UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

# *PREPARAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS POLIPROPILENO/BENTONITA: AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E ESTABILIDADE TÉRMICA*

**Florêncio Gomes de Ramos Filho**

Campina Grande - PB
Novembro - 2004

Preparação de nanocompósitos polipropileno/bentonita: avaliação das propriedades mecânicas e estabilidade térmica

**Florêncio Gomes de Ramos Filho**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, em cumprimento às exigências para obtenção do Grau de Mestre.

Área de Concentração: ***Tecnologia de Materiais Não-Metálicos***

Orientadora: ***Profa. Dra. Suédina Maria de Lima Silva***
Co-Orientador: ***Pof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo***

Campina Grande - PB
Novembro - 2004

R175p Ramos Filho, Florencio Gomes de
Preparacao de nanocompositos polipropileno/bentonita : avaliacao das propriedades mecanicas e estabilidade termica / Florencio Gomes de Ramos Filho. - Campina Grande, 2004.
101 f. : il.

Dissertacao (Mestrado em Engenharia Quimica) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciencias e Tecnologia.

1. Nanocompositos 2. Polipropileno 3. Bentonita 4. Propriedades Termicas 5. Dissertacao I. Silva, Suedina Maria de Lima II. Melo, Tomas Jeferson Alves de III. Universidade Federal de Campina Grande - Campina Grande (PB) IV. Título

CDU 678.033(043)

Preparação de nanocompósitos polipropileno/bentonita: avaliação das propriedades mecânicas e estabilidade térmica

**Florêncio Gomes de Ramos Filho**

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Suédina Maria de Lima Silva
(Orientadora)

Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Melo
(Co-Orientador)

Prof. Dr. Heber Carlos Ferreira
(Examinador Interno)

Profa. Dra. Yêda Medeiros Bastos de Almeida
(Examinadora Externa)

Campina Grande - PB
Novembro - 2004

## Dedicatória

**A Deus**
**Aos meus pais**
**Aos meus irmãos**
**Aos meus amigos**

# Agradecimentos

A Deus, pela sabedoria, força e luz concedidas e por caminhar sempre ao meu lado.

A Profa. Suédina Maria de Lima Silva e ao Prof Tomás Jeferson Alves de Mélo, pela confiança, dedicação, orientação e, sobretudo pelo apoio.

Ao Prof. Marcelo Silveira Rabello, pelo desenvolvimento de alguns trabalhos em conjunto.

Aos meus pais, Florêncio e Maria das Mercês, que sempre me apoiaram e nunca mediram esforços para realização dos meus sonhos para que chegasse até aqui.

Aos meus familiares.

Em especial a Augusto por seu importante apoio e companheirismo.

Aos amigos de sempre Alarcon e Andrade bem como a toda família de Alarcon por me apoiarem e acreditarem em mim.

A Wilma que passei a conhecer melhor durante essa jornada.

A Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, na pessoa do Prof. Dr. Luis Gonzaga Sales Vasconcelos.

A todos os companheiros do Laboratório de Engenharia de Materiais, alunos de graduação e pós-graduação, pelo companheirismo.

A Bentonit União Nordeste (BUN), pelas amostras fornecidas.

A OPP Química S.A. pelo fornecimento do polipropileno.

A Renami (Rede de Nanotecnologia Molecular e de Interfaces) pelo apoio financeiro.

A CAPES, pelo auxílio financeiro.

A todos que de certa forma contribuiram para a realização desta pesquisa.

# Mensagem

Pouco conhecimento faz que as criaturas se sintam orgulhosas.
Muito conhecimento, com que se sintam humildes.
É assim que as espigas sem grãos erguem desdenhosamente a cabeça para o céu, enquanto que as cheias baixam para a terra, sua mãe.

Leonardo da Vinci

# Resumo

Neste trabalho, nanocompósitos de poliproileno (PP)/bentonita foram preparados pelo método de intercalação por fusão, empregando uma extrusora dupla rosca acoplada ao reômetro de torque Haake. Inicialmente, duas bentonitas, uma sódica comercial - Brasgel (BRG) e uma parcialmente sódica - Verde Lodo (VDL) - foram modificadas com um sal quaternário de amônio visando sintetizar argilas organofílicas. Estas argilas foram caracterizadas por análise química, espectroscopia no infravermelho (FTIR), difração de raios-X (DRX) e termogravimetria (TG). Os resultados destas análises mostraram que o sal foi incorporado nas argilas, obtendo-se, assim, argilas organofílicas. Foi feito um estudo do melhor método de incorporação da argila ao polipropileno. Dois métodos foram estudados. Um empregando extrusão direta da mistura a frio do PP/bentonita e outro empregando extrusão de um concentrado PP/bentonita em concentração de 1:1, que foi preparado em misturador interno (Rheomix 600) acoplado ao reômetro de torque Haake. Este último método contribuiu para a melhor dispersão da argila no PP. Avaliou-se também o efeito da temperatura de processamento nas propriedades dos sistemas PP/bentonita. Duas temperaturas foram estudadas (210 °C e 180 °C). Os sistemas processados a 210 °C apresentaram melhores propriedades mecânicas. Assim, os sistemas PP/bentonita, contendo bentonita sódica BRG (não modificada e modificada) e bentonita policatiônica VDL (não modificada e modificada), em teores de 1 a 5 % em massa, foram processados a 210 °C empregando o método da extrusão do concentrado. Os resultados obtidos mostraram que o tipo e teor de bentonita tiveram influência nas propriedades mecânicas e térmicas do PP. Os melhores resultados foram apresentados pelos sistemas contendo bentonita sódica e em baixos teores (1-3 % em massa). Os resultados mostraram também que, de forma geral, a modificação das bentonitas teve pouca influência nas propriedades mecânicas dos sistemas PP/bentonita. Por outro lado, a estabilidade térmica foi fortemente afetada. Os sistemas PP/bentonita, contendo bentonita modificada, apresentaram estabilidade térmica consideravelmente superior a dos sistemas contendo bentonita não modificada. Tal resultado foi atribuído à formação de nanocompósito como indicado pelos dados de DRX.

# Lista de Abreviaturas e Símbolos

- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
- ASTM - American Society for Testing and Materials
- BRG - Bentonita Brasgel PA
- BUN – Bentonit União Nordeste
- C - Caulinita
- CCT/UFCG - Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande
- CTGás - Centro de Tecnologias do Gás
- Cetremide – Brometo de Cetil Trimetil Amônio
- CTC – Capacidade de Troca de Cátions
- $d_{001}$ – Distância Interplanar Basal
- DEMA - Departamento de Engenharia de Materiais
- DRX – Difração de Raios-X
- dIC/dETE - Derivada do Índice de Carbonila em Relação ao Tempo de Exposição
- DSC – Calorimetria Exploratório Diferencial
- FTIR - Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourrier
- LAM - Laboratório de Análise Mineralógica
- $M_{001}$ - Pico Correspondente a Difração do Plano (001) da Montmorilonita
- MBRG - Bentonita Brasgel PA Modificada com Sal Cetremide
- MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão
- $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ - Distribuição da Massa Molecular
- MVDL – Bentonita Verde Lodo Tratada com Sal Cetremide
- MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
- PE - Polietileno
- PP – Polipropileno
- PR - Perda ao Rubro
- PP/BRG - Sistemas Obtidos com Polipropileno e Bentonita Brasgel PA
- PP/MBRG - Sistemas Obtidos com Polipropileno e Bentonita Brasgel PA Modificada com Sal Cetremide

- PP/BRG 1 - Sistema Obtido com Polipropileno e 1 % de Bentonita Brasgel **PA**
- PP/BRG 2 - Sistema Obtido com Polipropileno e 2 % de Bentonita Brasgel **PA**
- PP/BRG 3 - Sistema Obtido com Polipropileno e 3 % de Bentonita Brasgel **PA**
- PP/BRG 5 - Sistema Obtido com Polipropileno e 5 % de Bentonita Brasgel **PA**
- PP/MBRG 1 - Sistema Obtido com Polipropileno e 1 % de Bentonita Brasgel PA Modificada com Sal Cetremide
- PP/MBRG 2 - Sistema Obtido com Polipropileno e 2 % de Bentonita Brasgel PA Modificada com Sal Cetremide
- PP/MBRG 3 - Sistema Obtido com Polipropileno e 3 % de Bentonita Brasgel PA Modificada com Sal Cetremide
- PP/MBRG 5 - Sistema Obtido com Polipropileno e 5 % de Bentonita Brasgel PA Modificada com Sal Cetremide
- PP/VDL - Sistema Obtido com Polipropileno e Bentonita Verde Lodo
- PP/MVDL - Sistema Obtido com Polipropileno e Bentonita Verde Lodo Modificada com Sal Cetremide
- PP/VDL 1 - Sistema Obtido com Polipropileno e 1 % de Bentonita Verde Lodo
- PP/VDL 2 - Sistema Obtido com Polipropileno e 2 % de Bentonita Verde Lodo
- PP/VDL 3 - Sistema Obtido com Polipropileno e 3 % de Bentonita Verde Lodo
- PP/VDL 5 - Sistema Obtido com Polipropileno e 5 % de Bentonita Verde Lodo
- PP/MVDL 1 - Sistema Obtido com Polipropileno e 1 % de Bentonita Verde Lodo Modificada com Sal Cetremide
- PP/MVDL 2 - Sistema Obtido com Polipropileno e 2 % de Bentonita Verde Lodo Modificada com Sal Cetremide
- PP/MVDL 3 - Sistema Obtido com Polipropileno e 3 % de Bentonita Verde Lodo Modificada com Sal Cetremide

- PP/MVDL 5 - Sistema Obtido com Polipropileno e 5 % de Bentonita Verde Lodo Modificada com Sal Cetremide
- Q - Quartzo
- RI - Resíduo Insolúvel
- Si/Al - Relação entre o Teor de Silício e Alumínio na Montmorilonita
- TG – Termogravimetria
- VDL – Argila Verde Lodo não Modificada

# Lista de Tabelas

Tabela 4.1. Propriedades do PP H103. ..... 39
Tabela 5.1. Valores de $d_{001}$ das bentonitas. ..... 49
Tabela 5.2. Teores de água e sal orgânico para as bentonitas não modificadas modificadas organicamente. ..... 51
Tabela 5.3. Composição (em %) obtida por análise química das bentonitas não modificadas e modificadas organicamente. ..... 52
Tabela 5.4. Valores do teor real de bentonita incorporado no PP. ..... 55
Tabela 5.5. Teor real de bentonita incorporado ao PP. ..... 62

# Lista de Figuras

Figura 2.1. Representação esquemática da sobreposição de camadas dos argilominerais do tipo montmorilonita. Fonte: Webmineral (2004)..... 5

Figura 2.2. Hidratação da montmorilonita cálcica e sódica. Fonte: Lummus & Azar (1986)..... 7

Figura 2.3. Esquema do sal orgânico e da substituição dos cátions trocáveis por estes sais. Fonte: Licciulli & Palano (2003)..... 11

Figura 2.4. Possíveis arranjos para as cadeias orgânicas do cátion orgânico (a) lateral em camadas simples, (b) lateral em camada dupla, (c) estendido em camada simples e (d) estendido em camada dupla. Fonte: Vaia et al. (1994)..... 11

Figura 2.5. Esquema da síntese de nanocompósitos pela intercalação por polimerização *in situ*. Fonte: Kornmann (1999)..... 15

Figura 2.6. Esquema da síntese de nanocompósitos pela intercalação por solução. Fonte: Kornmann (1999)..... 15

Figura 2.7. Esquema da síntese de nanocompósitos pela intercalação por fusão. Fonte: Kornmann (1999)..... 16

Figura 2.8. Mecanismo da intercalação e/ou esfoliação das camadas de argila organofílica durante a obtenção de nanocompósito pelo método de intercalação por fusão: (a) orientação das partículas de argila, (b) quebra das partículas de argila em tamanhos menores e (c) intercalação e/ou esfoliação das camadas do silicato. Fonte: Fornes et al. (2001)..... 17

Figura 2.9. Representação esquemática dos quatro diferentes tipos de estrutura dos sistemas polimero/argila. Fonte: Ray & Okamoto (2003)..... 20

Figura 2.10. Difratogramas (a) e micrografias (b) obtidas para os três tipos de nanocompósitos. Fonte: Ray & Okamoto (2003)..... 22

Figura 2.11. Ilustração do caminho difusional percorrido por um penetrante através do microcompósito (a) e do nanocompósito (b). Fonte: adaptado por Lebaron et al. (1999)..... 24

Figura 2.12. Estrutura molecular do polipropileno..... 26

Figura 2.13. Mecanismo geral da termooxidação. Fonte: Rabello (2000). ..... 36
Figura 2.14. Representação da molécula do PP após extensiva termooxidação. Fonte: Rabello (2000). ..... 37
Figura 2.15. Reações de um íon metálico com um hidroperóxido. Fonte: Agnelli (1999). ..... 37
Figura 4.1. Estrutura química do sal brometo de cetil trimetil amônio (Cetremide) ..... 40
Figura 5.1. Espectros de FTIR das argilas: (a) BRG e MBRG e (b) VDL e MVDL ..... 48
Figura 5.2. Análise de DRX das bentonitas: em (a) BRG, MBRG e em (b) VDL, MVDL ..... 49
Figura 5.3. Curvas de TG e DTG das bentonitas: em (a) BRG, MBRG e em (b) VDL, MVDL ..... 51
Figura 5.4. Fotografias dos sistemas PP/BRG 1, PP/MBRG 1, PP/BRG 3 e PP/MBRG obtidos pelo método 1 (a) e pelo método 2 (b) ..... 54
Figura 5.5. Valores do módulo de Young para os sistemas PP/MBRG obtidos pelo método 1 (a) e pelo método 2 (b) ..... 56
Figura 5.6. Valores da resistência à tração para os sistemas PP/MBRG obtidos pelo método 1 (a) e pelo método 2 (b) ..... 57
Figura 5.7. Termograma do PP. As linhas tracejadas mostram as temperaturas de processamento de 180 e 210 °C. ..... 58
Figura 5.8. Valores do módulo de Young dos sistemas PP/BRG e PP/MBRG obtidos a 180 °C e 210 °C. ..... 59
Figura 5.9. Valores da resistência à tração sistemas PP/BRG e PP/MBRG obtidos a 180 °C e 210 °C. ..... 59
Figura 5.10. Esquema da dependência da interação entre o polímero e o silicato em camadas e entre o polimero e o sal orgânico. Fonte: Vaia & Giannile (1997) ..... 60
Figura 5.11. Módulo de Young dos sistemas PP/BRG, PP/MBRG, PP/VDL e PP/MVDL ..... 63
Figura 5.12. Resistência à tração dos sistemas PP/BRG, PP/MBRG, PP/VDL e PP/MVDL ..... 64
Figura 5.13. Deformação no escoamento dos sistemas PP/BRG, PP/MBRG, PP/VDL e PP/MVDL ..... 65

Figura 5.14. Trabalho no escoamento dos sistemas PP/BRG, PP/MBRG, PP/VDL e PP/MVDL. ..... 66
Figura 5.15. Difratogramas de DRX do PP (a) e dos sistemas PP/BRG 3 (b) e PP/MBRG 3 (c). ..... 67
Figura 5.16. Difratogramas de DRX do PP (a) e dos sistemas PP/VDL 2 (b) e PP/MVDL 2 (c). ..... 68
Figura 5.17. Área ampliada das Figuras 5.11 e 5.12 na faixa do ângulo 2θ~2-10° e das bentonitas: em (a) sistemas PP/BRG 3 e PP/MBRG 3 e bentonitas BRG e MBRG e em (b) sistemas PP/VDL 2 e PP/MVDL 2 e bentonitas VDL e MVDL. As linhas tracejadas indicam a posição do pico de referência da BRG e VDL. ..... 69
Figura 5.18. Imagens dos corpos de prova dos sistemas PP/BRG, PP/MBRG, PP/VDL e PP/MVDL. ..... 71
Figura 5.19. Espectros da bentonita MBRG mantida a 210 °C em um intervalo de 0 a 30 min. ..... 72
Figura 5.20. Micrografias obtidas através de MEV para os sistemas PP/BRG 3 (a) e PP/MBRG 3 (b). As setas estão indicando os aglomerados de partículas de argila. ..... 73
Figura 5.21. Micrografias obtidas através de MEV para os sistemas PP/VDL 2 (a) e PP/MVDL 2 (b). As setas estão indicando os aglomerados de partículas de argila. ..... 74
Figura 5.22. Micrografias (MEV) do sistema PP/MVDL 2 mostrado na Figura 5.16b obtida com maior ampliação. As setas estão indicando os aglomerados de partículas de argila. ..... 75
Figura 5.23. Índices de carbonilas dos sistemas PP/BRG e PP/MBRG em função do teor real de bentonita. ..... 77
Figura 5.24. Índices de carbonila dos sistemas PP/VDL e PP/MVDL em função do teor real de bentonita. ..... 78
Figura 5.25. Índice de carbonila em função do tempo de exposição para os sistemas PP/BRG e PP/MBRG. ..... 80
Figura 5.26. Índice de carbonila em função do tempo de exposição para os sistemas PP/VDL e PP/MVDL. ..... 80
Figura 5.27. Derivada do índice de carbonila em relação ao tempo de exposição para os sistemas PP/BRG e PP/MBRG. ..... 81

Figura 5.28. Derivada do índice de carbonila em relação ao tempo de exposição para os sistemas PP/VDL e PP/MVDL. ..... 82
Figura 5.29. TG do PP e dos sistemas PP/BRG 3 e PP/MBRG 3 obtidos em atmosfera oxidativa (ar) (a) e em atmosfera inerte (nitrogênio) (b)..... 86
Figura 5.30. TG do PP e dos sistemas PP/VDL 2 e PP/MVDL 2 obtidos em atmosfera oxidativa (ar) (a) e em atmosfera inerte (nitrogênio) (b)..... 86

# Sumário

1. INTRODUÇÃO ..... 1
1.1. Objetivo Geral ..... 3
1.2. Objetivos Específicos ..... 3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ..... 4
2.1. Bentonita ..... 4
2.2. Classificação das Bentonitas ..... 6
2.3. Bentonitas Brasileiras ..... 8
2.4. Estrutura e Propriedades de Bentonitas Organofílicas ..... 9
2.5. Nanocompósitos Polímero/Argila ..... 14
2.6. Mecanismo de Intercalação e/ou Esfoliação para os Nanocompósitos Obtidos por Intercalação por Fusão ..... 16
2.7. Tipos de Nanocompósitos ..... 18
2.8. Técnicas Usadas para Caracterização de Nanocompósitos ..... 20
2.9. Propriedades dos Nanocompósitos ..... 22
2.10. O Polipropileno ..... 25
2.10.1. O Uso do Polipropileno em Nanocompósitos Poliméricos ..... 26
2.11. Degradação Termooxidaditiva ..... 35
4. PARTE EXPERIMENTAL ..... 39
4.1. Materiais ..... 39
4.2. Métodos ..... 41
4.2.1. Modificação das Bentonitas ..... 41
4.2.2 Caracterização das Bentonitas ..... 41
4.2.2.1. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR) ..... 41
4.2.2.2. Difração de Raios-X (DRX) ..... 41
4.2.2.3. Termogravimetria (TG) ..... 42
4.2.2.4. Análise Química ..... 42
4.2.3. Método de Incorporação das Bentonitas ao PP ..... 42
4.2.3.1. Teor Real de Bentonita Incorporada ao PP ..... 43
4.2.3.2. Propriedades Mecânicas ..... 43
4.2.4. Temperatura de Processamento ..... 43
4.2.4.1. Propriedades Mecânicas ..... 44

4.2.5. Avaliação do Tipo e Modificação da Bentonita nas Propriedades dos Sistemas PP/Bentonita ..... 44
4.2.5.1. Propriedades Mecânicas ..... 45
4.2.5.2. Difração de Raios-X (DRX) ..... 45
4.2.5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) ..... 45
4.2.5.4. Envelhecimento Térmico ..... 46
4.2.5.5. Termogravimetria (TG) ..... 46
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO ..... 47
5.1. Caracterização das Bentonitas ..... 47
5.1.1. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR) ..... 47
5.1.2. Difração de Raios-X (DRX) ..... 48
5.1.3. Termogravimetria (TG) ..... 50
5.1.4. Análise Química ..... 52
5.2. Influência do Método de Incorporação das Bentonitas ao PP ..... 52
5.2.1. Teor Real de bentonita Incorporado ao PP ..... 54
5.2.2. Propriedades Mecânicas ..... 55
5.3. Influência Temperatura de Processamento ..... 57
5.3.1. Propriedades Mecânicas ..... 58
5.4. Avaliação do Tipo e Modificação da Bentonita nas Propriedades dos Sistemas PP/Bentonita ..... 61
5.4.1 Propriedades Mecânicas ..... 62
5.4.2. Difração de Raios-X (DRX) ..... 66
5.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) ..... 72
5.4.4. Envelhecimento Térmico ..... 75
5.4.5. Termogravimetria (TG) ..... 85
6. CONCLUSÕES ..... 87
SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS ..... 89
REFERÊNCIAS ..... 90
ANEXO ..... 98

# 1. INTRODUÇÃO

O campo de aplicação dos polímeros tem sido largamente ampliado nos últimos anos, ocupando espaços antes pertencentes às cerâmicas e metais. Estas novas aplicações requerem, necessariamente, novas propriedades que o polímero puro não possui. Assim, faz-se necessário, dentre outros fatores, a incorporação de cargas visando adequar as características do material às necessidades da aplicação específica desejada, dando-se então o desenvolvimento dos compósitos poliméricos. Recentemente uma nova classe de compósitos tem sido desenvolvido, os nanocompósitos (Boesel, 2001).

Os nanocompósitos são materiais compostos nos quais a fase dispersa apresenta pelo menos uma dimensão de ordem nanométrica. A utilização de nanocargas permite o melhoramento das propriedades de barreira, estabilidade térmica, retardância de chama e propriedades mecânicas com emprego de baixos teores de carga (até 5% em massa) (Boesel, 2001; Ray & Okamoto, 2003). Os nanocompósitos polímero/argila foram inicialmente sintetizados por um grupo de pesquisadores da Toyota (Ray & Okamoto, 2003). Eles obtiveram nanocompósitos de nylon-6/argila organofílica. A partir destes trabalhos, os nanocompósitos poliméricos têm atraído grande interesse acadêmico e industrial devido a sua notável melhoria nas propriedades quando comparados ao polímero puro e aos compósitos convencionais (Ray & Okamoto, 2003).

Vários métodos de obtenção de nanocompósitos poliméricos foram estudados. Dentre eles, o método de intercalação por fusão tem sido mais empregado para a síntese de nanocompósitos com matriz termoplástica, pois com ele é possível obter nanocompósitos poliméricos sem a utilização de solventes, reduzindo o número de etapas, riscos ambientais e custo. Além disso, é possível utilizar equipamentos já disponíveis para mistura e processamento de polímeros, como injetoras e extrusoras (Ray & Okamoto, 2003).

A bentonita, que tem como argilomineral predominante a montmorilonita, é a argila mais comumente usada na obtenção de nanocompósitos polímero/argila, sendo modificada organicamente com sais quaternários de amônio para melhorar a sua interação com a matriz polimérica. Grande parte das reservas nacionais de bentonita, cerca de 62 %, estão localizadas no estado da Paraíba, nos municípios de

Boa Vista e Cubati. Enquanto que o estado de São Paulo possui cerca de 28 % e os estados da Bahia, Minas Gerais e Paraná ficam com os 10 % restantes (Andrade, 2003).

Diversos polímeros estão sendo empregados como matriz na preparação de nanocompósitos polímero/argila. O polipropileno (PP) é um dos polímeros mais usados recentemente. Ele merece atenção por exibir uma atrativa combinação de baixo custo e grande versatilidade em termos de propriedades, aplicações e reciclagem (García-López et al., 2003). Contudo, este polímero não possui nenhum grupo polar em sua cadeia que possa interagir com as partículas polares das argilas usadas como cargas, dificultando a interação e dispersão no PP. Visando sintetizar nanocompósitos PP/argila, alguns estudos foram realizados com matriz de PP modificado, ou de PP enxertado, com argila organofílica e ainda com a utilização de agentes de dispersão como um terceiro componente (García-López et al., 2003; Tidjani et al., 2003; Xu et al., 2003). Porém, estudos realizados pelos pesquisadores do DEMa/UFCG mostraram resultados promissores na obtenção de nanocompósitos através do processo de intercalação por fusão, empregando PP não modificado e bentonita organofílica obtida a partir de uma argila policatiônica (Andrade, 2003).

Um dos aspectos relevantes no desenvolvimento de nanocompósitos é a degradação do polímero na presença de argilas organofílicas. Na literatura foram encontrados trabalhos sobre degradação térmica e fotoquímica de nanocompósitos PP/argila. Vários autores, como Tidjani et al. (2003), Tang et al. (2003), Su et al. (2003) e Awad et al. (2004), estudaram a degradação térmica de nanocompósitos PP/argila utilizando termogravimetria (TG). Nestes estudos, foi mostrado um aumento na estabilidade térmica da matriz polimérica com a incorporação de argila organofílica. Por outro lado, os estudos reportados por Mailhot et al. (2003) e Qin et al. (2003) sobre a degradação fotoquímica dos sistemas PP/argila, mostraram que a incorporação da argila organofílica catalisou a degradação fotoquímica da matriz polimérica. Estes conflitantes resultados, junto com a ausência de investigação da oxidação térmica de nanocompósitos de PP/argila no estado sólido, indica a necessidade do conhecimento do efeito das argilas organofílicas na degradação do polipropileno.

## 1.1. Objetivo Geral

Visando dar continuidade aos estudos iniciados pelos pesquisadores do DEMa/UFCG, este trabalho tem como objetivo preparar, pelo método de intercalação por fusão, nanocompósitos de PP não modificado com duas argilas bentoníticas, uma sódica e outra parcialmente sódica. Os efeitos da forma de incorporação e temperatura de processamento, bem como o teor e modificação orgânica das bentonitas nas propriedades mecânicas e estabilidade térmica do PP foram avaliados.

## 1.2. Objetivos Específicos

- Fazer modificação orgânica de duas bentonitas utilizando o sal brometo de cetil trimetil amônio (Cetremide).
- Caracterizar as argilas modificadas organicamente para verificar a eficiência da intercalação das moléculas do sal nas camadas das argilas.
- Avaliar a influência da forma de incorporação da argila ao PP nas propriedades mecânicas do sistema PP/bentonita, utilizando duas formas de incorporação da carga inorgânica na extrusora: (i) utilizando a alimentação direta no funil da extrusora de uma mistura a frio da bentonita (em pó) com os grânulos do PP e (ii) utilizando um concentrado (1:1) de PP/argila, preparado no misturador interno (Rheomix 600) acoplado ao reômetro de torque Haake, e alimentado no funil da extrusora com os grânulos de PP.
- Avaliar a influência da temperatura de processamento nas propriedades mecânicas dos sistemas PP/bentonita, empregando duas temperaturas (180 °C e 210 °C).
- Avaliar a influência do teor, tipo e modificação das bentonitas nas propriedades mecânicas e estabilidade térmica dos sistemas PP/bentonita, bem como na obtenção de nanocompósito.

# 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

## 2.1. Bentonita

Este tipo de argila tem sido amplamente utilizado na obtenção de nanocompósitos. O nome "bentonita" foi aplicado pela primeira vez em 1898 a uma argila plástica coloidal encontrada no Fort Benton em Wyoming (EUA), de onde veio a origem do seu nome, que apresenta a propriedade específica e peculiar de aumentar várias vezes o seu volume inicial se umedecida com água e formar géis tixotrópicos em meios aquosos em concentrações muito baixas - em torno de 2 % (Souza Santos, 1989).

Conforme citado por Pereira (2003), Heweet estabeleceu que a bentonita era um produto de alteração de cinzas vulcânicas sendo posteriormente definida por Ross & Shannon (Pereira, 2003) como: "Rocha composta essencialmente por um material cristalino, semelhante a uma argila, formado por uma vitrificação conseguinte de alteração de um material ignio vítrio, usualmente cinzas vulcânicas". Entretanto, segundo Souza Santos (1989), "uma argila esmectítica que tenha ou que nela possam ser desenvolvidas propriedades, que as permita ter usos tecnológicos análogos as bentonitas tradicionais estrangeiras ou, mais precisamente, que já sejam utilizadas comercialmente para essa finalidade, pode ser chamada bentonita, não importando se é ou não originária de cinzas vulcânicas ácidas". Portanto, define-se bentonita como sendo uma argila constituída essencialmente por um ou mais argilominerais do grupo das esmectitas especialmente a montmorilonita, não importando qual seja a origem geológica (Díaz, 1992).

O grupo da esmectita, por sua vez, é formado por argilominerais trifórmicos 2:1, ou seja, duas folhas tetraédricas envolvendo uma folha octaédrica unidas entre si por oxigênio comuns às folhas para formar uma camada. As camadas são empilhadas umas nas outras como cartas de baralho e unidas por forcas fracas de van der Waals, podendo ser facilmente cisalhadas. Cada lâmina mede 1nm, ou seja, cada milimetro comporta 1 milhão de lâminas. Nas posições tetraédricas, pode haver substituição isomórfica em percentagem moderada (cerca de 15 %) do $Si^{4+}$ por $Al^{3+}$, e nas posições octaédricas o cátion pode ser $Al^{3+}$, $Mg^{2+}$, $Fe^{2+}$ ou outros. Quaisquer que sejam os cátions, as camadas estarão desequilibradas eletricamente,

com, uma deficiência de aproximadamente 0,66 carga positiva por célula unitária. Esta deficiência é equilibrada principalmente por cátions hidratados fixados reversivelmente às superfícies laterais das camadas e aos espaços interlamelares, mantendo o equilíbrio elétrico e podendo, assim, ser trocados por outros cátions (Grimshaw, 1971).

De acordo com os cátions fixados as camadas, as moléculas de água podem penetrar entre elas, até separá-las completamente (distância interplanar basal acima de 4,0 nm). Contribui para isso a ligação fraca entre as camadas e o elevado grau de substituição isomórfica.

As bentonitas naturais possuem com maior freqüência como cátions trocáveis o $Na^+$, $Mg^{2+}$, $Ca^{2+}$, $Al^{3+}$ e $Fe^{3+}$. A ocorrência mais comum é de bentonitas policatiônicas com predominância de um cátion como o $Na^+$ nas bentonitas (argilas esmectíticas cujo argilomineral predominante é a montmorilonita propriamente dita) de Wyoming (EUA) ou $Ca^+$ nas bentonitas do Mississipi (EUA). Na Figura 2.1 está apresentada a estrutura típica destes argilominerais. Nesta figura também está mostrada a distância interplanar basal ($d_{001}$) que pode ser de 1,0 nm para o silicato em camadas na forma anidra e de 1,4 nm o silicato em camadas na forma hidratada.

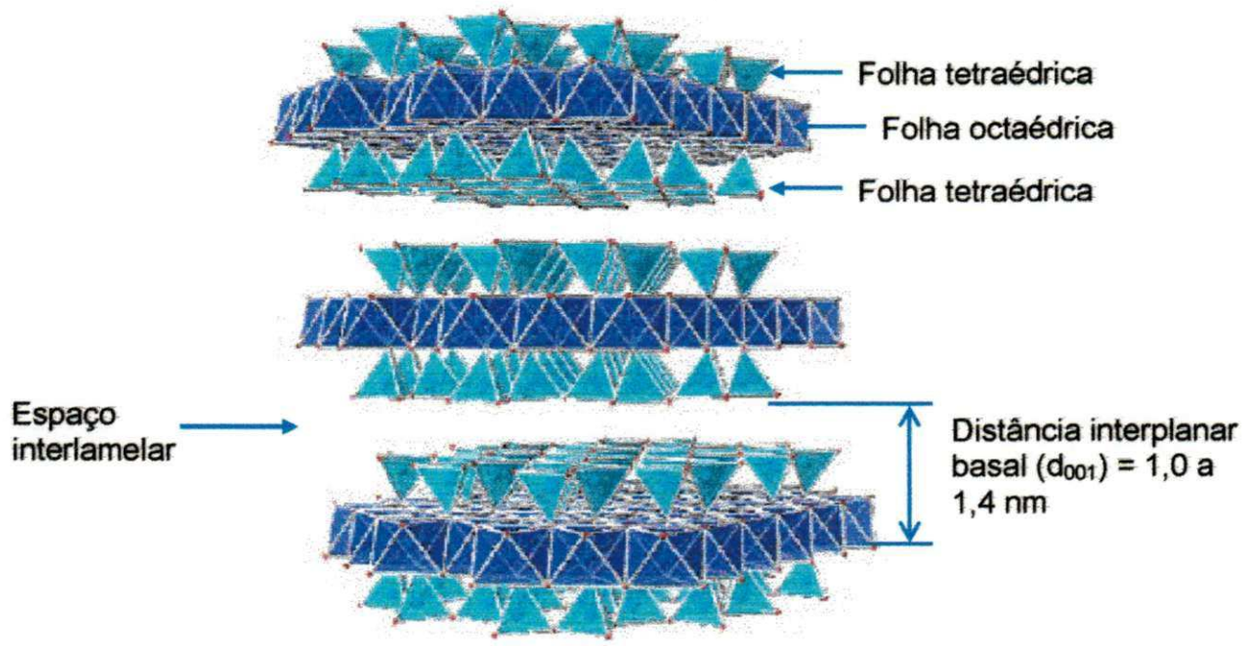



Figura 2.1. Representação esquemática da sobreposição de camadas dos argilominerais do tipo montmorilonita. Fonte: Webmineral (2004).

