

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**PROPRIEDADES TÉRMICAS, MECÂNICAS E REOLÓGICAS DE
NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO/ARGILA ORGANOFÍLICA**

Bartira Brandão da Cunha

Campina Grande
Fevereiro/2011

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**PROPRIEDADES TÉRMICAS, MECÂNICAS E REOLÓGICAS DE
NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO/ARGILA ORGANOFÍLICA**

Bartira Brandão da Cunha

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

Orientador: Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo

Co-orientador: Dr(a). Edcleide Maria Araújo

Agência Financiadora: CNPq

Campina Grande

Fevereiro/2011



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCEG

C972p Cunha, Bartira Brandão da.

Propriedades térmicas, mecânicas e reológicas de nanocompósitos de polipropileno/argila organofílica / Bartira Brandão da Cunha. — Campina Grande, 2011.

77 f. : il. col.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

Referências.

Orientadores: Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Melo, Profª. Drª. Edcleide Maria Araújo.

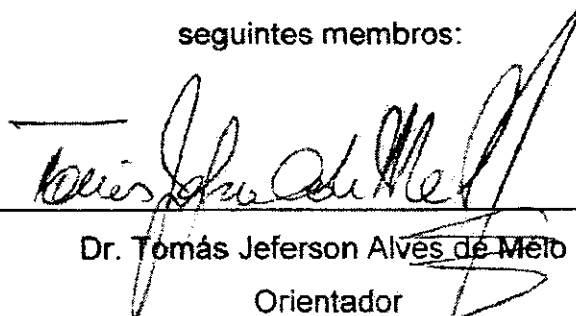
1. Argila Bentonítica. 2. Polipropileno. 3. Nanocompósito. I.
Título.

CDU – 666.322(043)

**PROPRIEDADES TÉRMICAS, MECÂNICAS E REOLÓGICAS DE
NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO/ARGILA ORGANOFÍLICA.**

Bartira Brandão da Cunha

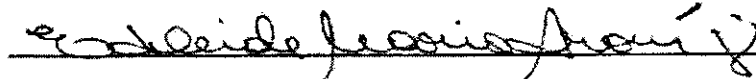
Dissertação Aprovada em 17/02/2011 pela banca examinadora constituída dos
seguintes membros:



Dr. Tomás Jeferson Alves de Melo

Orientador

UAEMa – UFCG



Dr.ª Edcleide Maria Araújo

Co-Orientadora

UAEMa – UFCG



Dr.ª Tânia Lúcia Leal

Examinadora Externa

UAEMa/UFCG



Dr. Reginaldo Severo de Macedo

Examinador Interno

UAEMa/UFCG

DEDICATÓRIA

Ao meu esposo Ferdinando Fernandes Machado, pelo apoio, compreensão e incentivo.

VITAE DO CANDIDATO

- Licenciada em Matemática pela UEPB (2007).
- Desenhista Industrial pela UFCG (2009).

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me guiado até onde cheguei.

Aos meus pais, pela educação que me deram ao longo da vida e terem proporcionado as conquistas de toda uma formação.

Ao professor Tomás Jeferson, que foi mais que um orientador, foi um amigo, um pai. A professora Edcleide Maria, também pela orientação ao longo de todo o projeto. E aos demais professores do programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, que direta ou indiretamente contribuíram para que eu pudesse obter o título de Mestre, através dos conhecimentos transmitidos ao longo do curso.

Ao meu esposo Ferdinando Fernandes, que é meu amigo, companheiro, incentivador.

Aos colegas de pesquisa, Pankaj, André Wesley, Rodolfo, Carlos Thiago, Gustavo, pela ajuda mútua durante a caminhada. E às amizades conquistadas: Keila, Taciana, Sarah, Shirley, Pablicia, Akidauana, ...

Aos professores Gelmires e Heber, pela disponibilidade na utilização dos equipamentos do Laboratório de Reciclagem.

A Márcia, pela ajuda com toda a parte burocrática e toda a sua paciência e disponibilidade para com os alunos.

Ao CNPq, pela bolsa concedida.

À RENAMI, à CAPES/PROCAD-NF e ao MCT/CNPq, pelo apoio financeiro.

Enfim, a todos que contribuíram e me acompanharam ao longo dessa caminhada.

PROPRIEDADES TÉRMICAS, MECÂNICAS E REOLÓGICAS DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO/ARGILA ORGANOFÍLICA

RESUMO

Neste trabalho, foram estudados nanocompósitos de matriz polimérica. Os nanocompósitos foram preparados com o polipropileno como matriz e argila bentonítica como reforço/carga, a partir do método de intercalação por fusão. O projeto foi realizado em três etapas. Na primeira etapa, foram utilizadas duas argilas, a Brasgel e a Cloisite comercial, e diferentes concentrações de carga para a preparação dos sistemas. Inicialmente, as argilas foram organofilizadas com o tensoativo iônico e, em seguida, caracterizadas pelas técnicas de DRX, FTIR e Análise Térmica (TG). Posteriormente, as argilas foram incorporadas à matriz polimérica a fim de se obter um nanocompósito. A formação de nanocompósito e de suas características foram verificadas através das técnicas de DRX, FTIR, Análise Térmica (TG), MEV e das propriedades mecânicas. Em uma segunda etapa foi feito o uso de um terceiro material, o compatibilizante. Foram utilizados dois compatibilizantes, o EMA-GMA e o PP-g-MA e, apenas um tipo de argila, a Brasgel. Para cada tipo de compatibilizante, as concentrações de argila utilizadas foram de 0,5 e 1 pcr (partes por cem de resina). A caracterização realizada foi a mesma da primeira etapa. Foi realizado, ainda, um estudo reológico em todos os sistemas desenvolvidos ao longo do projeto. Tal estudo foi feito a partir de um reômetro de oscilação de placas paralelas. A partir das análises realizadas, pôde-se concluir que houve formação de microcompósitos na maioria das composições estudadas.

Palavras-chave: argila bentonítica, polipropileno, nanocompósito

THERMAL, MECHANICAL AND RHEOLOGICAL PROPERTIES OF THE POLYPROPYLENE/ORGANOCLAY NANOCOMPOSITE

ABSTRACT

In this work, we studied the polymer matrix nanocomposites. The nanocomposites were prepared with polypropylene as matrix and bentonite clay as a reinforcement/load from the melt intercalation method. The project was conducted in three stages. In the first step we have used two clays, Brasgel and the Cloisite, and different concentrations of load for pre-preparation systems. Initially, the clays were organophilized with ionic surfactants and then characterized by XRD techniques, FTIR and thermal analysis (TG). Subsequently, the clays were incorporated into the polymer matrix in order to obtain nanocomposite. The formation of nanocomposite and its characteristics were determined using the techniques of XDR, FTIR, thermal analysis (TG), SEM and mechanical properties. In a second step, it was done using a third material, a compatibilizer. We used two different compatibilizer, the EMA-GMA and PP-g-MA, and only one type of clay, Brasgel. For each type of compatibilizers, the concentrations of clay used were 0.5 and 1 pcr. The characterization was performed the same as the first step. Finally, the third phase, a study was conducted in all rheological systems developed during the project. This study was done from an oscillating rheometer with parallel plates. From the analysis, one can conclude that there was formation of microcomposites in most of the compositions.

Keywords: bentonite clay, polypropylene, nanocomposite

PUBLICAÇÕES

- CUNHA, B. B.; Araújo, R.F.D.; Agrawal, P.; Rodrigues, A. W. B; Araújo, E. M.; MELO, T. J. A.. INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE ARGILA MODIFICADA NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DO POLIPROPILENO. In: VI CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA, 2010, Campina Grande. VI CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA, 2010. v. 1. p. 1-6.

- CUNHA, B. B.; Araújo, E. M.; MELO, T. J. A.. CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E MORFOLÓGICA DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO/ARGILA. In: VI Encontro Técnico de Materiais e Química - ETMQ6, 2010, Rio de Janeiro. Anais do VI Encontro Técnico de Materiais & Química, 2010.

- CUNHA, B. B.; Araújo, R.F.D.; Agrawal, P.; Rodrigues, A. W. B; Araújo, E. M.; MELO, T. J. A., INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE ARGILA MODIFICADA NAS PROPRIEDADES DO POLIPROPILENO, IN: 19º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS – CBECiMat, 2010, Campos do Jordão. Anais do Congresso.

SUMÁRIO

	Pág
AGRADECIMENTOS	I
RESUMO	ii
ABSTRACT	iii
PUBLICAÇÕES	iv
SUMÁRIO	v
ÍNDICE DE TABELAS	viii
ÍNDICE DE FIGURAS	ix
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos	3
1.1.1 Objetivos Específicos	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Argilas.....	4
2.2 Tensoativos	8
2.3 Principais Técnicas de caracterização de argilas organofílicas	10
2.4 Nanocompósitos poliméricos	12
2.5 Principais Técnicas de caracterização de nanocompósitos	18
2.6 Reologia aplicada a nanocompósitos poliméricos	19
3. MATERIAIS E MÉTODOS	21
3.1. Materiais.....	21
3.2. Métodos.....	22
3.2.1 Preparação das argilas organofílicas	22
3.2.2 Preparação das misturas de polipropileno com argilas organofílicas	23
3.2.3 Preparação das misturas de polipropileno, argilas organofílicas e compatibilizantes	24
3.2.4 Moldagem por injeção	25
3.2.5 Caracterização das argilas	25

3.2.5.1 Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho (FTIR)	25
3.2.5.2 Difração de raios X (DRX)	25
3.2.5.3 Análise Térmica (TG/DTG)	26
3.2.6 Caracterização das misturas de polipropileno, argilas e compatibilizantes	25
3.2.6.1 Difração de raios X (DRX)	25
3.2.6.2 Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho (FTIR)	26
3.2.6.3 Análise Térmica (TG/DTG).....	26
3.2.6.4 Ensaio Mecânico de Tração	27
3.2.6.5 Ensaio Mecânico de Impacto	26
3.2.6.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	27
3.2.6.7 Reometria Oscilatória em regime viscoelástico linear	27
4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
4.1 Caracterização das argilas.....	29
4.1.1 Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho (FTIR)	29
4.1.2 Difração de raios X (DRX)	30
4.1.3 Análise Térmica (TG/DTG)	32
4.2 Primeira Etapa - Caracterização das misturas de polipropileno com as argilas organofílicas	34
4.2.1 Difração de raios X (DRX)	34
4.2.2 Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho (FTIR)	36
4.2.3 Análise Térmica (TG/DTG)	38
4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	41
4.2.5 Propriedades Mecânicas	43
4.2.5.1 Ensaio de Tração	43
4.2.5.2 Ensaio de Impacto	46
4.3 Segunda Etapa - Caracterização das misturas de polipropileno, compatibilizante e argila	48
4.3.1 Difração de raios X (DRX)	49
4.3.2 Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho (FTIR)	50

4.3.3 Análise Térmica (TG/DTG)	52
4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	55
4.3.5 Propriedades Mecânicas	56
4.3.5.1 Ensaio de Tração	56
4.3.5.2 Ensaio de Impacto	58
4.4 Estudos Reológicos	59
5.0 CONCLUSÕES	67
6.0 SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS	69
7.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág
Tabela 4.1	Distância intreplanar basal d_{001} das argilas sódicas (BraNA e CloNa) e organofílicas (BraWB e CloWB) 31
Tabela 4.2	Distância intreplanar basal d_{001} dos sistemas PP/BraWB e PP/CloWB..... 36
Tabela 4.3	Módulo de elasticidade (E) e resistência à tração no ponto de escoamento (RT) do PP puro e dos sistemas PP/argila . 44
Tabela 4.4	Resultados do ensaio de impacto do PP puro e dos sistemas PP/argila 47
Tabela 4.5	Distância intreplanar basal d_{001} dos sistemas PP/EMA-GMA e PP/PP-g-MA 49
Tabela 4.6	Módulo de elasticidade (E) e resistência à tração no ponto de escoamento (RT) do PP puro e dos sistemas PP/compatibilizante/argila 57
Tabela 4.7	Resultados do ensaio de impacto do PP puro e dos sistemas PP/comaptibilizante/argila 59

