, Propriedades Mecânicas, Termo-Mecânicas e de Permeação de Gás.** Dissertação de Mestrado (Mestrado em Química). Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 2009.

- 86 CARVALHO, G.M.X. et al. Obtenção de compósitos de resíduos de ardósia e polipropileno. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. 17 (2) 98, 2007.
- 87 SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRILL, T.C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**, 5ª edição, Guanabara Koogan, 1994.
- 88 SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. **Princípios De Análise Instrumental**, 5ª edição, Porto Alegre: Bookman, 2002.
- 89 GARTON, A., CARLSSON, D.J., WILES, D. M., Role of polymer morphology in the oxidation of polypropylene. **Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition**, Vol. 16, 33-40, 1978.
- 90 MOAD, G. The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion. **Progress in Polymer Science**. 24, pp. 81-142, 1999.
- 91 CERVANTES-UC, J.M. et al. Thermal degradation of commercially available organoclays studied by TGA–FTIR. **Thermochimica Acta** 457, 92–102, 2007.
- 92 HASHEMIFARD, S.A. et al. Effects of montmorillonite nano-clay fillers on PEI mixed matrix membrane for CO2 removal. **Chemical Engineering Journal** 170, 316–325, 2011.
- 93 LEITE, I.F. et al. Caracterização estrutural de argilas bentoníticas nacional e importada: antes e após o processo de organofilização para utilização como nanocargas. **Cerâmica** 54, 303-308, 2008.
- 94 OLIVEIRA, C.F.P. et al. Photooxidative behavior of polystyrene–montmorillonite nanocomposites. **Polymer Engineering & Science**. vol 48, pp. 1511–1517, 2008.
- 95 AURREKOETXEA J, et al. Effects of recycling on the microstructure and the mechanical properties of isotactic polypropylene. **Journal Materials Science**, 36, 2607-13, 2001.
- 96 VALENZA, A. LA MANTIA, F.P. Recycling of Polymer Waste: Part II--Stress Degraded Polypropylene. **Polymer Degradation and Stability** 20, 63-73, 1988.
- 97 CACERES, C.A.; CANEVAROLO, S.V. Correlação entre o Índice de Fluxo à Fusão e a Função da Distribuição de Cisão de Cadeia durante a Degradação Termo-Mecânica do Polipropileno. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 16, nº 4, p. 294-298, 2006.
- 98 MATABAYAS Jr. J.C, TURNER S.R. In: Pinnavaia TJ, Beall GW, editors. **Polymer–clay nanocomposites**. Chichester, England; New York: Wiley; p. 207, 2000.
- 99 WAGENER, R.; REISINGER. T. J.G. A rheological method to compare the degree of exfoliation of nanocomposites. **Polymer** 44, 7513–7518, 2003.
- 100 ZANETTI, M. et al. Thermal Behaviour of Poly(propylene) Layered Silicate Nanocomposites. **Macromol. Rapid Commun**. 22, n. 3. 2011.
- 101 QIN, H. et al. Thermal stability and flammability of polypropylene/montmorillonite composites. **Polymer Degradation and Stability** 85, 807-813, 2004.

- 102 SANTOS, KS, et al. Optimization of the mechanical properties of polypropylene-based nanocomposite via the addition of a combination of organoclays. **Composites: Part A**, 40: 1199-209, 2009.
- 103 PANDEY, JK, et al. An overview on the degradability of polymer nanocomposites. **Polymer Degradation Stability**. 88, 234-50, 2005.
- 104 SHARMA, SK, NAYAK SK. Surface modified clay/polypropylene (PP) nanocomposites: effect on physico-mechanical, thermal and morphological properties. **Polymer Degradation Stability**. 94, 132-8, 209.
- 105 CACERES. C.A. CANEVAROLO, S.V. Degradação do Polipropileno durante a Extrusão e a Geração de Compostos Orgânicos Voláteis. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 19, nº 1, p. 79-84, 2009.
- 106 DEENADAYALAN, E. et al. Nanocomposites of polypropylene impact copolymer and organoclays: role of compatibilizers. **Polymer International**. 55:1270–1276, 2006.
- 107 LIU, X, WU, Q. PP/clay nanocomposites prepared by grafting-melt intercalation. **Polymer**. 42, 10013-10019, 2001.
- 108 WASCHBURGER, M. R. **Compósito de polipropileno com nanocarga**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.
- 109 YUAN, Q. MISRA R.D.K. Impact fracture behavior of clay–reinforced polypropylene nanocomposites. **Polymer** 47, 4421–4433, 2006.