Uma das principais propriedades das bentonitas é a capacidade de troca de cátions (CTC). Os cátions trocáveis, nas bentonitas, podem estar fixados nas superfícies laterais e entre as camadas do argilomineral. Os cátions fixados nas superfícies laterais são provenientes das cargas resultantes da ruptura de ligações entre o Si - O e Al - OH e a presença dos cátions trocáveis entre as camadas é devido ás substituições isomórficas nas folhas tetraédricas e octaédricas. Em dispersão aquosa ou em meio úmido os argilominerais possuem a capacidade de trocar estes cátions, através de reações químicas, por outros cátions sem que isto venha trazer modificação de sua estrutura cristalina. A CTC das bentonitas varia de 80 a 150 meq/100g, sendo, em geral, muito superior aos demais argilominerais (CTC menores que 40 meq/100g). Nem todos os cátions são trocados com a mesma energia. Os cátions podem ser agrupados segundo uma série de facilidade de substituição em seqüência decrescente: $Li^+$, $Na^+$, $K^+$, $Rb^+$, $Cs^+$, $Mg^{2+}$, $Ca^{2+}$, $Sr^{2+}$, $Ba^{2+}$ e $H_3O^+$. A facilidade de troca varia ainda com a concentração dos íons adsorvidos pelo argilomineral, as dimensões dos íons, sua hidratação e com a natureza do ânion entre outros fatores.

## 2.2. Classificação das Bentonitas

Segundo Díaz et al. (1992), as bentonitas classificam-se segundo seus cátions trocáveis presentes:

- *homocatiônica:* quando há predominância de um tipo de cátion trocável como sódio ou cálcio, sendo chamadas de bentonitas sódicas ou cálcicas, respectivamente;
- *policatiônica:* quando não há predominância de um tipo de cátion trocável, cátions como sódio,cálcio, potássio e outros podem estar presentes neste tipo de bentonita em teores equiparados.

De acordo com o cátion trocável fixado às camadas do argilomineral esmetítico, moléculas de água podem penetrar indefinidamente entre elas, até separá-las completamente ($d_{001}$ > 4,0 nm), dando a algumas bentonitas a capacidade de aumentar de volume quando imersas em água. Assim, de acordo com o tipo de cátion trocável essas argilas podem ser divididas em:

- *bentonitas que incham:* quando o cátion trocável predominante é o sódio, o cátion sódio se hidrata causando contínua absorção de água e aumentado a distância interplanar basal em até vinte vezes o volume de argila seca quando imersas em água; nestas condições ele é susceptível de ser trocado reversivelmente por outros cátions;

- *bentonitas que não incham:* quando o cátion predominante é o cálcio, o magnésio ou não há predominância de um tipo de cátion trocável; neste tipo de argila o aumento na distância basal das partículas dos argilominerais pela inserção de moléculas de água não é suficiente para acarretar um aumento considerável no volume da bentonita quando imersa em água; podem ser tratadas por ácidos inorgânicos tornando-se "argilas ativadas" para descoramento de óleos minerais, animais e vegetais (Díaz, 1999).

A Figura 2.2 mostra esquematicamente o processo de hidratação e aumento da distância basal para os casos onde o sódio e cálcio estão presentes predominantemente.

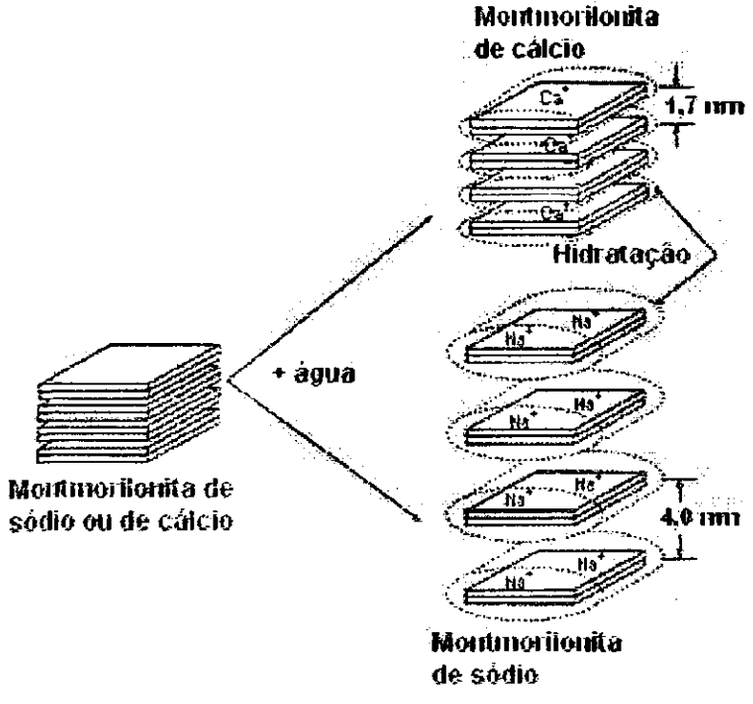



Figura 2.2. Hidratação da montmorilonita cálcica e sódica. Fonte: Lummus & Azar (1986).

## 2.3. Bentonitas Brasileiras

No Brasil não se tem conhecimento, até o presente, da existência de bentonitas essencialmente sódicas, na maioria dos casos as bentonitas são policatiônicas e contem teores variados de argilominerais inclusive de camadas mistas ilita-montmorilonita. Porém, dado o interesse tecnológico, a partir das bentonitas policatiônicas, por troca de cátions com composto de sódio ou cálcio, é possível produzir bentonitas sódicas ou cálcicas com propriedades tecnológicas semelhantes ás das bentonitas verdadeiras (no sentido geológico), naturalmente sódicas ou cálcicas (Souza Santos, 1989). A única bentonita brasileira contendo parte aceitável de sódio como cátion trocável estão localizados a 60 km do município de Campina Grande no Estado da Paraíba nos sítios de Bravo, Lajes e Juá, no município de Boa Vista (Baraúna,1993).

Segundo o DNPM (2001), estimativas feitas ainda no início da década de noventa, pelo "Bureau of Mines" dos Estados Unidos, mostraram que as reservas de bentonita foram avaliadas em cerca de 1,36 bilhões de toneladas; com os EUA participando com mais da metade deste total, a ex-URSS com aproximadamente 17,0 %, e a América do Sul com menos de 2,0 %. Estatísticas em nível de reservas não são disponíveis, exceção dos Estados Unidos onde se estimou uma reserva da ordem de 120 milhões de toneladas, a qual corresponde a parcela de recurso econômico explorável na época de sua determinação (DNPM, 2001).

No Brasil, em 2000, as reservas de bentonita totalizaram cerca de 39 milhões de toneladas, das quais 80,0 % são reservas medidas. No Estado da Paraíba, nos municípios de Boa Vista e Cubati, estão concentrados 62,0 % das reservas nacionais e em São Paulo, municípios de Taubaté e Tremembé, 28,0 %, ficando os 10,0 % restantes nos Estados da Bahia, Minas Gerais e Paraná. No tocante à produção mundial, a única estatística disponível preliminar é referente aos Estados Unidos da América, com uma produção da ordem de 4,0 milhões de toneladas de bentonita/ano, ficando o Brasil entre os dez principais produtores. Em 2000, a quantidade de bentonita bruta e beneficiada produzida no Estado da Paraíba representou 96,0 % do total da produção brasileira, sendo a parcela restante, de 4,0 %, produzida no Estado de São Paulo. No segmento de processamento, além do beneficiamento simples de desintegração, homogeneização e secagem, é realizada

a ativação, pela adição do carbonato de sódio (barrilha) transformando-se bentonita, naturalmente cálcica em sódica. A empresa paraibana BUN (Bentonit União Nordeste) responde por 74,0%, a BENTONISA com 9,1%, a DRESCON com 3,9%, e a DOLOMIL com 3,3%, da produção beneficiada nacional. A Paraiba tem sido o principal estado produtor desse bem mineral, tanto bruto quanto beneficiado, onde hoje atuam nove empresas operando cerca de quatorze minas (Pereira, 2003).

Em termos de consumo, segundo o DNPM (2001), nos anos 80 variou de 200 mil toneladas, no início do período, para cerca de 150 mil antes do meado da década, estabilizando-se, a partir de então, em torno de 180 mil toneladas até o final deste periodo. Para a década de 90, as informações disponiveis indicam comportamento semelhante ao verificado nos anos 80, no entanto, estimativas feitas a partir do nível de crescimento da indústria brasileira, apontaram um consumo interno, para o final da década de 90, de cerca de 250.000 toneladas. Em 2000, o consumo brasileiro de bentonita, refletiu o nível de atividade da indústria, sendo que, nos últimos três anos, a fundição tem absorvido em torno de 45,0 % do consumo total, enquanto que o segmento de pelotização de minério de ferro absorve aproximadamente 30,0 %, e a atividade de perfuração de poços de petróleo e de captação de água, indústria quimica e farmacêutica e clarificantes, respondem por cerca de 25,0% desse consumo (Pereira, 2003). Além dessas aplicações, a bentonita está sendo muito usada, nos últimos anos para preparação de nanocompósitos, como já mencionado. Isto porque além de ser ambientalmente correta, naturalmente abundante e de baixo custo, ela pode ser expandida e mesmo intercalada/delaminada por moléculas orgânicas sob condições apropriadas (Wan et al. 2003).

## 2.4. Estrutura e Propriedades de Bentonitas Organofílicas

Em sistemas imiscíveis, ao qual corresponde à maioria dos compósitos poliméricos convencionais, a fraca interação entre as fases orgânica e inorgânica conduz a propriedades mecânicas e térmicas não satisfatórias. Por outro lado, forte interação entre polímero e bentonita conduz a uma dispersão da fase inorgânica em escala nanométrica possibilitando a formação de nanocompósitos. Como resultado,

os nanocompósitos exibem propriedades únicas não observadas em compósitos convencionais.

Para obter argilas compatíveis com a matriz polimérica, as mesmas devem ser transformadas em organofílicas. Isto possibilitará sua interação com muitos polímeros de engenharia e até mesmo especiais. Geralmente, isto pode ser feito através de reação de troca-iônica dos cátions trocáveis presentes na superfície e no espaço interlamelar dos argilominerais com cátion surfactantes do tipo alquilamônio primário, secundário, terciário ou quaternário. Suas moléculas possuem 12 ou mais átomos de carbono e fórmula geral: $[(CH_3)_3NR]^+$ ou $[(CH_3)_2NRR']^+$, onde R e R' são cadeias longas de hidrocarboneto alquil (Boyd et al., 1988; José et al., 2002). Estes cátions diminuem a energia superficial das bentonitas e melhoram seu caráter de molhamento pela matriz polimérica. Além disso, os cátions alquilamônio e alquilfosfônio podem ter grupos funcionais que podem reagir com a matriz polimérica, ou em alguns casos iniciar a polimerização de monômeros, melhorando a resistência da interface entre as partículas de argila e a matriz polimérica (Qutubuddin, 2001).

Bentonitas organofílicas podem ser obtidas adicionando o sal orgânico a uma dispersão aquosa de argila cujas camadas estejam altamente separadas pela introdução de moléculas de água, facilitando a introdução dos cátions orgânicos no espaço interlamelar das partículas de argila. A molécula do sal orgânico possui um grupo orgânico (organofílico) extenso e um grupo polar catiônico (hidrofílico) (Figura 2.3). A parte catiônica da molécula do sal ocupa parte dos sítios onde anteriomente estavam os cátions de sódio (por exemplo) e as cadeias se situam entre as camadas do argilomineral (Figura 2.3). A introdução das moléculas do sal orgânico de tamanhos grandes aumenta a distância interplanar basal ($d_{001}$).

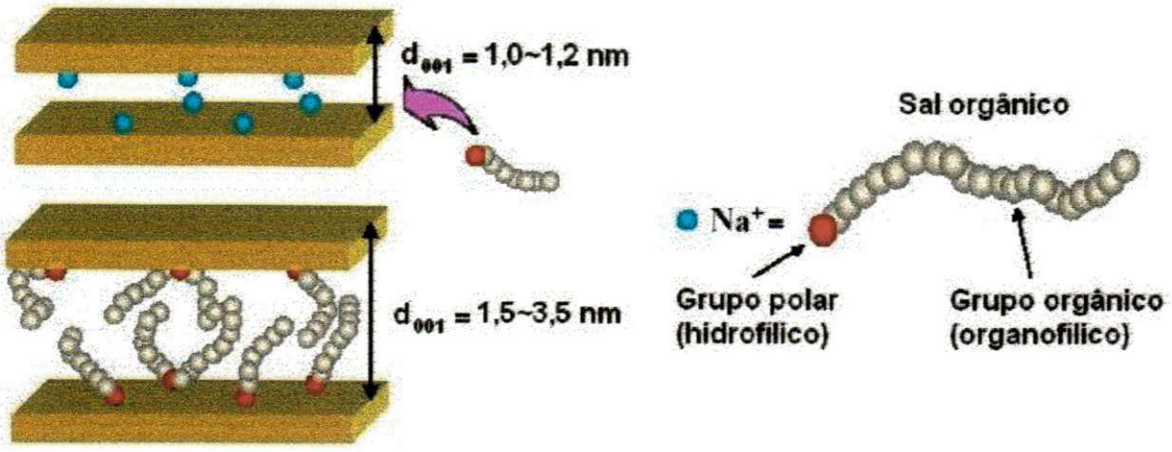



Figura 2.3. Esquema do sal orgânico e da substituição dos cátions trocáveis por estes sais. Fonte: Licciulli & Palano (2003).

De forma geral, as cadeias do sal orgânico são visualizadas formando camadas laterais simples ou duplas, quando seu eixo longitudinal é paralelo à superfície do argilomineral; ou arranjos estendidos em camadas simples ou duplas, quando seu eixo longitudinal está orientado no mesmo sentido da normal à superfície do argilomineral, conforme pode ser visto na Figura 2.4. O espaçamento interlamelar depende do tipo da estrutura formada e do ângulo entre o eixo longitudinal da cadeia e a normal à superfície da lamela, para as cadeias em arranjos estendidos (Vaia et al., 1994).

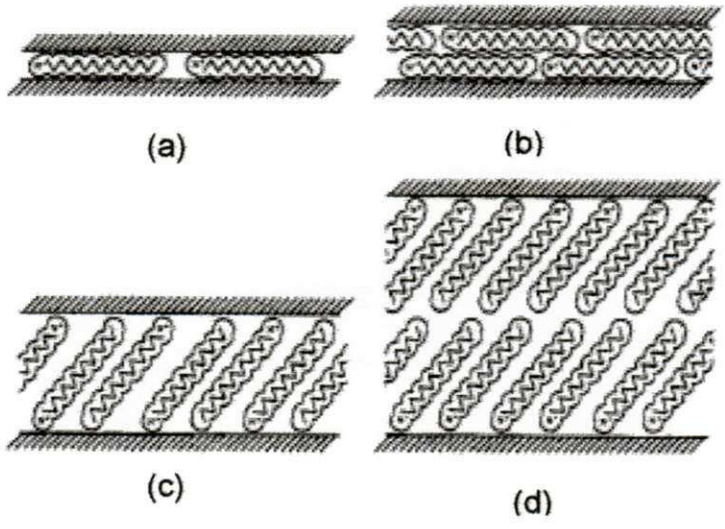



Figura 2.4. Possíveis arranjos para as cadeias orgânicas do cátion orgânico (a) lateral em camadas simples, (b) lateral em camada dupla, (c) estendido em camada simples e (d) estendido em camada dupla. Fonte: Vaia et al. (1994).

Após a troca catiônica, as argilas apresentam a propriedade de inchar em solventes orgânicos e um caráter organofílico bastante elevado. O tipo de bentonita sódica; o tipo de sal quaternário de amônio e o processo de obtenção da argila organofílica irão definir os solventes orgânicos nos quais as argilas irão inchar (Díaz, 1999).

Apesar dos sais de amônio serem os agentes de acoplamento mais utilizados (devido à facilidade de troca com os cátions do argilomineral), aminoácidos, silanos e outras substâncias orgânicas podem intercalar entre as lamelas do argilomineral e melhorar sua molhabilidade pelo polímero.

A preferência do uso de bentonitas na síntese de argilas organofílicas deve-se às pequenas dimensões dos cristais e à elevada CTC de seus argilominerais e especialmente a elevada capacidade de expansão em presença de água e solvente, tornando as reações de intercalação muito rápidas com eficiência de troca de até 100 %. Além disso, a expansão da distância interplanar ocorre em proporções elevadas, passando de valores geralmente entre 1,2 e 1,6 nm para valores situados entre 2,0 e 4,0 nm, permitindo um estudo preciso através de técnicas como difração de raios-X e espectroscopia no infravermelho e dando informação sobre a forma como as moléculas do sal estão orientadas no espaço interlamelar do argilomineral (Lagaly, 1986; Díaz, 1999; Vaia et al. 1994).

As bentonitas organofílicas possuem diversas aplicações industriais e científicas: ligantes para areias de moldagem para fundição sem água, agente tixotrópicos em fluidos de perfuração não-aquosos, dispersantes e estabilizante de tintas, modelos para estudar a agregação de cadeias em biomembranas, membranas artificiais, sensores químicos e mais recentemente como reforço de polímero em nanocompósitos.

Vários estudos têm sido realizados na obtenção de argilas organofílicas alguns deles mostrando o potencial das bentonitas provenientes do estado da Paraíba, como descrito abaixo.

Díaz (1999), partindo de dispersões aquosas de 2,0; 4,0 e 6,0 % em massa de argilas esmectíticas tratadas com carbonato de sódio, sintetizou argilas organofílicas utilizando o sal quaternário de amônio "Arquad 2HT-75". As argilas foram caracterizadas por difração de raios-X. Todas as argilas organofílicas preparadas apresentaram distâncias interlamelares superiores a 3 nm, indicando

efetiva intercalação das moléculas do cátion orgânico independente da concentração de argila empregada.

José et al. (2002) sintetizaram duas argilas organofílicas a partir de uma bentonita nacional proveniente do Estado da Paraíba (Verde Clara) e uma bentonita norte-americana (Wyoming), utilizando o sal quaternário de amônio cetil trimetil amônio. As bentonitas preparadas foram caracterizadas por análise de difração de raios-X; espectroscopia no infravermelho; inchamento de Foster em álcool etílico, óleo de soja, óleo diesel e tolueno e adsorção de soluções aquosas de fenol pelas bentonitas organofílicas. Os resultados dos ensaios de caracterização mostraram a efetiva intercalação do cátion do sal quaternário de amônio nas bentonitas organofílicas preparadas. As argilas organofílicas apresentaram inchamento de Foster nos diversos líquidos orgânicos estudados. Foram obtidas altas adsorções em Fenol principalmente para argila brasileira – Verde Clara - (85 %) em relação à argila importada - Wyoming - (45 %) mostrando que estas argilas organofílicas sintetizadas podem ter papel efetivo na retenção de fenol presente em resíduos perigosos.

Viana et al. (2002) estudou a obtenção de argilas organofílicas visando seu uso como sorventes de hidrocarbonetos. Os autores sintetizaram duas argilas organofílicas partindo de uma argila esmectítica brasileira (Verde Clara) e uma norte-americana (Wyoming). Foi utilizado o sal quaternário de amônio cloreto de alquil-benzil-dimetil-amônio. Por análise de difração de raios-X e por espectroscopia no infravermelho verificou-se a efetiva intercalação dos cátions orgânicos entre as lamelas dos argilominerais. Os ensaios de inchamento de Foster mostraram que a argila organofílica obtida a partir da bentonita nacional apresentou maior potencial para ser utilizada como sorvente de hidrocarbonetos.

Kozak & Donka (2004) modificaram organicamente uma argila sódica comercial com o sal orgânico cloreto de (alquiloximetil)dodecildimetil amônio. A argila modificada foi caracterizada por DRX, FTIR e MEV. A distância interplanar basal ($d_{001}$), determinada por DRX aumentou de 1,227 nm para 1,557 nm após a modificação. Através dos dados de FTIR verificaram a presença das moléculas do sal na argila através do aparecimento de bandas correspondente a estiramento de ligações C-C (1468 $cm^{-1}$) e vibrações de ligações C-H (2930 $cm^{-1}$ e 2856 $cm^{-1}$) pertencentes ao sal orgânicos. Os resultados do MEV revelaram a tendência de formação de aglomerados quando a argila foi modificada organicamente.

Lee & Lee (2004) sintetizaram bentonitas organofílicas a partir de uma argila esmectítica proveniente da Coréia e empregando uma série de sais orgânicos com diferentes pesos moleculares. Através de TG foi calculado o teor de sal orgânico incorporado. Argilas organofílicas obtidas com sais de maiores massas moleculares tiveram maior teor de sal incorporado. Porém, em termos de número de moles, foi constatado que argilas tratadas com sais orgânicos de massas moleculares menores tinham um maior número de moles de moléculas de sal orgânico. As análises de difração de raios-X mostraram que as maiores distâncias interplanares basais foram obtidas para as argilas organofílicas onde sais com maiores massas moleculares foram empregados.

## 2.5. Nanocompósitos Polímero/Argila

Nanocompósitos são materiais nos quais a fase dispersa apresenta pelo menos uma das dimensões em escala nanométrica. Nos nanocompósitos de polímero/argila a fase dispersa (argila) está presente sob a forma de lamelas de aproximadamente 1,0 nm de espessura e centenas de nanômetros de largura e comprimento, possuindo fator de forma elevadíssimo.

Os silicatos em camadas utilizados para obtenção de nanocompósitos são as esmectitas organofílicas. Quanto à matriz, muitos materiais são utilizados para síntese de nanocompósitos: resinas epóxi, resinas de poliéster insaturado, poliuretano (PU), poli(óxido etileno) (PEO), polipropileno (PP), polietileno (PE) entre outros.

A preparação de nanocompósitos polímero-argila pode ser realizada basicamente por três formas: polimerização *in situ*, intercalação a partir de uma solução e intercalação por fusão.

A polimerização *in situ* (Figura 2.5) foi o primeiro método utilizado para sintetizar nanocompósitos polimero-argila e atualmente é o processo convencional de síntese de nanocompósitos com matriz termofixa. A argila organofílica é dispersa e expandida no monômero para, a seguir, a reação de polimerização ter início com a adição do agente de cura (Messersmith & Giannelis, 1995).

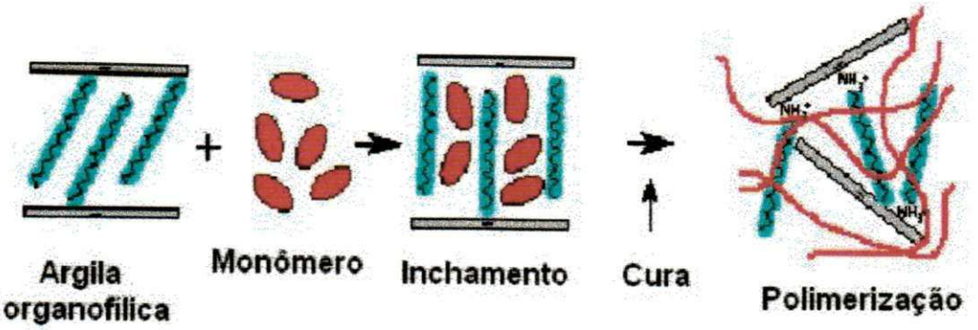



Figura 2.5. Esquema da síntese de nanocompósitos pela intercalação por polimerização *in situ*. Fonte: Kornmann (1999).

A intercalação por solução emprega solvente ou mistura de solventes no qual o polímero é solúvel e as argilas organofílicas são expandidas. Inicialmente a argila organofílica é dispersa e inchada no solvente; a seguir uma solução do polímero nesse solvente é adicionada à dispersão permitindo a intercalação do polímero nas lamelas; posteriormente o solvente é retirado por evaporação. Do ponto de vista comercial, a intercalação por solução envolve o uso de grandes quantidades de solventes orgânicos o que torna este método pouco viável do ponto de vista ambiental e econômico. No entanto, este tipo de síntese permite a intercalação de polímeros com baixa ou nenhuma polaridade. A Figura 2.6 mostra o esquema da síntese de nanocompósitos pela intercalação por solução (Messersmith & Giannelis, 1995).

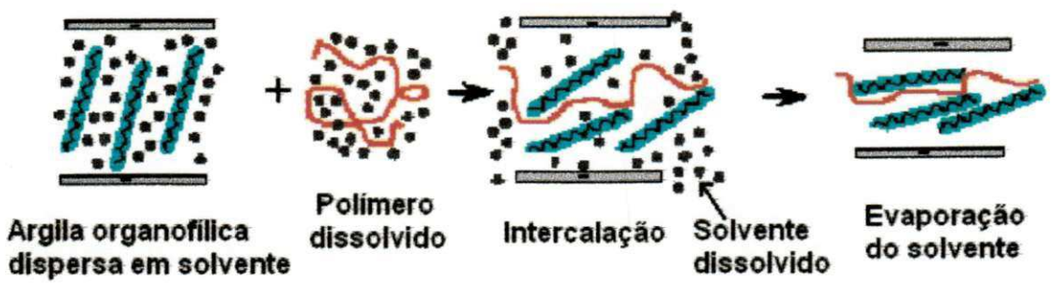



Figura 2.6. Esquema da síntese de nanocompósitos pela intercalação por solução. Fonte: Kornmann (1999).

A intercalação por fusão, cuja representação esquemática

na Figura 2.7 [illegible]

1990 por Giannelis. Neste método de intercalação, o polímero é misturado com a argila organofílica e a seguir processado para fundir (ou amolecer) o material e permitir a intercalação das moléculas entre as lamelas. Vários polímeros, tais como: poli(óxido etileno), poliestireno e uma série de polímeros derivados de estireno, copolímeros (estireno-butadieno), poliamida 6 e copolímero dibloco de polietileno-poli(etileno glicol) têm sido intercalados por fusão dentro de camadas de silicatos modificados organicamente. O método de intercalação por fusão tem grande vantagem sobre os outros dois métodos, pois ele é favorável do ponto de vista ambiental devido à ausência de solventes orgânicos e é compatível com técnicas industriais de mistura e processamento. Isto permite o desenvolvimento de nanocompósitos usando diretamente os equipamentos comuns de transformação como extrusoras, injetoras e misturadores (Messersmith & Giannelis, 1995).

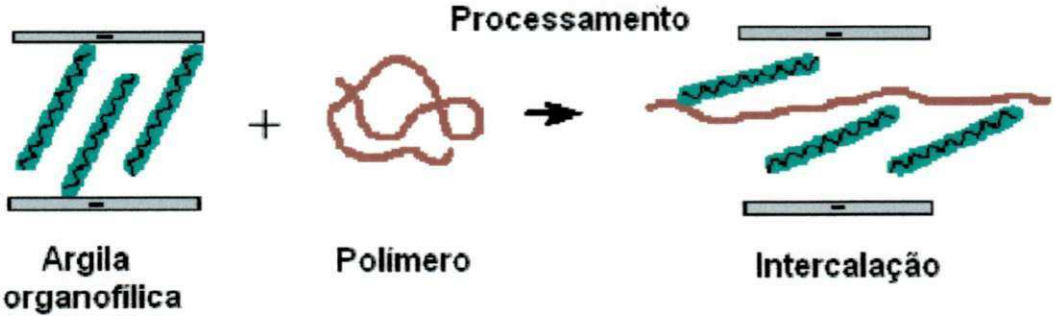
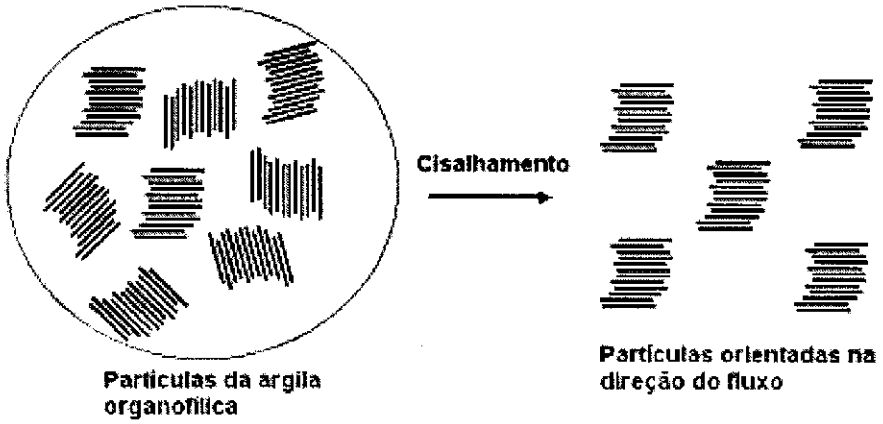



Figura 2.7. Esquema da síntese de nanocompósitos pela intercalação por fusão. Fonte: Kornmann (1999).

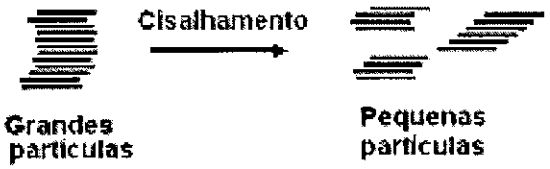
## 2.6. Mecanismo de Intercalação e/ou Esfoliação para os Nanocompósitos Obtidos por Intercalação por Fusão

Segundo Fornes et al. (2001) o cisalhamento, exercido durante o processamento de um nanocompósito, no processo de intercalação por fusão, inicialmente orienta as partículas de argila na direção do fluxo (Figura 2.8a). Em seguida, há uma quebra das partículas, obtendo-se partículas de tamanho menor devido à transferência da tensão de cisalhamento exercida pelo polímero fundido para as camadas do silicato (Figura 2.8b). Posteriormente, a combinação do cisalhamento com a afinidade entre as macromoléculas do polímero e a argila

organofílica promovem a difusão destas moléculas para o espaço interlamelar das camadas da argila, levando a formação de nanocompósito com estrutura intercalada e/ou esfoliada (Figura 2.8c).




(a)




(b)

(c)

Figura 2.8. Mecanismo da intercalação e/ou esfoliação das camadas de argila organofílica durante a obtenção de nanocompósito pelo método de intercalação por fusão: (a) orientação das partículas de argila, (b) quebra das partículas de argila em tamanhos menores e (c) intercalação e/ou esfoliação das camadas do silicato. Fonte: Fornes et al. (2001).

Dennis et al. (2001), em seus estudos sobre a influência das condições de processamento na obtenção de nanocompósito esfoliado de poliamida 6, PP e argila

organofílica, sugeriram um mecanismo de deiaminação e dispersão para nanocompósitos obtidos através do método de intercalação por fusão Este mecanismo se resume em três casos. O primeiro caso é o da dependência química no qual a argila organofílica e a matriz polimérica são compatíveis. Neste caso, praticamente quaisquer condições de processamento utilizadas, exceto em extrusora mono-rosca, pode conduzir a formação de um nanocompósito esfoliado. No segundo caso, a argila organofílica e a matriz polimérica são parcialmente compatíveis. Porém a compatibilidade existente é suficiente para que as condições de processamento possam ser variadas para otimizar a obtenção de nanocompósito com estrutura bem esfoliado e dispersa. Segundo os autores, os nanocompósitos obtidos com poliamida 6 se enquadram dentro deste caso. O terceiro caso, não há nenhuma compatibilidade aparente entre a argila organofílica e a matriz polimérica. Neste caso as condições de processamento podem ser otimizadas para se ter a obtenção de nanocompósito com estrutura esfoliada, minimizando a formação de microcompósito. A esfoliação, para este caso é mínima. Os autores classificaram os nanocompósitos obtidos com o PP dentro deste caso. Quando é incorporado polipropileno enxertado ou outro agente de acoplamento ao PP, segundo os autores, a compatibilidade com argila organofílica aumenta, passando para um comportamento enquadrado no caso 2. Para eles, o aumento da taxa de cisalhamento não é o suficiente para obtenção de uma estrutura esfoliada sendo necessário que haja difusão das moléculas do polímero para as galerias da argila (devido à afinidade física e/ou química do polímero com a argila modificada) bem como um suficiente tempo de residência na extrusora.

## 2.7. Tipos de Nanocompósitos

Dependendo da natureza dos componentes utilizados, do método de preparação e da intensidade da interação interfacial entre a matriz polimérica e as partículas da argila (modificada ou não), quatro diferentes tipos de sistemas polímero-argila são termodinamicamente viáveis (Figura 2.9):

a) *compósitos convencionais (microcompósitos)*: quando as moléculas do polímero não forem capazes de intercalar entre as camadas da argila, forma-

se uma estrutura semelhante à de um microcompósito e a argila terá o comportamento de uma carga convencional, proporcionando pouca ou nenhuma melhora de propriedades. Neste caso não há formação de um nanocompósito verdadeiro.

b) *nanocompósito intercalado*: no nanocompósito intercalado, a inserção de poucas moléculas da matriz polimérica dentro das camadas do argilomineral ocorre de forma que há um aumento da distância basal das camadas sem destruir o empilhamento natural da argila, mantido por forças de van der Waals de longo alcance.

c) *nanocompósito intercalado/floculado*: conceitualmente, este tipo de nanocompósito é semelhante ao nanocompósito intercalado. Todavia, as particulas dos silicatos em camadas são floculadas devido a interações aresta-aresta, formando aglomerados de partículas intercaladas por moléculas de polímero.

d) *nanocompósito esfoliado ou delaminado*: neste tipo de nanocompósitos, a quantidade de cadeias intercaladas no espaço interlamelar é suficiente para aumentar a distância interplanar basal a ponto de anular o efeito das forças atrativas entre as lamelas; nesta situação as camadas passam a se comportar como entidades isoladas umas das outras e são homogeneamente dispersas na matriz polimérica, orientando-se aleatoriamente e podendo estar separadas por dezenas de nanômetros. O sistema não apresenta mais nenhum ordenamento.