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág
Figura 2.1 Representação esquemática da sobreposição das camadas dos argilominerais	05
Figura 2.2 Representação da troca de cátions por organofilização	07
Figura 2.3 Mecanismo de intercalação e esfoliação das camadas de argila durante a obtenção do compósitos e/ou nanocompósitos pelo método de intercalação por fusão	13
Figura 3.1 Estruturas moleculares do EMA-GMA e PP-g-MA	22
Figura 3.2 Fluxograma do processo de organofilização	23
Figura 3.3 Fluxograma do processo de obtenção da mistura polipropileno/argila	24
Figura 4.1 Espectros na região do Infravermelho das argilas sódicas (BraNa e CloNa) e organofílicas (BraWB e CloWB)	30
Figura 4.2 Difração de raios-X das argilas sódicas (BraNa e CloNa) e organofílicas (BraWB e CloWB)	31
Figura 4.3 Curvas termogravimétricas das argilas sódicas (BraNa e CloNa) e organofílicas (BraWB e CloWB)	33
Figura 4.4 Curvas termogravimétricas diferenciais (DTG) das argilas sódicas (BraNa e CloNa) e organofílicas (BraWB e CloWB)	33
Figura 4.5 Difração de raios-X dos sistemas PP/BraWB com teores de argila de 0,5, 3, 5 e 10 pcr	35
Figura 4.6 Difração de raios-X dos sistemas PP/CloWB com teores de argila de 0,5, 3 e 5 pcr	35
Figura 4.7 Espectros na região do Infravermelho dos sistemas PP/BraWB com teores de argila de 0,5, 3, 5 e 10 pcr	37
Figura 4.8 Espectros na região do Infravermelho dos sistemas PP/CloWB com teores de argila de 0,5, 3 e 5 pcr	37
Figura 4.9 Curvas termogravimétricas dos sistemas PP/BraWB com teores de argila de 0,5, 3, 5 e 10 pcr	39
Figura 4.10 Curvas termogravimétricas dos sistemas PP/CloWB com	

	teores de argila de 0,5, 3 e 5 pcr	39
Figura 4.11	Curvas termogravimétricas diferenciais (DTG) dos sistemas PP/BraWB com teores de argila de 0,5, 3, 5 e 10 pcr	40
Figura 4.12	Curvas termogravimétricas diferenciais (DTG) dos sistemas PP/CloWB com teores de argila de 0,5, 3 e 5 pcr .	40
Figura 4.13	Fotomicrografias dos sistemas PP/BraWB com teores de argila de: (a) 0,5, (b) 3, (c) 5 e (d) 10 pcr	41
Figura 4.14	Fotomicrografias dos sistemas PP/CloWB com teores de argila de: a) 0,5, (b) 3 e (c) 5 pcr	42
Figura 4.15	Módulo de Elasticidade do PP puro e dos sistemas PP/BraWB com teores de argila de 0,5, 3, 5 e 10 pcr	44
Figura 4.16	Módulo de Elasticidade do PP puro e dos sistemas PP/CloWB com teores de argila de 0,5, 3 e 5 pcr	45
Figura 4.17	Resistência à tração no ponto de escoamento do PP puro e dos sistemas PP/BraWB com teores de argila de 0,5, 3, 5 e 10 pcr	45
Figura 4.18	Resistência à tração no ponto de escoamento do PP puro e dos sistemas PP/CloWB com teores de argila de 0,5, 3 e 5 pcr	46
Figura 4.19	Resistência ao Impacto do PP puro e dos sistemas PP puro e PP/BraWB com teores de argila de 0,5, 3, 5 e 10 pcr ..	47
Figura 4.20	Resistência ao Impacto do PP puro e dos sistemas PP puro e PP/CloWB com teores de argila de 0,5, 3 e 5 pcr	48
Figura 4.21	Difração de raios-X dos sistemas com PP/Compatibilizante/Argila	50
Figura 4.22	Espectros na região do Infravermelho dos sistemas PP/EMA-GMA com teores de argila de 0,5 e 1 pcr	51
Figura 4.23	Espectros na região do Infravermelho dos sistemas PP/PP-g-MA com teores de argila de 0,5 e 1 pcr	51
Figura 4.24	Curvas termogravimétricas dos sistemas PP/EMA-GMA	

	com teores de argila de 0,5 e 1 pcr	53
Figura 4.25	Curvas termogravimétricas dos sistemas PP/PP-g-MA com teores de argila de 0,5 e 1 pcr	53
Figura 4.26	Curvas termogravimétricas diferenciais dos sistemas PP/EMA-GMA com teores de argila de 0,5 e 1 pcr	54
Figura 4.27	Curvas termogravimétricas diferenciais dos sistemas PP/PP-g-MA com teores de argila de 0,5 e 1 pcr	54
Figura 4.28	Fotomicrografias dos sistemas PP/EMA-GMA/05 (a) e PP/EMA-GMA/10 (b)	55
Figura 4.29	Fotomicrografias dos sistemas PP/PP-g-MA/05 (a) e PP/PP-g-MA/10 (b)	56
Figura 4.30	Módulo de Elasticidade dos sistemas com compatibilizante	57
Figura 4.31	Resistência à tração no ponto de escoamento dos sistemas com compatibilizante	58
Figura 4.32	Resistência ao impacto dos sistemas com compatibilizante	59
Figura 4.33	Curvas de viscosidade complexa, obtidas a partir de reômetro de placas paralelas – PP/Bra	60
Figura 4.34	Curvas de viscosidade complexa, obtidas a partir de reômetro de placas paralelas – PP/Clo	61
Figura 4.35	Módulo de armazenamento (G') dos sistemas PP/Bra	62
Figura 4.36	Módulo de Perda (G'') dos sistemas PP/Bra	62
Figura 4.37	Módulo de armazenamento (G') dos sistemas PP/Clo	63
Figura 4.38	Módulo de Perda (G'') dos sistemas PP/Clo	63
Figura 4.39	Curvas de Viscosidade dos sistemas PP/compatibilizante/argila	64
Figura 4.40	$G' \times G''$ do sistema PP/EMA-GMA/05	65
Figura 4.41	$G' \times G''$ do sistema PP/EMA-GMA/10	65
Figura 4.42	$G' \times G''$ do sistema PP/PP-g-MA/05	66
Figura 4.43	$G' \times G''$ do sistema PP/PP-g-MA/10	66

SÍMBOLOS E ABREVIações

BraNa – Argila Brasgel sódica

BraWB – Argila Brasgel organofilizada

CloNa – Argila Cloisite sódica

CloWB – Argila Cloisite organofilizada

PP/Bra – Mistura de polipropileno com argila Brasgel

PP/Clo – Mistura de polipropileno com argila Cloisite

PP/00 – polipropileno puro

PP/05 – polipropileno com 0,5 pcr de argila Brasgel

PP/30 – polipropileno com 3 pcr de argila Brasgel

PP/50 – polipropileno com 5 pcr de argila Brasgel

PP/100 – polipropileno com 10 pcr de argila Brasgel

PP/Clo05 – polipropileno com 0,5 pcr de argila Cloisite

PP/Clo30 – polipropileno com 3 pcr de argila Cloisite

PP/Clo50 – polipropileno com 5 pcr de argila Cloisite

PP/EMA-GMA/05 – polipropileno com EMA-GMA e 0,5 pcr de argila Brasgel

PP/EMA-GMA/10 – polipropileno com EMA-GMA e 1 pcr de argila Brasgel

PP/PP-g-MA/05 – polipropileno com PP-g-MA e 0,5 pcr de argila Brasgel

PP/PP-g-MA/10 – polipropileno com EMA-GMA e 1 pcr de argila Brasgel

pcr – partes por cem de resina

η^* - Viscosidade complexa

G' – Módulo de armazenamento

G'' – Módulo de perda

FTIR – Infra Vermelho por Transformada de Furrier

MEV – Microscopia Eletrônica de Verredura

TG – Análise Termogravimétrica

DTG – Análise Termogravimétrica Diferencial

DRX – Difração de raios-X

1.0 INTRODUÇÃO

O estado da Paraíba tem uma das maiores fontes de argilas bentoníticas do Brasil, onde as principais jazidas estão localizadas no município de Boa Vista que representam a maior produção nacional de bentonita bruta e beneficiada (ex: bentonita sódica) (Amorim *et al.*, 2004). No estado da Paraíba, encontram-se diversas fábricas de extração e beneficiamento desta argila, as principais são: a Bentonit União do Nordeste S/A (www.bentonit.com.br), localizada na cidade de Campina Grande, e a Bentonisa Bentonita do Nordeste S/A (www.bentonisa.com.br), localizada na cidade de Boa Vista. As bentonitas possuem uma diversidade de aplicações industriais com alto valor agregado, tais como: *cosméticos, fármacos, tintas, vernizes, fertilizantes de solos, descoramento de óleos e graxas, como aglomerantes para areias de fundição, como agente catalítico de craqueamento, e na indústria de exploração de petróleo, como constituinte dos fluidos de perfuração* (Santos,1975). Nos últimos anos, as aplicações destas argilas foram ampliadas. Na literatura encontram-se diversos artigos utilizando-as na aplicação como carga nanométrica em matrizes poliméricas visando obter materiais com alto desempenho, denominados de nanocompósitos devido às partículas da argila se encontrar na escala de nanômetros (10^{-9} m), ou seja, aproximadamente com 1 nm de espessura e de 70 a 150 nm de comprimento (Lebaron *et al.*, 1999; Lopez *et al.*, 2003; Joy *et al.*, 2005). A maioria destes trabalhos utiliza argilas bentoníticas organofílicas comerciais do tipo Cloisite® e Nanofil® vendidas pela empresa americana Southern Clay Products, Inc. (www.nanoclay.com) que domina o mercado, visto que se encontra pouco registro de publicações com outros tipos de argilas comerciais, principalmente provenientes do Brasil.

A mistura de argilas bentoníticas modificadas (organofílicas) com polímeros para formação de nanocompósitos tem recebido atenção especial devido às inúmeras vantagens em comparação com os compósitos tradicionais. Usualmente os compósitos tradicionais são compostos por um alto teor de carga inorgânica (maior que 10% em peso) para se ter uma melhora nas propriedades. Todavia, o teor elevado de carga pode deteriorar outras

propriedades, como o aumento na densidade do produto e perda na tenacidade devido à incompatibilidade entre o polímero orgânico e a carga inorgânica. Além do mais, a processabilidade e a dispersão da carga são dificultadas pelo aumento na viscosidade que também contribui para elevar o nível de torque durante o processo, aumentando o consumo de energia e o desgaste dos equipamentos. Por outro lado, os nanocompósitos formados com argilas bentoníticas modificadas, em teores menores que 5% em peso, apresentam uma estrutura física que favorece diversas propriedades como: a) temperatura de distorção térmica (HDT) mais alta; b) elevado módulo e resistência a tração; c) baixa inflamabilidade; d) barreira contra a permeação de líquidos e gases, por exemplo, em aplicações de filmes para embalagens, sem comprometer a densidade (Lebaron *et al.*, 1999; Lopez *et al.*, 2003; Joy *et al.*, 2005).