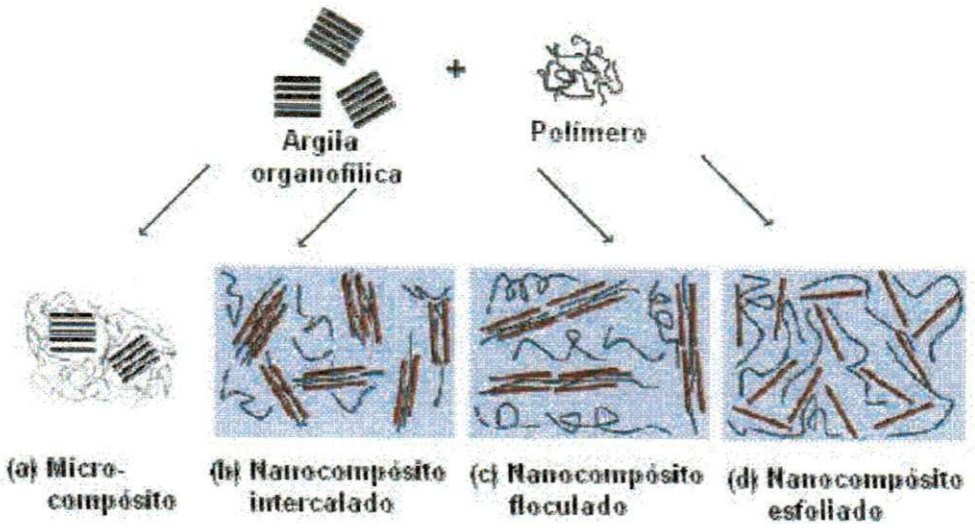


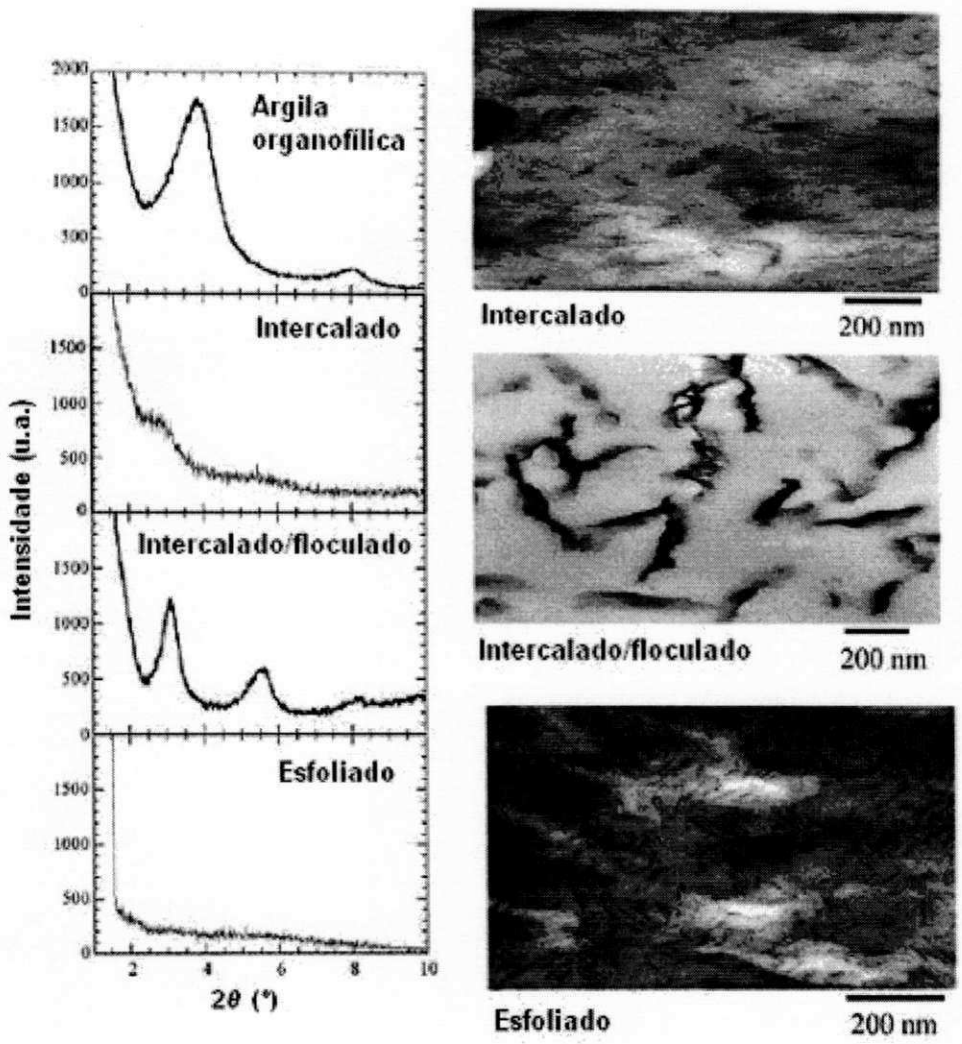

Figura 2.9. Representação esquemática dos quatro diferentes tipos de estrutura dos sistemas polímero/argila. Fonte: Ray & Okamoto (2003).

## 2.8. Técnicas Usadas para Caracterização de Nanocompósitos

Geralmente, a estrutura dos nanocompósitos é analisada por DRX e MET. Devido a sua facilidade e disponibilidade, o DRX é mais comumente usado para investigar a estrutura de nanocompósitos. Por meio do monitoramento da posição, forma e intensidade da reflexão basal das camadas do aluminosilicato, a estrutura do nanocompósito (intercalada ou esfoliada) pode ser identificada. Por exemplo, em um nanocompósito esfoliado, a extensiva separação interlamelar associada com a delaminação das camadas do aluminosilicato em uma matriz polimérica resulta em eventual desaparecimento do pico correspondente a reflexão da distância basal (reflexão $d_{001}$). Por outro lado, para o nanocompósito intercalado, a finita expansão associada à intercalação das moléculas poliméricas nas camadas do aluminosilicato resulta no deslocamento do pico correspondente a reflexão $d_{001}$ para ângulos menores (Ray & Okamoto, 2003).

Embora o DRX seja um método conveniente para determinar a distância basal das camadas dos aluminosilicatos na argila no seu estado original e modificado, bem como a distância interplanar basal dos aluminosilicatos no nanocompósito intercalado (com $d_{001}$ = 1 - 4 nm), pouco pode ser dito a respeito da distribuição espacial das nanopartículas do argilomineral ou a respeito da formação de uma estrutura não homogênea no nanocompósito. Além disto, alguns silicatos em

camadas não exibem reflexões $d_{001}$ bem definidas. Então, análises a respeito da estrutura do nanocompósito baseadas somente em DRX não são conclusivas. Por outro lado, a MET permite um qualitativo entendimento da estrutura interna e distribuição espacial de várias fases através da visualização direta. Todavia, cuidados especiais devem ser tomados para garantir a análise, através destas técnicas, de uma seção representativa da amostra (Ray & Okamoto, 2003). Difratogramas e micrografias obtidas, respectivamente, por DRX e MET, correspondentes aos três tipos de nanocompósitos obtidos com nylon-6 são apresentados na Figura 2.10. Quando o nanocompósito intercalado foi obtido, o pico correspondente a reflexão do plano (001) (pico $d_{001}$) da argila organofílica foi deslocado para ângulos menores. Além disso, o pico $d_{001}$ sofre modificação na forma, tornando-se um ombro. Quando o nanocompósito intercalado/floculado foi obtido, o pico $d_{001}$ da argila organofílica sofre deslocamento, porém, sua forma não muda. Por outro lado, quando o nanocompósito esfoliado foi obtido, o pico $d_{001}$ desapareceu. As micrografias, por sua vez, mostram que quando o nanocompósito esfoliado é obtido, a presença de pequenas linhas escuras, isoladas, bem distribuídas e aleatoriamente orientadas. Estas linhas correspondem às arestas das camadas do aluminosilicato. As micrografias do nanocompósito intercalado mostram regiões mais escuras do que no caso anterior, correspondente à sobreposição de camadas do aluminosilicato. Quando a estrutura de um nanocompósito intercalado floculado é obtida a micrografia, para este caso, mostra regiões escuras de tamanho e intensidades maiores.




(a) (b)

Figura 2.10. Difratogramas (a) e micrografias (b) obtidas para os três tipos de nanocompósitos. Fonte: Ray & Okamoto (2003).

## 2.9. Propriedades dos Nanocompósitos

A formação de nanocompósitos polímero/argila leva a uma maior homogeneidade e maximização das interações polímero/argila devido à maior exposição da superfície das camadas da argila ao polímero. Isto promove modificações significativas nas propriedades mecânicas, físicas e químicas da matriz polimérica. O caráter de reforço que as partículas da argila organofilizadas adquirem ao serem incorporadas ao polímero em um nanocompósito deve-se, além das

propriedades, a restrições da mobilidade das cadeias poliméricas em contato com as lamelas. Desta forma, a melhoria nas propriedades de resistência à tração, compressão, fratura e o aumento do módulo de Young tem sido relacionado com a dispersão; o grau de delaminação; o fator de forma da argila; a densidade de carga lamelar e as interações interfaciais polímero-argila (Kornmann, 1999).

Vários outros pesquisadores também avaliaram as propriedades de nanocompósito de polímeros-argila. Alguns pesquisadores explicaram as propriedades de reforço de híbridos de polímeros/argila baseado nas propriedades interfaciais e na mobilidade restringida das cadeias de polímeros e sugeriram que o desempenho de nanocompósitos está relacionado ao grau de delaminação da argila na matriz de polímeros que aumenta a interação entre as camadas de argila e o polímero (Shi et al., 1996; Shia et al., 1998; Usuki et al., 1995).

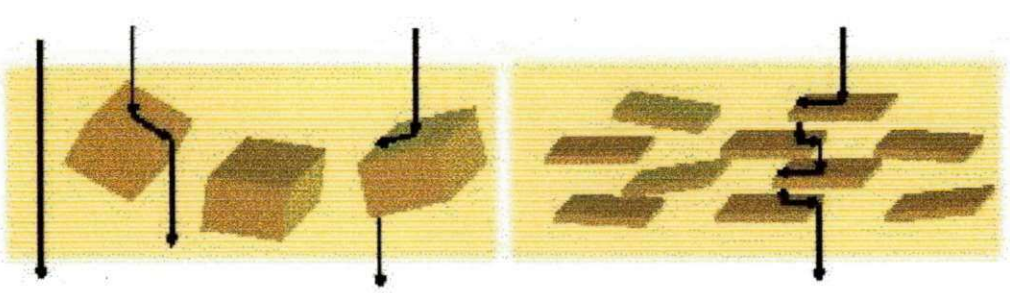
Outra explicação está na formação de uma região contraída das camadas de argila na qual as moléculas do polímero teriam seus movimentos restritos devido à interação com as camadas do argilomineral. Kojima et al., (1993), descreveram que o aumento de módulo elástico em poliamida 6-argila deve-se a contribuição de uma região contraída onde as cadeias de polímeros têm uma mobilidade restrita quando a argila organofílica foi incorporada formando um nanocompósito.

Propriedades térmicas, óticas e de resistência a solventes também são melhoradas pela incorporação da argila ao polímero, levando a obtenção de um nanocompósito. Estes materiais possuem maior estabilidade térmica e menor flamabilidade quando comparados aos polímeros puros e podem apresentar também caráter autoextinguível. A maior estabilidade térmica esta relacionada com a diminuição da difusão das moléculas de oxigênio para o interior do nanocompósito devido à propriedade de barreira da argila. Assim, sem o oxigênio, principal fator na deterioração do polímero, o nanocompósito é mais resistente à degradação oxidativa (Ray & Okamoto, 2003). A inflamabilidade é melhorada devido à formação de uma camada termicamente isolante pelas nanopartículas da argila organofílica que protege a matriz polimérica e ainda pelo efeito de barreira aos produtos voláteis gerados durante a combustão do nanocompósito, impedindo que estes produtos escapem e alimentem a chama, pois estes voláteis servem de combustíveis que mantêm a chama durante a combustão (Ray & Okamoto, 2003). Além disso, ao contrário dos compósitos convencionais, eles apresentam boa transparência devido às dimensões nanométricas das lamelas de argila, evitando o espalhamento da luz

(Kornmann, 1999). Em nanocompósitos, os tamanhos do reforço são reduzidos a um nível tal que são formados verdadeiros "compósitos moleculares". Como resultado desta mistura íntima, estes híbridos são, freqüentemente, altamente transparentes em relação aos compósitos convencionais.

A permeabilidade dos nanocompósitos também sofre redução substancial em relação à matriz pura, devido a dois fatores: o elevado fator de forma das camadas da argila, aumentando a tortuosidade do caminho percorrido pelo penetrante no material, e a restrição imposta à mobilidade das cadeias poliméricas pelas lamelas (Beall, 1999).

A permeabilidade de moléculas de baixa massa molar em um material polimérico é governada por diversos fatores entre os quais se incluem: rigidez da cadeia, empacotamento molecular, forças moleculares, Tg, mobilidade molecular e grau de polaridade (Crank & Park, 1968). A cristalinidade exerce forte influência nas propriedades de transporte uma vez que os cristalitos são impermeáveis comparados com a fase amorfa e, conseqüentemente, aumentam a tortuosidade do caminho a ser percorrido pela molécula que difunde para o interior do material, ou seja, aumenta o caminho médio livre do processo difusivo. As cargas com elevada razão de aspecto, como em nanocompósitos, exercem efeito similar ao da cristalinidade, pois também são impermeáveis e o penetrante precisará desviar do obstáculo, tornando a difusão um processo mais lento (Figura 2.11).



(a) (b)

Figura 2.11. Ilustração do caminho difusional percorrido por um penetrante através do microcompósito (a) e do nanocompósito (b). Fonte: adaptado por Lebaron et al. (1999).

De forma geral, os nanocompósitos polímero/argila podem apresentar:

- elevada rigidez sem perda da tenacidade;

- elevada temperatura de distorção térmica;
- elevada resisténcia ao impacto através de uma eficiente dissipação de energia;
- aumento da resistência ao rasgamento de elastômeros;
- melhor brilho superficial;
- efeito de balanceamento de fases do silicato tensoativo em blendas e compósitos;
- aumento da rigidez sem desgaste nos equipamentos de transformação, uma vez que os filossilicatos , ao contrário das fibras curtas de vidro, são relativamente flexíveis e macios;
- melhoria das propriedades de barreira contra a permeação de gases e liquidos como, por exemplo, em embalagens, particularmente em termos de restrição de oxigênio e vapor;
- controle das caracteristicas reológicas através da auto-organização e formação reversível de reticulados.

## 2.10. O Polipropileno

Em 1869 o polipropileno (PP) foi polimerizado por Berthelot. O óleo viscoso resultante, a temperatura ambiente, não exibiu propriedades interessantes para aplicações industriais. Sua importância industrial surgiu quando Natta, em 1955, conseguiu sintetizar através do catalisador organometálico baseado em titânio e alumínio um polímero semi-cristalino (polipropileno isotático) e com boas propriedades mecânicas. O PP isotático é largamente utilizado para injeção de pára-choques; painéis de automóveis; em embalagens; em fibras; etc (Monasse & Haudin, 1995).

O PP homopolímero usualmente encontrado no mercado é predominantemente o polímero isotático, semi-cristalino conhecido por suas propriedades mecânicas, bem como por sua transparência. Eles são formados da polimerização do monômero propileno através do catalisador Ziegler-Natta e sua

distribuição de massa molar típica é bastante elevada ($\overline{M}_w / \overline{M}_n$= 5 - 7). A massa molar ponderal média varia de 100.000 - 4.000.000 enquanto que a massa molar numérica média varia de 40.000 - 100.000. A cristalinidade é em torno de 60 % e sua temperatura de fusão é de aproximadamente 162 °C. As cadeias moleculares do PP são totalmente lineares devido à utilização do sistema de catalise Ziegler-Natta na sua polimerização. A estrutura molecular do polipropileno está mostrada na Figura 2.12.

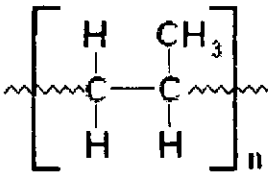


Figura 2.12. Estrutura molecular do polipropileno.

Apesar do PP possuir propriedades desejáveis como elevada massa molar, larga distribuição de massa molar e ser isotático, ele possui a deficiência no tocante a resistência do fundido. Suas propriedades reológicas no estado fundido são inadequadas para um número de técnicas de transformações tais como calandragem e termoformagem (Lugao, 2001).

Uma característica peculiar do PP é o polimorfismo, isto é, a possibilidade de ser cristalizado em diferentes sistemas cristalinos (monoclínico, hexagonal e triclínico), de acordo com as condições de cristalização e características moleculares (Rabello, 2000).

### 2.10.1. O Uso do Polipropileno em Nanocompósitos Poliméricos

O PP é um termoplástico de grande interesse para a preparação de nanocompósitos porque exibe uma combinação atrativa de baixo custo; baixa densidade e extraordinária versatilidade em termos de propriedades, aplicações e reciclabilidade. Visando melhorar o desempenho do polipropileno para que ele possa ser usado em aplicações de engenharia, é fundamental aumentar simultaneamente a estabilidade dimensional, resistência, dureza e impacto. A produção de compósitos convencionais de polipropileno requer tecnologia de processamento especial.

Ênfase especial está sendo dada ao desenvolvimento de polipropileno carregado, em que ele seja produzido por meio de processamento convencional (Andrade, 2003).

Uma das dificuldades da utilização do PP na obtenção de nanocompósitos está no fato de que este polímero não possui nenhum grupo polar em sua cadeia que possa interagir com as partículas polares das argilas usadas como cargas, dificultando a interação e dispersão no PP. Visando obter nanocompósitos PP/argila, alguns estudos foram realizados empregando PP modificado, ou PP enxertado, com argila organofílica e ainda a utilização de agentes de dispersão como um terceiro componente (Garcia-López et al., 2002; Tidjani et al., 2003; Xu et al., 2003). Porém, estudos realizados pelos pesquisadores do DEMa/UFCG (Andrade, 2003) mostraram que é possivel a obtenção de um nanocompósito empregando PP não modificado e bentonita organofílica através do processo de intercalação por fusão, utilizando as condições de processamento e tipo de sal orgânico apropriados. Além disso, a maioria dos estudos sobre a estabilidade térmica de nanocompósitos PP/argila foi feita empregando a amostra no estado fundido (através da termogravimetria), mostrando uma carência de estudos da estabilidade térmica empregando a amostra no estado sólido.

Alguns resumos dos trabalhos sobre a obtenção e propriedades de nanocompósitos PP/argila são mostrados abaixo.

Kawsumi et al. (1997) prepararam nanocompósitos de polipropileno/argila através do método de intercalação por fusão utilizando três componentes: o polipropileno, o polipropileno enxertado com anidrido maléico (PP-g-MA) e argilas (montmorilonita e mica) modificadas com estearilamônio. O oligômero foi usado como agente dispersante. A dispersão das partículas de argila foi investigada por microscopia eletrônica de transmissão e por difração de raios-X. Os autores determinaram dois fatores que controlaram a esfoliação e a dispersão homogênea das particulas de argila na matriz polimérica: (1) a capacidade de intercalação dos oligômeros nas camadas da argila e (2) a miscibilidade dos oligômeros com o PP. Uma quase total esfoliação das camadas da argila foi obtida no caso onde o PP-g-MA foi empregado. Os nanocompósitos exibiram alto módulo de armazenamento comparado com os obtidos com o PP especialmente na faixa de temperatura da $T_g$ a 90 °C. O nanocompósito onde a mica foi empregada apresentou elevado módulo de armazenamento relativo (calculado em relação à matriz

polimérica) a 80 °C que exibiu um valor de 2,0 e em relação ao sistema PP/oligómero de 2,4. Os autores não observaram nenhum efeito reforçante nos sistemas onde a montmorilonita e a mica organofilizadas foram empregadas sem a presença do agente de dispersão.

Xu et al. (2003) utilizaram o método de intercalação por fusão para preparar nanocompósito de PP/PP-g-MA/montmorilonita organofílica. Os autores utilizaram a análise de difração de raios-X para investigar a intercalação e o tamanho dos cristalitos nos compósitos e a microscopia eletrônica de transmissão para observar a dispersão da montmorilonita organofílica no PP. Os resultados mostraram que nos sistema contendo somente PP e montmorilonita organofílica não houve intercalação das moléculas do polímero nas camadas da montmorilonita. A intercalação foi observada quando o PP-g-MA foi incorporado ao sistema. O tamanho perpendicular aos planos cristalinos (040), (130), (111) e (041) dos cristalitos no nanocompósito PP/PP-MA/montmorilonita organofílica foi menor do que para o PP, indicando que o tamanho dos cristalitos foi reduzido com adição do PP-g-MA e da montmorilonita organofílica.

Tang et al. (2003) utilizaram dois métodos para obtenção de nanocompósitos polipropileno/argila. Eles empregaram três argilas organofílicas diferentes provenientes da modificação da montmorilonita com o sal octadecilamônio que foi denominada de OMT1. A segunda foi proveniente da modificação com o sal brometo hexadecil trimetil amônio que foi denominada de OMT2. A terceira (OMT3) foi preparada com o sal brometo hexadecil trimetil amônio, porém o tratamento foi em presença de álcool. Foi utilizado o PP-g-MA como agente dispersante que foi previamente misturado com as montmorilonitas organofílicas formando um concentrado na proporção de 1:7 (montmorionita organofílica:PP-g-MA). Os dois métodos de obtenção de nanocompósito empregados foram o convencional, no qual o concentrado de montmorilonita e PP-g-MA foi adicionado ao PP e ambos foram processados em uma extrussora dupla rosca a 200 °C. No segundo método, desenvolvido pelos autores, a montmorilonita e o sal brometo hexadecil trimetil amônio (na proporção de 5:4) foram misturados ao PP e ao PP-g-MA, todos ao mesmo tempo em uma extrusora dupla rosca a 200 °C. A dispersão da argila MMT foi avaliada por DRX e MET. A estabilidade térmica das amostras foi analisada por TG. Os resultados de DRX da montmorilonita mostraram que todas as argilas organofílicas tiveram distâncias basais maiores do que a argila não modificada

(MMT = 1,482 nm, OMT1 = 2,504 nm, OMT2 = 2,465nm e OMT3 = 1,984 nm), indicando a intercalação dos ions de amónio dentro das camadas de silicato. A intensidade do pico da OMT3 foi muito fraca. Segundo os autores, pode ser porque apenas uma pequena quantidade de ion amônio deve ter sido intercalado nas camadas de silicato tornando a distância entre as camadas heterogêneas o que resulta pequena intensidade do pico. O MET mostrou que OMT1 e OMT2 formou uma estrutura delaminada-intercalada na matriz polimérica (PP + PP-g-MA). De acordo com os resultados de TG, os autores concluíram que diferentes métodos de preparação da montmorilonita organofílica influenciam a morfologia e estabilidade térmica dos nanocompósitos PP/bentonita. Segundo os autores, é possivel obtenção de nanocompósito PP/argila em uma só etapa.

Gorrasi et al. (2003) estudaram a propriedade de transporte de vapores orgânicos em nanocompósitos de polipropileno sindiotático (PPs)/bentonita organofílica. Foi utilizada uma argila sintética fluorohectorite que foi modificada com o octadecilamina. O nanocompósito foi obtido através do método de intercalação por fusão. A fluorhectorite organofílica foi pré-misturada ao PPs e estabilizantes. Esta mistura foi processada junto com o PP-g-MA em uma extrusora dupla rosca a 190-230 °C e a 120 rpm. O teor de material inorgânico variou de 5 a 20 % em peso. Filmes dos nanocompósitos foram obtidos através de moldagem por compressão a quente (180 °C/10 min). O módulo de elasticidade foi maior para o nanocompósito e aumentou com o teor de inorgânico, passando de aproximadamente 500 MPa (PP puro) para aproximadamente 800 MPa (nanocompósito com 20 % de inorgânico). A propriedade de transporte foi medida para o diclorometano e *n*-pentano. A absorção foi reduzida com o aumento do teor de fluorhetorite organofílica incorporado ao PP em relação ao PP virgem. Isto mostrou que a diminuição da permeabilidade teve forte dependência com o teor de argila. Os autores atribuíram o aumento da propriedade de barreira à redução da difusão das moléculas dos vapores orgânicos nos sistemas estudados.

Marosi et al. (2003) estudaram o efeito da migração das nanoparticulas esfoliadas na matriz de PP na inflamabilidade de nanocompósito PP/argila. Nestes estudos, os autores prepararam nanocompósitos de PP/montmorilonita organofílica comercial (OMMT); de PP/OMMT/retardante de chama polifosfato amônio (APP) e de PP/OMMT/APP/elastômero boroxosiloxano (BSil). O BSil é utilizado como condutor de retardantes de chama para superfície. A resistência ao fogo foi avaliada

através de cone calorimétrico. Os autores verificaram que o PP e nanocompósito PP/1%MMT não apresentaram efeito de retardância de chama enquanto que o sistema PP/APP teve classificação V2 e os sistemas PP/1%MMT/33%APP e PP/1%MMT/31%APP/2%BSil tiveram classificação V0. Os autores realizaram ainda TG, análise microtermal (μ-TA), análise micro-Raman. Eles concluíram que a MMT não teve nenhuma influência na proteção do PP por não proporcionar isolamento térmico devido à degradação do sal orgânico. A combinação com o APP mostrou melhora na retardância de chama devido à modificação reológica do sistema. O BSil protegeu as partículas da MMT durante o processamento e até em altas temperaturas durante a ação da chama. O BSil serviu ainda como condutor das partículas da MMT para a superfície das amostras formando uma camada protetora e flexível.

Tidjani et al. (2003) estudaram o efeito da presença de oxigênio na preparação de nanocompósitos de PP-g-MA usando duas diferentes argilas modificadas. As técnicas de DRX e MET foram utilizadas para caracterizar a nanoestrutura obtida. Propriedades térmicas como temperatura de fusão, temperatura de cristalização, entalpia de fusão específica e estabilidade térmica foram analisadas por DSC e TG. O PP-g-MA continha 0,6 % de anidrido maléico. As argilas utilizadas foram: Cloisite 30B contendo um grupo metila M e dois grupos hidroxietila – Et OH e denominada de MT2EtOH e a montmorilonita Nanomer modificada com trimetil octadecil amônio e denominada de OD3MA. Os nanocompósitos foram preparados através do método de intercalação no estado fundido empregando um misturador Brabender (180 °C/30 min/50 rpm). O processamento das misturas foi conduzido em atmosfera de nitrogênio e sob condições normais em presença de ar. Nenhum processo de estabilização foi usado. Os nanocompósitos produzidos continham 5 % de argilas. As análises de DRX mostraram redução da distância interlamelar para o sistema PP-g-MA/MT2EtOH obtido na presença de ar, reduzindo de 1,81 nm (argila organofílica) para 1,52 nm (nanocompósito). Isto foi atribuído à degradação parcial do sal orgânico durante o processamento. As micrografias obtidas através do MET para este nanocompósito mostraram fraca dispersão das partículas de argila e sugeriram que pequena parte foi esfoliada e/ou intercalada. Os autores concluíram que a degradação de boa parte do sal prejudicou a formação de uma estrutura de nanocompósito. Para o nanocompósito PP-g-MA/OD3MA não foi observado pico no difratograma, indicando,

segundo os autores, a formação de uma estrutura esfoliada quando processado em presença de ar. Os resultados de MET para estes sistemas mostraram que as camadas de argila estavam esfoliadas. Para o processamento na presença de nitrogênio todos os sistemas apresentaram aumento da distância basal. Assim, os resultados de XRD e TEM mostraram que a presença de oxigênio durante a preparação pode desempenhar um papel importante na formação de uma estrutura de nanocompósito. Além disso, a tendência para formar nanocompósitos com estrutura intercalada ou esfoliada foi maior quando a montmorilonita organofílica OD3MA foi usada em comparação com a MT2EtOH. Segundo os autores, esta última, possui em seu sal orgânico grupos reativos que reagiram com o oxigênio, degradando-se. Os dados de DSC mostraram que tanto a matriz polimérica quanto o nanocompósito exibiram comportamento de fusão e cristalização semelhantes, mudando apenas no resfriamento, onde o nanocompósito apresentou um pequeno aumento de temperatura de cristalização. Comparando os resultado de degradação térmica (sob fluxo de nitrogênio) e de degradação termooxidativa (sob fluxo de ar) ficou evidenciado que o efeito da esfoliação das camadas de silicato é mais pronunciado durante a termooxidação. Ficou evidenciado menor nível de degradação termooxidativa devido possivelmente à presença de silicatos em camadas esfoliadas que dificulta a difusão do oxigênio.

Mailhot et al. (2003) avaliaram a influência da incorporação de nanocargas na fotooxidação do PP e na eficiência dos antioxidantes. A montmorilonita foi modificada organicamente (OMMT) com um cátion alquil amônio. O PP-g-MA foi usado como agente compatibilizante. As amostras foram preparadas pelo método de intercalação por fusão em extrusora dupla rosca co-rotativa. Foi utilizadao 0,1 % em peso do antioxidante Irganox 1010. O Tinuvin 765 foi usado para conferir a fotoestabilização. Foram obtidas amostras com 5 % em peso de argila organofílica. O estado de dispersão da montmorilonita dentro da matriz de polipropileno foi analisado por MET. Fotoenvelhecimento acelerado dos nanocompósitos foi conduzido a $\lambda > 300nm$ e 60 °C, tendo o surgimento dos grupos peróxidos e carbonilas acompanhados por FTIR. Os resultados de MET mostraram a obtenção de uma estrutura de nanocompósito intercalado. No fotoenvelhecimento, o nanocompósito PP/PP-g-MA/OMMT estabilizado mostrou comportamento intermediário entre o comportamento do PP estabilizado e o não estabilizado, degradando-se mais do que o PP estabilizado e menos do que o não estabilizado.

Os autores submeteram o nanocompósito e o PP estabilizado a um processo de extração dos estabilizantes. O nanocompósito apresentou, no espectro obtido com a espectroscopia no UV visivel, picos correspondentes ao Irganoxi 1010, enquanto que o PP estabilizado não apresentou tais picos. Os autores atribuiram isto a forte interação entre o estabilizante e as partículas de argila, fazendo com que as moléculas do estabilizante migrassem para as vizinhanças das camadas da argila. Assim, esta migração teria influenciado a atuação do estabilizante na proteção da matriz polimérica. Os autores também estudaram o fotoenvelhecimento dos sistemas PP/OMMT e PP/PP-MA. Eles verificaram que a OMMT e o PP-MA, isoladamente, não modificaram a taxa de fotodegradação do PP.

Andrade (2003) estudou a preparação de nanocompósitos de polipropileno/bentonita pelo método de intercalação por fusão, empregando uma extrusora dupla rosca contra-rotativa acoplada a um reômetro de torque Haake. Na primeira etapa do trabalho, foram utilizadas cinco amostras de bentonita nacionais denominadas de Cubati, Verde Lodo, Verde Claro, Sortida e Chocolate, provenientes de Cubati e de Boa Vista/PB. A escolha das bentonitas a serem organofilizadas (tratadas com os sais quaternários de amônio) foi feita com base na capacidade de troca de cátions das mesmas. Para a determinação da capacidade de troca de cátions das bentonitas foi empregado o método de titulação com azul de metileno. Dentre as cinco bentonitas avaliadas, a Verde Lodo (CTC = 56 meq/ 100g de argila) e a Chocolate (CTC = 48 meq/ 100g de argila) foram as escolhidas, para organofilização, por apresentarem os maiores valores de CTC. Elas foram tratadas com sais quaternários de amônio visando sintetizar argilas organofílicas. Os sais quaternários de amônio utilizados na síntese das argilas organofílicas foram: cloreto de alquil dimetil benzil amônio (Dodigen 1611) e o brometo de cetil trimetil amônio (Cetremide). Essas argilas foram caracterizadas por difração de raios-X, espectroscopia de infravermelho, análise termogravimétrica e inchamento de Foster. Os resultados destas análises mostraram que o sal quaternário de amônio foi incorporado às bentonitas confirmando assim a organofilização das bentonitas estudadas. O sal Dodigen foi mais efetivo no aumento do espaçamento basal. Entretanto, as argilas modificadas com este sal apresentaram estabilidade termooxidativa inferior as argilas modificadas com o Cetremide. A Verde Lodo foi a bentonita que apresentou a maior expansão basal na presença dos sais quaternários de amônio e maior grau de inchamento de Foster em óleo diesel e

tolueno. Assim, a bentonita Verde Lodo foi escolhida para o desenvolvimento dos nanocompósitos com matriz de polipropileno. Na segunda parte do trabalho, as bentonitas organofílicas foram incorporadas ao polipropileno. Inicialmente, a influência das condições de processamento (velocidade da rosca e temperatura) na formação de nanocompósito foi avaliada. Os sistemas com 1 % de Verde Lodo modificada com o Dodigem 1611 foram processados a 210 °C e variou-se a velocidade de rotação da rosca (60 rpm e 120rpm). As melhores propriedades mecânicas (módulo de Young, resistência à tração e alongamento na ruptura) e dispersão das partículas de argila foram obtidas para o sistema processado a 60 rpm. O que foi atribuído ao maior tempo de residência na extrusora proporcionado por estas condições ao material processado. Sob estas condições de processamento (210 °C e 60 rpm) os sistemas obtidos com a Verde Lodo não modificada e modificada com o Cetremide e Dodigen 1611 contendo 1, 3 e 5 % em peso de argila foram obtidos. As propriedades dos nanocompósitos PP/bentonita organofílica foram avaliadas por DRX, TG, DSC e propriedades mecânicas. Melhores propriedades mecânicas (resistência à tração e módulo de elasticidade) foram apresentados pelo sistema PP/bentonita Verde Lodo tratada com Cetremide com teor de argila de 1% em peso. Isto foi atribuido pela a autora a possível formação de um nanocompósito com parte da estrutura esfoliada/delaminada. Dados de difração de raios-X indicam a provável formação de nanocompósito PP/bentonita apenas para o caso onde a argila foi tratada com Cetremide. A autora atribuiu a decomposição do Dodigen (que ocorreu em temperatura máxima de 210 °C) foi responsável pela não formação de nanocompósitos PP/bentonita Verde Lodo tratada com esse sal. As análises de DSC e TG mostraram que a incorporação da bentonita Verde Lodo ao PP puro catalisa a degradação do mesmo. Dentre os sistemas PP/bentonita estudados o que apresentou maior estabilidade térmica foi aquele que empregou a argila tratada com Cetremide. A autora observou ainda que é possível obter nanocompósitos PP/bentonita empregando uma matriz não modificada. Observou-se também que embora a bentonita empregada (Verde Lodo) seja do tipo parcialmente sódica ela pode ser organofilizada e utilizada na obtenção de nanocompósitos.

García-López et al. (2003) obtiveram nanocompósitos de PP/argila através do método de intercalação por fusão e estudaram o efeito de agentes de dispersão e a modificação orgânica da bentonita na dispersão das partículas de argila. Eles

utilizaram duas argilas diferentes, uma montmorilonita organonofílica comercial e uma bentonita sódica purificada e modificada com octadecilamônio e dois tipos de agente de dispersão o PP-g-MA e o PP enxertado com o dietil maleato (PP-DEM). A influência relacionada a cada fator foi observada através de análise estrutural (DRX e MET) e propriedades mecânicas. As melhores propriedades mecânicas foram obtidas quando a argila organofílica comercial e o PP-MA foram empregados. Os autores relacionaram o baixo desempenho dos sistemas obtidos com a argila sódica modificada por eles a presença de impurezas que persistiram mesmo após o tratamento orgânico. As impurezas teriam agido como pontos concentradores de tensões. A argila comercial apresenta alta pureza. Os melhores resultados dos sistemas onde o PP-g-MA foi empregado foram atribuídos ao maior número de grupos carbonilas deste polímero, em relação ao PP-DEM, que teriam reagido em maior grau com o sal orgânico octadecilamina empregado na organofilização das argilas. Assim, o PP-g-MA teria interagido em maior grau com as partículas da argila levando a sua intercalação e esfoliação. Os autores concluiriam que a modificação da argila e as condições de processamento não são suficientes para promover uma apropriada distribuição em escala nanométrica das partículas da argila e uma distribuição homogênea na matriz polimérica. A modificação da matriz com agentes de dispersão agiria sinergicamente com a modificação da argila para obtenção de nanocompósitos com propriedades desejadas quando um polímero não polar é empregado.

Nowacki et al. (2004) estudaram a cristalização do nanocompósito PP/PP-g-MA/montmorilonita organofílica por meio de microscopia óptica em condições isotérmicas e no estado quiescente e na presença de cisalhamento. A cristalização isotérmica e não isotérmica também foram investigadas por DSC. Os autores observaram fraca atividade de nucleação da montmorilonita durante a cristalização em condições quiescente, aumentando com o teor de argila. O cisalhamento aumentou a nucleação de cristais nos nanocompósitos estudados.

## 2.11. Degradação Termooxidaditiva

A degradação quase sempre ocorre simultaneamente por mais de um processo, como a degradação termohidrolítica, termooxidativa, fotooxidativa, etc. Estes mecanismos ocorrem durante o processamento, estocagem e/ou durante o uso do produto final. Por exemplo, durante o processamento pode haver degradação térmica, mecânica e oxidativa, enquanto que durante exposição natural ocorrem fotooxidação, termooxidação, hidrólise e ozonólise (Rabello, 2000).

A degradação termooxidativa é a degradação por oxigênio atmosférico ou outros oxidantes iniciada por processos térmicos, ocorrendo durante o uso (normalmente em temperaturas elevadas) ou, mais freqüentemente, durante o processamento. Depende da presença de grupos e ligações facilmente oxidável na macromolécula (Carlsson & Wiles, 1976).

As reações básicas do processo oxidativo estão mostradas na Figura 2.13, compreendendo as etapas de iniciação, propagação, ramificação e terminação. A iniciação ocorre pela quebra de ligações covalentes do polímero ou de impurezas presentes. O radical alquil obtido na iniciação ($R^{\bullet}$) é altamente reativo com o oxigênio formando um radical peróxido ($ROO^{\bullet}$) que reage novamente com o polímero gerando hidroperóxido (ROOH) e outro radical alquil. Os hidroperóxidos são compostos altamente instáveis e se decompõem facilmente (reações 4 e 5) dando prosseguimento às reações oxidativas. As reações terminam no acoplamento de dois radicais livres (reações 8-10), mas não necessariamente gerando produtos estáveis. Os peróxidos obtidos nas reações 9 e 10 também são instáveis e formam novos radicais livres. Dos produtos obtidos das reações mostradas na Figura 2.13 apenas o ROH (reação 6) e R-R (reação 8) são estáveis. Essa constate reiniciação da reação explica a natureza autocatalítica das reações oxidativas (Byrk, 1991).

Em temperaturas elevadas, a velocidade de cisão da cadeia normalmente é maior do que a de terminação e há uma catálise das reações 1, 4 e 5 da Figura 2.13.

Iniciação

$$RH \xrightarrow{\Delta} R^{\bullet} \qquad (1)$$

Propagação

$$R^{\cdot} + O_2 \longrightarrow ROO^{\cdot} \quad (2)$$

$$ROO^{\cdot} + HR \longrightarrow ROOH + R^{\cdot} \quad (3)$$

Ramificação

$$ROOH \xrightarrow{\Delta} RO^{\cdot} + {}^{\cdot}OH \quad (4)$$

$$2ROOH \xrightarrow{\Delta} ROO^{\cdot} + RO^{\cdot} + H_2O \quad (5)$$

$$RO^{\cdot} + RH \longrightarrow ROH + R^{\cdot} \quad (6)$$

$$HO^{\cdot} + RH \longrightarrow R^{\cdot} + H_2O \quad (7)$$

Terminação

$$R^{\cdot} + R^{\cdot} \longrightarrow R{-}R \quad (8)$$

$$ROO^{\cdot} + R^{\cdot} \longrightarrow R{-}O{-}O{-}R \quad (10)$$

$$ROO^{\cdot} + ROO^{\cdot} \longrightarrow R{-}O{-}O{-}R + O_2 \quad (11)$$

Figura 2.13. Mecanismo geral da termooxidação. Fonte: Rabello (2000).

No PP, as reações de termooxidação conduzem a redução do tamanho das moléculas e várias mudanças dentro das moléculas, com a formação de grupos carbonilas, hidroperoxido, álcool, éster, etc., modificando a estrutura regular do PP (Figura 2.14) (Rabello, 2000).

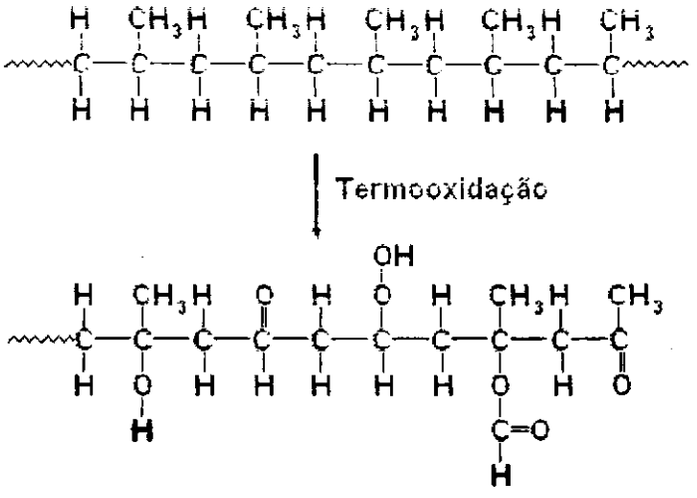



Figura 2.14. Representação da molécula do PP após extensiva termooxidação. Fonte: Rabello (2000).

A presença de íons metálicos ($Cu^{+}$, $Mn^{++}$, $Fe^{++}$, $Ti^{-3}$ e $Co^{++}$) pode catalisar a decomposição de polímero ou hidroperóxidos presentes, conforme a Figura 2.15. Estes íons podem provenientes de resíduos de catalisador; traços de metais de máquinas de processamento; cargas minerais e de substrato de revestimento (fios condutores). Pelas reações mostradas na Figura 2.15, percebe-se que pequenas quantidades de íons podem provocar grandes efeitos degradativos uma vez que os mesmos não são consumidos durante a exposição.

$$ROOH + Me^{++} \longrightarrow RO^{\cdot} + Me^{+++} + {}^{-}OH$$

$$ROOH + Me^{+++} \longrightarrow ROO^{\cdot} + Me^{++} + H^{+}$$

Figura 2.15. Reações de um íon metálico com um hidroperóxido. Fonte: Agnelli (1999).

A dependência da concentração e difusão de oxigênio é um aspecto fundamental da degradação oxidativa do polímero. Em materiais espessos, as reações oxidativas podem ficar restritas às camadas superficiais da peça. Isto ocorre, pois o oxigênio é consumido rapidamente durante a sua difusão para o interior do produto, gerando um perfil de degradação dependente da velocidade de difusão do oxigênio, que por sua vez é característico do tipo de polímero e de sua estrutura física. O perfil de degradação é um aspecto importante na definição do

comportamento mecânico e do mecanismo de fratura dos polímeros degradados (Byrk, 1991).

# 4. PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo, será feita uma descrição dos materiais selecionados e dos métodos utilizados para o desenvolvimento desta pesquisa. Serão descritos os materiais usados para a preparação das argilas organofílicas e para a preparação dos nanocompósitos poliméricos; a metodologia empregada para tal finalidade e os métodos de caracterização destes materiais.

## 4.1. Materiais

Os materiais utilizados no desenvolvimento deste estudo foram:

- *polipropileno*: O polipropileno empregado neste estudo foi o PPH103 fornecido pela OPP Petroquímica (Recife-Brasil) e foi usado como recebido. De acordo com a informação do fornecedor, este polímero é indicado para moldagem por injeção e é suficientemente estabilizado para minimizar a degradação significativa durante processamento e a vida útil. Algumas propriedades desse polímero estão apresentadas na Tabela 4.1.

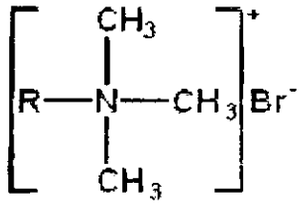
Tabela 4.1. Propriedades do PP H103.

| Propriedades | Método ASTM | Unidades | Valores |
|---|---|---|---|
| Densidade (23 °C) | D-792-A | g/cm$^3$ | 0,905 |
| Resistência à tração | D-638 | MPa | 33 |
| Alongamento na ruptura | D-638 | % | 12 |
| Dureza Rockwel | D-785-A | Escala R | 94 |
| Resistência ao Impacto IZOD a 23 °C | D-256-A | J/m | 20 |
| Temperatura de flexão térmica (HDT) a 1.820 kPa | D-648 | °C | 57 |
| Índice de Fluidez (230 °C/2,16 kg) | D-1238-L | g/10min | 40 |

Fonte: Braskem, 2004.

- *bentonitas*: duas bentonitas foram empregadas neste estudo, uma sódica comercial e uma policatiônica natural. A sódica comercial foi a Brasgel PA (BRG) com uma capacidade de troca do cátion (CTC) de 84 meq/100g e a policatiônica natural Verde Lodo (VDL) com uma capacidade de troca do cátion (CTC) de 56 meq/100g. Estas determinações foram feitas através do método de adsorção de azul de metileno, descrito em Chen et al. (1974). A VDL foi recebida na forma bruta e apenas foi passada em peneira ABNT nº 200 (D < 0,074 mm) sem sofrer nenhum tratamento prévio de purificação. As argilas foram fornecidas pela Bentonit União Nordeste (BUN) - Campina Grande/Paraíba. De acordo com o estudo realizado por Amorim (2003) a bentonita BRG tem como cátion trocável predominante o $Na^+$ e a bentonita VDL possui, além do $Na^+$, o $Ca^{2+}$ e o $Mg^{2+}$ em teores consideráveis, confirmando a natureza sódica da BRG e policatiônica da VDL. Este estudo também mostrou que estas bentonitas possuem como argilomieral predominante pertencente ao grupo da esmectita, provavelmente a montmorilonita ou membros da série nontronita-beidelita. Além deste argilomineral, foi detectada a presença do quartzo em todas as bentonitas e da caulinita na bentonita VDL.

- *sal orgânico*: o sal orgânico usado para preparar as bentonitas organofílicas foi o brometo de cetil trimetil amônio ($C_{12}H_{33}N^+(CH_3)_3Br^-$, de nome comercial Cetremide), fornecido pela Vetec. A sua estrutura química está apresentada na Figura 4.1.




$R = C_{16}H_{33}$

Figura 4.1. Estrutura quimica do sal brometo de cetil trimetil amônio (Cetremide).

## 4.2. Métodos

### 4.2.1. Modificação das Bentonitas

Para obter argilas organicamente modificadas, as bentonitas (32 g) foram dispersas com o Cetremide (9,8 g) em água destilada (1600 ml) a 80 °C por 30 min sob agitação constante. O produto foi filtrado e lavado com água destilada (2000 ml) a fim de remover o $Br^-$. As bentonitas modificadas foram secas por 48 h a 60 °C; moídas e passadas em peneira ABNT nº 200 (D < 0,074 mm). A bentonita BRG modificada foi denominada de MBRG e a VDL modificada de MVDL.

### 4.2.2 Caracterização das Bentonitas

As amostras de argila antes e depois da modificação foram caracterizadas por FTIR, DRX, TG e análise química.

#### 4.2.2.1. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

As análises de FTIR foram conduzidas em um espectrômetro de infravermelho de marca AVATAR TM 360 ESP Nicolet e com varredura de 4000 a 400 $cm^{-1}$ do laboratório do Departamento de Engenharia de Materiais - DEMa do CCT/UFCG, Campina Grande, PB. As amostras de bentonita foram caracterizadas na forma de pastilhas prensadas com KBr.

#### 4.2.2.2. Difração de Raios-X (DRX)

As análises de DRX foram conduzidas em aparelho XRD-6000 Shimadzu utilizando radiação Kα do cobre, tensão de 40 KV, corrente de 40 mA, varredura entre 2θ de 2 a 30° e velocidade de varredura de 2 °/min . Estas análises foram realizadas no laboratório do Centro de Tecnologias do Gás - CTGás, Natal, RN.

4.2.2.3. Termogravimetria (TG)

A TG foi conduzida em aparelho TGA S1H da Shimadzu, empregando cerca de 21 mg de amostra e taxa de aquecimento de 10 °C/min, de 30 a 900 °C, utilizando uma atmosfera de ar. Estas análises também foram realizadas no laboratório do Centro de Tecnologias do Gás - CTGás, Natal, RN;

4.2.2.4. Análise Química

As análises químicas foram realizadas segundo os métodos clássicos no Laboratório de Análise Minerais - LAM, do CCT/UFCG, Campina Grande, PB.

4.2.3. Método de Incorporação das Bentonitas ao PP

Para avaliar a melhor forma de incorporação das bentonitas ao PP dois métodos foram estudados:

- *método 1* - este método foi o empregado por Andrade (2003) no qual foi feita a alimentação direta na extrusora da bentonita (pó) misturada a frio ao PP (grânulos) de forma a obter um teor nominal de argila de 1 e 3 % em massa;

- *método 2* - neste método concentrados na proporção 1:1 de PP/bentonita foram preparados em misturador interno (Reomix 600) acoplado ao reômetro de torque Haake, operando a 210 °C e 60 rpm por 10min e com rotores do tipo "roller", para então, ser misturados ao PP e alimentado na extrusora. Este concentrado, na forma de grãos, foram dosados no PP de maneira a se obter teores nominais de 1 e 3 % em massa de bentonita no sistema PP/bentonita.

Independente do método de incorporação empregado, as misturas foram processadas em uma extrusora dupla-rosca contra-rotativa acoplada ao reômetro de torque Haake, empregando o seguinte perfil de temperatura: 150 °C na zona 1 e 210 °C nas demais zonas. A velocidade de processamento foi de 60rpm. Após a extrusão, as amostras foram resfriadas ao ar, trituradas e secas a 110 °C por 6 h.

Para esta primeira etapa do estudo foi escolhida a bentonita BRG por apresentar maior CTC. Sistemas de PP/BRG e PP/MBRG foram obtidos e a nomenclatura adotada para os sistemas estudados, em termos do teor de argila nominal, foram PP/BRG 1 e PP/MBRG 1 para os sistemas onde 1 % em massa de BRG e MBRG, respectivamente, foram empregados; e da mesma forma PP/BRG 3 e PP/MBRG 3 para os sistemas com 3 % em massa de BRG e MBRG. A influência do método de incorporação da bentonita ao PP foi avaliada por determinação do teor real de bentonita incorporado ao PP e propriedades mecânicas.

#### 4.2.3.1. Teor Real de Bentonita Incorporada ao PP

O teor real de bentonita incorporado ao PP foi determinado pela diferença de massa antes e depois da queima das amostras PP/bentonita em mufla a 550 °C por 3h e descontando o teor de água da argila (determina por TG) como descrito por Boesel (2001). Cinco determinações foram realizadas por cada amostra;

#### 4.2.3.2. Propriedades Mecânicas

Os sistemas PP/bentonita foram submetidos a ensaios mecânicos para avaliar a resistência a tração e módulo de elasticidade. Corpos de prova de tração tipo I, segundo a norma ASTM D638, moldados por compressão a 210 °C e 12 MPa por 5 min foram testados em uma máquina universal de ensaios Lloyd LK-10kN empregando uma taxa de deslocamento de 50 mm/min.

### 4.2.4. Temperatura de Processamento

Após a escolha da melhor forma de incorporação da bentonita ao PP, foi realizada a avaliação do efeito da redução da temperatura de processamento, conforme sugerido por Andrade (2003), na obtenção e propriedades mecânicas do nanocompósito PP/bentonita em teores de 1 e 3 % em massa de bentonitas. Os sistemas foram preparados empregando o método de incorporação que favoreceu a melhor dispersão da carga na matriz polimérica e utilizando uma extrusora dupla-

rosca contra-rotativa acoplada ao reômetro de torque Haake com velocidade de 60 rpm e duas temperaturas de processamento (210 °C e 180 °C). A temperatura de 180 °C foi determinada a partir da análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) do PP. Esta foi feita para determinar até que valor a temperatura de processamento poderia ser reduzida. A análise de DSC foi conduzida em aparelho Perkim Elmer-DSC7 operando a uma taxa de 10 °C/min, de 30 até 250 °C em atmosfera de ar. As transições térmicas foram determinadas na primeira corrida. A quantidade de amostra empregada foi de 10 ± 0,2 mg.

A influência da temperatura de processamento foi avaliada por meio das propriedades mecânicas.

#### 4.2.4.1. Propriedades Mecânicas

Os sistemas PP/bentonita foram submetidos a ensaios mecânicos para avaliar a resistência a tração e módulo de elasticidade, segundo a norma ASTM D638. Os ensaios foram conduzidos em uma máquina universal de ensaios Lloyd LK-10KN empregando as mesmas condições já descritas no item 4.2.3.2.

### 4.2.5. Avaliação do Tipo e Modificação da Bentonita nas Propriedades dos Sistemas PP/Bentonita

Determinado o método de incorporação da bentonita ao PP e a temperatura de processamento otimizados, os sistemas de PP com as bentonitas BRG, MBRG, VDL e MVDL foram preparados utilizando estas condições. Os sistemas com teores nominais de 1, 2, 3 e 5 % em massa, tiveram a nomenclatura semelhante a das etapas anteriores, ou seja, PP/BRG 1 e PP/MBRG 1 para os sistemas onde 1 % em massa de BRG e MBRG foram empregados, PP/BRG 2 e PP/MBRG 2 para os sistemas onde 2 % em massa de BRG e MBRG foram empregados, e assim por diante para todos os teores e tipos de bentonita empregados. Para avaliar o efeito do tipo e da modificação da bentonita nas propriedades dos sistemas PP/bentonita determinou-se: teor real da bentonita incorporado ao PP, propriedades mecânicas, difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, envelhecimento térmico e

termogravimetria. O teor real de bentonita incorporado ao PP foi determinado como descrito no item 4.2.3.1.

#### 4.2.5.1. Propriedades Mecânicas

Corpos de prova de tração tipo I (ASTM D638, 1988), moldados por compressão a 210 °C e 12 MPa dos sistemas PP/bentonita foram submetidos a ensaios mecânicos para avaliar módulo de Young, resistência a tração, deformação no escoamento e trabalho no escoamento, segundo a norma ASTM D638, 1988. Os ensaios foram conduzidos em uma máquina universal de ensaios Lloyd LK-10KN empregando uma taxa de deslocamento de 50 mm/min.

#### 4.2.5.2. Difração de Raios-X (DRX)

Conforme descrito no item 4.2.2.2, esta análise foi conduzida em aparelho XRD-6000 Shimadzu utilizando radiação Kα do cobre, tensão de 40 KV, corrente de 40 mA, com varredura entre 2θ de 2° a 30° e com velocidade de varredura de 2 °/min.

#### 4.2.5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Visando avaliar a formação aglomerados, corpos de prova de tração, foram fraturados em nitrogênio líquido e as superfícies de fratura foram recobertas com ouro e analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Esta análise foi conduzida com detector de retroespalhamento, sistema de baixo vácuo e microanálise por EDX da Shimadzu modelo SSX-550 no laboratório do Centro de Tecnologias do Gás - CTGás, Natal, RN.

4.2.5.4. Envelhecimento Térmico

A estabilidade térmica dos sistemas PP/bentonita foi avaliada através de envelhecimento térmico e termogravimetria.

O envelhecimento térmico foi conduzido a 110 °C em estufa com circulação forçada de ar. Neste teste foram utilizados filmes obtidos por compressão a 210 °C e 12 MPa, com espessura média de 50 µm que foram expostos por um período de 0 a 165 h e analisados por FTIR para verificar o surgimento de grupos carbonila, indicador da degradação. Para quantificar a degradação do PP o índice de carbonila foi calculado pela relação entre as áreas abaixo da banda correspondente aos grupos carbonila (1700-1800 $cm^{-1}$) e a área do pico que não é afetado pela degradação (2720 $cm^{-1}$) (Rabello & White, 1997).

4.2.5.5. Termogravimetria (TG)

A termogravimetria (TG) foi conduzida em aparelho TGA S1H da Shimadzu, empregando cerca de 21 mg de amostra e taxa de aquecimento de 10 °C/min, de 30 °C a 900 °C. Foram utilizadas atmosferas de ar (oxidativa) e de nitrogênio (atmosfera inerte) para avaliar o comportamento da degradação termooxidativa e térmica, respectivamente, destes sistemas e fazer uma comparação com os resultados obtidos no teste de envelhecimento térmico.

# 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados das caracterizações das bentonitas não modificadas e modificadas organicamente e dos sistemas PP/bentonita.

## 5.1. Caracterização das Bentonitas

### 5.1.1. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

Os resultados de FTIR das bentonitas estão mostrados na Figura 5.1. Comparando os espectros das bentonitas não modificadas (BRG e VDL) com os das bentonitas modificadas com o sal quaternário de amônio – Cetremide - (MBRG e MVDL) observa-se o surgimento de novas bandas características do sal: em 2922 $cm^{-1}$ (para a MBRG) e em 2925 $cm^{-1}$ (para a MVDL) correspondentes às vibrações de estiramento assimétrico do grupo $CH_2$; em 2846 $cm^{-1}$ (para a MBRG) e em 2850 $cm^{-1}$ (para a MVDL) correspondente ao estiramento simétrico do grupo $CH_2$ e em 1487 $cm^{-1}$ (para ambas as bentonitas modificadas) correspondente às vibrações de flexão dos grupos $CH_3$. Esta análise indica que houve a incorporação das cadeias do sal nas bentonitas modificadas (Kozak & Domka, 2004).

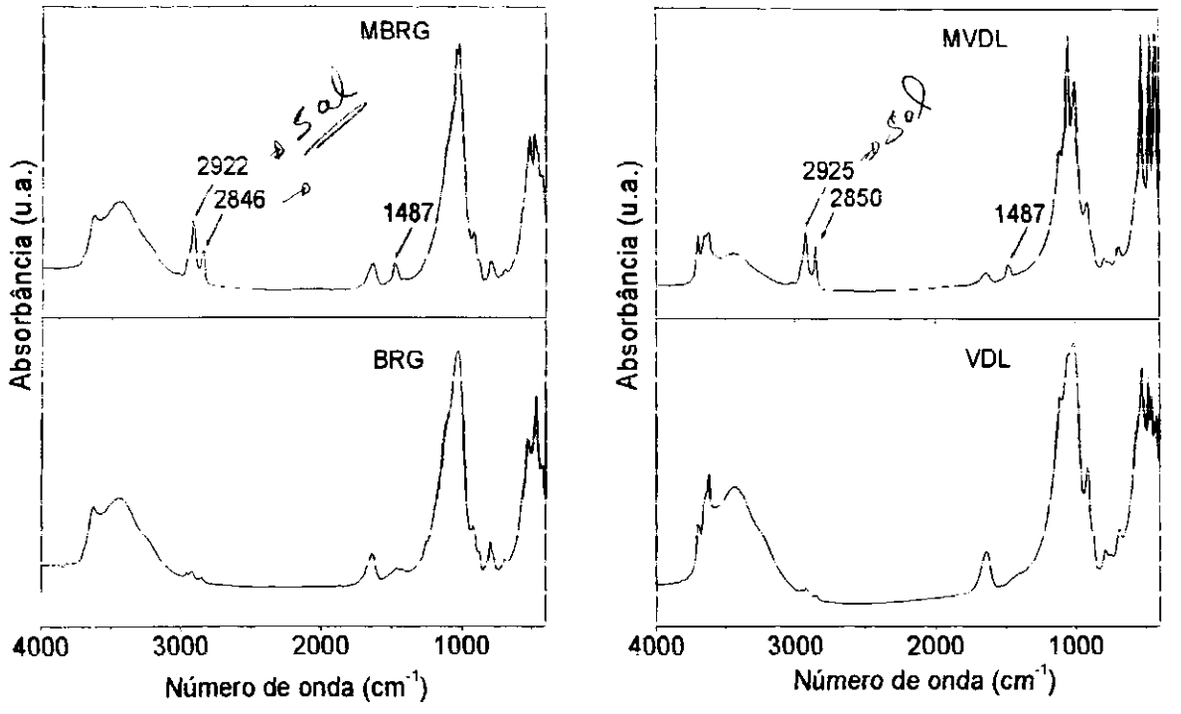



Figura 5.1. Espectros de FTIR das argilas: (a) BRG e MBRG e (b) VDL e MVDL.

### 5.1.2. Difração de Raios-X (DRX)

As análises de DRX das bentonitas BRG, MBRG, VDL e MVDL estão mostradas na Figura 5.2. Os resultados confirmam a presença de montmorilonita (M) nas bentonitas com as reflexões do plano (001) ($M_{001}$ na Figura 5.2). Todas as bentonitas mostraram, também, a presença do quartzo (Q). Porém, a VDL e MVDL apresentaram ainda a caulinita (C), como já foi observado por Amorim (2003). Mesmo assim, esta bentonita apresentou um deslocamento do ângulo 2θ quando a argila foi organofilizada.

Os difratogramas das bentonitas modificadas (também na Figura 5.2) revelaram um deslocamento da posição do plano (001). Ao ângulo 2θ mudou de 6,20° (BRG) para 3,80° (MBRG) e de 5,70° (VDL) para 4,32° (MVDL), indicado aumento da distância basal ($d_{001}$) com a modificação das bentonitas. A distância basal ($d_{001}$) foi calculada a partir dos valores do ângulo 2θ de acordo com Souza Santos (1989) e os resultados estão reportados na Tabela 5.1. Nota-se que a bentonita BRG apresentou maior aumento (expansão interplanar basal - $d_{001}$), passando de 1,42 nm (BRG) para 2,32 nm (MBRG), correspondendo a um aumento

de 63 %. A bentonita VDL, por sua vez, passou de 1,50 nm (VDL) para 2,06 nm (MVDL), correspondendo a um aumento de 37 %. Isto confirma a intercalação das moléculas do sal entre as lamelas das bentonitas.

Os dados de DRX (Figura 5.2) mostram ainda que o quartzo e a caulinita permaneceram na bentonitas após a modificação orgânica, indicando que o único efeito do sal na estrutura das amostras foi a intercalação nos planos (001) da montmorilonita.

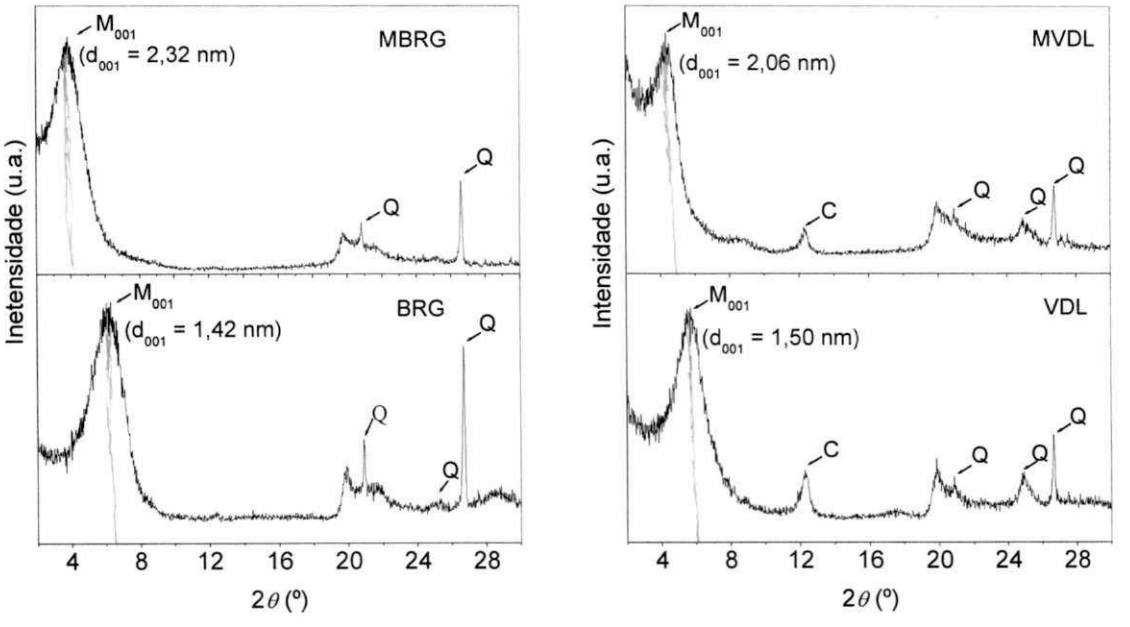



Figura 5.2. Análise de DRX das bentonitas: em (a) BRG, MBRG e em (b) VDL, MVDL.

Tabela 5.1. Valores de $d_{001}$ das bentonitas.

| Bentonita | 2θ (°) | $d_{001}$ (nm) |
|---|---|---|
| BRG | 6,20 | 1,42 |
| MBRG | 3,80 | 2,32 |
| VDL | 5,70 | 1,50 |
| MVDL | 4,32 | 2,06 |

### 5.1.3. Termogravimetria (TG)

A Figura 5.3 mostra as curvas de TG e de DTG (derivada) das bentonitas BRG, MBRG, VDL e MVDL. Observa-se a partir desta figura que as bentonitas apresentam uma etapa de decomposição que ocorre na faixa de 30 °C a 173 °C, correspondente a perda de água adsorvida, e outra na faixa de 430 °C a 634 °C, correspondente à deshidroxilização do argilomineral. Para as argilas modificadas organicamente, duas novas perdas apareceram: (i) uma perda de massa na faixa de 180 °C a 400 °C com um máximo em 300 °C, correspondente à decomposição inicial do sal quaternário de amônio e (ii) uma perda de massa na faixa de 575 °C a 800 °C, correspondente à decomposição final do sal orgânico.

Xie et al. (2001) estudaram a degradação térmica e química de montmorilonita modificada com vários sais quaternários de alquil amônio e constataram que a argila catalisou a degradação dos sais orgânicos. A temperatura de decomposição dos sais teve uma redução de 15 a 25 °C com sua incorporação à argila. Eles atribuíram isto ao fato de que o sal orgânico se decompõe através de eliminação de Hoffman ou reação nucleofílica $S_N2$ em presença de um íon básico. Na argila organofílica, a superfície básica do aluminosilicato viabiliza a reação de eliminação de Hoffman do sal, produzindo moléculas de alcanos, de alcenos e de amina terciária. Esta decomposição inicial ocorre com as moléculas do sal que estão no exterior ou dentro do espaço interlamelar e ocorrem em temperaturas abaixo da temperatura de decomposição do sal quaternário puro. A pequena quantidade do sal orgânico não confinada no espaço interlamelar, associada com a superfície do aluminosilicato ou a pequenas moléculas iônicas, é evaporada inicialmente, sendo responsáveis pela perda de massa ocorrida entre 180 e 400 °C. As moléculas de alta massa molecular, produto da decomposição do sal orgânico, ficam retidas no espaço interlamelar. Com o aumento da temperatura estas moléculas sofrem reações de cisão de cadeia e condensação de radicais livres. A presença de oxigênio e espécies metálicas na estrutura da montmorilonita pode servir de catalisador para a reação de ruptura oxidativa dos alcenos, favorecendo a produção e aumento da volatilização de moléculas de baixo peso molecular a altas temperaturas. Isto explica a segunda perda de massa entre 575 e 800 °C.