Nos últimos anos diversas pesquisas estão sendo desenvolvidas em nanocompósitos poliméricos. Particularmente, no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), as pesquisas com argilas bentoníticas extraídas da região Nordeste têm apresentado resultados significativos no mesmo nível das pesquisas desenvolvidas em outros países que utilizam argilas organofílicas comerciais, sendo que estas últimas têm custos mais elevados (Barbosa, 2009; Rodrigues, 2009). Os estudos desenvolvidos no DEMa têm focado principalmente em avaliar as propriedades térmicas e mecânicas e correlacioná-las com as estruturas desenvolvidas nos nanocompósitos, por exemplo: estrutura intercalada ou esfoliada. Estas estruturas são investigadas tradicionalmente por difração de raios-x (DR-X) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). No caso da MET a técnica normalmente demanda um tempo longo para caracterizar, somado ao tempo excessivo na preparação de amostras; é de custo alto, além de ser complementar na interpretação da estrutura do tipo de nanocompósito formado. Atualmente, diversas pesquisas em reologia de nanocompósitos (Pinnavaia & Beall, 2000; Kim *et al.*, 2007) têm demonstrado que por meio dos parâmetros reológicos obtidos em **reômetros de oscilação** (*com taxa de deformação e tensão controladas*), pode-se estimar o tipo de nanocompósito formado, além de outras informações complementares não observadas pelas

técnicas convencionais. Portanto, esta pesquisa visa estudar as propriedades térmicas, mecânicas e o comportamento reológico de nanocompósitos obtidos com argilas organofílicas.

1.1 Objetivos

Este trabalho de pesquisa tem como objetivo principal avaliar as propriedades térmicas, mecânicas e o comportamento reológico (em regime viscoelástico linear) de nanocompósitos obtidos por meio da mistura de polipropileno.

1.1.1 Objetivos Específicos

- Organofilização de duas argilas bentonítica comerciais, uma nacional e outra importada, com tensoativo iônico Praepagem WB[®];
- Caracterizações das argilas por DRX, FTIR e TG/DTG;
- Preparação de concentrado polipropileno/argila organofílica e mistura em extrusora de dupla rosca contra-rotacional em concentrações de 0,5 a 10 pcr;
- Moldagem por injeção de corpos de prova de tração e impacto dos sistemas polipropileno/argila;
- Uso de agentes compatibilizantes, a fim de melhorar a afinidade entre a argila e a matriz polimérica;
- Caracterização dos sistemas polipropileno/argila e polipropileno/compatibilizante/argila, por DRX, FTIR, TG/DTG, MEV, Ensaio Mecânicos de Tração e Impacto e ensaio reológico em regime viscoelástico linear.

2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Argilas

Argilas são materiais naturais, terrosos, de granulação fina (partículas com diâmetro geralmente inferior a 2 μm) e formadas quimicamente por silicatos hidratados de alumínio ferro e magnésio. São constituídas por partículas cristalinas extremamente pequenas de um número restrito de minerais conhecidos como argilominerais; uma argila qualquer pode ser composta por um único argilomineral ou por uma mistura de vários deles. Além deles, as argilas podem conter ainda matéria orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo, pirita, calcita, outros minerais residuais e minerais amorfos (Souza Santos, 1989).

As argilas utilizadas nesta pesquisa foram as do tipo bentonítica, por este motivo, neste item, daremos ênfase a este tipo de argila. Outros tipos de argilas e suas respectivas especificações poderão ser encontrados, dentre outras referências, em Souza Santos (1989).

Segundo Dornelas *et al.* (2008), a bentonita é uma substância com propriedades que são requeridas para utilização como excipiente funcional em comprimidos, visto a sua capacidade de formar géis em concentrações baixas por intumescimento em água, sendo apropriado seu uso como agente ligante e desintegrante. A bentonita é uma argila plástica resultante de alterações de cinzas vulcânicas, constituída predominantemente de montmorilonita, uma espécie de argila natural do grupo esmectita descoberta em 1847 na França (Montmorillon) por Damour e Salvétat (1847). A montmorilonita é um filossilicato lamelar do tipo 2:1 (2 tetraedros de silício: 1 octaedro de alumínio), de fórmula geral $[\text{Mx}(\text{Al}_4-\text{xMgx}) \text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4]$, onde M é um cátion monovalente e x, o grau de substituição isomórfica (0,5-1,3), ver Figura 2.1. Em relação a sua microestrutura, a lamela apresenta um diâmetro aproximado entre 100 a 200 nm e 1 nm de espessura. De cinco a dez lamelas estão associadas pela presença de íons entre essas na partícula primária (posição transversal de 8 a

10 nm), as quais formam grandes agregados irregulares (diâmetro de 0,1 a 10 μm), levando a uma estrutura estratificada na argila (Dornelas, 2006).

Segundo Díaz *et al.* (1992), as bentonitas classificam-se segundo seu cátion presente em:

- homocatiônica, tendo o sódio como cátion preponderante (Wyoming, USA);
- homocatiônica, tendo o cálcio como cátion preponderante (Mississippi, USA);
- policatiônica, tendo a presença de ambos os cátions (é o caso da maioria das ocorrências, a exemplo das argilas Brasgel e Cloisite, utilizadas no desenvolvimento desta pesquisa).

As bentonitas, conforme se pode observar na Figura 2.1, são formadas por alumino silicatos do tipo 2:1, que apresentam na sua estrutura cristalina uma camada octaédrica de óxido de alumínio entre duas tetraédricas de óxido de silício, unidas entre si por oxigênios. Em suas camadas octaédricas podem ocorrer substituições isomórficas de Al^{3+} por Mg^{2+} ou Fe^{3+} resultando em deficiência ou excesso de carga negativa que é compensada pelos cátions de Ca^{2+} , Na^+ , entre outros, ligados entre si. Esses cátions trocáveis compensam as cargas desbalanceadas no interior das camadas de argila (Akkapeddi, 2000).

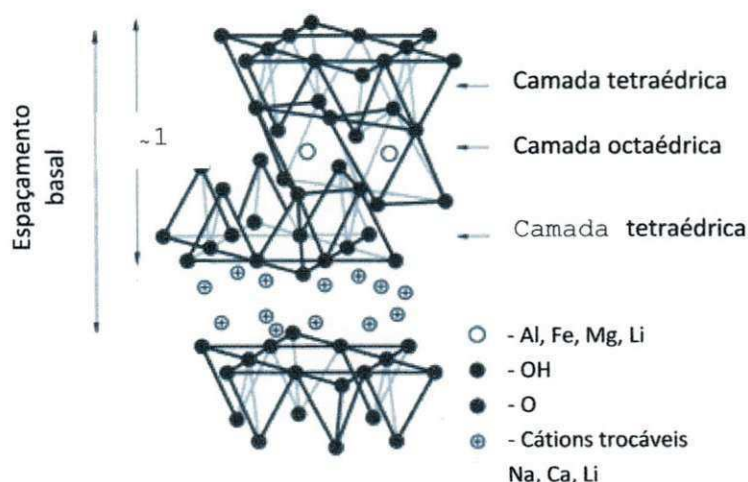


Figura 2.1 - Representação esquemática da sobreposição das camadas dos argilominerais. **Fonte:** Rodrigues, 2009.

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 às substituições isomórficas nas folhas de tetraedros e octaedros. Em solução aquosa, as esmectitas (assim como os demais argilominerais) possuem a capacidade de trocar os cátions fixados na superfície (devido ao desbalanceamento de carga nas arestas das partículas) e entre as camadas (devido às substituições isomórficas nas folhas dos tetraedros e octaedros) sem sofrer modificação na estrutura cristalina. A capacidade de troca de cátions (CTC) das esmectitas varia de 80 a 150 meq/100g, sendo geralmente superior à dos demais argilominerais que não ultrapassam 40 meq/100g. A facilidade de troca de cátions depende da sua valência, concentração, dimensões e hidratação além de outros fatores, (Sousa Santos, 1989).

Na maioria dos casos, o emprego destas argilas bentoníticas como cargas para nanocompósitos, por exemplo, as mesmas devem expandir em meio orgânico. Neste caso são denominadas de argilas organofílicas.

O solvente específico associado à capacidade de expandir da argila organofílica dependerá do tipo de bentonita sódica utilizada como matéria-prima, do tipo tensoativo (tipo de sal quaternário de amônio) e do processo de obtenção da argila organofílica. Como as argilas utilizadas (Brasgel e Cloisite) são de natureza sódica, ou seja, não são naturalmente organofílicas elas podem ser modificadas através de tratamentos específicos, como por exemplo, com sais quaternários de amônio e serem transformadas em argilas organofílicas. (Valenzuela Díaz, 1999; Ferreira *et al.*, 2002).

O procedimento de organofilização da argila é a etapa chave para que ocorra uma dispersão e esfoliação bem sucedida das partículas da argila na matriz polimérica. A natureza organofílica reduz a energia superficial e torna a argila, mais compatível com polímeros orgânicos e o aumento no espaçamento basal facilita a intercalação das cadeias poliméricas entre as camadas da

argila. A adição de argilas organofílicas em matrizes poliméricas para preparação de nanocompósitos tem como objetivo a melhoria de propriedades mecânicas, físicas (térmicas e de barreira) e químicas das matrizes poliméricas, além da redução de peso e custo. Tipicamente, as argilas organofílicas substituem cargas convencionais como talco ou fibras de vidro a uma proporção de 3:1. Por exemplo, 5% de uma argila organofílica pode substituir 15-50% de uma carga como carbonato de cálcio, melhorando propriedades de impacto e reduzindo custo (Markarian, 2005).

A síntese de bentonitas organofílicas ou montmorilonitas propriamente ditas é geralmente feita com a técnica de troca de íons. Essa técnica vem sendo utilizada há cinco décadas (Beall & Goss, 2004). Nesta técnica é feita a modificação superficial da argila bentonita com a substituição de cátions trocáveis presentes nas galerias da argila, geralmente Na^+ que é mais facilmente trocável, por ser monovalente, por cátions orgânicos de sais quaternários de amônio (surfactantes catiônicos) ou mesmo outros tipos de sais, em solução aquosa. A quantidade de intercalante ligado à superfície das lamelas da argila é limitada pela capacidade de troca de cátions da argila. A técnica de troca de íons consiste basicamente em dispersar a argila em água quente, adicionar o sal quaternário de amônio previamente dissolvido e manter em agitação sob determinado período, lavar para retirar o excesso de sal que não reagiu, filtrar, secar e desagregar o material obtido. Um esquema da síntese de argilas organofílicas pela técnica de troca de cátions está ilustrado na Figura 2.2. Não existem condições de processamento definidas para preparação das argilas organofílicas. Vários procedimentos de preparação de argilas organofílicas são descritos na referência (Díaz, 1994).

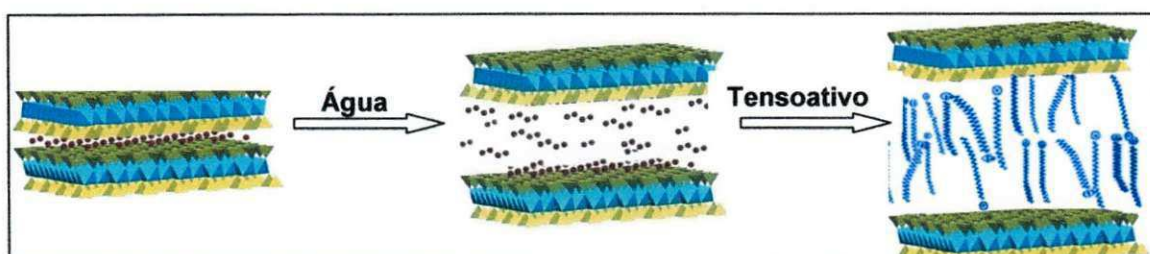


Figura 2.2 – Representação da troca de cátions por organofilização.