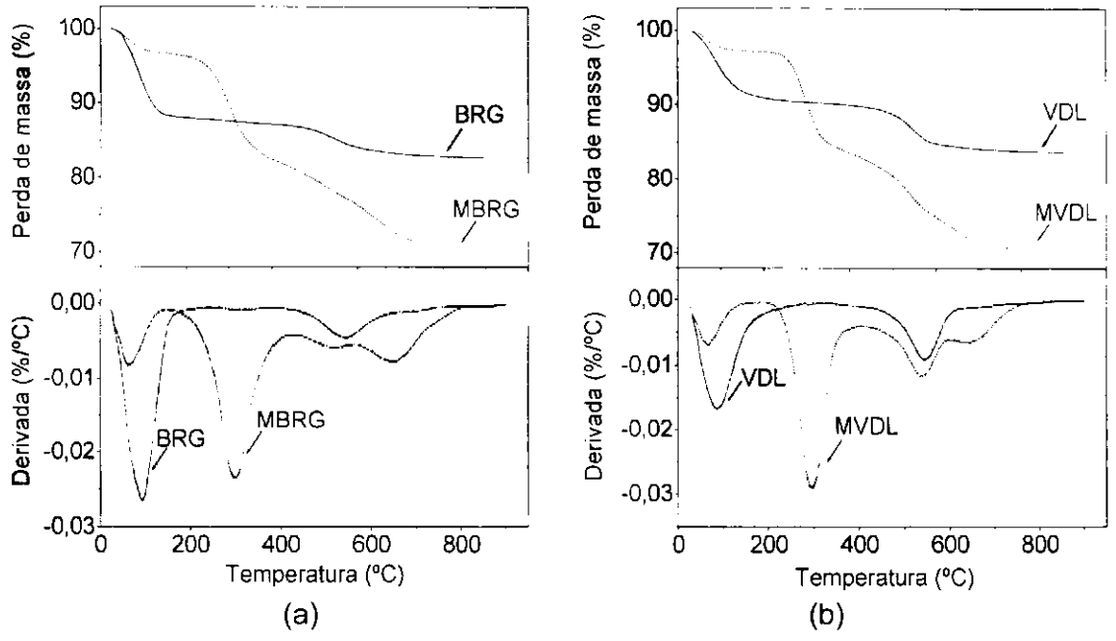



Figura 5.3. Curvas de TG e DTG das bentonitas: em (a) BRG, MBRG e em (b) VDL, MVDL.

Através das análises de TG foi calculado o teor de água e de sal orgânico incorporado nas bentonitas. Os resultados estão mostrados na Tabela 5.2. Verifica-se que os teores de água para as bentonitas não modificadas organicamente foram superiores aos teores para as bentonitas organofilizadas, sendo que as bentonitas BRG e MBRG tiveram a maior diferença. Estes resultados mostram que o caráter hidrofílico das argilas foi sensivelmente reduzido. O teor de sal orgânico incorporado nas bentonitas foi bem considerável, tendo a bentonita MBRG o maior teor de sal orgânico incorporado. Isto se deve, provavelmente, a natureza sódica da BRG comparada a natureza policatiônica da VDL. Além da maior CTC da BRG (84 meq/100g de argila) em relação a CTC da VDL (56 meq/100g). Estes resultados confirmam, como já foi visto por DRX e FTIR que bentonitas organofílicas foram sintetizadas e que a bentonita BRG mostrou maior eficácia na organofilização.

Tabela 5.2. Teores de água e sal orgânico para as bentonitas não modificadas e modificadas organicamente.

| Argila | Teor de água (%) | Teor de sal orgânico incorporado (%) |
|---|---|---|
| BRG | 11,98 | Ausente |
| MBRG | 3,26 | 22,45 |
| VDL | 9,20 | Ausente |
| MVDL | 2,69 | 21,14 |

### 5.1.4. Análise Química

Os resultados da análise química das bentonitas não modificadas (BRG e VDL) e modificadas organicamente (MBRG e MVDL), apresentados na Tabela 5.3, estão de acordo com os dados de FTIR, DRX e TG. Verifica-se que os valores da perda ao rubro das bentonitas modificadas organicamente foram bem superiores aos das bentonitas não modificadas. A perda ao rubro representa a perda de água adsorvida, água intercalada, água de coordenação, água de hidroxila e matérias orgânicas, entre outros (Souza Santos, 1989). A maior perda ao rubro apresentada pelas argilas MBRG e MVDL indica que o sal quaternário de amônio foi incorporado na estrutura das argilas e, portanto, argilas organofílicas foram sintetizadas.

Tabela 5.3. Composição (em %) obtida por análise química das bentonitas não modificadas e modificadas organicamente.

| Componentes | BRG | VDL | MBRG | MVDL |
|---|---|---|---|---|
| Perda ao rubro (PR) | 7,24 | 10,69 | 25,81 | 28,23 |
| Resíduo insolúvel (RI) | 1,03 | 2,18 | 2,64 | 1,48 |
| $SiO_2$ | 59,16 | 52,10 | 46,68 | 43,28 |
| $Fe_2O_3$ | 8,14 | 7,14 | 5,26 | 5,59 |
| $Al_2O_3$ | 21,09 | 23,90 | 19,00 | 18,00 |
| CaO | Traços | Traços | Traços | Traços |
| MgO | Traços | 2,00 | Traços | 2,00 |
| $Na_2O$ | 1,96 | 0,70 | 0,10 | 0,67 |
| $K_2O$ | 0,34 | 0,40 | 0,24 | 0,22 |

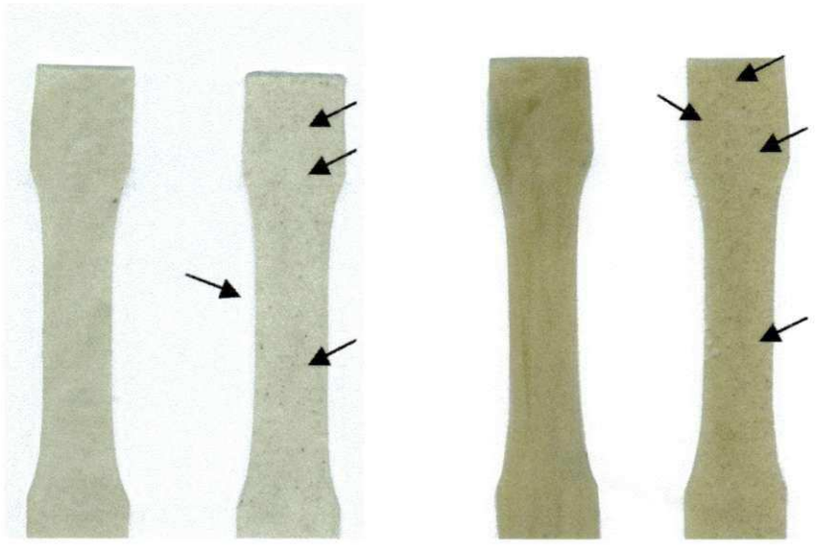
## 5.2. Influência do Método de Incorporação das Bentonitas ao PP

Uma vez que a bentonita BRG mostrou melhor desempenho na organofilização (incorporou a maior quantidade de sal quaternário de amônio), esta bentonita foi a escolhida para o estudo da influência do método de incorporação das bentonitas ao PP. Assim, os sistemas PP/BRG e PP/MBRG com teores nominais de bentonitas de 1 e 3 % em massa foram preparados utilizando os métodos 1 (extrusão direta da mistura a frio das bentonitas com o PP) e o método 2 (extrusão

do PP com o concentrado PP/bentonita preparado no misturador interno acoplado ao reômetro de torque Haake) e temperatura de processamento de 210 °C.

As Figuras 5.4a e 5.4b mostram fotografias dos corpos de prova dos sistemas PP/BRG e PP/MBRG obtidos pelo método 1 e 2.

Nota-se, pela Figura 5.4, que os sistemas obtidos pelo método 1 apresentaram fraca dispersão, principalmente quando o teor de argila passou de 1 % para 3 %, com tendência da argila organofílica formar aglomerados (pontos mais escuros dos corpos de prova dos sistemas PP/MBRG 1 e PP/MBRG 3 conforme indicado por setas na Figura 5.4a). Por outro lado, os sistemas obtidos através do método 2 mostraram boa dispersão e, visivelmente, não foi notada a formação de aglomerados da bentonita organofílica nestes sistemas.



PP/BRG 1 PP/MBRG 1 PP/BRG 3 PP/MBRG 3

(a)

PP/BRG 1 PP/MBRG 1 PP/BRG 3 PP/MBRG 3

(b)

Figura 5.4. Fotografias dos sistemas PP/BRG 1, PP/MBRG 1, PP/BRG 3 e PP/MBRG obtidos pelo método 1 (a) e pelo método 2 (b).

### 5.2.1. Teor Real de bentonita Incorporado ao PP

Os teores reais de bentonita incorporado ao PP determinados para os sistemas obtidos através dos métodos 1 e 2 estão mostrados na Tabela 5.4. Observa-se, que para os dois métodos utilizados os teores reais de bentonita

incorporado ao PP foram menores dos que os teores nominais, uma vez que na dosagem das bentonitas e do concentrado ao PP não foram descontados os teores de água e/ou de sal orgânico das bentonitas. Contudo, os sistemas obtidos através do método 1 apresentaram valores mais distantes dos teores nominais. Além disto, os desvios padrões das medidas do teor real de bentonita incorporado ao PP para os sistemas preparados pelo método 1 também foram maiores (Tabela 5.4) devido à má dispersão das partículas de bentonita. Por outro lado, os sistemas obtidos pelo método 2 tiveram valores de teor real de bentonita incorporado ao PP próximos dos teores nominais e menores desvios padrões em relação aos sistemas obtidos com o método 1.

Tabela 5.4. Valores do teor real de bentonita incorporado no PP.

| | Sistemas | Teor Nominal (% em peso) | Teor Real de Bentonita (% em peso) |
|---|---|---|---|
| **Método 1** | PP/BRG 1 | **1** | 0,561 ± 0,035 |
| | PP/BRG 3 | **3** | 2,017 ± 0,050 |
| | PP/MBRG 1 | **1** | 0,776 ± 0,024 |
| | PP/MBRG 3 | **3** | 2,258 ± 0,086 |
| **Método 2** | PP/BRG 1 | 1 | 0,864 ± 0,027 |
| | PP/BRG 3 | **3** | 2,364 ± 0,024 |
| | PP/MBRG 1 | **1** | 0,790 ± 0,050 |
| | PP/MBRG 3 | 3 | 2,490 ± 0,051 |

### 5.2.2. Propriedades Mecânicas

O módulo de Young e a resistência à tração estão apresentados nas Figuras 5.5 e 5.6 em função do teor real incorporado de argila para os sistemas obtidos com a bentonita Brasgel não modificada (BRG) e modificada (MBRG) utilizando o método 1 e método 2, respectivamente (os valores das propriedades mecânicas são mostrados na Tabelas 1 e 2 do Anexo). Para os sistemas PP/bentonita sintetizados pelo método 1 (Figuras 5.5a e 5.6b), as duas propriedades diminuíram em relação ao PP com incorporação da bentonita organofílica. Possivelmente, os aglomerados de partículas de bentonita formados neste caso (sistema utilizando método 1) (Figura 5.4a) tenham agido como concentrador de tensões, prejudicando estas propriedades. Por outro lado, para os sistemas obtidos pelo método 2, o módulo de

Young e a resistência à tração aumentaram com a incorporação de argila organofílica, pois para estes sistemas não houve a formação, visivelmente, de aglomerados. O aumento observado nas propriedades mecânicas não foi o que se esperava para um nanocompósito. Porém a formação ou não de um nanocompósito será avaliada posteriormente.

Quando a argila não modificada foi incorporada ao PP pelos dois métodos o módulo e a resistência à tração tenderam a aumentar. Para estes sistemas não foi observada a formação de aglomerados, porém a dispersão não foi boa quando o método 1 foi empregado. Ao ser empregado o método 2, a resistência à tração do sistema obtido com a bentonita não modificada mostrou superior a do sistema obtido com a bentonita modificada. A influência da modificação da bentonita nas propriedades mecânicas dos sistemas PP/bentonita será visto mais adiante.

Com base na dispersão das partículas; no teor real de argila incorporado e nas propriedades mecânicas pode-se concluir que o melhor método para incorporação da argila foi o método 2. Este método foi utilizado nas etapas seguintes deste estudo.

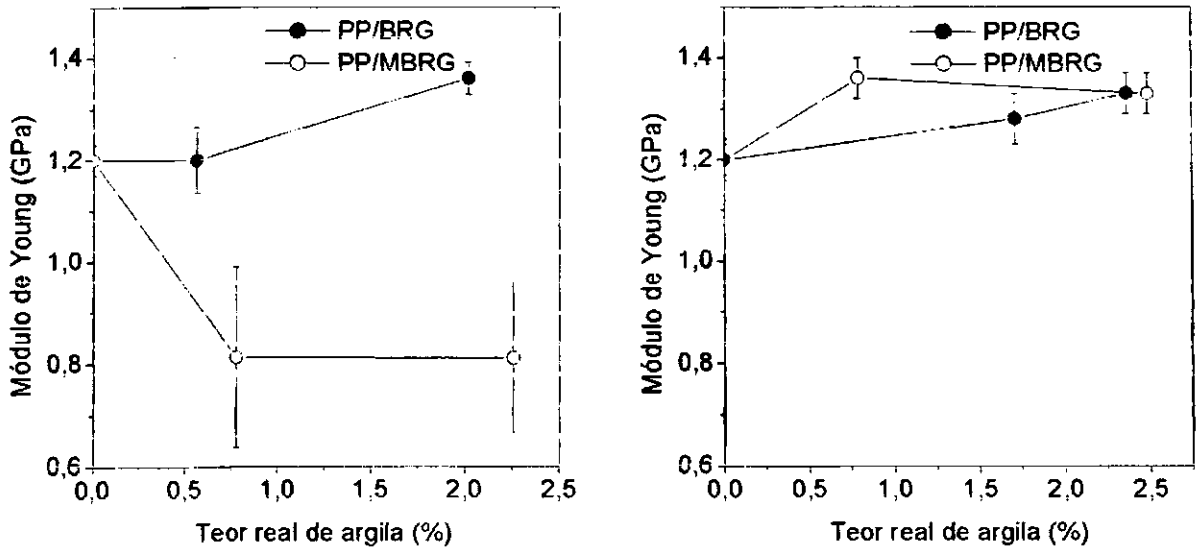
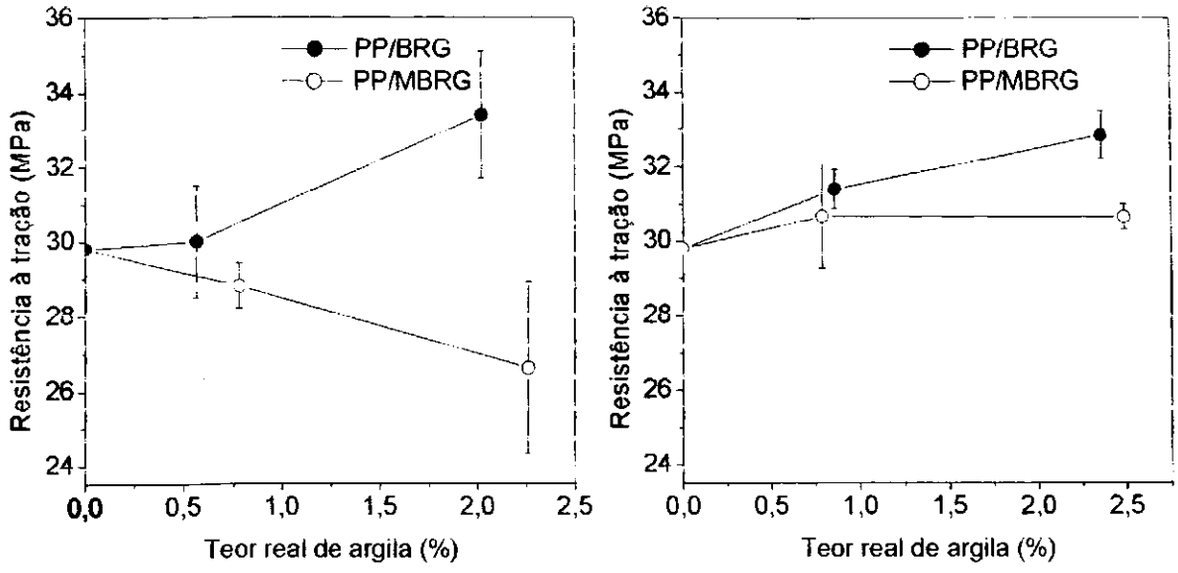



Figura 5.5. Valores do módulo de Young para os sistemas PP/MBRG obtidos pelo método 1 (a) e pelo método 2 (b).




(a) (b)

Figura 5.6. Valores da resistência à tração para os sistemas PP/MBRG obtidos pelo método 1 (a) e pelo método 2 (b).

## 5.3. Influência Temperatura de Processamento

Após a escolha do método 2 como o melhor método de incorporação das bentonitas ao PP, avaliou-se o efeito da temperatura de processamento nas propriedades mecânicas dos sistemas PP/bentonita. Neste caso, teores de 1 e 3 % em massa de bentonita foram empregados.

Com base no resultado de DSC mostrado na Figura 5.7, verifica-se que a 210 °C o PP já está no estágio de degradação e que reduzindo a temperatura para 180 °C o PP ainda está no estado fundido sem ainda sofrer degradação apreciável. Como visto na seção 5.1, a temperatura de inicio da degradação do sal orgânico incorporado às bentonitas foi em torno de 180 °C. Por esta razão, sistemas PP/bentonita com teores nominais de 1 e 3 % em massa de bentonitas foram processados nas temperaturas de 180 °C e suas propriedades mecânicas foram comparadas com as dos sistemas processados a 210 °C. Os resultados das propriedades mecânicas dos sistemas PP/bentonita obtidos a 180 °C e 210 °C e utilizando o método 2 para incorporação das bentonitas ao PP estão apresentados a baixo.

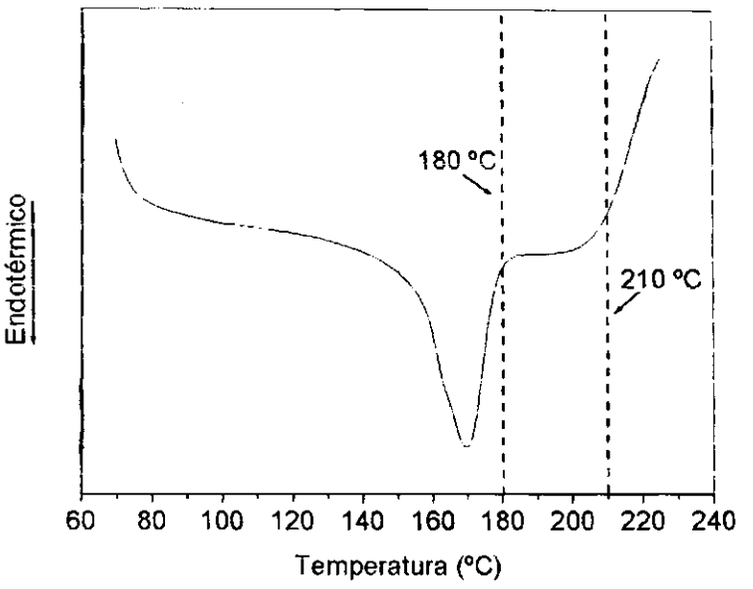



Figura 5.7. Termograma do PP. As linhas tracejadas mostram as temperaturas de processamento de 180 e 210 °C.

### 5.3.1. Propriedades Mecânicas

As Figuras 5.8 e 5.9 mostram os resultado do módulo de Young e resistência à tração dos sistemas PP/bentonitas obtidos nas duas temperaturas de processamento (180 °C e 210 °C) (os valores das propriedades mecânicas são mostrados nas Tabelas 3 e 4 do Anexo). Nota-se que o PP processado a 180 °C apresentou valores destas propriedades superiores ao PP processado a 210 °C. Isto indica que o PP sofreu degradação durante o processamento a 210 °C, como visto no resultado de DSC (Figura 5.7), prejudicando estas propriedades. Porém, com a incorporação das bentonitas não modificadas e modificadas houve uma tendência de queda destas propriedades, quando a temperatura de processamento de 180 °C foi empregada. Em outra palavras, os sistemas PP/bentonita processados a 210 °C apresentaram valores de módulo de Young e resistência à tração superiores aos apresentados pelo o PP puro. O contrário foi observado para os mesmos sistemas processados a 180 °C, onde os valores do módulo de Young e resistência à tração foram inferiores aos do PP puro.

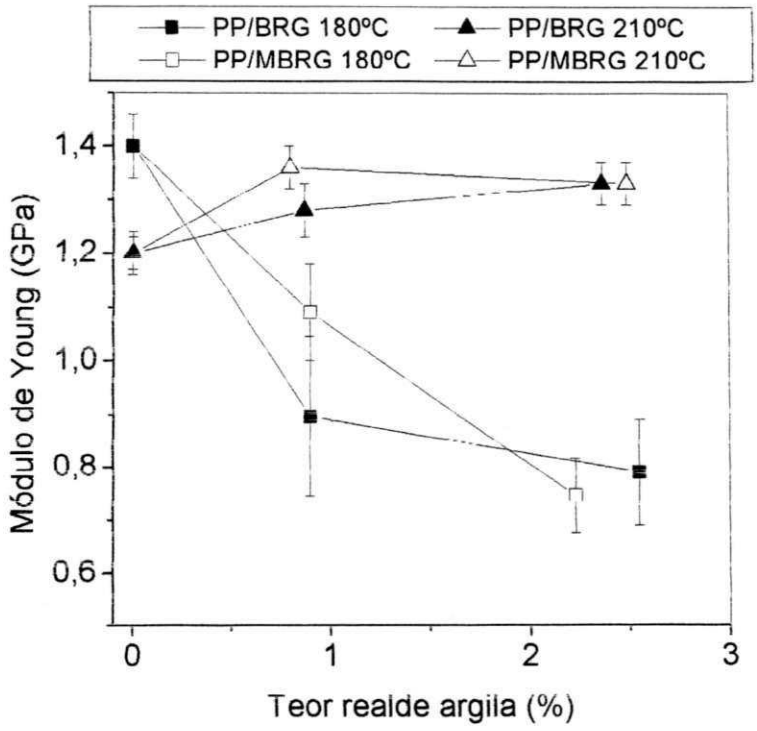



Figura 5.8. Valores do módulo de Young dos sistemas PP/BRG e PP/MBRG obtidos a 180 °C e 210 °C.

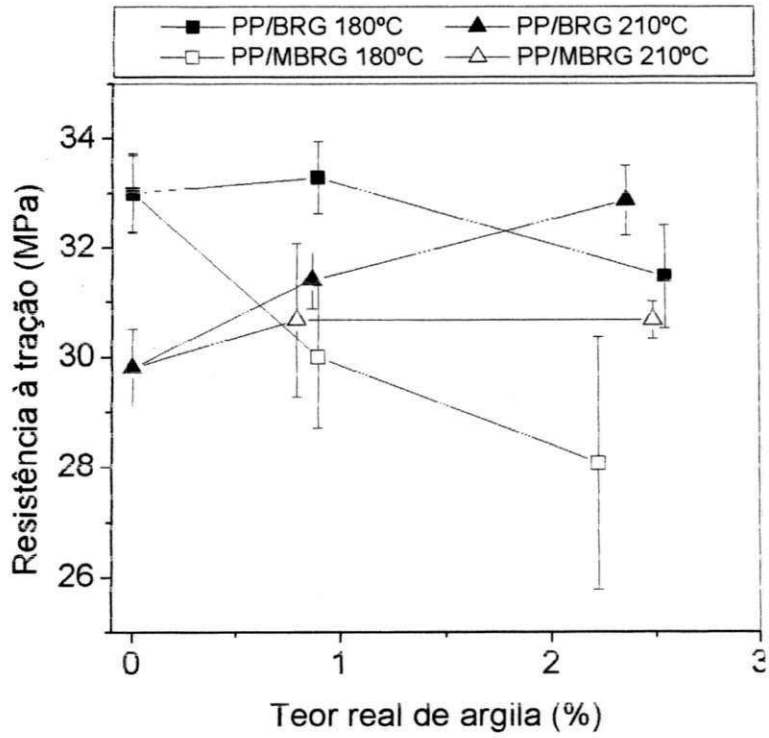



Figura 5.9. Valores da resistência à tração sistemas PP/BRG e PP/MBRG obtidos a 180 °C e 210 °C.

Segundo Vaia & Gianneli (1997), no método de intercalação por fusão, dois fatores termodinâmicos controlam a obtenção de nanocompósito: o entrópico e o energético. Segundo estes autores, a perda da entropia devido ao confinamento das cadeias poliméricas no espaço interlamelar dos silicatos em camadas pode ser compensada pelo aumento da liberdade conformacional das cadeias do sal orgânico, também intercalado, quando as camadas do argilomineral são separadas. Quando a mudança entrópica é pequena, mudança mínima na energia interna do sistema determinará se a intercalação do polímero no silicato em camadas é termodinamicamente possível. Para estes autores, uma intercalação ou esfoliação dos silicatos em camadas organofilizados depende de uma favorável interação polímero-silicato em camada modificado. Uma favorável mudança de energia é acentuada pela maximização da magnitude e número de interação polímero-silicato em camada modificado e minimização da interação apolar não favorável entre o polímero e o sal orgânico, ou seja, o polímero precisa ter interação com o silicato em camada e com o sal orgânico, conforme Figura 5.10.

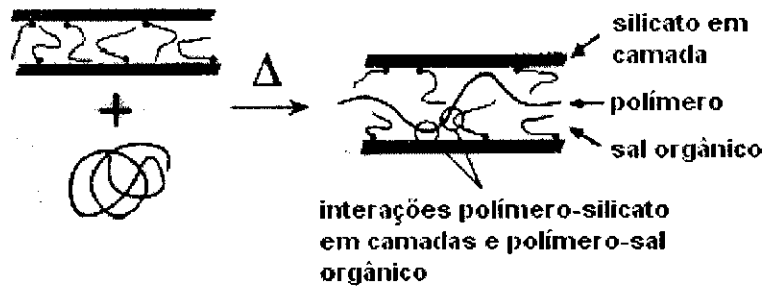



Figura 5.10. Esquema da dependência da interação entre o polímero e o silicato em camadas e entre o polímero e o sal orgânico. Fonte: Vaia & Giannile (1997).

Assim, pode-se dizer que o maior nível de degradação sofrido pelo PP ao ser processado a 210 °C gerando grupos polares como hidroxila e carbonila ao longo da cadeia polimérica, como visto na seção 2.11, aumenta a interação polímero-silicato em camada. Este aumento pode ter contribuído para os maiores valores de propriedades mecânicas dos sistemas PP/BRG e PP/MBRG quando processados a 210 °C.

Outro ponto a ser observado é que a resistência à tração para os sistemas obtidos com a bentonita não modificada (BRG) foi maior do que a dos sistemas obtidos com a bentonita modificada (MBRG). O módulo de Young não foi

influenciado pela modificação da bentonita. A razão para tal comportamento será descrita no item 5.4.

Com base nestes resultados, ficou evidenciado que a temperatura de processamento de 210 °C foi a mais eficiente para a preparação dos sistemas PP/bentonita. Portanto, esta temperatura foi usada em todas as etapas subseqüentes deste estudo.

## 5.4. Avaliação do Tipo e Modificação da Bentonita nas Propriedades dos Sistemas PP/Bentonita

Para avaliar a influência do tipo e modificação da bentonita nas propriedades dos sistemas PP/bentonita, sistemas com as bentonitas não modificadas (BRG e VDL) e modificadas (MBRG e NVDL) foram preparados utilizando a temperatura de processamento de 210 °C e o método 2. Os teores nominais de 1, 2, 3 e 5 % em massa de bentonita foram empregados.

Determinou-se, inicialmente, o teor real de bentonita incorporado ao PP e os resultados estão reportados na Tabela 5.5. De forma geral, o teor real incorporado de argila foi menor do que o teor nominal, pois, como foi explicado anteriormente, na dosagem do concentrado PP/bentonita no PP não foi descontado o teor de água e de sal orgânico presente nas bentonitas. Por outro lado, os sistemas PP/VDL 2, PP/VDL 3, PP/MBRG 2 e PP/MBRG 5 apresentaram teores reais com diferenças consideráreis do teor nominal. Os dois primeiros sistemas tiveram uma diferença para mais e os dois últimos para menos. Estes sistemas apresentaram problemas na dispersão das partículas de argila. O sistema PP/VDL 2 apresentou má dispersão e formação de grandes aglomerados de partículas de argila no PP (como mostra as micrografias – Figura 5.20a do item 5.3.3). Acredita-se que para os demais sistemas o mesmo tenha ocorrido. Observa-se, ainda, que eles apresentaram os maiores desvios padrão em relação aos demais sistemas, indicando que estas amostras possuem grande variação de teor de argila.

Tabela 5.5. Teor real de bentonita incorporado ao PP.

| Sistemas | Teor Nominal (% em peso) | Teor Real de Bentonita (% em peso) |
|---|---|---|
| PP/BRG 1 | 1 | 0,864 ± 0,027 |
| PP/BRG 2 | 2 | 1,713 ± 0,003 |
| PP/BRG 3 | 3 | 2,364 ± 0,024 |
| PP/BRG 5 | 5 | 4,265 ± 0,010 |
| PP/MBRG 1 | 1 | 0,790 ± 0,050 |
| PP/MBRG 2 | 2 | 1,191 ± 0,197 |
| PP/MBRG 3 | 3 | 2,490 ± 0,051 |
| PP/MBRG 5 | 5 | 3,674 ± 0,242 |
| PP/VDL 1 | 1 | 0,846± 0,032 |
| PP/VDL 2 | 2 | 2,751 ± 0,214 |
| PP/VDL 3 | 3 | 3,970 ± 0,635 |
| PP/VDL 5 | 5 | 4,061 ± 0,081 |
| PP/MVDL 1 | 1 | 0,912 ± 0,035 |
| PP/MVDL 2 | 2 | 1,808 ± 0,052 |
| PP/MVDL 3 | 3 | 2,487 ± 0,019 |
| PP/MVDL 5 | 5 | 3,961 ± 0,098 |

### 5.4.1 Propriedades Mecânicas

A Figura 5.11 mostra os valores de módulo de Young e a Figura 5.12 os da resistência à tração em função do teor real de bentonita incorporado ao PP (os valores das propriedades mecânicas são mostrados nas Tabelas 5 e 6 do Anexo). O módulo de Young do sistema PP/bentonita tendeu a aumentar com a incorporação de até 2,5 % das bentonitas BRG e MBRG e acima deste teor observou-se uma diminuição. Por outro lado, com a incorporação de VDL e MVDL houve uma queda desta propriedade devido a uma maior quantidade de impurezas nesta bentonita. Em relação à resistência à tração, todos os sistemas apresentaram o mesmo comportamento, ou seja, um aumento desta propriedade com a incorporação de até 2,5 % de argila e depois uma queda até igualar-se ao valor do PP. No caso dos nanocompósitos, a extensão do aumento do módulo de Young e da resistência à tração está diretamente ligada ao grau de delaminação das camadas da argila (Shi et al., 1996; Shia et al., 1998; Usuki et al., 1995). Em um sistema polímero argila o aumento do teor de carga contribui para formação de aglomerados, impedindo a formação de um nanocompósito. Assim, possivelmente, para teores menores do que 2,5 % as partículas das bentonitas estão dispersas em escala nanométrica agindo como reforço. Para teores maiores, a agregação das partículas das bentonitas pode

ter ocorrido, contribuindo para redução das propriedades mecânicas devido a maior concentração de tensão. Tal comportamento também foi observado por Ding et al., 2005.

O aumento do módulo de Young para os sistemas PP/BRG, PP/MBRG e da resistência à tração para todos os sistemas é pequeno quando comparado ao aumento destas propriedades para nanocompósitos Nylon 6/argila organofílica dentro da mesma faixa de teor de argila. Neste último caso o módulo de Young pode até dobrar de valor (Fornes, 2001; Ray & Okamoto, 2003). Porém, em alguns estudos desenvolvidos com sistemas de PP/argila, os autores confirmaram a formação de nanocompósitos através de DRX e MET e também não obtiveram grandes aumentos nestas propriedades. García-López et al. (2003) em seus estudos sobre a influência de agente compatibilizante na dispersão de argila em nanocompósitos PP/argila obtiveram um aumento máximo de 13 % para o módulo de Young com o sistema obtido com 5,7 % de argila, já a resistência à tração não mostrou ter variado com a incorporação de argila. Su et al. (2004) obtiveram nanocompósito de PP com argila modificado com um novo tipo de sal oligomérico mais estável termicamente. De forma geral, os autores encontraram que a incorporação da argila modificada não alterou as propriedades mecânicas em relação ao PP.