Fonte: Adaptado de Pavlidou & Papaspyrides (2008)

Segundo Xiaohui (2001), dentro dos estudos de nanocompósitos, as argilas têm recebido uma grande atenção nas últimas décadas, como materiais reforçantes para polímeros, devido à alta razão de aspecto característica destes materiais e a possibilidade de intercalação/esfoliação da matriz polimérica entre as camadas do silicato. Conforme a Figura 2.1 (pág. 5), tais argilominerais têm uma camada estrutural, tipicamente com 1 nm de espessura, que se propriamente esfoliada pode levar a produção de uma matriz polimérica com um grande número de partículas finamente dispersas (aproximadamente 1 μm de dimensões laterais) na matriz polimérica. Esta ampla superfície (elevada razão de aspecto) possui importância decisiva para a definição das propriedades características dos nanocompósitos, tais como: maior módulo e resistência à tração, melhor resistência ao fogo, boas propriedades de barreira, etc.

Para Nejad *et al.* (2007), acredita-se que a presença de apenas uma pequena quantidade de argila pode melhorar um grande número de propriedades dos polímeros, se a dispersão da argila na matriz ocorrer de forma regular e homogênea. E, para se ter uma melhor dispersão, a argila inorgânica deve ser modificada organicamente através de tratamento por agentes tensoativos (Alexandre *et al.*, 2000; Liang *et al.*, 2004; Zhai *et al.*, 2004).

2.2 Tensoativos

Os compostos orgânicos mais utilizados na preparação de argilas organofílicas são os sais quaternários de amônio de cadeias longas. Esses sais representam o estado final na aquilação do nitrogênio de aminas, onde quatro grupos orgânicos se encontram covalentemente ligados ao átomo de nitrogênio e, a carga positiva deste átomo é neutralizada por um anion, geralmente um halogênio (Morrison, 1996). Atualmente, existe uma vasta literatura que relata modificação de argilas com diversos tipos de sais quaternários de amônio, em escala de laboratório.

Segundo Reck (1993), a amina quaternária (sal quaternário de amônio) é obtida pela adição de grupos metil ou benzil; as condições de conversão determinam as aminas quaternárias mono, bi ou trialquílicas produzidas, se o processo visa produzir umas delas, as outras duas sempre se formam como impurezas. Dada a variabilidade dos possíveis radicais ligados ao nitrogênio pode-se obter um grande número de sais quaternários de amônio.

Ao adicionar os tensoativos quaternários de amônio em dispersões aquosas de bentoníticas sódicas, os cátions orgânicos do tensoativo substituem os cátions sódio da bentonita sódica, passando-a de hidrofílica para organofílica com caráter hidrofóbico (Leite *et al.*, 2008; Paiva *et al.*, 2008). A parte Ca tiônica das moléculas do tensoativo ocupa os sítios onde anteriormente estavam os cátions de sódio e, a cauda, ou seja, formada por cadeias orgânicas principalmente de grupos CH₂ ligados entre si, situam-se entre as camadas do argilomineral.

Paiva *et al.* (2008) prepararam argila montmorilonita organofílica com o sal brometo de hexadecil trimetil amônio que apresentou um espaçamento basal de 1,96 nm, que antes era de 1,24 nm, caracterizando a obtenção da argila organofílica. Fazendo ainda o uso dos seguintes sais: brometo de benzil trimetil amônio, brometo de butil dimetil benzil amônio, brometo de hexil dimetil benzil amônio, brometo monoidrato de octil dimetil benzil amônio, brometo monoidrato de decil dimetil benzil amônio e brometo de dodecil dimetil amônio. O espaçamento basal da montmorilonita sódica foi 1,2397 nm. Para as argilas intercaladas com brometo de benzil trimetil amônio e brometo de butil dimetil amônio os espaçamentos basais foram 1,4492 nm e 1,4664 nm, respectivamente, enquanto com o brometo de dodecil trimetil amônio foi observado um espaçamento basal 1,7969 nm. Mostrando que em todos os casos houve o aumento da distância interplanar basal. Uma bentonita sódica foi organofilizada com os sais quaternários de amônio brometo de tetradecil trimetil amônio e brometo de hexadecil trimetil amônio em quantidades equivalentes a 25%, 50% e 100% da capacidade de troca de cátions da argila, a bentonita apresentou um espaçamento basal inicial 1,195 nm, e após a modificação com o brometo de tetradecil trimetil amônio os espaçamentos

basais passaram a ser 1,36 nm, 1,426 nm e 1,841 nm, e com o brometo de hexadecil trimetil amônio os espaçamentos basais foram 1,403 nm, 1,578 nm e 1,803 nm, respectivamente.

Estudos de caracterização térmica de argilomineral montmorilonita modificadas com tensoativos, (Xie *et al.*, 2001), evidenciaram que a degradação de alguns tensoativos começa em temperaturas de aproximadamente 180°C. Sabendo-se que a temperatura de processamento de uma grande parte dos termoplásticos comuns é entre 180 e 200°C, a estabilidade térmica da argila modificada com tensoativo deve ser considerada.

Trabalhos na literatura têm mostrado que certos tensoativos são mais estáveis termicamente que outros, sendo de fundamental importância o conhecimento da estabilidade térmica de cada tipo. (Sousa, 2006; Barbosa, 2006).

Rodrigues *et al.* (2008), verificaram o uso de uma argilomineral montmorilonítico organofilizada com dois tensoativos Praepagen HY e Praepagen WB, para a obtenção de nanocompósitos. Os resultados obtidos apresentaram resultados bem diferentes em relação à morfologia dos sistemas PP/OMMT. Os difratogramas de DRX evidenciaram que os sistemas com PP/OMMT HY não apresentam estruturas características de um nanocompósito devido ao deslocamento do ângulo 2θ para valores superiores ao da argila OMMT HY. Já os sistemas PP/OMMT WB apresentaram um deslocamento do ângulo 2θ para valores inferiores ao da argila OMMT WB, sugerindo uma estrutura de nanocompósito predominantemente intercalada.

2.3 Principais técnicas de caracterização de argilas organofílicas

- Difração de raios X (DRX)

A DRX é a técnica mais utilizada para caracterizar argilas modificadas com tensoativos. A técnica permite avaliar a obtenção de uma argila organofílica através da comparação da medida dos espaçamentos basais $d(001)$, da argila não modificada com a argila modificada quimicamente. Na montmorilonita sódica (natural ou ativada), o $d(001)$ está em torno de 12 a 14

À. Quando uma molécula orgânica é intercalada entre as galerias das camadas de argila para formar uma argila organofílica, a medida do espaçamento basal aumenta (KUMAR *et al.*, 2009).

- Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

A técnica de FTIR também é muito útil no estudo de argilas organofílicas. Fornece informações detalhadas sobre a estrutura interlamelar e a fase de tensoativo entre as galerias da argila. Os resultados de FTIR obtidos por Menezes *et al.* (2008) revelaram as variações de frequência nos estiramentos e deformações angulares de grupos CH₂ e CH₃ dos tensoativos orgânicos como função da densidade de empacotamento, comprimento da cadeia e temperatura. A intercalação do tensoativo utilizado na modificação da montmorilonita foi avaliada através da comparação dos espectros de FTIR da montmorilonita sódica e da montmorilonita modificada com o tensoativo.

- Análise termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica é útil para avaliar a quantidade e a decomposição do composto orgânico intercalado, qualifica e quantifica presença de água e surfactante, e composição da argila em montmorilonita. Ding *et al.*, 2004 estudaram a modificação de uma argila bentonita com brometo de octadecil trimetil amônio mostrou que a decomposição térmica ocorre em quatro etapas:

- dessorção de água a temperatura ambiente;
- desidratação na faixa de temperatura de 87,9-135,5 °C atribuída à perda de água coordenada nos cátions interlamelares;
- processo de decomposição do tensoativo entre 178 - 384,5 °C;
- desidroxilação de OH da argila na faixa de temperatura de 556 - 636,4 °C.

2.4 Nanocompósitos Poliméricos

De acordo com Gilman (1999), nanocompósitos de polímeros com argilas foram inicialmente reportados em 1961, quando Blumstein demonstrou que a polimerização de monômeros vinílicos entre as galerias de argila do tipo montmorilonita, formavam estruturas intercaladas. E desde o trabalho pioneiro em nanocompósitos utilizando a poliamida-6 desenvolvido pelo grupo de pesquisadores da Toyota no Japão, diversos polímeros vêm sendo empregados como matrizes na preparação de nanocompósitos polímero/argila. Dentre eles, o polipropileno (PP) tem sido um dos polímeros mais utilizados. Ele merece atenção por exibir uma combinação atrativa de baixo custo e grande versatilidade em termos de propriedades, aplicações e reciclagem. Contudo, este polímero por ser apolar não possui grupos em sua cadeia que possam interagir com grupos polares existentes na superfície das partículas das argilas organofílicas usadas. Por conseguinte, isto dificulta a interação e a dispersão dessas partículas no PP. Outro aspecto importante que deve ser considerado como desafio tecnológico para a sintetização de nanocompósitos de PP/argila, é a não afinidade química entre as cargas inorgânicas de natureza hidrofílica e o polímero predominantemente hidrofóbico. Portanto, como desafio, a compatibilidade das cargas com a matriz polimérica pode ser melhorada por meio da modificação química superficial das partículas de argila com tensoativos iônicos ou não iônicos e, ainda, pela adição de um terceiro componente, os agentes compatibilizantes, para aumentar a afinidade entre a argila e o polímero, (Pinnavaia, 2000; Xu *et al.*, 2003; Tidjani *et al.*, 2003).

A incorporação de argilas em matrizes poliméricas pode levar à formação de diferentes estruturas, conforme descrito a seguir e apresentado na Figura 2.3.

- *Estrutura intercalada*: acontece quando as cadeias de polímeros penetram entre as camadas da argila (lamelas) e aumenta a distância interplanar basal (d_{001}), ver Figuras 2.1 (pág. 5) e 2.3;

- *Estrutura esfoliada*: ocorre quando as camadas isoladas da argila com cerca de 1nm (ver Figura 2.1) de espessura se separam das estruturas tactóides formadas e se dispersam na matriz polimérica;
- *Estrutura de microcompósito*: se o polímero não penetrar entre as camadas de argila, a estrutura formada será semelhante à de um microcompósito e, a argila terá o comportamento de uma carga convencional, proporcionando pouca ou nenhuma melhora de propriedades.

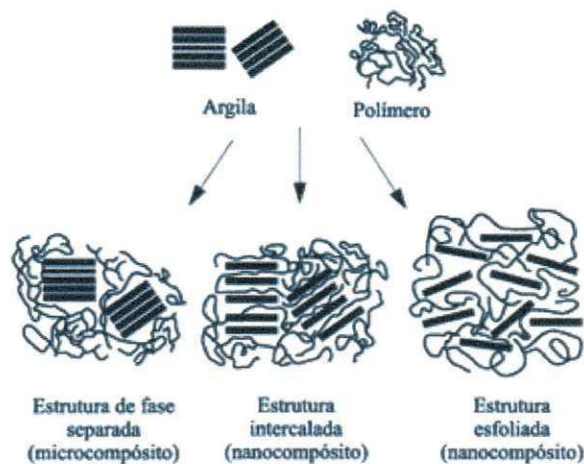


Figura 2.3 – Mecanismo da intercalação e esfoliação das camadas de argila durante a obtenção de compósitos e/ou nanocompósitos pelo método de intercalação por fusão. **Fonte:** Paiva, 2006

Os nanocompósitos poliméricos apresentam propriedades mecânicas e térmicas superiores aos compósitos convencionais, mesmo com uma quantidade menor de reforço, devido à área de contato maior entre o polímero e a fase neste dispersa. Ademais, o elevado fator de forma dos reforços incorporados, ou seja, a razão de aspecto propicia importantes propriedades de barreira na maioria dos casos. A baixa permeabilidade, melhor resistência química e maior retardância de chama são atribuídas às melhores propriedades de barreira dos nanocompósitos. O caminho para obtenção de tal desempenho consiste na habilidade de dispersar, individualmente, estas partículas em meio à matriz polimérica (Lan & Pinnavaia, 1994).

Paul *et al.* (2001) *apud* Shen *et al.* (2002) demonstraram a importância da química de superfície da argila organofílica e, como esta foi dispersa nos polímeros termoplásticos fundidos. Em particular, eles deram uma maior atenção aos nanocompósitos obtidos pelo processo de intercalação por fusão, pois este método de processamento tem grande vantagem sobre as técnicas de intercalação por polimerização e intercalação por solução. Primeiro este método é favorável do ponto de vista ambiental devido à ausência de solventes orgânicos. Segundo, é compatível com técnicas industriais de mistura e processamento de polímeros correntes. Isto permite o desenvolvimento de nanocompósitos usando diretamente os equipamentos comuns de transformação como extrusoras, injetoras e misturadores.

Conforme Kaempfer *et al.* (2002) *apud* Rodrigues (2006), o polipropileno (PP) é um termoplástico de grande interesse da indústria para a preparação de nanocompósitos, pois 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 possa ser usado em aplicações de engenharia, é fundamental aumentar simultaneamente a estabilidade dimensional, resistência tênsil, dureza e impacto. Tradicionalmente para melhorar estas propriedades, várias cargas são utilizadas na mistura com o polipropileno, tais como: caulim, carbonato de cálcio, talco, fibras de vidro, wolastonita, mica e esferas de vidro. É bem conhecido que a anisotropia das cargas, isto é, a grande razão de aspecto, é especialmente favorável no reforço da matriz, porém a adição destas cargas geralmente aumenta a densidade do compósito. Já as cargas em dimensões nanométricas, utilizadas em pequenas concentrações, não comprometem a densidade, porém apresentam problemas de dispersão, devido às fortes interações interpartículas.

Wang *et al.* (2004) relatou sobre os efeitos do tipo de compatibilizante utilizado em nanocompósitos de PP e silicato, processados em uma extrusora dupla rosca. Os resultados mostraram que a presença do compatibilizante tende a elevar as propriedades dos sistemas polímero-argila, pelas interações de caráter polar com as camadas dos silicatos.

No trabalho de Rodrigues (2006) é citado que os principais métodos de caracterização de nanocompósitos polímero/argila são: difração de raios-x (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). O DRX é mais utilizado para analisar a estrutura de nanocompósitos. Esta análise é feita através da observação da posição, forma e intensidade da reflexão basal das camadas do alumino silicato. Dessa forma a estrutura do nanocompósito pode ser identificada como intercalada ou esfoliada. Porém, embora a análise por DRX seja uma técnica conveniente para determinar a distância basal das camadas dos alumino silicatos na argila em seu estado natural e modificado, bem como a distância interplanar basal dos alumino silicatos no nanocompósito intercalado, pouco pode ser afirmado a respeito da distribuição das nanopartículas do argilomineral ou a respeito da formação de uma estrutura não homogênea no nanocompósito. Alguns silicatos em camadas não exibem suas reflexões d_{001} bem definidas. Logo, fazer análise correspondente à estrutura do nanocompósito baseando-se apenas em DRX não são conclusivas. Portanto, a MET é um complemento necessário à difração de raios-X. MET dá uma medida direta da distribuição de espaço das camadas, mas requer um treinamento aprimorado na preparação e análise de amostra. A microscopia eletrônica de transmissão é uma técnica valiosa para estudo de estrutura em escalas nanométricas, podendo ser usada para confirma os resultados obtidos por DRX sobre a organização das camadas de argila no nanocompósito (Pinnavaia 2000).

De acordo com Lee *et al.* (2007), os nanocompósitos apresentam propriedades superiores, como já mencionado, tais como: propriedades mecânicas, redução da permeabilidade de gás, sem comprometer à biodegradabilidade. Porém, as propriedades melhoradas dependem da dispersão e orientação das argilas altamente anisotrópica na matriz polimérica. A dispersão das camadas de silicato, no entanto, pode ser alcançada apenas em alguns poucos casos, por exemplo, polímeros contendo grupos funcionais polares. Isto é principalmente devido ao fato de que as camadas de silicatos da argila têm grupos polares do tipo hidróxi e são compatíveis apenas com polímeros contendo grupos funcionais polares. Sabendo que PP não inclui

nenhum grupo polar em sua cadeia molecular, espera-se que a dispersão homogênea das camadas de silicato no PP não seja fácil.

Nejad *et al.* (2007), reporta também que o polipropileno (PP) é uma das poliolefinas mais usadas em diversas aplicações, entretanto, por causa de seu caráter apolar, é um desafio produzir nanocompósitos de PP com argila pelo processo de intercalação por fusão. Em virtude disso, na maioria dos casos, o polipropileno enxertado com anidrido maleico (PP-g-MA) foi usado como um compatibilizante para permitir a formação de nanocompósitos. Literaturas recentes têm mostrado que nanocompósitos de polipropileno podem ser formados pela fusão direta de uma mistura de polímeros e argila organicamente modificada.

Conforme visto anteriormente, os reforços mais comumente utilizados para a produção de nanocompósitos poliméricos são as argilas, que sendo da família dos minerais, possuem uma constituição química que lhes permite a separação das camadas de silicato (esfoliação), com conseqüente possibilidade de intercalação das cadeias poliméricas. A propriedade de possuir elevada área superficial faz com que as argilas ofereçam uma série de benefícios potenciais aos materiais poliméricos; ou seja, maior rigidez e resistência mecânica, maior tenacidade, maior barreira à difusão de gases, menor permeabilidade, maiores temperaturas de distorção térmica e amolecimento, menor inflamabilidade, melhor resistência química e maior estabilidade dimensional (Paul, 2008 e Pavlidou, 2008)

Segundo Júnior & Mei (2009), uma troca de cátions interlamelares, por sais quaternários de amônio, origina a argila organofílica, reduzindo a energia de superfície das camadas da argila. Isto então torna possível que espécies orgânicas se difundam ou penetrem entre as camadas, eventualmente separando-as ou esfoliando-as. Embora estes agentes de modificação tenham conquistado sucesso significativo na preparação de nanocompósitos polímero-argila, seu principal problema é a estabilidade térmica. Como muitos compósitos poliméricos são preparados e intercalados no estado fundido, em temperaturas elevadas, a estabilidade térmica do modificador orgânico é de extrema importância. Todos os componentes dos nanocompósitos podem estar

sujeitos a altas temperaturas durante o processo de preparação. Entretanto, se a temperatura de processamento for maior que a estabilidade térmica dos agentes de modificação, a decomposição ocorrerá, e a interface entre o reforço e a matriz polimérica será efetivamente alterada.

Hedayati & Arefazar (2009) estudaram a dispersão dos sistemas PP/argila organofílica e PP-g-MA/argila organofílica com diferentes concentrações. Para a caracterização e conhecimento das propriedades dos sistemas foram utilizadas as técnicas de microscopia ótica, MEV, MET e DRX. Os sistemas foram preparados com PP com MFI de 9 g/10 min e um PP-g-MA com MFI de 12 g/10 min e, argila organofílica Cloisite 15A, com distância interplanar basal de d_{001} de 31,5 Å, da Southern Clay Products. Os resultados apontaram sistemas com partículas agregadas, dispersas e intercaladas respectivamente na matriz de polipropileno. Ficou evidenciado que o aumento do tempo de mistura melhorou a dispersão da argila para o sistema PP-g-MA/argila organofílica formando um nanocompósito; enquanto que para os sistemas com PP/argila organofílica houve a formação de microcompósito. Concluindo que o aumento da polaridade da matriz pode melhorar a formação de nanoestruturas para nanocompósitos a base de polipropileno

Rodrigues (2009) estudou nanocompósitos de polipropileno/bentonita organofílica preparados pelo método de intercalação por fusão, empregando-se uma extrusora rosca dupla co-rotacional modular e uma extrusora rosca dupla contra rotacional acoplada a um reômetro de torque Haake. As argilas bentoníticas Brasgel PA e Cloisite Na⁺ foram organofilizadas com os tensoativos iônicos e não iônico e, caracterizadas por fluorescência de raios X, difração de laser, espectroscopia na região do infravermelho. Em seguida as argilas bentoníticas organofílicas foram incorporadas ao PP H103 e PP H503 e ao sistema PP/argila organofílica/PP-g-MA. As técnicas utilizadas para a verificação da formação dos nanocompósitos e de suas propriedades foram DRX, MO, MEV, MET, TG, HDT, teste de inflamabilidade e propriedades mecânicas. Concluindo que a partir do método de organofilização das argilas bentoníticas com tensoativos iônicos e não iônicos e das condições de processamento utilizadas na mistura do polipropileno com as argilas

organofílicas, foi possível desenvolver nanocompósitos com uma estrutura mista (aglomerados, tactóides, e partículas esfoliada) com predominância de estrutura intercalada.

2.5 Principais técnicas de caracterização dos nanocompósitos

Os métodos convencionais para a caracterização de nanocompósitos poliméricos são a difração de raios-x (DRX) e a microscopia eletrônica de transmissão (MET). Estas análises, no entanto mesmo em conjunto, podem apresentar algumas limitações. Técnicas complementares de análise da morfologia, como a reologia dos nanocompósitos, têm sido estudadas. Além de se fazer o uso de outras caracterizações, a fim de avaliar as propriedades do nanocompósito obtido, fazendo então, análises de propriedades a partir de ensaios térmicos e mecânicos. O DRX é mais utilizado para analisar a estrutura de nanocompósitos, identificando-a como intercalada ou esfoliada, (VAIA *et al.*, 1996), a partir da determinação da distância basal das camadas dos alumino silicatos na argila em seu estado natural e modificado, bem como a distância interplanar basal dos alumino silicatos no nanocompósito intercalado e/ ou esfoliado, porém, pouco pode ser afirmado a respeito da distribuição das nanopartículas do argilomineral ou a respeito da formação de uma estrutura não-homogênea no nanocompósito. Alguns silicatos em camadas não exibem suas reflexões d001 bem definidas. Logo, fazer análise correspondente à estrutura do nanocompósito baseando-se apenas em DRX não são conclusivas.

Já a microscopia eletrônica de transmissão é uma técnica valiosa para estudo de estrutura em escalas nanométricas, podendo ser usada para confirmar os resultados obtidos por DRX sobre a organização das camadas de argila no nanocompósito, (Vaia *et al.*, 1995; Gilman *et al.*, 2000).

2.6 Reologia aplicada a nanocompósitos poliméricos

Reologia é a ciência que estuda o fluxo e a deformação da matéria; para este estudo são aplicadas tensões ou deformações no material e são analisadas as suas respostas, estas últimas também na forma de deformação ou tensão. As relações entre tensões e deformações constituem as chamadas equações reológicas de estado, que representam as propriedades reológicas do material estudado (Canevarolo, 2004).

Um dos primeiros estudos de reologia de nanocompósitos foi realizado por Krishnamoorti *et al.* (1996). Em seu trabalho com nanocompósitos esfoliados de poliamida 6 (PA6) foi observado que, à medida que a concentração de argila aumenta, G' e G'' sofrem um aumento considerável nas regiões de baixa frequência.