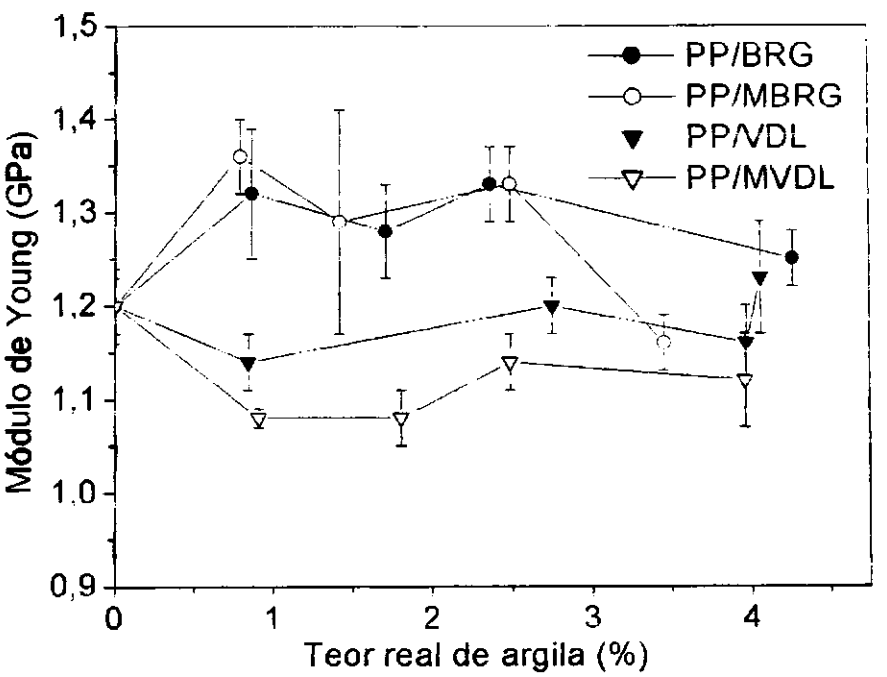



Figura 5.11. Módulo de Young dos sistemas PP/BRG, PP/MBRG, PP/VDL e PP/MVDL.

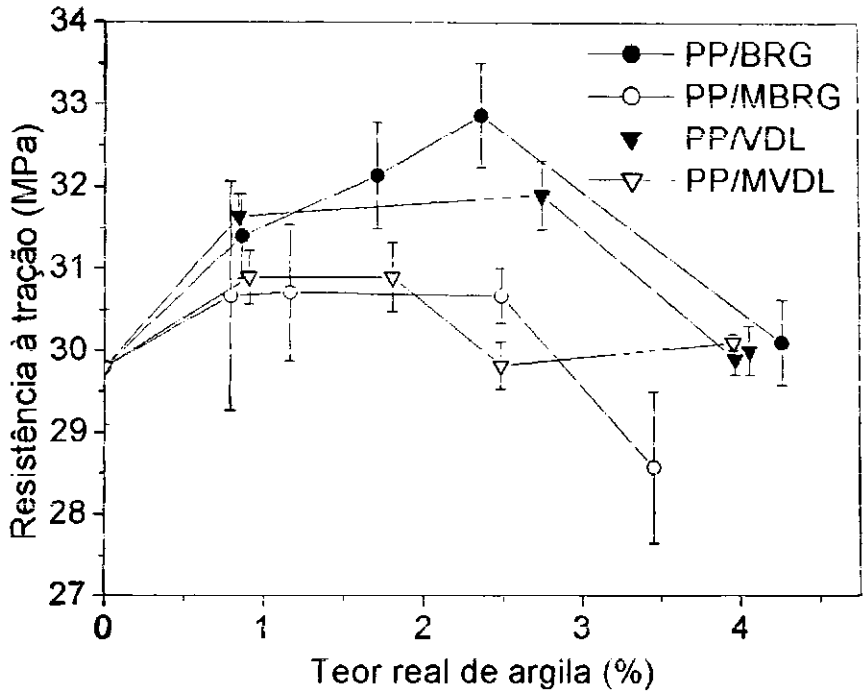



Figura 5.12. Resistência à tração dos sistemas PP/BRG, PP/MBRG, PP/VDL e PP/MVDL.

Os valores de módulo de Young e resistência à tração dos sistemas PP/bentonita empregando bentonita modificada, de forma geral, foram levemente inferiores aos apresentados pelos sistemas empregando bentonitas não modificadas. Uma vez que os sistemas PP/bentonita foram processados a 210 °C, ou seja, em temperatura superior a temperatura de início da decomposição do sal orgânico que foi de aproximadamente 180 °C, acredita-se que grande parte do sal tenha sido eliminada durante a preparação destes sistemas, reduzindo a distância basal e dificultando a molhabilidade da argila pelo polímero, uma vez que seu principal papel é reduzir a energia superficial entre a argila e o polímero. Estes dois fatores impediriam a obtenção do nanocompósito, prejudicando o aumento das propriedades mecânicas tal comportamento também foi observado por Tidjani et al., 2003.

A deformação e o trabalho no escoamento para todos os sistemas estudados (Figuras 5.13 e 5.14, respectivamente) mostraram um aumento com a incorporação de aproximadamente 1 %. Possivelmente, durante o teste de tração, as partículas das bentonitas podem ter sofrido orientação no sentido da força aplicada, aumentando a deformação e o trabalho no escoamento. Para teores maiores, estas propriedades apresentaram tendência de redução até se aproximar ao valor da

matriz de PP, exceto para os sistemas obtidos com aproximadamente 2,5 % de BRG e MBRG, que apresentaram valores abaixo dos valores obtidos para a matriz. Acredita-se que, neste caso, as bentonitas tiveram mais eficiência como reforço, enrijecendo o sistema. Isto evidencia que o tipo de bentonita (parcialmente sódica ou sódica) e o teor teve influência nestas propriedades.

Na próxima seção será avaliada a formação de nanocompósito tomando-se como base os sistemas que apresentaram melhores propriedades mecânicas, no caso o PP/BRG 3 e PP/MBRG 3 (com teor real de bentonita incorporado de aproximadamente 2,5 %). Os sistemas PP/VDL 2 e PP/MVDL 2 também serão avaliados por terem aproximadamente o mesmo teor real incorporado que os sistemas PP/BRG 3 e PP/MBRG 3.

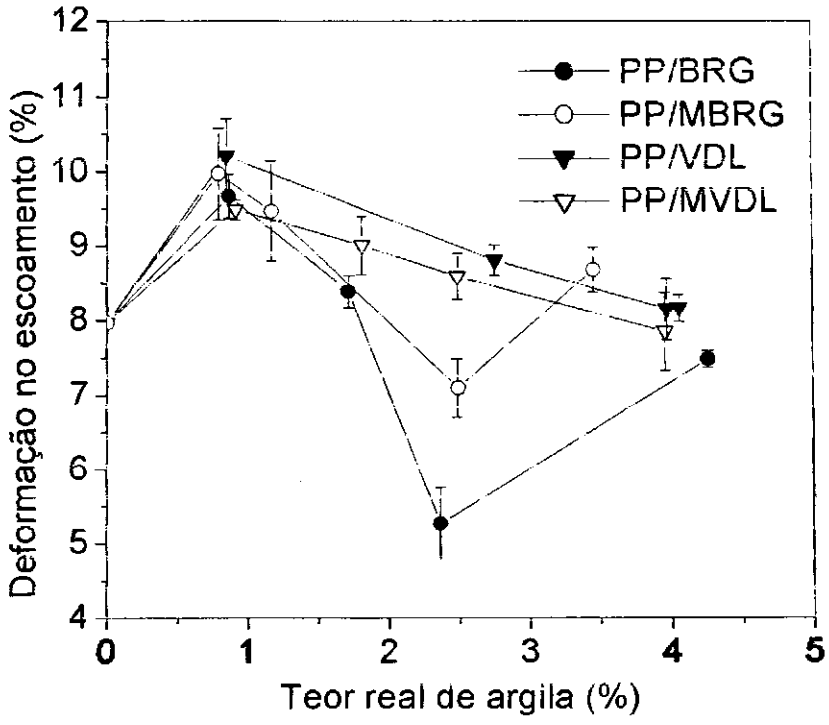



Figura 5.13. Deformação no escoamento dos sistemas PP/BRG, PP/MBRG, PP/VDL e PP/MVDL.

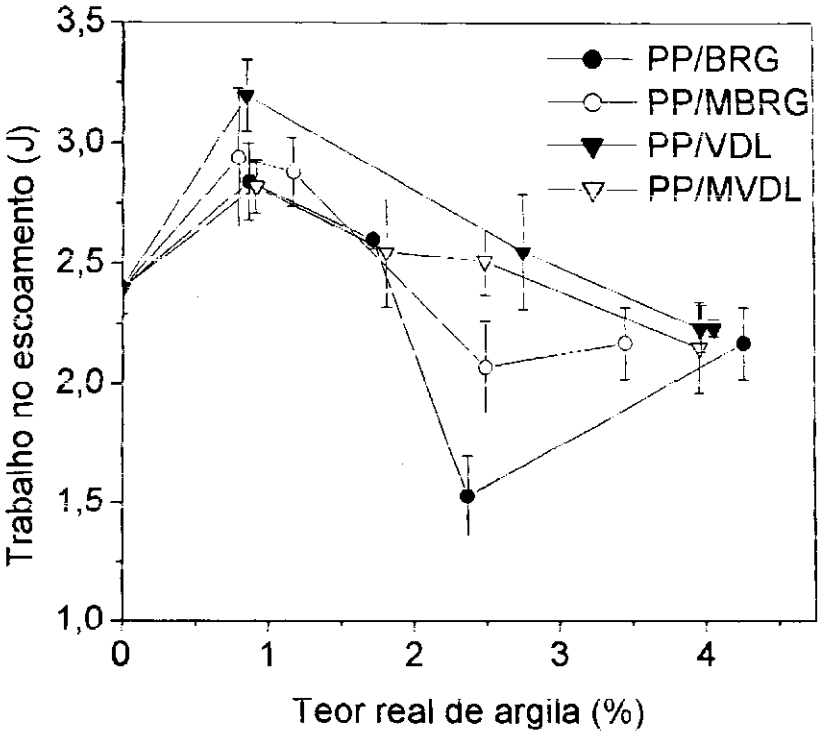



Figura 5.14. Trabalho no escoamento dos sistemas PP/BRG, PP/MBRG, PP/VDL e PP/MVDL.

5.4.2. Difração de Raios-X (DRX)

Para verificar se houve a formação de nanocompósitos PP/bentonita, os sistemas PP/BRG 3 e PP/MBRG 3, bem como os sistemas PP/VDL 2 e PP/MVDL 2 foram analisados por DRX. Estes sistemas, como descrito anteriormente, apresentaram melhores valores de propriedades mecânicas e os teores reais de bentonita incorporados de argila são bem próximos.

Os resultados das análises de DRX dos sistemas PP/BRG 3 e PP/MBRG 3, bem como dos sistemas PP/VDL 2 e PP/MVDL 2 estão apresentados nas Figuras 5.15 e 5.16, respectivamente. Para fins comparativos, o PP também foi analisado por DRX. Tanto no PP quanto nos sistemas PP/bentonita, a fase cristalina do PP é monoclínica, mostrando reflexão dos planos (110), (040), (130) e outros, como indicados nas Figura 5.15 e 5.16. A presença de bentonita não modificada e modificada não afetou a natureza cristalográfica do PP, isto também foi observado por Xu et al. (2003).

Um outro ponto que pode ser observado nas Figura 5.15 e 5.16 é a intensidade relativa dos picos do PP. O aumento da intensidade de certas reflexões

é uma indicação da orientação dos cristais (Fujiyama, 1992). Comparando as reflexões (110) e (040) do sistema PP/VDL 2 (Figura 5.16b), nota-se que o aumento da intensidade do pico (040) em relação a do pico (110) foi maior. Isto significa que a orientação do eixo b dos cristais do PP é paralela à superfície da amostra do sistema PP/VDL 2 e está aleatoriamente orientado nas amostras dos demais sistemas. Este tipo de comportamento aconteceria se a carga atuasse como agente nucleante para cristalização do PP, resultando em cristais seguindo a orientação das partículas. Este aspecto merece futuras investigações.

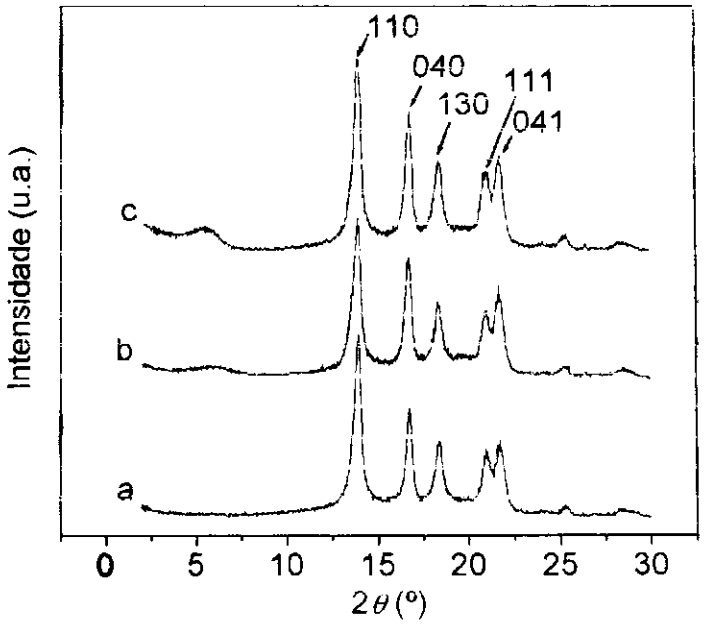



Figura 5.15. Difratogramas de DRX do PP (a) e dos sistemas PP/BRG 3 (b) e PP/MBRG 3 (c).

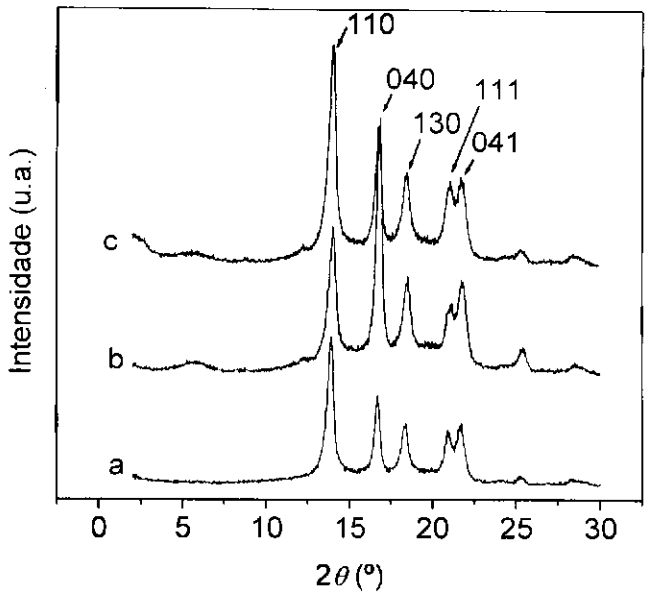



Figura 5.16. Difratogramas de DRX do PP (a) e dos sistemas PP/VDL 2 (b) e PP/MVDL 2 (c).

Dos difratogramas das Figuras 5.15 e 5.16, os picos devido a presença de montmorilonita no PP podem ser vistos na faixa de 2θ de 2° a 10°. Para melhor visualização do deslocamento destes picos na presença do polipropileno, os resultados foram replotados na faixa de ângulo 2θ de 2° a 10° conforme Figuras 5.17a e 5.17b.

A Figura 5.17a mostra os difratogramas dos sistemas PP/BRG 3 e PP/MBRG 3, bem como, os difratogramas das argila BRG e MBRG, para fins comparativos. Para o sistema PP/MBRG 3, percebe-se um pico em torno de 5,48° ($d_{001}$= 1,62 nm), correspondente à parte da argila que não foi intercalada, ficando em uma posição entre o ângulo da argila não modificada BRG (6,20°, $d_{001}$= 1,42 nm) e da argila modificada MBRG (3,80°, $d_{001}$= 2,32 nm). Isto indica que houve uma redução do espaçamento basal da argila organofílica devido, provavelmente, à decomposição de parte do sal orgânico ocorrida durante o processamento. Além deste pico, um ombro apareceu em torno de 2,18° ($d_{001}$= 4,02 nm), que pode ser atribuído à fração da bentonita que foi intercalada, sofrendo expansão basal.

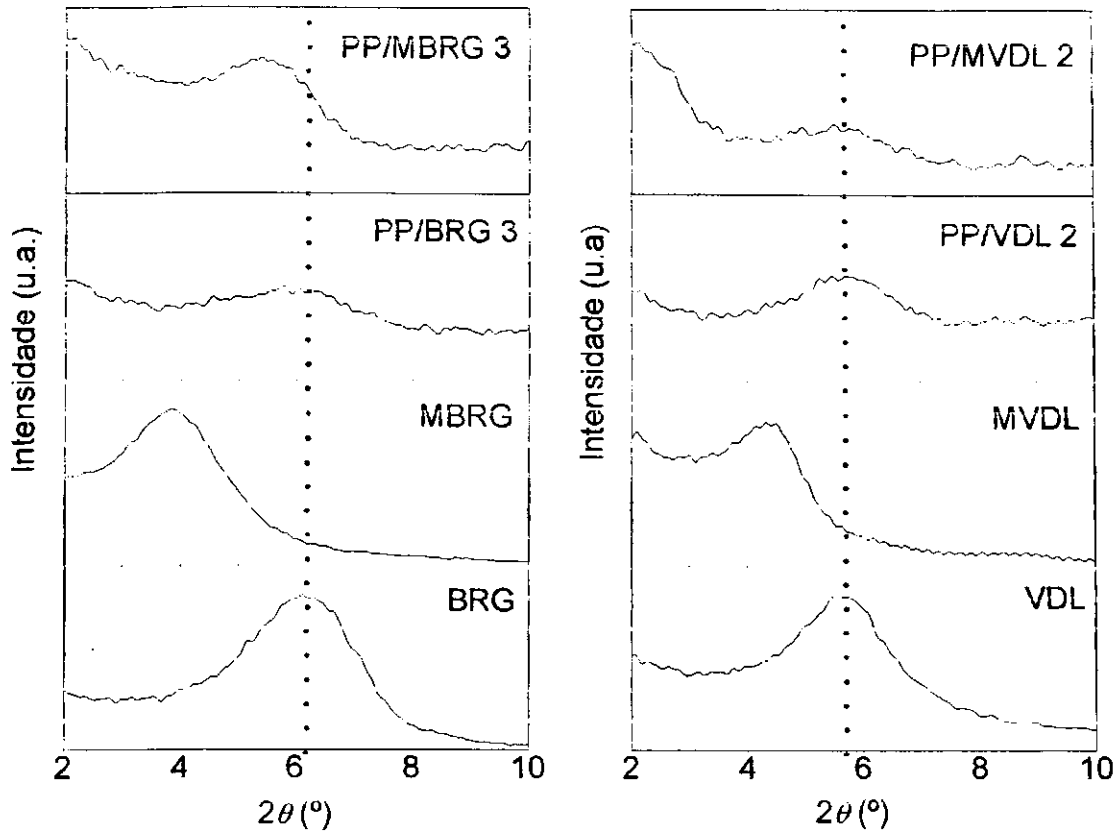



Figura 5.17. Área ampliada das Figuras 5.11 e 5.12 na faixa do ângulo 2θ~2-10° e das bentonitas: em (a) sistemas PP/BRG 3 e PP/MBRG 3 e bentonitas BRG e MBRG e em (b) sistemas PP/VDL 2 e PP/MVDL 2 e bentonitas VDL e MVDL. As linhas tracejadas indicam a posição do pico de referência da BRG e VDL.

A Figura 5.17b apresenta os difratogramas dos sistemas PP/VDL 2 e PP/MVDL 2 e das bentonitas VDL e MVDL, também para fins comparativos. Nota-se que o sistema PP/VDL 2 apresentou um pico correspondente a distância basal $d_{001}$ em 5,84° ($d_{001}$= 1,51 nm) que é próximo da posição do pico observado para a bentonita não modificada (5,70°, $d_{001}$=1,50 nm), mostrando que nenhum aumento da distância interplanar basal ($d_{001}$) ocorreu. Por outro lado, o sistema PP/MVDL 2, apresentou um ombro em 2,12° ($d_{001}$= 4,21 nm) semelhante ao sistema PP/MBRG 3, só que bem mais nítido, indicando a intercalação das moléculas do PP nas camadas da bentonita MVDL. Além do aumento da distância entre as camadas da bentonita organofílica, o sistema PP/MVDL 2 apresentou um pico em 5,56° ($d_{001}$= 1,61 nm), indicando que uma pequena parte das camadas da bentonita não foi intercalada pelas moléculas do PP.

Difratogramas semelhantes, com a presença de um ombro e de um pico correspondente à argila organofílica, foi obtido por Zanetti et al. (2004) em seu

estudo com nanocompósito PE/EVA/argila organofílica. A presença do ombro foi atribuída pelos autores ao aumento da distância basal devido à intercalação do polímero; e o pico foi atribuído à manutenção da regularidade do espaçamento interlamelar de algumas camadas da argila organofílica. Assim, pode-se dizer que os resultados de DRX indicam que os sistemas PP/MBRG 3 e PP/MVDL 2 apresentaram uma morfologia de nanocompósito intercalado coexistindo com a morfologia de microcompósito, como era esperado para este tipo de sistema de acordo com Fornes et al., 2001.

Uma outra evidência da formação de uma estrutura de nanocompósito é o aspecto visual das amostras. Com base na Figura 5.18, é evidente que os sistemas contendo bentonita modificada são muito mais claros do que aqueles contendo bentonita não modificada, principalmente quando a bentonita MVDL foi incorporada ao PP. Isto provavelmente é devido ao menor tamanho das partículas de argila dispersas, como foi mostrado pelos resultados de MEV, evitando o espalhamento da luz visível tornando o produto menos opaco (Kornmann, 1999).

Tidjani et al. (2003) em seus estudos com nanocompósito PP/argila verificaram que a decomposição do sal orgânico durante o processamento prejudica a obtenção de nanocompósito. Como visto na Figura 5.3, a 210 °C observa-se pequena perda de massa correspondente à decomposição de parte do sal orgânico e, provavelmente, alguma parcela deste sal ainda permanece incorporada à argila. Para verificar este fato, a bentonita modificada (MBRG) foi mantida em estufa a 210 °C em tempos de 0, 15, 20 e 30 min e as amostras foram analisadas por FTIR. Os espectros (Figura 5.19) mostram que para um tempo de aquecimento de até 30 min os picos característicos do sal orgânico (indicados por círculos tracejados) permaneceram inalterados. Isto indica que nestas condições, as moléculas do sal ainda estavam presentes nas amostras de bentonitas. O tempo total de processamento dos sistemas PP/bentonitas, que é a soma do tempo de processamento do concentrado e do tempo de processamento na extrusora é em torno de 15 min. Assim, este teste mostrou que o sistemas processado a 210 °C , possivelmente, ainda conservam parte do sal orgânico incorporado à argila, contribuindo para formação de um nanocompósito.

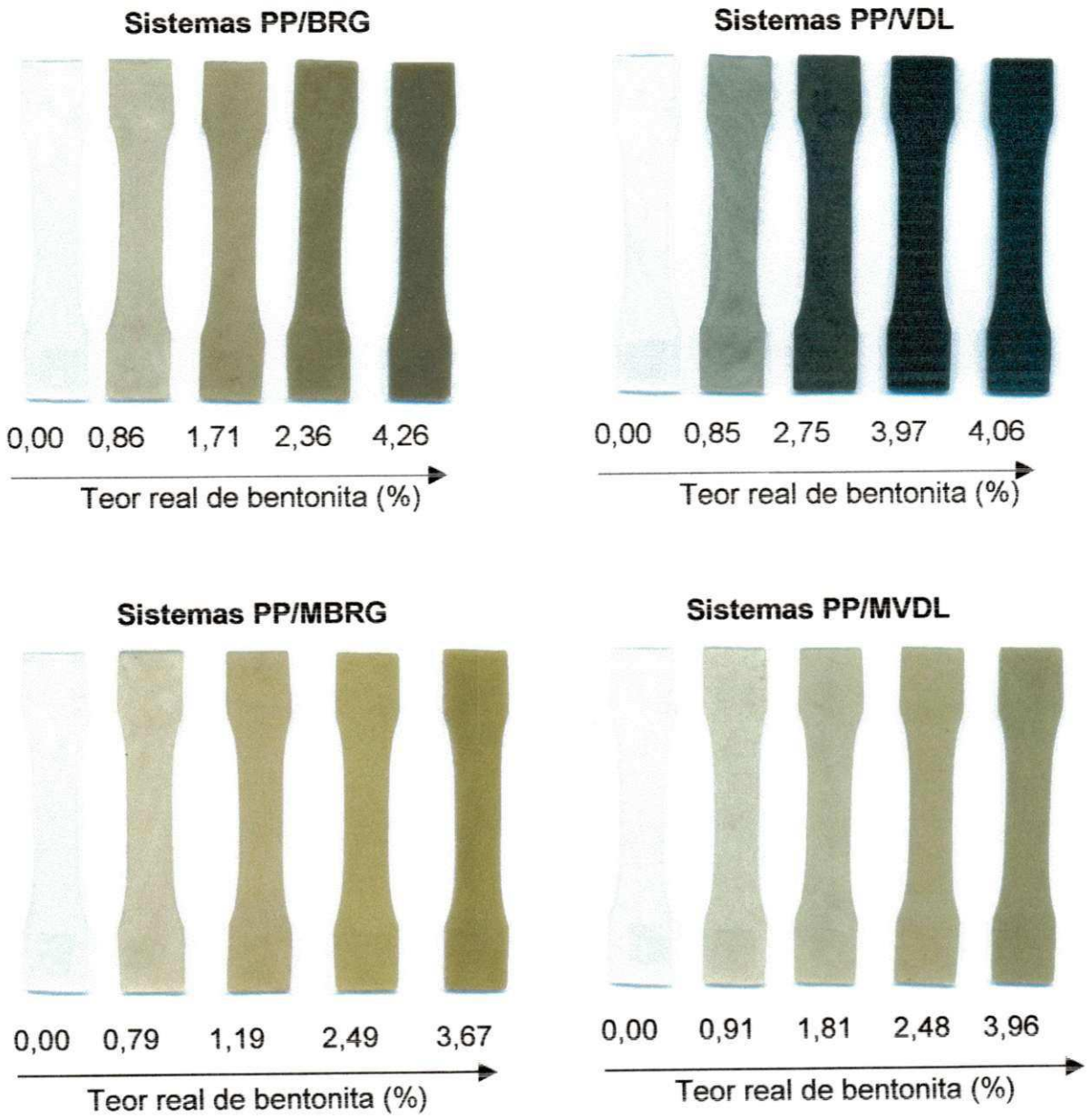



Figura 5.18. Imagens dos corpos de prova dos sistemas PP/BRG, PP/MBRG, PP/VDL e PP/MVDL.

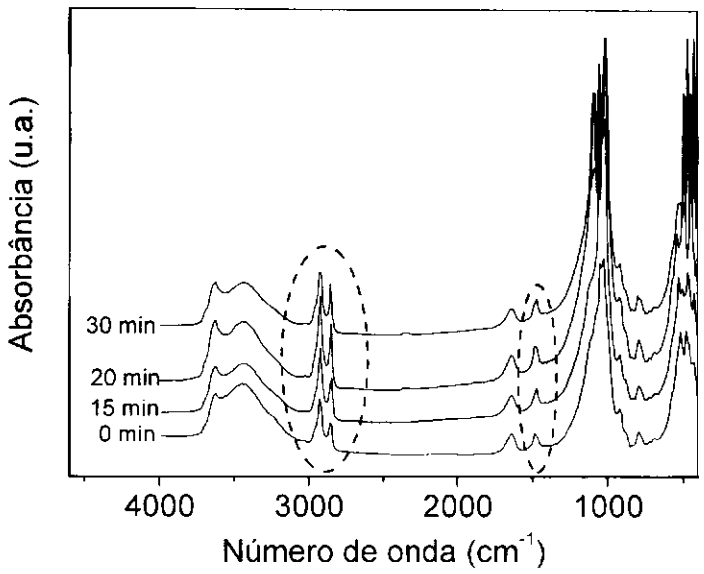
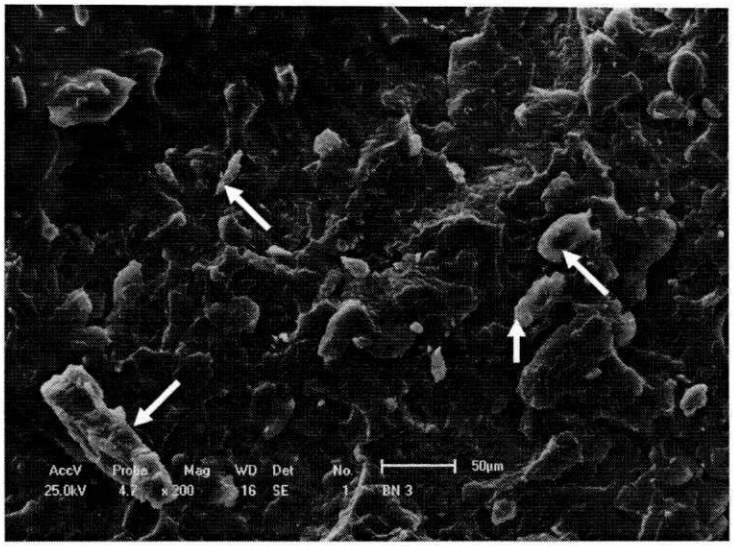


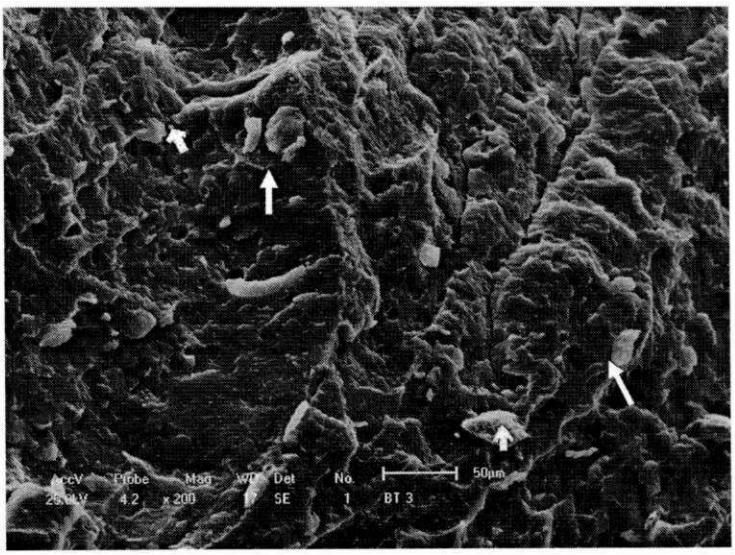

Figura 5.19. Espectros da bentonita MBRG mantida a 210 °C em um intervalo de 0 a 30 min.

### 5.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

É sabido que a formação de nanocompósito com estrutura intercalada e/ou esfoliada não é possível ser determinada através de MEV. Porém, o grau de dispersão dos aglomerados de partículas de bentonita no PP, por sua vez, pode ser avaliado. A Figura 5.20a mostra a micrografia para o sistema PP/BRG 3 e a Figura 5.20b para o sistema PP/MBRG 3. Para estes dois sistemas, nota-se a formação de aglomerados de partículas da bentonita (conforme indicado pó setas). Porém, para o último sistema, os aglomerados foram menores. O sistema PP/VDL 2 (Figura 5.21a), também apresentou grandes aglomerados de partículas da bentonita com dispersão não satisfatória. Por outro lado, as micrografias do sistema PP/MVDL 2 (Figura 5.21b) não mostrou a presença das partículas da argila. Assim, para este sistema, foi feita uma micrografia com maior aumento e na mesma região na qual foi feita a primeira. Esta micrografia está apresentada na Figura 5.22. A partir desta figura é possível observar aglomerados de partículas de tamanho muito pequeno, bem dispersos e bem menor. Assim, pode-se dizer que a organofilização das bentonitas contribuiu para a boa dispersão de suas partículas no PP, bem como para redução da formação de aglomerados. A análise de MEV, como a análise de DRX, confirmaram a formação de um sistema com morfologia de um microcompósito.

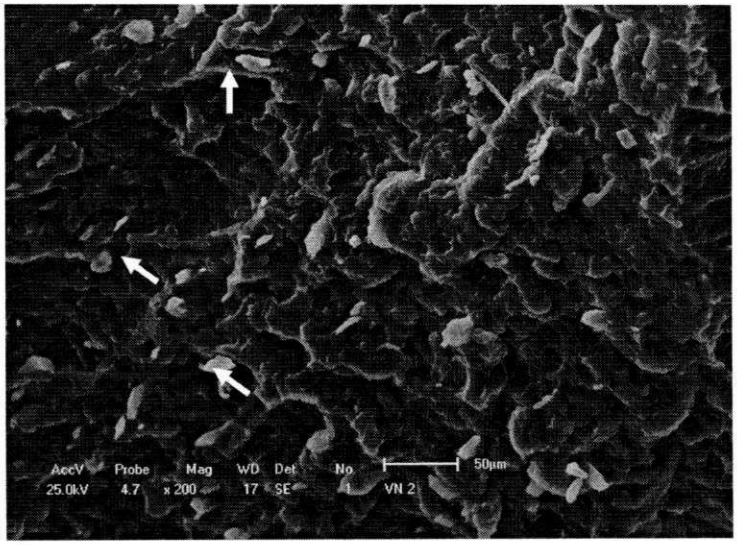



(a)

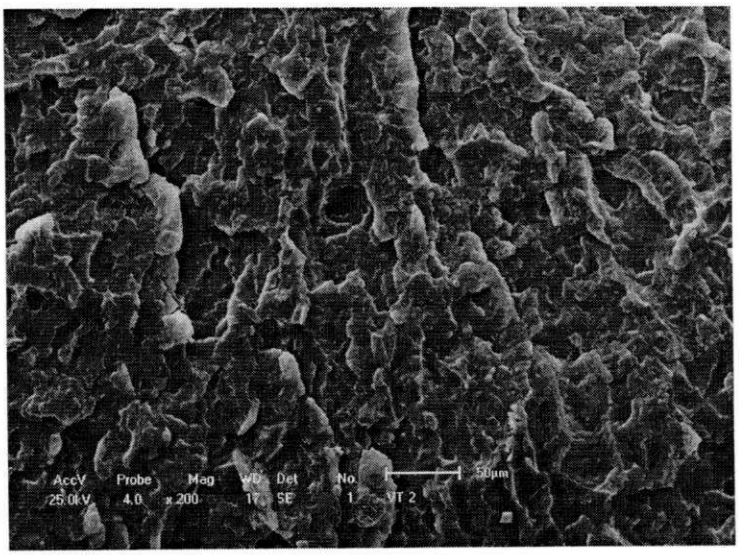



(b)

Figura 5.20. Micrografias obtidas através de MEV para os sistemas PP/BRG 3 (a) e PP/MBRG 3 (b). As setas estão indicando os aglomerados de partículas de argila.