Destacamos, também, dentre os estudos de Reologia, Pinnavaia & Beall (2000), que reportam vários trabalhos em reologia de nanocompósitos, cujos resultados demonstram que a técnica reológica, seja no estado dinâmico ou permanente, pode qualificar e/ou quantificar, por meio de uma média global, o grau de intercalação/esfoliação/dispersão em toda amostra polimérica. Permite também a verificação do limite de percolação; que a pseudoplasticidade acentuada pode indicar o grau de dispersão e, a técnica também pode indicar interações físico-químicas entre polímero e argila, entre outras interpretações.

Koo *et al.* (2003) estudaram a reologia de dois nanocompósitos de PP modificado com anidrido maléico (PP-g-MA) apresentando massas molares diferentes. O material com alta massa molar formou estrutura intercalada, enquanto o de baixa massa molar formou estrutura esfoliada. O comportamento pseudo-sólido observado foi muito mais intenso para o material esfoliado.

Waschburger (2006) realizou ensaios de reometria em reômetro rotacional de placas paralelas conforme norma ISSO/FDIS 6721-10, a partir de nanocompósitos de PP/argila MMT, variando a concentração de argila entre 1 e 5%, e observou que a presença da nanocarga não provocou alteração nos valores da viscosidade, os valores obtidos foram praticamente os mesmos para

o polipropileno puro e para os sistemas contendo argila. Podendo-se concluir que não haverá alterações significativas quanto ao processamento, quando comparado o nanocompósito com o Polipropileno puro.

Já Solomon *et al.* (2001) concluiu que a presença da argila, em concentrações de aproximadamente 5%, favoreceu o aumento significativo da viscosidade em relação ao PP puro, porém, foi feito o uso de um agente compatibilizante, o PP-g-MA. Tal aumento foi diretamente proporcional à concentração de argila e do PP-g-MA incorporados à matriz polimérica.

Farah *et al.* (2005) prepararam nanocompósitos contendo 5% de MMT, fazendo uso de extrusora dupla rosca reativa, e observaram que as amostras contendo nanocarga apresentaram ponto de cruzamento em frequências menores, indicando um comportamento similar aos apresentados para pesos moleculares maiores, ou seja, menos mobilidade das cadeias. Assim, quanto maior a interação entre argila-polímero, menores as frequências de cruzamento.

Podemos observar, portanto, que o estudo das propriedades reológicas dos nanocompósitos é uma ferramenta importante para auxiliar na caracterização dos mesmos, avaliando a interação polímero/argila e caracterizando a compatibilidade das modificações da argila com o polímero, podendo estimar se o nanocompósito estudado realmente trará melhorias de propriedades, em geral e quanto a sua processabilidade.

3.0 MATERIAIS E MÉTODOS

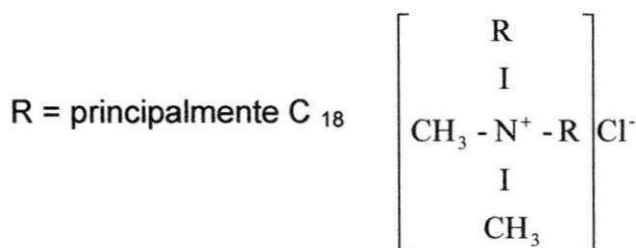
3.1 Materiais

- Polipropileno (PP), homopolímero, código H103, em grânulos, IF=40g/10min (2,16 kg/230°C – ASTM D-1238-L), fabricado pela Braskem S.A.;

- Argila bentonítica nacional – Brasgel PA (sódica) comercial, beneficiada pela Indústria Bentonit União Nordeste (BUN) - Campina Grande-PB; A capacidade de troca de cátions (CTC) desta argila é de 90 meq/100g de argila (determinada pelo método de adsorção de azul de metileno (ASTM C 837-84) (Rodrigues, 2009);

- Argila bentonítica importada - Cloisite® Na⁺ (naturalmente sódica), da empresa americana Southern Clay Products, Inc. A capacidade de troca de cátions é de 92,6 meq/100g de argila (determinada pelo método de adsorção de azul de metileno ASTM C 837-84) (Rodrigues, 2009);

- Tensoativo iônico - Praepagen WB® (Cloreto de diestearil dimetil amônio), com 75% matéria ativa, fabricado pela Clariant Recife/PE. Sua estrutura molecular está apresentada a seguir:



- Para melhorar a afinidade entre a matriz polimérica e a superfície das argilas foram utilizados dois tipos de compatibilizante. O etileno-acrilato de metila - metacrilato de glicidila (EMA-GMA), Lotader AX 8900 (IF = 6g/10min), contendo 8% de GMA e 15% de ester, fornecido pela Arkema. E o polipropileno enxertado com grupos polares de anidrido maleico (PP-g-MA), Polybond 3200,

IF=110g/10min, concentração de anidrido: 1% em massa, fabricado pela Uniroyal Chemical e fornecido pela Crompton.

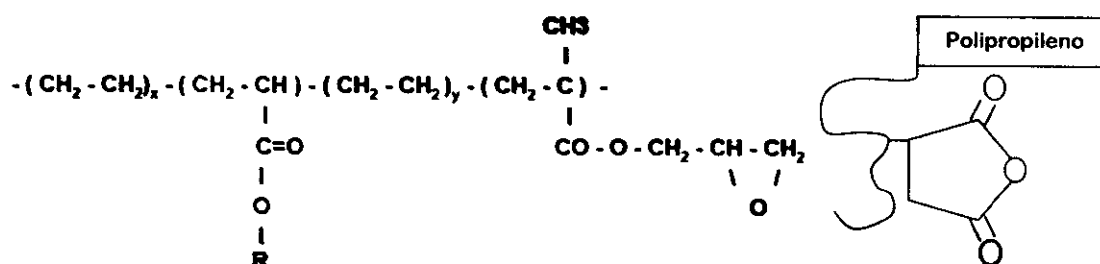


Figura 3.1 – Estruturas moleculares do EMA-GMA e PP-g-MA, respectivamente

3.2 Métodos

3.2.1 Preparação das argilas organofílicas

A preparação das argilas organofílicas foi feita com base no trabalho de Rodrigues (2009). O mesmo procedimento foi utilizado para organofiliar às duas argilas a Brasgel PA nacional e a Cloisite ®Na⁺ importada; ambas foram denominadas de (BraNa) e (CloNa), respectivamente. Inicialmente foram preparadas dispersões contendo 768mL de água destilada e 32g de argila. A argila foi adicionada aos poucos com agitação mecânica concomitante e, após a adição de toda a argila, a agitação foi mantida por 20 minutos. Em seguida, adicionou-se uma solução contendo água destilada e o tensoativo Praepagen WB®. A agitação foi mantida por mais 20 minutos. Terminado essa etapa, a solução, foi mantida à temperatura ambiente por 24 horas. Após esse tempo, o material obtido foi lavado com 2000 mL de água destilada e filtrado para ser retirado o excesso do tensoativo empregando-se Funil de Buchner com kitassato, acoplado a uma bomba de vácuo com pressão de 635 mmHg. Os aglomerados obtidos foram secados em estufa a 60°C ± 5°C, por um período de 48 horas e por fim, desagregados com o auxílio de almofariz até a obtenção de materiais pulverulentos os quais foram passados em peneira ABNT nº 200 (D = 74µm) para serem posteriormente caracterizados. As argilas sódicas

(BraNa) e (CloNa), após organofilização com o tensoativo iônico Praepagen WB®, foram denominadas de (BraWB) e (CloWB), respectivamente.

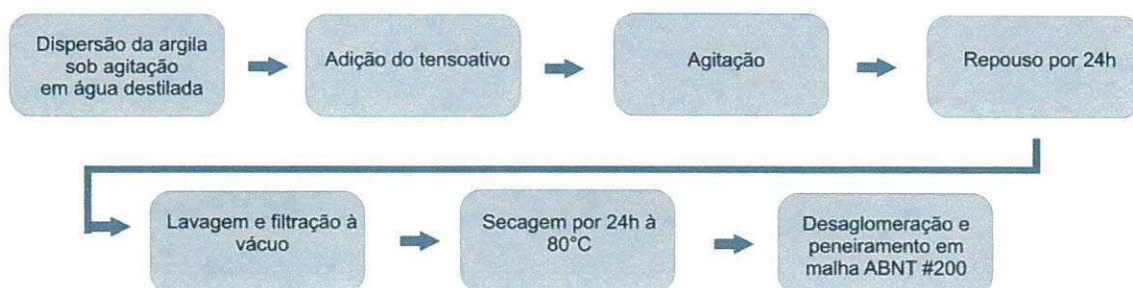


Figura 3.2 – Fluxograma do processo de organofilização

3.2.2 Preparação das misturas de polipropileno com argilas organofílicas

Inicialmente, um concentrado (*masterbatch*) na proporção de 1:1 (em peso) de polímero (PP) / argila organofílica, foi preparado em um misturador fechado acoplado a um reômetro de torque System 90 da Haake-Blucher, sob temperatura de 200°C, velocidade de rotação de rotores do tipo Roller de 50 rpm, durante 10 minutos. A massa total dentro da câmara de mistura foi mantida constante para todas as amostras. O concentrado resultante foi granulado e secado em estufa sob vácuo a 80°C por 24 h.

Para a obtenção dos nanocompósitos de PP/argilas organofílicas, foram utilizadas as seguintes concentrações:

- 0,5; 3; 5 e 10 pcr (*partes por cem de resina*) de argila organofílica Brasgel (BraWB), denominados respectivamente de PPBra05, PPBra30, PPBra50 e PPBra100.

- 0,5; 3 e 5% pcr (*partes por cem de resina*) de argila organofílica Cloisite (CloWB), denominados respectivamente de PPClo05, PPClo30 e PPClo50.

Os nanocompósitos foram preparados em extrusora dupla-rosca contra-rotativa, acoplada a um reômetro de torque System 90 da Haake-Blucher; velocidade das roscas de 50 rpm e temperatura de 200°C. O material resultante foi granulado, e secado em estufa sob vácuo a 80°C por 24h. Para

efeito comparativo o polipropileno puro foi submetido às mesmas condições de processo das misturas de polímero e argilas.



Figura 3.3 – Fluxograma do processo de obtenção da mistura polipropileno/argila

3.2.3 Preparação das misturas de polipropileno, argilas organofílicas e compatibilizantes

Com base nos resultados dos sistemas preparados segundo o item 3.2.2 decidiu-se que para os sistemas com compatibilizantes seriam usadas concentrações de 0,5 e 1 pcr da argila, e os sistemas seriam feitos apenas com a argila Brasgel, de forma a potencializar o seu uso em nanocompósitos poliméricos. A metodologia foi da seguinte maneira: Inicialmente, um concentrado (*masterbatch*) na proporção de 4:1 (em peso) de polímero PP/compatibilizante com 0,5 pcr de argila, foi preparado em um misturador fechado acoplado a um reômetro de torque System 90 da Haake-Blucher, sob temperatura de 200°C, velocidade de rotação de rotores do tipo Roller de 50 rpm, durante 10 minutos. A massa total dentro da câmara de mistura foi mantida constante para todas as amostras. O concentrado resultante foi granulado e secado em estufa sob vácuo a 80°C por 24 h. O mesmo procedimento foi repetido para preparar os sistemas com 1 pcr de argila.

Os nanocompósitos foram preparados em extrusora dupla-rosca contrarotativa, acoplada a um reômetro de torque System 90 da Haake-Blucher; velocidade das roscas de 50 rpm e temperatura de 200°C. O material resultante foi granulado, e secado em estufa sob vácuo a 80°C por 24h. Para efeito comparativo o polipropileno puro foi submetido às mesmas condições de processo das misturas de polímero e argilas.

3.2.4 Moldagem por injeção

Os materiais granulados obtidos na etapa de extrusão, foram moldados por injeção, na mesma temperatura de extrusão (200°C), na forma de corpos de prova de tração e impacto, segundo normas ASTM D638 e D256, respectivamente. Na moldagem por injeção dos nanocompósitos PP e argilas, foi utilizada uma injetora Fluidmec, modelo 30/40.

Todos os materiais extrudados foram moldados por injeção nas seguintes condições:

- perfil de temperatura do canhão = 200°C (zona 1 e 2 e bico da injetora);
- temperatura do molde = 20°C;
- tempo de molde fechado = 20 s.

Uma média de 10 corpos de prova foi ensaiada e, calculados os valores das propriedades com os respectivos desvios-padrão.

3.2.5 Caracterização das argilas

3.2.5.1 Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho (FTIR)

As análises de FTIR das argilas foram realizadas em um espectrômetro na região do infravermelho de marca PerkinElmer, modelo Spectrum 400 FT Mid-IR, com varredura de 4000 a 400 cm^{-1} . As amostras de bentonitas obtidas foram caracterizadas na forma de pó, passado em peneira com abertura de 200 mesh.

3.2.5.2 Difração de raios X (DRX)

Para analisar e comparar o grau de intercalação do sal quaternário de amônio nas argilas, foi utilizado o difratômetro de raios-X, modelo XRD-6000 da Shimadzu. As condições de operação foram: radiação $K\alpha$ do cobre, tensão de 40KV, corrente de 30mA, varredura entre 2θ de 2 a 30° e velocidade de varredura de 2°/min.

3.2.5.3 Análise Térmica (TG/DTG)

As análises foram realizadas em aparelho TGA 50 da Shimadzu, empregando-se cerca de 5 mg de amostra e razão de aquecimento 12,5 °C/min, de 25 a 800°C, utilizando atmosfera de nitrogênio e um porta amostra de platina. Este ensaio foi realizado para avaliar a estabilidade térmica do tensoativo iônico nas duas argilas.

3.2.6 Caracterizações das misturas de polipropileno com as argilas organofílicas e de polipropileno, compatibilizante e argila

3.2.6.1 Difração de raios X (DRX)

Para analisar e comparar o grau de intercalação e/ou de esfoliação (separação das camadas das partículas precursoras de argila nos nanocompósitos desenvolvidos por extrusão) foi utilizado o difratômetro de raios-X, modelo XRD-6000 da Shimadzu. As condições de operação foram: radiação K α do cobre, tensão de 40KV, corrente de 30mA, varredura entre 2 θ de 2 a 30° e velocidade de varredura de 2°/min.

3.2.6.2 Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho (FTIR)

As análises de FTIR dos sistemas foram realizadas em um espectrômetro de infravermelho de marca PerkinElmer, modelo Spectrum 400 FT Mid-IR, com varredura de 4000 a 400 cm⁻¹, do laboratório de UAEMa/CCT/UFCG. As amostras dos sistemas foram caracterizadas na forma de filme.

3.2.6.3 Análise Térmica (TG/DTG)

As análises foram realizadas em aparelho TGA 50 da Shimadzu, empregando-se cerca de 5 mg de amostra e razão de aquecimento 12,5 °C/min, de 25 a 800°C, utilizando atmosfera de nitrogênio e um porta amostra de platina. Este ensaio foi realizado para avaliar a estabilidade térmica dos

sistemas polipropileno misturado com as argilas organofílicas em diferentes concentrações.

3.2.6.4 Ensaio Mecânico de Tração

O ensaio de tração foi realizado segundo a norma ASTM D 638. Os ensaios foram conduzidos em máquina universal de ensaios AG-IS 100KN da Shimadzu, empregando-se uma velocidade de deformação de 50 mm/min.

3.2.6.5 Ensaio Mecânico de Impacto

Os ensaios de resistência ao impacto IZOD foram realizados em equipamento do tipo RESIL 5,5 da CEAST e pêndulo de 2,75J, de acordo com a norma ASTM D 256. Os entalhes de 2,5 mm foram feitos em um entalhador NOTSCHVIS da CEAST.

3.2.6.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na primeira etapa, a análise da morfologia foi realizada por meio de um microscópio eletrônico de varredura, Hitachi, modelo TM 1000, magnificação de 20-10.000x, voltagem de aceleração 15kV, de baixo vácuo. O aumento usado foi de 500 a 5.000X. Os resultados foram utilizados na avaliação da morfologia dos nanocompósitos de PP/argila. E na segunda etapa (caracterização dos sistemas com compatibilizante), o modelo de microscópio utilizado foi o SHIMADZU SSX 550 Super Scan, de alto vácuo e com um aumento de 500 a 1.500X.

3.2.6.7 Reometria Oscilatória em regime viscoelástico linear

Foi utilizado um reômetro oscilatório, MCR 301 da Anton Paar, para estudar o comportamento reológico de nanocompósitos obtidos com argila bentonítica. O objetivo foi estudar o comportamento reológico destes sistemas por meio de parâmetros reológicos viscoelásticos linear (ex.: G' , G'' e η^*), de

modo a obter dados referentes ao efeito da argila no comportamento reológico dos sistemas estudados. As análises foram realizadas em amostras retiradas de corpos de prova de impacto injetados.

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização das argilas

4.1.1 Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho (FTIR)

Na Figura 4.1 estão ilustrados os espectros na região do infravermelho das argilas sódicas BraNa e CloNa e organofilizadas BraWB e CloWB. Os espectros de absorção na região do infravermelho das argilas após o tratamento com o tensoativo Praepagem WB®, revelam a presença de novas bandas: a 2930 cm^{-1} , referente às vibrações de deformação axial assimétrica dos grupos CH_3 e CH_2 ; a 2850 cm^{-1} , referente às vibrações de deformação axial simétrica dos grupos CH_3 e CH_2 e a 1480 cm^{-1} , referente às vibrações de deformação angular assimétrica e simétrica dos grupos CH_3 e CH_2 , respectivamente. Estes grupos fazem parte da estrutura química do tensoativo (ver estrutura molecular no item 3.1 de Materiais e Métodos) o que indica a presença do mesmo na argila. Em todos os espectros observam-se a presença de absorções a 3425 e 3637 cm^{-1} , características da presença de hidroxilas; a 1633 cm^{-1} , características de água adsorvida; a 1007 cm^{-1} , característica das ligações Si-O-Si e nas faixas de 900 e 767 cm^{-1} , características das camadas octaédricas da argila. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por outros autores que utilizaram as mesmas argilas e o mesmo método de organofilização (Andrade, 2003 e Ferreira, 2005, Rodrigues, 2009, Barbosa, 2009).

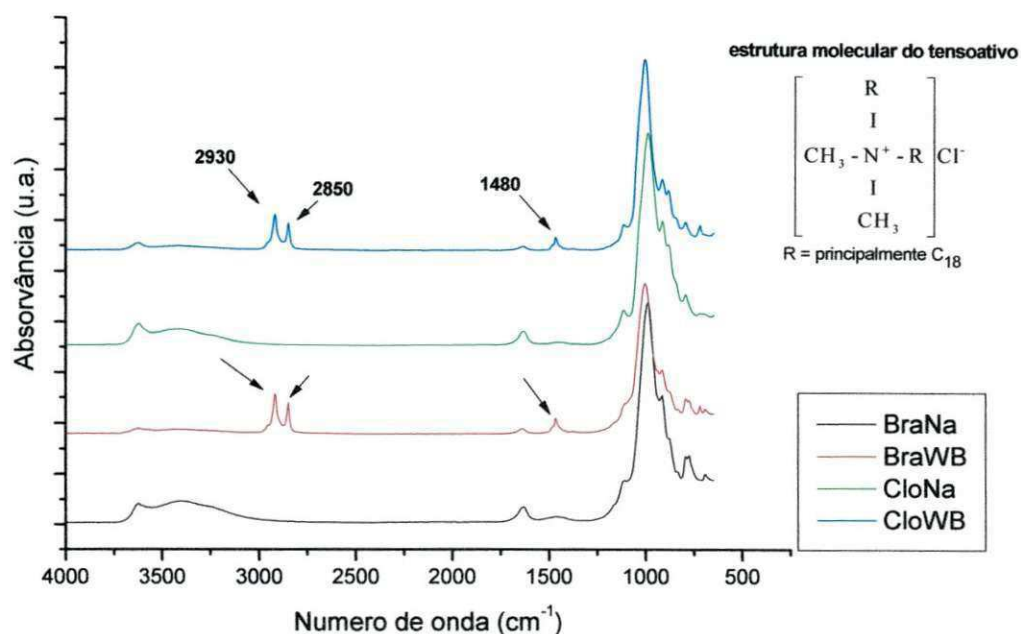


Figura 4.1 – Espectros na região do Infravermelho das argilas sódicas (BraNa e CloNa) e organofílicas (BraWB e CloWB).

4.1.2 Difração de raios X (DRX)

Na Figura 4.2 estão ilustrados os espectros de difração de raios-X das argilas sódicas BraNa e CloNa e organofilizadas BraWB e CloWB. Nos espectros das argilas BraNa e CloNa, observa-se o surgimento de reflexões em $2\theta \sim 6,7$ e 7° respectivamente, referentes ao plano (001) da montmorilonita, cujas distâncias interplanar basal entre os planos (d_{001}) calculados estão apresentados na Tabela 4.1. Na argila organofilizada BraWB, foram observadas o surgimento de mais duas reflexões, bem definidas, em valores de 2θ menores de 6, o que indica que ocorreu troca iônica entre os cátions orgânicos do tensoativo com os cátions de sódio entre as camadas da argila. Isto provocou um aumento do valor de d_{001} em duas populações distintas de distâncias interplanar, o mesmo comportamento também foi verificado por Rodrigues (2009) e Barbosa (2009). Na argila CloNa as novas reflexões aparecem numa faixa mais ampla de 2θ entre 5 e $1,5$ indicando que houve troca iônica em diferentes populações. Em um estudo utilizando estas duas argilas para fluidos de perfuração, Ferreira (2009) verificou que para a Cloisite a área específica medida foi de $718 \text{ m}^2/\text{g}$ e o diâmetro médio de partícula, de

$D_m=0,99\mu\text{m}$, enquanto que para a Brasgel PA a área específica foi de $561\text{ m}^2/\text{g}$ e o $D_m=6,1\mu\text{m}$. Portanto, estes valores indicam que a área superficial de contato da argila Cloisite é superior a da Brasgel, o que pode ter favorecido a uma troca iônica mais eficiente entre os cátions orgânicos e os sódios presentes na superfície da argila.

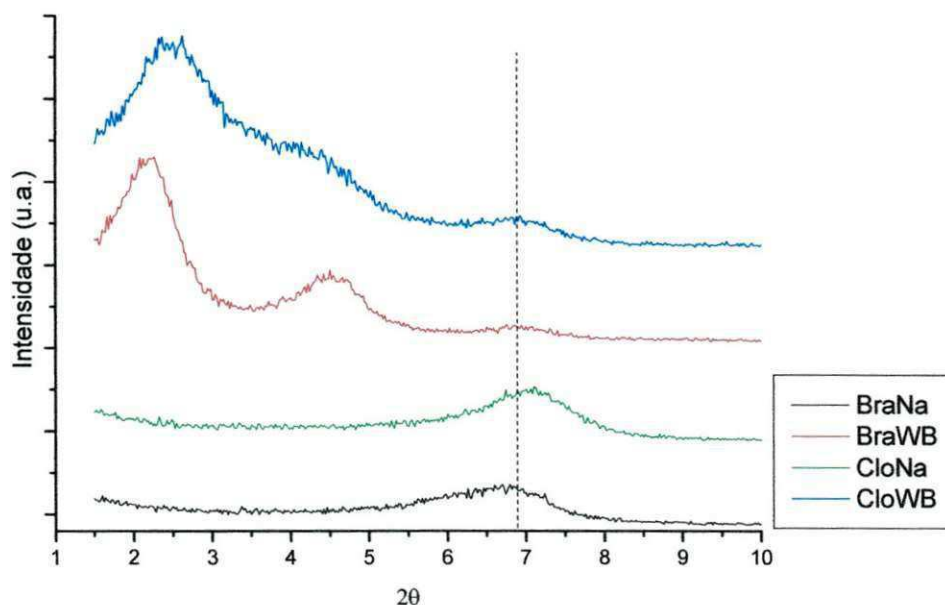


Figura 4.2 – Difração de raios-X das argilas sódicas (BraNa e CloNa) e organofílicas (BraWB e CloWB).