(a)




(b)

Figura 5.21. Micrografias obtidas através de MEV para os sistemas PP/VDL 2 (a) e PP/MVDL 2 (b). As setas estão indicando os aglomerados de partículas de argila.

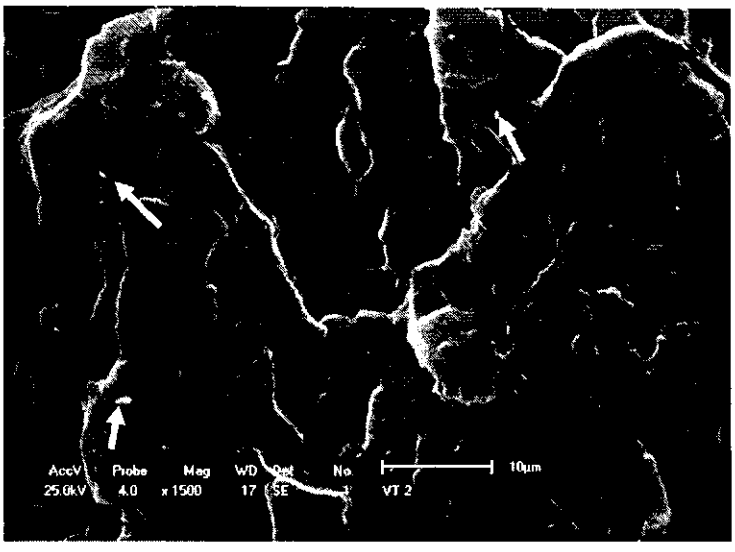



Figura 5.22. Micrografias (MEV) do sistema PP/MVDL 2 mostrado na Figura 5.16b obtida com maior ampliação. As setas estão indicando os aglomerados de partículas de argila.

### 5.4.4. Envelhecimento Térmico

O envelhecimento térmico do PP e dos sistemas PP/bentonita foi conduzido a 110 °C em estufa com circulação forçada de ar, por um período de até 165 horas e o nível de degradação acompanhado pela medida do índice de carbonila determinado por FTIR (alguns espectros dos sistemas PP/BRG 3 e PP/MBRG 3, mostrando a evolução do surgimento dos grupos peróxido - 3400 $cm^{-1}$- e carbonila - 1700 $cm^{-1}$, são mostrados no anexo). A Figura 5.23 mostra os resultados obtidos para os sistemas PP/BRG e PP/MBRG e a Figura 5.24 os resultados obtidos para os sistemas PP/VDL e PP/MVDL. A presença de bentonita aumentou significativamente o efeito da degradação termooxidativa, como pode ser visto pelo aumento do índice de carbonila. Contudo, a magnitude deste efeito variou com o teor, com a modificação e com o tipo de bentonita. Todos os sistemas tiveram aumento da sensibilidade à degradação térmica com o aumento do teor de bentonita. Os sistemas obtidos com bentonita não modificada sofreram maior degradação do que os sistemas obtidos com bentonita modificada. As bentonitas BRG e MBRG quando incorporadas ao PP mostraram ter menor influência na degradação do polímero do que bentonitas VDL e MVDL.

Na Figura 5.23, nota-se que os compostos com aproximadamente 1 % em massa de bentonitas BRG e MBRG não apresentaram índices de carbonila consideráveis. O sistema com aproximadamente 2,5 % em massa de BRG mostrou um valor de índice de carbonila de 2,12 após 30 horas de exposição, enquanto que o sistema com aproximadamente o mesmo teor de MBRG só apresentou um valor considerável do índice de carbonila (2,48) após 94 horas de exposição. Isto mostra que o sistema contendo bentonita organofílica teve um alto tempo de indução em relação ao sistema contendo bentonita não modificada. Amostras com teores maiores tiveram uma considerável degradação termooxidativa. O composto contendo aproximadamente 4 % em massa de BRG teve um índice de carbonila de 1,83 após 30 horas de exposição e de 18,85 após 94 horas. Isto contrasta com os resultados obtidos para os compostos com aproximadamente 3,5 % em peso de MBRG, o qual mostrou valores de índices de carbonila considerável (8,54) somente após 94 horas. Estes resultados evidenciam que a estabilidade térmica dos sistemas estudados diminuiu com o teor de bentonita e aumentou com a modificação da bentonita.

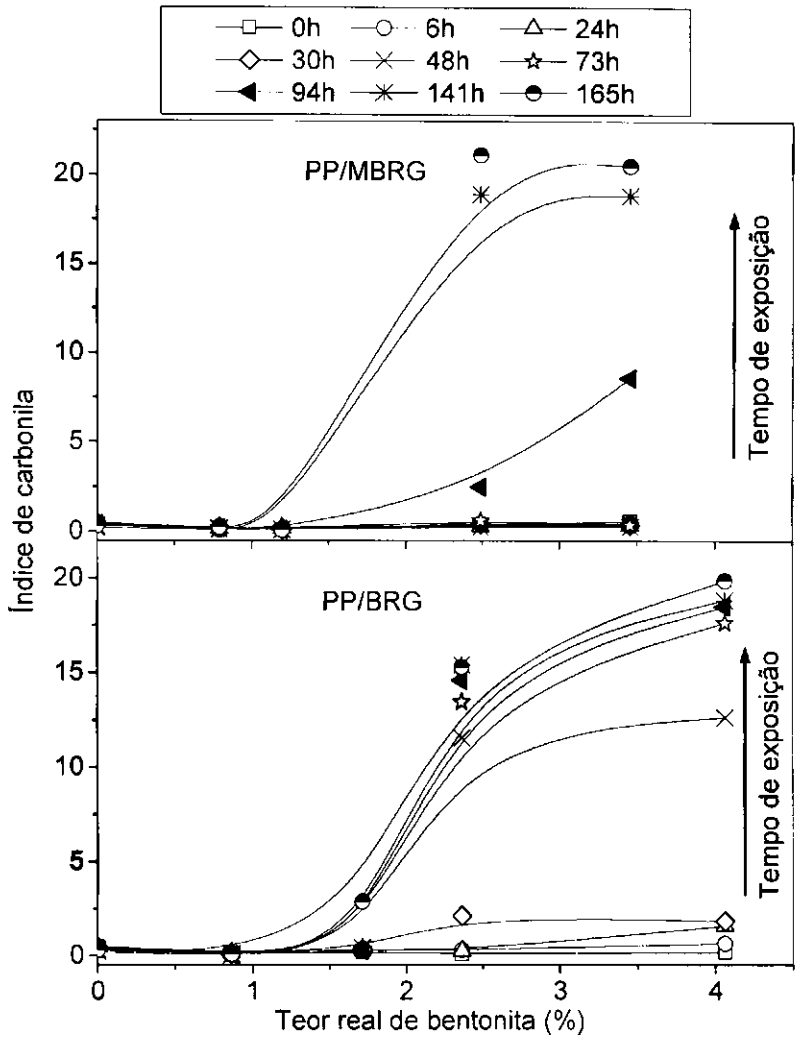



Figura 5.23. Índices de carbonilas dos sistemas PP/BRG e PP/MBRG em função do teor real de bentonita.

Nos sistemas obtidos com as bentonitas VDL e MVDL (Figura 5.24), o mesmo comportamento foi observado em função do teor e modificação da bentonita. No entanto, estes sistemas mostraram maior sensibilidade à degradação termooxidativa. Neste caso, para todos os teores de bentonita (VDL e MVDL) os compostos sofreram degradação durante o teste de envelhecimento térmico. A amostra contendo 2,7 % em massa de bentonita não modificada mostrou um valor de índice de carbonila de 11,08 após 48 horas de exposição, enquanto que para a amostra com o mesmo teor de argila organofilizada o valor foi de 0,49. Para esta amostra, o valor do índice de carbonila (5,61) tornou-se considerável somente após 94 horas de exposição. O composto com aproximadamente 4 % em massa de

bentonita não modificada teve um índice de carbonila considerável (4,74) após 30 horas de exposição e de 19,56 após 73 horas. Por sua vez, o sistema contendo o mesmo teor de bentonita organofílica mostrou alto valor de índice de carbonila (15,44) somente após 73 horas.

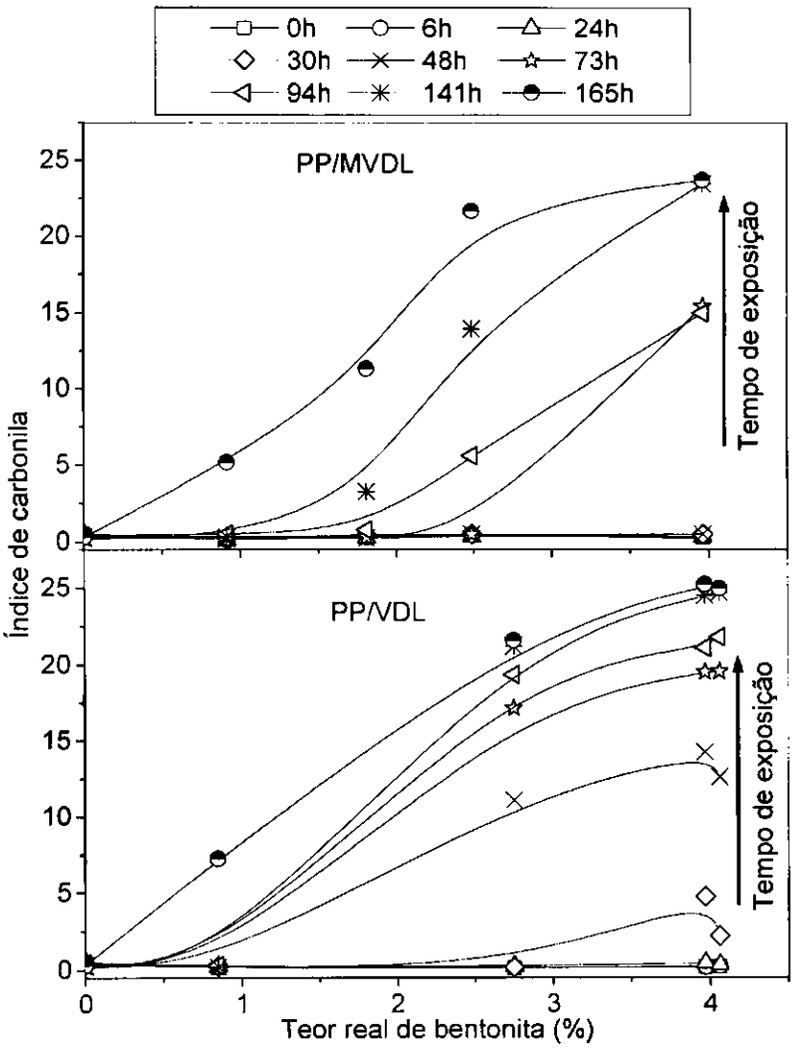



Figura 5.24. Índices de carbonila dos sistemas PP/VDL e PP/MVDL em função do teor real de bentonita.

Os dados das Figuras 5.23 e 5.24 foram replotados, com o índice de carbonila em função do tempo de exposição e as curvas são mostradas nas Figuras 5.25 e 5.26, respectivamente. Nestes casos, o tempo de indução para aumento de índice de carbonila pode ser visto mais claramente como a saída das curvas da linha base

horizontal. O tempo de indução está associado à tendência do material sofrer degradação termooxidativa. Compostos com alto tempo de indução são mais resistentes aos efeitos da degradação. Também, nas Figuras 5.25 e 5.26, pode ser avaliada a inclinação das curvas de índice de carbonila versus tempo de exposição, após o tempo de indução. Esta inclinação está relacionada com a taxa de autooxidação após a indução. Nestas Figuras, observa-se que os tempos de indução para os sistemas obtidos com as bentonita modificadas (MBRG e MVDL) tiveram valores maiores do que os sistemas obtidos com bentonitas não modificadas (BRG e VDL). Comparando os tempos de indução do sistema PP/MBRG 3 com o do sistema PP/MVDL 3, que tiveram aproximadamente o mesmo teor de real de bentonita incorporado (2,5 % em massa), bem como o do sistema PP/MBRG 5 com o do sistema PP/MVDL 5, que tiveram teores aproximadamente de 4 % em massa, nota-se que os primeiros tiveram tempos de indução igual (aproximadamente 48 horas). Porém, o sistema PP/MBRG 5 teve um tempo de indução 18 horas maior do que o tempo de indução dos sistemas PP/MVDL, que foi de 30 horas. Isto mostra que há uma tendência dos sistemas obtidos com a MBRG serem mais estáveis em ambiente termooxidativo.

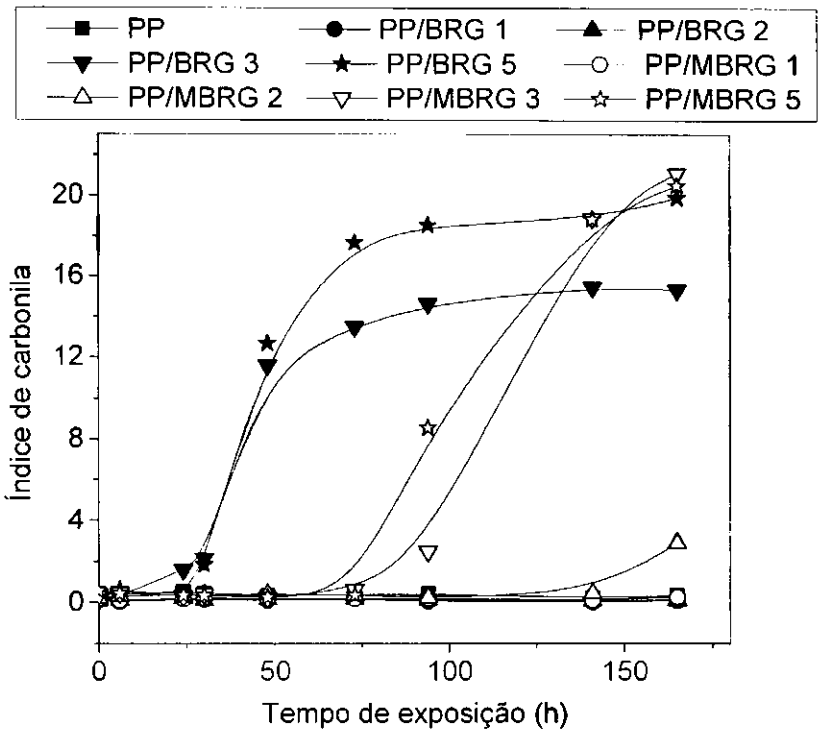



Figura 5.25. Índice de carbonila em função do tempo de exposição para os sistemas PP/BRG e PP/MBRG.

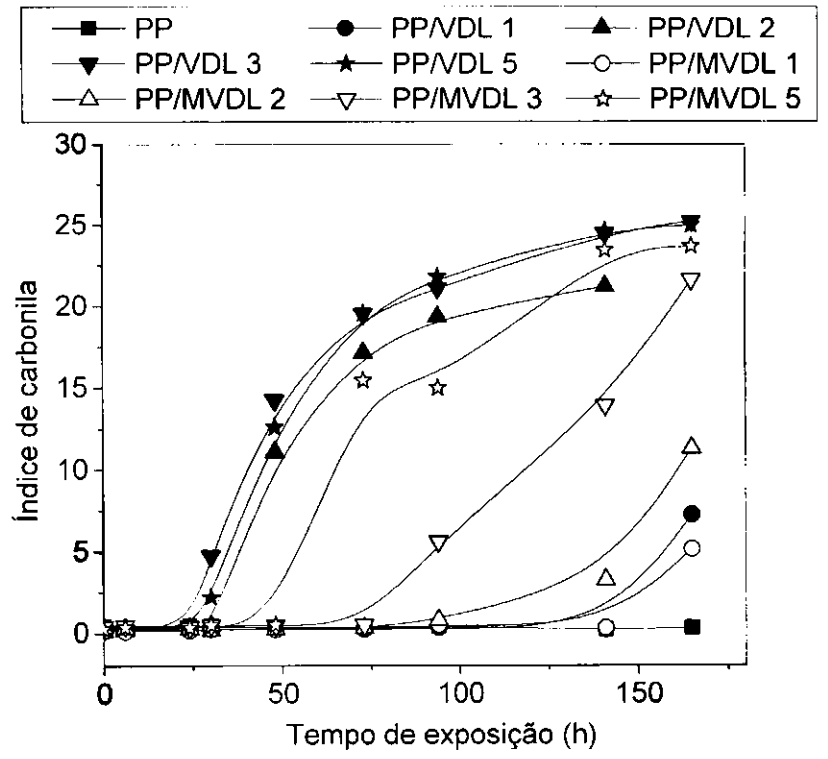



Figura 5.26. Índice de carbonila em função do tempo de exposição para os sistemas PP/VDL e PP/MVDL.

A inclinação das curvas do índice de carbonila versus tempo de exposição (Figuras 5.25 e 5.26) foi menor para os sistemas nos quais as bentonitas organofílicas foram empregadas. Para esclarecer esta observação, a inclinação após o período de indução, a derivada do índice de carbonila em relação ao tempo de exposição (dIC/dt), foi calculada para os sistemas e os resultados estão mostrados nas Figuras 5.27 e 5.28. Para os sistemas PP/BRG 3 e PP/BRG 5 (Figura 5.27) percebe-se que a derivada, após o período de indução (30 horas), cresceu rapidamente, atingindo um valor máximo em aproximadamente 40 horas e depois caiu para zero em 165 horas. Por outro lado os sistemas PP/MBRG 3 e PP/MBRG 5 (Figura 5.27) apresentaram derivadas, após o período de indução (48 horas), que cresceu mais lentamente, atingindo este valor máximo em aproximadamente 120 horas (para o PP/MBRG 3) e de 94 horas (para o sistemas PP/MBRG 5). O tempo decorrido até atingir o valor máximo da derivada após o tempo de indução foi maior para os sistemas contendo a argila MBRG. Este tempo foi de 80 horas para o sistema PP/MBRG 3 e de 72 horas e para o sistema PP/MBRG 5 foi de 46 horas, enquanto que para os sistemas PP/BRG 3 e PP/BRG 5 este tempo foi de 6 horas.

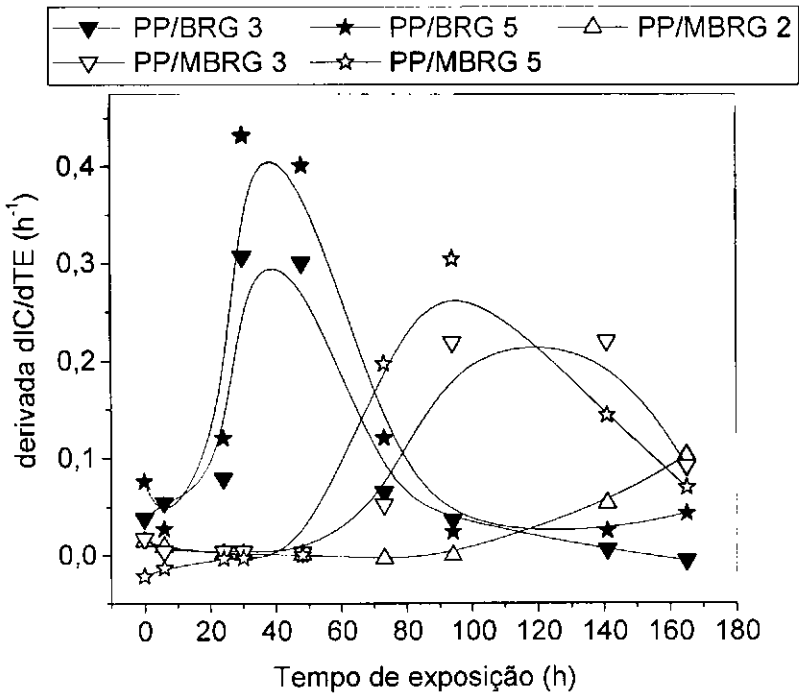



Figura 5.27. Derivada do índice de carbonila em relação ao tempo de exposição para os sistemas PP/BRG e PP/MBRG.

As derivadas dos sistemas obtidos com a argila MVDL (Figura 5.28), foram menores do que as dos sistemas obtidos com a argila VDL (Figura 5.28). Todos os sistemas PP/VDL, com exceção do PP/VDL 1, tiveram suas derivadas o tempo de indução (24 horas) crescendo rapidamente até atingir o valor máximo em torno de 48 horas. Para os sistemas PP/MVDL somente o PP/MVDL 5 apresentou o valor máximo da derivada (60 horas) após o período de indução (30 horas). As derivadas dos demais sistemas tendem a crescer sem atingir este máximo, indicando que o processo degradativo não tinha atingido o seu nível máximo quando o envelhecimento foi interrompido.

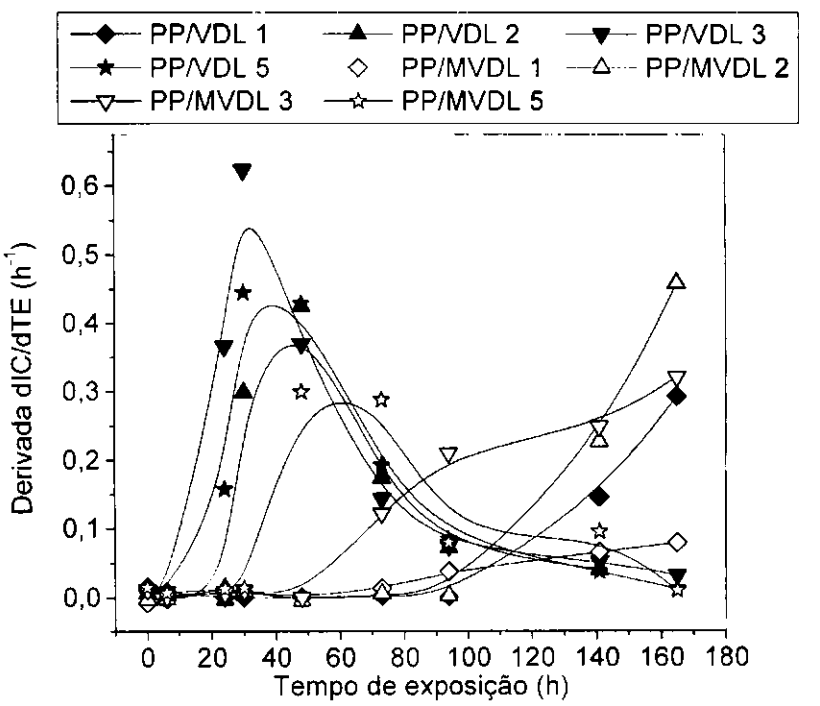



Figura 5.28. Derivada do índice de carbonila em relação ao tempo de exposição para os sistemas PP/VDL e PP/MVDL.

Estes resultados indicam que além da diferença no tempo de indução, os sistemas obtidos com bentonitas organofílicas mostraram taxas de degradação diferentes e, possivelmente, mecanismo de degradação que podem ser diferentes.

Os resultados de degradação térmica (Figuras 5.23 - 5.28) mostraram que a presença da bentonita causou um aumento na degradação do polipropileno. Este tipo de efeito é relativamente comum quando cargas naturais são adicionadas ao polímero (Rabello & White, 1997) e é causado principalmente devido à presença de

íons metálicos que atuam como agentes catalisadores para o polímero (Rabello, 2000). Por outro lado, a incorporação de bentonita modificada causou uma menor degradação termooxidativa do que a bentonita não modificada.

A complexa estrutura cristalina de argilominerais como a montmorilonita resulta em uma série de atividades catalíticas nas bordas e superfície planar siloxana. Sítios ácidos podem estar presentes nas partículas de argila principalmente na camada octadrédrica onde centros ácidos podem surgir na camada ou na borda devido a átomos metálicos coordenados, principalmente o alumínio. Estes sítios ácidos podem aceitar elétrons de uma molécula doadora com baixo potencial ionizante, radicais orgânicos coordenados, ou abstrair elétrons de monômeros vinílicos (Xie et al., 2001). Alguns argilominerais como a zeólita são utilizados em degradação catalítica de poliolefinas visando o reaproveitamento de rejeitos de alguns polímeros com PP e PE. O produto desta degradação são gases e óleos que podem ser utilizados como combustíveis ou reagentes para industria química (Kim et al.,2002; Sampaio et al., 2000; Audisio et al., 1984; Hwang, 2002). A presença dos sítios ácidos nas zeólitas tem um papel importante na degradação catalítica de plásticos. Quanto maior for o número de sítios ácidos maior será o caráter catalítico da zeólita. A quantidade de íons $Al^{3+}$ está diretamente ligada à presença de sitios ácidos, sendo a relação Si/Al um parâmetro de definição do caráter ácido das argilas. Assim, possivelmente os sítios ácidos presentes na bentonita catalisaram a degradação do PP. Porém, este efeito foi reduzido quando a argila foi modificada organicamente, como pode ser visto através do maior tempo de indução e taxa de produção de grupos carbonila apresentados pelos sistemas obtidos com bentonitas modificadas em relação os sistemas obtidos com bentonitas não modificadas. A relação Si/AL foi calculada para as bentonitas BRG, MBRG, VDL e MVDL. A argila BRG apresentou uma relação Si/Al de 2,5 e MBRG de 2,2. A argila VDL apresentou uma relação Si/Al de 1,9 enquanto que a para argila MVDL foi de 2,1. A diferença entre estes valores foi minima e, portanto, pode-se afirmar que não houve diminuição dos sitios ácidos da argila com a modificação orgânica. Isto significa que as argilas modificadas permaneceram com seu caráter catalitico para a degradação do PP.

Desde que a redução na natureza ácida após o tratamento não foi satisfatória, uma aceitável explicação para a maior estabilidade do PP nos sistemas contendo bentonita organofílica é a seguinte: a degradação que ocorreu durante o

envelhecimento foi altamente dependente da presença de oxigênio, que é o principal responsável pela degradação do PP em um ambiente termooxidativo, segundo Bryk, 1991. Nas amostras dos sistemas PP/bentonita, há um perfil de degradação, com alta taxa de degradação próxima à superfície devido à ausência de oxigênio no interior das amostras. Desta forma, a difusão das moléculas de oxigênio representa um papel principal definindo a extensão da degradação química e o seu perfil na espessura da amostra (Rabello & White, 1997). Considerando que as partículas de bentonita são impermeáveis às moléculas de oxigênio, sua dispersão pode controlar a taxa de difusão do oxigênio. Em nanocompósitos com camadas de bentonita esfoliada e/ou intercalada e altamente dispersas, as moléculas de oxigênio tem que desviar das partículas de bentonita, aumentando a caminho médio livre através das amostras como reportado por Ray & Okamoto, 2003 e Boelsel, 2001. O resultado final é a redução da taxa de degradação, como notado nos resultados acima.

Mesmo assim, para os sistemas com as bentonitas organofílicas, a degradação termooxidativa foi mais intensa quando comparado ao PP virgem. Este resultado é similar aos obtidos por Mailhot et al. (2003) e Qin et al. (2003) em seus estudos sobre degradação fotoquímica de nanocompósitos de PP e de PE com argilas organofílicas, respectivamente. Quin et al. (2003) atribuíram a maior sensibilidade à degradação fotoquímica do sistema PE/argila organofílica a presença do sal orgânico incorporado na argila. Como foi visto anteriormente a bentonita organofílica apresentou uma perda de massa entre 180 °C e 400 °C (Figura 5.3) que foi atribuída à decomposição do sal quaternário de amônio e um dos produtos principais desta decomposição são os alcenos. Tendo em vista que os sistemas estudados aqui foram processados a 210 °C, possivelmente parte do sal se decompôs gerando, dentre outros produtos, alcenos. Os alcenos possuem ligações duplas que são susceptíveis a sofrerem quebra em um ambiente termooxidativo gerando radicais livres, contribuindo assim para iniciar a degradação do PP. Por outro lado, Mailhot et al. (2003) atribuíram seus resultados a forte interação entre estabilizante e argila organofílica. Devido a esta interação, as moléculas de estabilizantes por serem polares e de tamanhos relativamente pequenos migram para as vizinhanças das partículas polares das argilas, deixando a matriz polimérica desprotegida. Assim, a eficiência deste aditivo é reduzida. Desta forma, além do fato da argila ter permanecido com seu caráter ácido que catalisa a degradação do PP,

estes dois fatores podem ter contribuído para aumentar a degradação do PP quando a argila organofílica foi incorporada.

### 5.4.5. Termogravimetria (TG)

Alguns autores, todavia, têm observado um aumento na estabilidade térmica do polímero quando nanopartículas de argila organofílica foram adicionadas. Alguns destes trabalhos foram revisados por Gilman (1999). A grande maioria dos estudos avalia a estabilidade térmica através de TG em uma atmosfera inerte (para avaliar a degradação térmica) e/ou em atmosfera oxidativa (para avaliar a degradação termooxidativa). Isto contrasta com o presente trabalho onde a exposição foi feita no estado sólido, onde pronunciada diferença existe em comparação a exposição em estado fundido como ocorre durante a análise de TG. No estado sólido, há uma considerável dependência do estágio de iniciação da oxidação e da difusão do oxigênio, fazendo o mecanismo de degradação mais dependente da composição e estrutura do material. Para esclarecer isto, análises termogravimétricas foram feitas com os mesmos sistemas que foram envelhecidos termicamente e os resultados estão mostrados nas Figuras 5.29 e 5.30. De acordo com estas figuras, os resultados da estabilidade térmica foram bastante diferentes daqueles obtidos pelo teste de envelhecimento térmico, onde a degradação foi conduzida no estado sólido. Quando a TG foi conduzida em um ambiente oxidativo, os sistemas contendo BRG e MBRG (Figura 5.29a) mostraram maior estabilidade térmica do que o PP. Por outro lado, os sistemas contendo VDL e MVDL (Figura 5.30a) não tiveram diferença em ralação ao PP. Em atmosfera inerte, o PP apresentou estabilidade térmica superior a do sistema PP/BRG 3 e um pouco menor do que a do PP/MBRG 3 (Figura 5.29b). Em relação aos sistemas PP/VDL 2 e PP/MVDL 2 (Figura 5.30b), em atmosfera inerte, o PP teve menor estabilidade. De acordo com Gilman (1999), a elevada estabilidade térmica dos polímeros na presença de nanopartículas pode ser devido a restrições da movimentação térmica das moléculas do polímero, reduzindo a taxa de propagação.

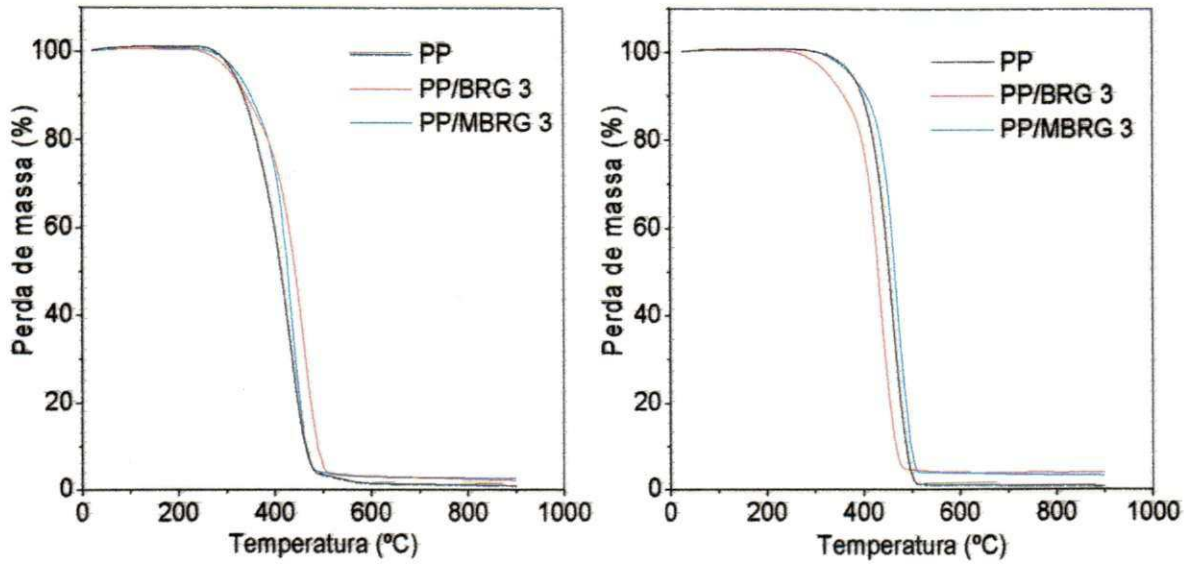



Figura 5.29. TG do PP e dos sistemas PP/BRG 3 e PP/MBRG 3 obtidos em atmosfera oxidativa (ar) (a) e em atmosfera inerte (nitrogênio) (b).

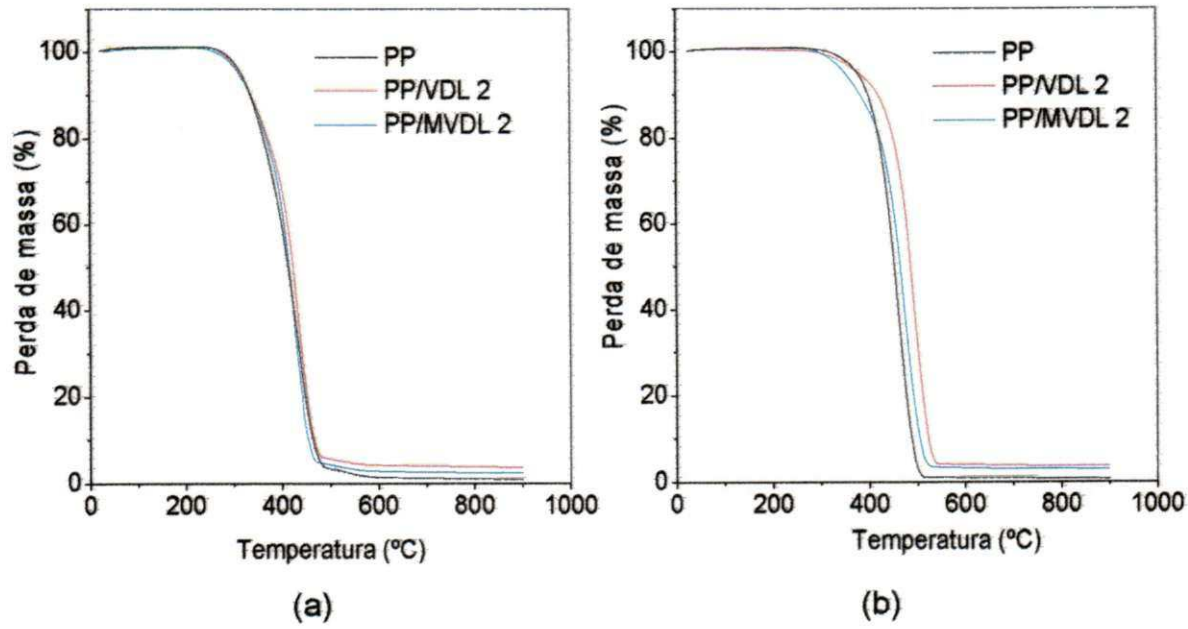



Figura 5.30. TG do PP e dos sistemas PP/VDL 2 e PP/MVDL 2 obtidos em atmosfera oxidativa (ar) (a) e em atmosfera inerte (nitrogênio) (b).

# 6. CONCLUSÕES

Este trabalho teve como objetivo preparar, pelo método de intercalação por fusão, nanocompósitos de PP não modificado com duas bentonitas, uma sódica e outra parcialmente sódica. Os efeitos da forma de incorporação e temperatura de processamento, bem como o teor e modificação orgânica das bentonitas nas propriedades mecânicas e estabilidade térmica do PP foram avaliados. Através dos resultados, conclui-se que:

- bentonitas organofílicas foram sintetizadas a partir das duas bentonitas utilizadas (sódica comercial e parcialmente sódica). Entretanto, a sódica comercial (BRG) apresentou melhor desempenho na organofilização. Ela incorporou maior teor de sal entre as camadas o que resultou na maior distância interplanar basal ($d_{001}$);
- o método de mistura que resultou na melhor dispersão das bentonitas no PP e nos maiores valores de propriedades mecânicas foi o da extrusão do concentrado PP/bentonita com o PP;
- a temperatura de processamento que resultou nos maiores valores de propriedades mecânicas dos sistemas PP/bentonita foi a de 210 °C;
- o tipo, teor e modificação da bentonita afetaram as propriedades mecânicas dos sistemas PP/bentonita. Melhores propriedades mecânicas foram apresentados pelos sistemas PP/bentonita sódica comercial não modificada (BRG) contendo 2,5 % em massa de bentonita;
- os resultados de DRX indicaram que os sistemas PP/bentonita organofilizadas são formados, por uma estrutura mista de nanocompósito intercalado e microcompósito;
- os sistemas PP/bentonita contendo bentonita organofílica apresentaram maior estabilidade térmica em ambiente termooxidativo do que os sistemas contendo bentonita não modificada. Sendo que, os sistemas obtidos com a bentonita sódica comercial modificada organicamente (MBRG) tiveram maior estabilidade térmica do que os sistemas obtidos com a bentonita policatiônica modificada (MVDL);

- nenhum sistema obtido com argila modificada apresentou estabilidade térmica igual ou superior a do PP. Isto foi atribuído à degradação do sal orgânico, ocorrida durante o processamento, e possível interação dos estabilizantes com as partículas de argila;
- os resultados da estabilidade térmica obtidos por termogravimetria foram contrários aos obtidos por envelhecimento térmico, mostrando a necessidade de, também, avaliar a estabilidade térmica de nanocompósitos polimérico no estado sólido;
- no geral, os sistemas PP/bentonita contendo bentonita sódica BRG (não modificada e modificada) apresentaram melhores propriedades mecânicas e térmicas superiores aquelas apresentadas pelos sistemas contendo bentonita policatiônica VDL (não modificada e modificada). Apesar desta bentonita (VDL) ser policatiônica, seu desempenho foi considerável e, portanto, ma transformação desta bentonita em sódica poderá resultar na eficiente síntese de nanocompósito PP/bentonita.

Assim, resumidamente, conclui-se que a forma de incorporação e temperatura de processamento influenciaram as propriedades dos sistemas PP/bentonita; que os sistemas obtidos com a BRG (não modificada e modificada) tiveram propriedades mecânicas e estabilidade térmica superior a dos sistemas obtidos com a bentonita VDL (não modificada e modificada) e que quando as bentonitas BRG e VDL foram incorporadas ao PP o seu teor e modificação influenciaram as propriedades mecânicas e estabilidade térmica do PP.

# SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS

Abaixo, encontram-se relacionadas algumas sugestões de estudos futuros que se propõem como extensão deste trabalho de dissertação.

- Avaliar a obtenção de bentonitas organofílicas a partir da bentonita Verde Lodo (parcialmente sódica) em relação a bentonita Verde Lodo transformada em sódica.
- Avaliar o efeito da purificação da bentonita Verde Lodo na obtenção e propriedades de nanocompósito PP/bentonita.
- Preparar sistemas PP/bentonita modificada com sais orgânicos mais estáveis termicamente para verificar a influência da estabilidade térmica do sal orgânico na obtenção e propriedades de nanocompósitos PP/bentonita.
- Verificar a influência da degradação do PP durante o processamento na sua interação com a bentonita
- Investigar a influência de antioxidantes na estabilidade dos sistemas PP/bentonita.
- Fazer um estudo comparativo das propriedades dos sistemas PP/bentonita sódica com os dos sistemas PP enxertado/bentonita sódica.

# REFERÊNCIAS

AGNELLI, J.A.M., *Degradação de Polímero*, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, apostila, 1999.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM D638 - 87B**: standard test method for tensile properties of plastics. Philadelphia, 1988.

AMORIM, L.V., *Melhoria e recuperação da reologia de fluidos hidroargilosos para uso na perfuração de poços de petróleo,* Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) - CCT/DEP/UFCG, 2003.

ANDRADE, D.L.A.C.S., *Desenvolvimento de nanocompósitos polipropileno/bentonita através da técnica de intercalação por fusão,* Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Quimica, Universidade Federal de Campina Grande-PB, 106p, 2003.

AUDISIO, A., BELTRAME, P.L, CARNITI, P., *Catalytic Thermal Degradation of Polymers Polymer Degradation of Polypropylene*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 7, 83-90, 1984.

AWAD, W.H., GILMAN, J.W., NEYDEN, M., HARRIS, R.H., SUTTO, T.E., CALLAHAN, J., TRULOVE, P.C., DELONG, H.C., FOX, D.M., *Thermal Degradation Studies of Alkyl-imidazolium Salts and their Application in Nanocomposites*, Thermochimica Acta, 409, 3-11, 2004.

BARAÚNA, O. S., *Argilas esmectíticas do nordeste brasileiro*. Anais do II Congresso Brasileiro de Engenharia de Minas, 2, 667-698, 1993.

BEALL, G.W., *A New Model for Interpreting Nanocomposite Behaviour,* Antec, 2195-2202, 1999.

BOESEL, L. F., *Nanocompósitos de Poli(teraftalato de etileno) e Argila*, Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - CCET/PPCEMa/UFSC, 2001.

BOYDE, S.A., MORTLAND, M.M., CHIOU, C.T., *Sorption Characteristics of Organic Compounds on Hexadecyltrimethyllammonium-smectite*, Soil Science Society. American Journal, 54, 652-657, 1988.

BRASKEM. Disponível em:<http://www.braskem.com.br>. Aceesado em: janeiro, 2004

BRYK, M.T., *Degradation of Filled Polymers. High Temperature an Thermal-Oxidative Process*, Ellis Horwood, Chischester, 1991.

CARLSSON, D.J. & WILLES, D.M., *The Photooxidative Degradation of Polypropylene. Part I. Photooxidation and Photoinitiation Processes*, Journal of Macromolecule Science, 14, 65-106, 1976.

CHEN, T.J., SOUZA SANTOS, P., FERREIRA, H.C., ZANDONADI, A.R., CALIL, S.F., CAMPOS, L.V., *Determinação da Capacidade de Troca de Cátions e da Área Específica de algumas Argilas e Caulins Cerâmicos Brasileiros pelo Azul de Metileno e sua Correlação com algumas Propriedades Tecnológicas*, Cerâmica, 20, 79-86, 1974.

CRANK, J., PARK, G.S., *Diffusion in Polymers*, Academic Press, New York, 1968.

DENNIS, H.R., HUNTER, D.L., CHANG, D., KIM, S., WHITE, J.L., CHO, J.W., PAUL, D. R., *Effect of Melt Processing Conditions on the Extent of Exfoliation in Organoclay-based Nanocompósitos*, Polymer, 42, 9513-9522, 2001.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (DNPM), *Bentonita,* Sumário Mineral Brasileiro, 2001.

DÍAZ, V. F.R. *Obtenção de Argilas Organofílicas Partindo-se de Argila Esmectítica e do Sal Quaternário de Amônio ARQUAD 2HT-75*, Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica (CD-Rom), Florianópolis-SC, 43201-43213, 1999.

DÍAZ, V. F.R., SOUZA SANTOS, P.; SOUZA SANTOS, H., *A Importância das Argilas Industriais Brasileiras,* Química Industrial, 42, 33-37, 1992.

DING, C., JIA, D., HE, H., GUO, B., HONG, H., *How Organo-Montmorillonite Truly Affects the Structure and Properties of Polypropylene*, Polymer Testing, 24, 94-100, 2005.

FORNES, T.D., YOON, P.J., KESKKULA, H., PAUL, D.R., *Nylon 6 Nanocomposites: the Effect of Matrix Molecular Weight*, Polymer, 42, 9929-9940, 2001.

FUJIYAMA, M., *Crystal Orientation in Injection Moldings of Flaky Filler-Filled Polypropylenes*, Hanser Publishers, Munich, 1992.

GARCÍA-LÓPEZ, D., PICAZO, O., MERINO, J.C., PASTOR, J.M., *Polypropylene-clay Nanocomposites: Effect of Compatibilizing Agents on Clay Dispersion,* European Polymer Journal, 39, 945-950, 2003.

GILMAN, J. W., *Flammability and Thermal Stability Studies of Polymer Layred-silicate (Clay) Nanocomposites*, Applied Clay Science, 15, 31-49, 1999.

GORRASI, G., TORTORA, M., VITTORIA, V., KAEMPFER, D., MÜLHAUPT, R., *Transport Properties of Organic Vapors in Nanocomposites of Organophilic Layered Silicate and Syndiotactic Polypropylene*, Polymer, 44, 3679-3687, 2003.

GRIMSHAW, R.W., *The Chemistry and Physics of Clays*, 4ª Ed, TechBooks, 1971.

HWANG, E., KIM, J., CHOI, J., WOO, H., PARK, D., *Performance of Acid treated Natural Zeolites in Catalytic Degradation of Polypropylene*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 62, 351-364, 2002.

JOSÉ, C.L.V., PINTO, C.A., DÍAZ, F.R.V., BÜCHLER, P.M., *Sintetização de Argilas Organofílicas Visando seu Uso no Controle Ambiental de Resíduos de Fenol,* Anais do 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Paulo, maio, 2002.

KAWASUMI, M., HASEAGAWA, N., KATO, M., USUKI, A., OKADA, A., *Preparation and Mechanical Properties of Polypropylene-Clay*, Macromolecules, 30, 20, 6333-6338, 1997.

KIM, J.R, KIM, Y.A., YOON, J.H., PARK, D.W., WOO, H.C., *Catalytic Degradation of Polypropylene: Effect of Dealumination of Clinoptilolite Catalyst,* Polymer Degradation and Stability, 27, 287-294, 2002.

KORNMANN, X., *Synthesis and Characterization of Thermoset-clay Nanocompósitos,* Introduction, Publicação interna, Lulea Tekniska Universite, 1999.

KOZAK, M & DOMKA, L., *Adsorption of the Quaternary Ammonium Salts on Montmorillonite*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 65, 441-445, 2004.

LAGALY, G., *Interaction of Alkylamines with Different Types of Layered Compounds*, Solid State Ionic, 22, 43-51, 1986.

LEBARON, P.C, WANG, Z, PINNAVAIA, T.J., *Polymer-layered Silicate Nanocompósitos: an Overview*, Applied Clay Science, 15, 11-29, 1999.

LEE, J.Y. & LEE, H.K., *Characterization of Organobentonite Used for Polymer Nanocompósito*, Materials Chemistry and Physics, 85, 410-415, 2004.

LICCIULLI, A. & PALANO. F., *Nanocompositi Polimero/silicato Laellare*, Apostila, Università Degli Studi di Lecce, 2003.

LUGAO, A.B., CARDOSO, E.L., ARAÚJO, G.S., PARRA, D. FERRETO, H.F.R., *High Melt Strength Polypropylene*, Progress Report, 7-8, 2001.

LUMMUS, J.L. & AZAR, J.J., *Drilling Fluids Optimization A Practical Field Approach*, PennWell Publishing Copany, Tulsa, Oklahoma, 1986.

MAILHOT, B., MORLAT, S., GARDETTE, J., BOUCARD, S., DUCHET, J., GÉRARD, J., *Photodegradation of Polypropylene Nanocomposites*, Polymer Degradation and Stability, 82, 163-167, 2003.

MAROSI. G.. MÁRTON. A.. SZÉP. A.. CSONTOS. I.. KESZEI. S.. ZIMONYI. E., TOTH, A. ALMERAS, X., LE BRAS, M., *Fire Retardancy Effect of Migration in Polypropylene Nanocomposites Induced by Modified interlayer*, Polymer Degradation and Estability, 82, 379-385, 2003.

MESSERSMITH, P.B. GIANNELIS, E.P., *Synthesis and Barrier Properties of Poly (ε-caprolactone) - Layered Silicate Nanocomposites*, Journal Applied of Polymer. Science Part A, 33, 1047-1057, 1995.

MONASSE, B. & HAUDIN, J.M., *Polypropylene Struture, Blends and composites: Struture and Morfology*, v. 1, Chapman & Hall, Londres, 1995.

NOWACKI, R., MONASSE, B., PIORKOWSKA, E., GALESKI, A., HAUDIN, J.M., *Spherulite Nucleation in Isotactic Polypropylene Basead Nanocomposites with Montnorillonite under Shear*, Polymer, 45, 4877-4892, 2004.

PEREIRA. K. R. O.. *Ativação Ácida e Preparação de Argilas Organofílicas Partindo de Argila Esmectítica Proveniente do Estado da Paraíba*, Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande-PB, 92p, 2003.

QIN, H., ZHAO, C., ZHANG, S., CHEN, G., YANG, M., *Photo-oxidative Degradation of Polyethylene/montmorillonite Nanocomposite*, Polymer Degradation and Stability, 81, 497-500, 2003.

QUTUBUDDIN, X. F., *Polymer-clay Nanocompósitos: Exfoliation of Organophilic Montmorilonita Nanolayers in Polystyrene*, Polymer, 42, 807-813, 2001.

RABELLO, M.S.; WHITE, J.R., *Crystallization and Melting Behaviour of Photodegraded Polypropylene – I. Chemi-crystallization*, Polymer, 38, 6379-6387, 1997.

RABELLO, M., *Aditivação de Polímeros*. Editora Artliber, São Paulo, 2000.

RAY, S.S. & OKAMOTO, M., *Polymer/Lareyed Silicate Nanocomposites: a Review from Preparation to Processing*,. Progress in Polymer Science, 28, 1539-1641, 2003.

SAMPAIO, C.M.S., PINTO, R.R.C., VALLE, M.L.M., GUIMARÃES, J.O.C., SOUSA-AGUIAR, E.F., *Efeito da Relação Sílica/Alumina de Zeólitas Y no Craqueamento Catalítico de Poliolefinas*, Anais do 12° Congresso Brasileiro de Catalise, Rio de Janeiro, fevereiro, 2000.

SHI, H., LAN, T., PINN T. J., *Interfacial Effects on the Reinforcement Properties of Polymerorg Nanocomposites*", Chemistry of Material, 8, 1584-1587, 1996.

SHIA, D., HUI, C.Y., BUI S.D., GIANNELIS, E.P., *An interface Model for the prediction of Young's M of Layered Silicate-elastomer Nanocomposites*, Polymer Compound, 19, 6( , 1998.

SOUZA SANTOS, P., *Ciência e Tecnologia de Argilas*. Ed. Edgard Blücher Ltda., São Paulo-SP, v. 1, 1989.

SU, S., JIANG, D.D., WILKIE, C.A., *Poly(methyl methacrylate), Polypropylene and Polyethylene Nanocomposito Formation by Melt Blending Using Novel Polymerically-modified Clays*, Polymer Degradation and Stability, 83, 321-331, 2004.

TANG, Y., HU, Y., SONG, L., ZONG, R., GUI, Z., CHEN, Z., FAN, W., *Preparation and Thermal Stability of Polypropylene/montmorilonita Nanocomposites*, Polymer Degradation and Stability, 82, 127-131, 2003.

TIDJANI, A., WALD, O., POHL, M., HENTSCHEL, M.P., SCHARTEL, B., *Polymer-graft-maleic anhydride Nanocomposites: I-Characterzation and Thermal Stability of Nanocomposites Produced under Nitrogen and Air*". Polymer Degradation and Stability, 82, 133-140, 2003.

USUKI, A., KOIWAI, A., KOJIMA, Y., KAWASUMI, M., OKADA, A., KURAUCHI T, KAMIGAITO, O., *Interaction of Nylon 6-clay Surface and Mechanical Properties of Nylon 6-clay Hybrid*", Journal of Applied Polymer Science, 55, 119-123, 1995.

VAIA, R. A., RACHEL, K. T., GIANNELIS, E. P., *Interlayer and Molecular Environment of Alkylammonium Layered Silicates,* Chemistry of Mater, 6, 1017-1022, 1994.

VAIA, R.A & GIANNELIS, E.P. *Polymer Melt Intercalation in Organically Modified Layered Silicates: Model Predications and Experiment,* Macromolecules, 30, 8000-8009, 1997.

VIANNA, M.M. G.R., JOSÉ, C.L. V., PINTO, C.A.; BÜCHLER, P.M., DÍAZ, F.R.V., *Preparação de Duas Argilas Organofílicas Visando seu Uso como Sorventes de Hidrocarbonetos,* Anais do 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica (CD-Rom), São Paulo-SP, 1860-1871, 2002.

WAN, C., QIAO, X., ZHANG, Y., ZHANG, Y., *Effect of different clay treatment on morphology and mechanical properties of PVC-clay nanocompósitos*, Polymer Testing, 22, 453-461, 2003.

WEBMINWRAL. Disponivel em: <http://www.webmineral.com.br>. Acessado em: maio, 2004.

XIE, W., GAO, Z., Pan, W., HUNTER, D., SINGH, A., VAIA, R., *Thermal Degradation Chemistry of Alkyl Quaternary Ammonium Montmorillonite*,. Chemistry of Materia, 13, 2979-2990, 2001.

TIDJANI, A., WALD, O., POHL, M., HENTSCHEL, M.P., SCHARTEL, B., *Polymer-graft-maleic anhydride Nanocomposites: I-Characterzation and Thermal Stability of Nanocomposites Produced under Nitrogen and Air".* Polymer Degradation and Stability, 82, 133-140, 2003.

USUKI, A., KOIWAI, A., KOJIMA, Y., KAWASUMI, M., OKADA, A., KURAUCHI T, KAMIGAITO, O., *Interaction of Nylon 6-clay Surface and Mechanical Properties of Nylon 6-clay Hybrid*", Journal of Applied Polymer Science, 55, 119-123, 1995.

VAIA, R. A., RACHEL, K. T., GIANNELIS, E. P., *Interlayer and Molecular Environment of Alkylammonium Layered Silicates,* Chemistry of Mater, 6, 1017-1022, 1994.

VAIA, R.A & GIANNELIS, E.P. *Polymer Melt Intercalation in Organically Modified Layered Silicates: Model Predications and Experiment,* Macromolecules, 30, 8000-8009, 1997.

VIANNA, M.M. G.R., JOSÉ, C.L. V., PINTO, C.A.; BÜCHLER, P.M., DÍAZ, F.R.V., *Preparação de Duas Argilas Organofílicas Visando seu Uso como Sorventes de Hidrocarbonetos,* Anais do 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica (CD-Rom), São Paulo-SP, 1860-1871, 2002.

WAN, C., QIAO, X., ZHANG, Y., ZHANG, Y., *Effect of different clay treatment on morphology and mechanical properties of PVC-clay nanocompósitos*, Polymer Testing, 22, 453-461, 2003.

WEBMINWRAL. Disponivel em: <http://www.webmineral.com.br>. Acessado em: maio, 2004.

XIE, W., GAO, Z., Pan, W., HUNTER, D., SINGH, A., VAIA, R., *Thermal Degradation Chemistry of Alkyl Quaternary Ammonium Montmorillonite*,. Chemistry of Materia, 13, 2979-2990, 2001.

XU, W., LIANG, G., ZHAI, H., TANG, S., HANG, G., PAN, E., *Preparation and Crystallization Behavior of PP/PP-g-MAH/Org-MMT Nanocomposite,* European Polymer Journal, 39, 1467-1474, 2003.

ZANETTI, M.; BRACCO, P.; COSTA, L., *Thermal Degradation Behaviour of PE/clay Nanocompósitos*, Polymer Degradation and Stability, 85, 657-665, 2004.

# ANEXO

Tabela 1. Valores das propriedades mecânicas dos sistemas PP/bentonita obtidos com bentonita não modificada em função do método de incorporação das bentonitas ao PP.

| | Teor real de argila (%) | Módulo de Young (GPa) | Resistência à tração (MPa) |
|---|---|---|---|
| Método 1 | 0 | 1,20 ± 0,03 | 29,80 ± 0,70 |
| | 0,56 | 1,20 ± 0,06 | 30,00 ± 1,50 |
| | 2,02 | 1,36 ± 0,03 | 33,40 ± 1,70 |
| Método 2 | 0 | 1,2 0± 0,03 | 29,80 ± 0,70 |
| | 1,71 | 1,28 ± 0,05 | 31,40 ± 0,52 |
| | 2,36 | 1,33 ± 0,04 | 32,87 ± 0,64 |

Tabela 2. Valores das propriedades mecânicas dos sistemas PP/bentonita obtidos com bentonita modificada em função do método de incorporação das bentonitas ao PP.

| | Teor real de argila (%) | Módulo de Young (GPa) | Resistência à tração (MPa) |
|---|---|---|---|
| **Método 1** | 0 | 1,20 ± 0,03 | 29,80 ± 0,70 |
| | 0,78 | 0,81 ± 0,18 | 28,80 ± 0,60 |
| | 2,26 | 0,81 ± 0,15 | 26,60 ± 2,30 |
| **Método 2** | 0 | 1,20 ± 0.04 | 29,80± 0.70 |
| | 0,79 | 1,36 ± 0,04 | 30,67 ± 1,40 |
| | 2,49 | 1,33 ± 0,04 | 30,67 ± 0,34 |

Tabela 3. Valores das propriedades mecânicas dos sistemas PP/bentonita obtidos com bentonita não modificada em função da temperatura de processamento.

| Temperatura de processamento (°C) | Teor real de argila (%) | Módulo de Young (GPa) | Resistência à tração (MPa) |
|---|---|---|---|
| 180 | 0 | 1,40 ± 0,06 | 33,00 ± 0,73 |
| | 0,89 | 1,09 ± 0,09 | 33,29 ± 0,66 |
| | 2,23 | 0,75 ± 0,07 | 31,47 ± 0,95 |
| 210 | 0 | 1,20 ± 0,03 | 29,80 ± 0,70 |
| | 0,86 | 1,28 ± 0,05 | 31,40 ± 0,52 |
| | 2,36 | 1,33 ± 0,04 | 32,87 ± 0,64 |

Tabela 4. Valores das propriedades mecânicas dos sistemas PP/bentonita obtidos com bentonita modificada em função da temperatura de processamento.

| Temperatura de processamento (°C) | Teor real de argila (%) | Módulo de Young (GPa) | Resistência à tração (MPa) |
|---|---|---|---|
| 180 | 0 | 1,40 ± 0,06 | 33,00 ± 0,70 |
| | 0,89 | 0,90 ± 0,15 | 30,00 ± 1,30 |
| | 2,23 | 0,79 ± 0,10 | 28,10 ± 2,30 |
| 210 | 0 | 1,20 ± 0,04 | 29,80 ± 0,70 |
| | 0,79 | 1,36 ± 0,04 | 30,67 ± 1,40 |
| | 2,49 | 1,33 ± 0,04 | 30,67 ± 0,34 |

Tabela 5. Valores das propriedades mecânicas dos sistemas PP/VDL e PP/BRG.

| Sistemas | Teor real de argila (%) | Módulo de Young (GPa) | Resistência à tração (MPa) | Deformação no escoamento (%) | Trabalho no escoamento (J) |
|---|---|---|---|---|---|
| PP/VDL | 0 | 1,20 ± 0,03 | 29,80 ± 0,70 | 7,97 ± 0,08 | 2,40 ± 0,11 |
| | 0,85 | 1,14 ± 0,03 | 31,64 ± 0,26 | 10,21 ± 0,50 | 3,20 ± 0,15 |
| | 2,75 | 1,2 ± 0,03 | 31,90 ± 0,42 | 8,81 ± 0,20 | 2,55 ± 0,24 |
| | 3,97 | 1,16 ± 0,04 | 29,90 ± 0,20 | 8,15 ± 0,41 | 2,23 ± 0,10 |
| | 4,06 | 1,23 ± 0,06 | 30,00 ± 0,30 | 8,17 ± 0,18 | 2,23 ± 0,04 |
| PP/BRG | 0 | 1,20 ± 0,03 | 29,80 ± 0,7 | 7,97 ± 0,08 | 2,40 ± 0,11 |
| | 0,86 | 1,32 ± 0,07 | 31,40 ± 0,52 | 9,67 ± 0,30 | 2,84 ± 0,16 |
| | 1,71 | 1,28 ± 0,05 | 32,14 ± 0,65 | 8,39 ± 0,22 | 2,60 ± 0,04 |
| | 2,36 | 1,33 ± 0,04 | 32,87 ± 0,64 | 5,27 ± 0,49 | 1,53 ± 0,17 |
| | 4,26 | 1,25 ± 0,03 | 30,10 ± 0,52 | 7,48 ± 0,11 | 2,17 ± 0,15 |

Tabela 6. Valores das propriedades mecânicas dos sistemas PP/MVDL e PP/MBRG.

| Sistemas | Teor real de argila (%) | Módulo de Young (GPa) | Resistência à tração (MPa) | Deformação no escoamento (%) | Trabalho no escoamento (J) |
|---|---|---|---|---|---|
| PP/MVDL | 0 | 1,20 ± 0,03 | 29,80 ± 0,70 | 7,97 ± 0,08 | 2,40 ± 0,11 |
| | 0,91 | 1,08 ± 0,01 | 30,90 ± 0,33 | 9,49 ± 0,13 | 2,82 ± 0,11 |
| | 1,81 | 1,08 ± 0,03 | 30,90 ± 0,42 | 9,01 ± 0,39 | 2,55 ± 0,23 |
| | 2,49 | 1,14 ± 0,03 | 29,82 ± 0,29 | 8,59 ± 0,31 | 2,51 ± 0,14 |
| | 3,96 | 1,12 ± 0,05 | 30,10 ± 0,10 | 7,85 ± 0,52 | 2,15 ± 0,19 |
| PP/MBRG | 0 | 1,20 ± 0,04 | 29,80 ± 0,70 | 7,97 ± 0,08 | 2,40 ± 0,11 |
| | 0,79 | 1,36 ± 0,04 | 30,67 ± 1,40 | 9,97 ± 0,61 | 2,94 ± 0,29 |
| | 1,42 | 1,29 ± 0,12 | 30,71 ± 0,83 | 9,47 ± 0,67 | 2,88 ± 0,14 |
| | 2,49 | 1,33 ± 0,04 | 30,67 ± 0,34 | 7,10 ± 0,39 | 2,07 ± 0,19 |
| | 3,45 | 1,16 ± 0,03 | 28,57 ± 0,93 | 8,68 ± 0,30 | 2,17 ± 0,15 |

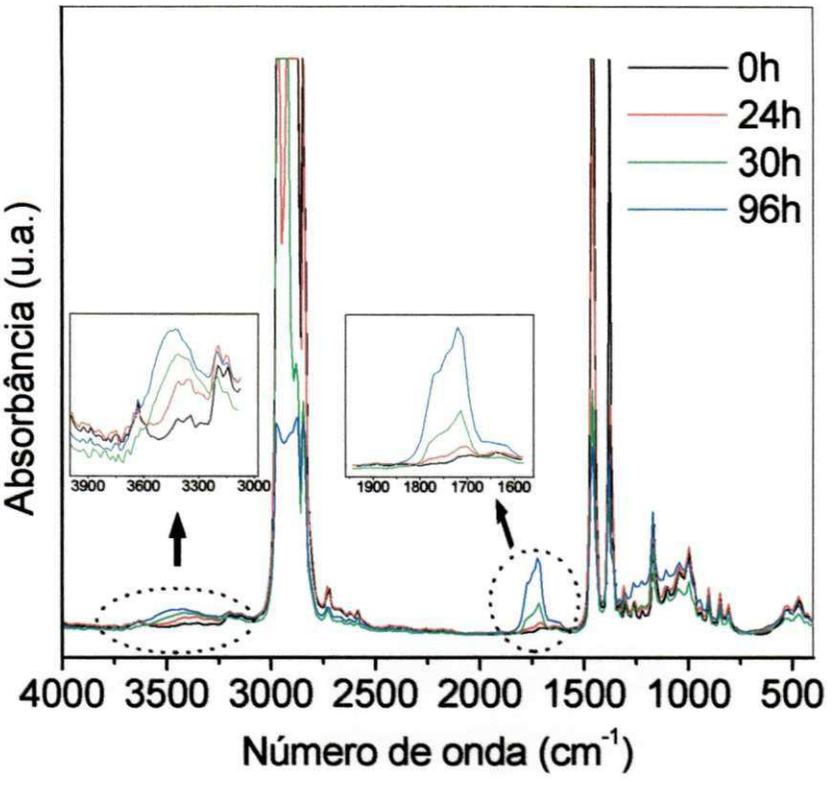



Figura 1. Espectros do sistema PP/BRG 3 envelhecido termicamente.

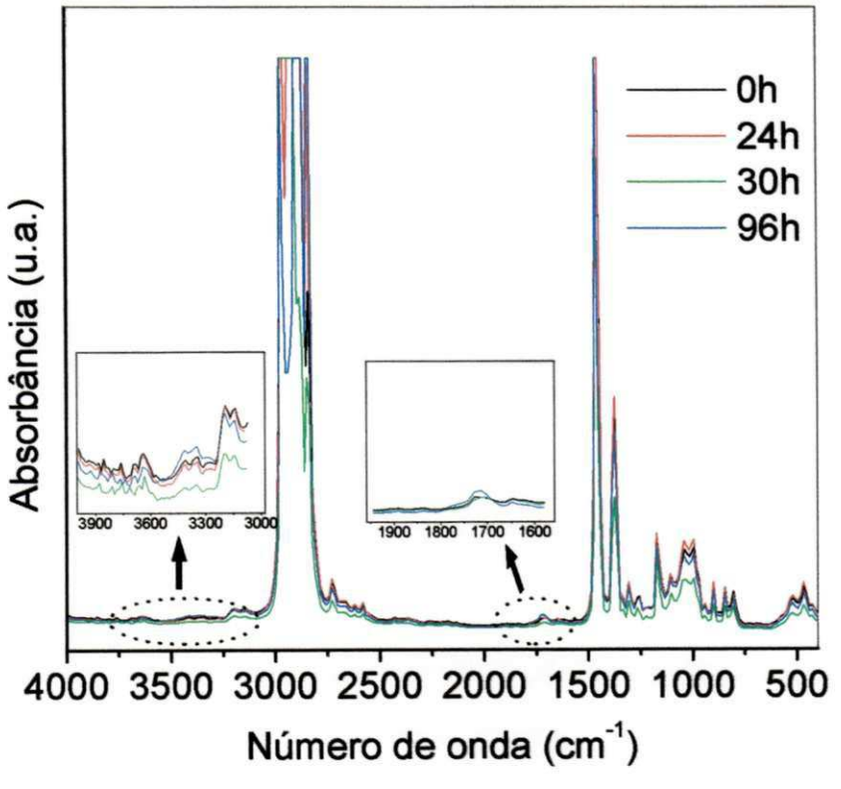



Figura 2. Espectros do sistema PP/MBRG 3 envelhecido termicamente.