Tabela 4.1 - Distância Interplanar basal d_{001} das argilas sódicas (BraNa e CloNa) e organofílicas (BraWB e CloWB).

Argila	2θ	$d_{(001)} (\text{Å})$
Brasgel sódica (BraNa)	6,72	13,13
Cloisite sódica (CloNa)	7,04	12,54
Brasgel organofílica (BraWB)	6,96	12,68
	4,32 2,20	20,43 40,12
Cloisite organofílica (CloWB)	6,80 - 2,32	12,98 - 38,04

4.1.3 Análise Térmica (TG/DTG)

Nas Figuras 4.3 e 4.4, estão ilustradas as curvas de análises termogravimétricas (TG) e as termogravimétricas diferenciais (DTG), respectivamente, das argilas sódicas BraNa e CloNa e organofilizadas BraWB e CloWB. Os resultados de TG ilustrados na Figura 4.3 para as argilas sódicas BraNa e CloNa, demonstram que ambas perderam em torno de 13% de massa na faixa de temperatura entre 50-140°C, referente a evaporação de água livre e adsorvida, e 5% entre 400-700°C, referente a deshidroxilação do argilomineral. Nas argilas organofílicas BraWB e CloWB modificadas com o tensoativo Praepagen WB®, ocorreram perda de água de 2,5% até 100°C, o que caracteriza um caráter mais hidrofóbico da argila depois da modificação com o tensoativo orgânico, e uma grande perda de massa entre 230-800 °C, proveniente da decomposição do tensoativo. É interessante registrar que a perda de massa do tensoativo tem início acima de 200°C, isto é importante pois as argilas organofílicas serão misturadas com os polímeros sob temperatura de 200°C, neste caso, o tensoativo apresenta estabilidade térmica. Para melhor visualização das faixas de temperaturas relativas às perdas de massa, foram obtidas as curvas DTG (Figura 4.4) de cada curva TG ilustradas na Figura 4.3. Observa-se na Figura 4.4 que a posição dos picos máximos das bandas endotérmicas da CloNa e CloWB estão sempre deslocados para valores maiores em relação aos da BraNa e BraWB, indicando maior estabilidade térmica da CloNa. Para as argilas BraNa e CloNa, observou-se uma banda endotérmica, com máximo em torno de 700°C referente provavelmente a destruição do retículo cristalino do argilomineral, conforme verificado por Ferreira (2009).

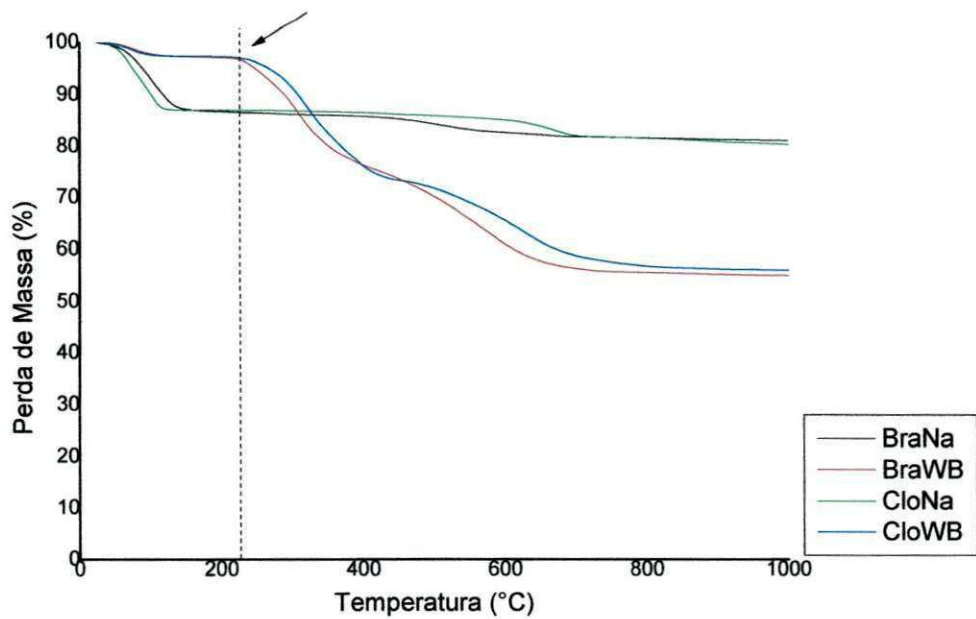


Figura 4.3 – Curvas termogravimétricas das argilas sódicas (BraNa e CloNa) e organofílicas (BraWB e CloWB).

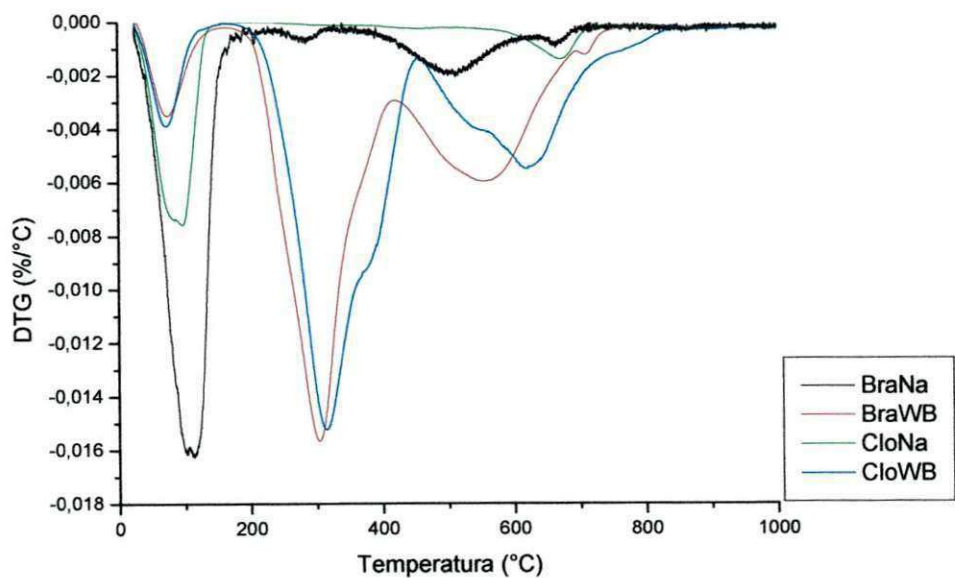


Figura 4.4 – Curvas termogravimétricas diferenciais (DTG) das argilas sódicas (BraNa e CloNa) e organofílicas (BraWB e CloWB).

4.2 Primeira etapa: caracterização das misturas de polipropileno com as argilas organofílicas

4.2.1 Difração de raios X (DRX)

Nas Figuras 4.5 e 4.6 estão ilustrados os difratogramas de DRX dos sistemas de polipropileno (PP) e argilas organofílicas BraWB e CloWB, respectivamente. Para os sistemas PP/BraWB, os teores de argila foram de 0,5; 3; 5 e 10 pcr, denominados respectivamente de PPBra05, PPBra30, PPBra50 e PPBra100. Para os sistemas PP/CloWB, os teores de argila foram de 0,5; 3 e 5 pcr, denominados respectivamente de PPClo05, PPClo30 e PPClo50.

Os resultados de DR-X dos sistemas de PP com argila BraWB mostraram o mesmo padrão observado na Figura 4.2 (página 29) em todas as concentrações utilizadas. Observou-se que os picos apresentam maior intensidade com o aumento da concentração de argila e, para a concentração de 10 pcr, um deslocamento dos picos para valores de 2θ menores, ou seja, maiores valores de d_{001} , conforme pode ser observado na Tabela 4.2. Este comportamento indica que houve intercalação de moléculas do polímero entre as lamelas da argila, sugerindo a formação de nanocompósitos com estrutura intercalada. Para as demais concentrações, os valores de d_{001} não foram alterados, indicando a formação de microcompósitos. Quanto ao sistema com 10 pcr pode ter ocorrido também que o DRX indicou a distância entre um aglomerado e outro de argila, já que há uma maior concentração da mesma. Tal questão, só seria respondida com uma análise de microscopia de transmissão – MET.

Os resultados de DR-X dos sistemas de PP com argila CloWB mostraram também o mesmo padrão observado na Figura 4.2 em todas as concentrações utilizadas. Da mesma forma que os sistemas PP/BraWB, a não ocorrência de deslocamento dos picos indica a formação de microcompósitos, conforme pode ser corroborado com os valores de d_{001} observados na Tabela 4.2.

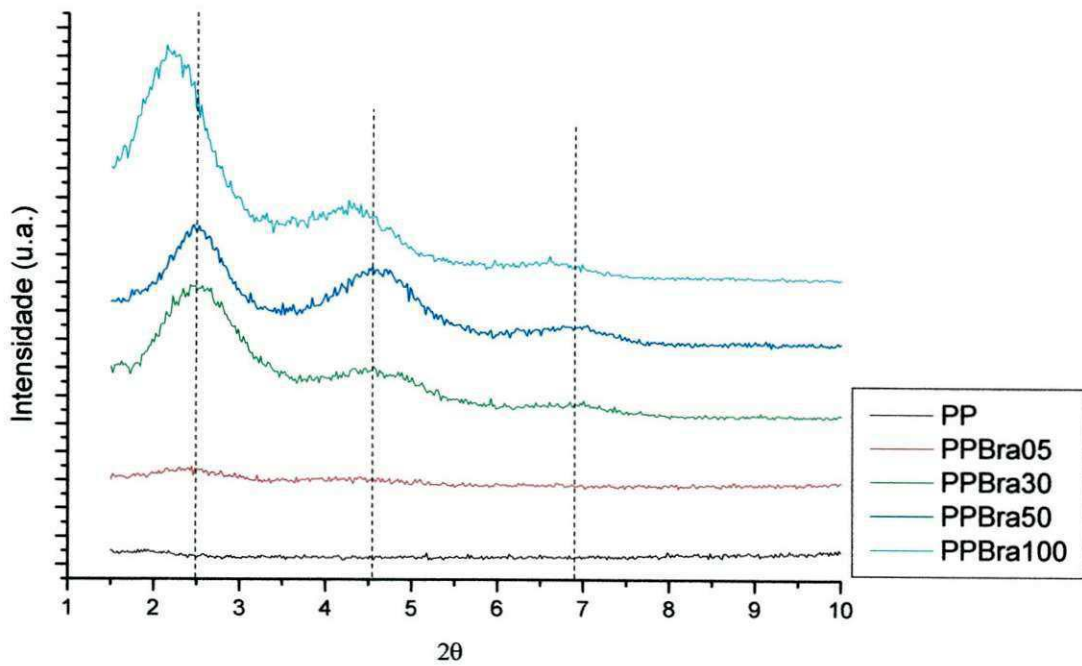


Figura 4.5 – Difração de raios-X dos sistemas PP/BraWB com teores de argila de 0,5, 3, 5 e 10 pcr.

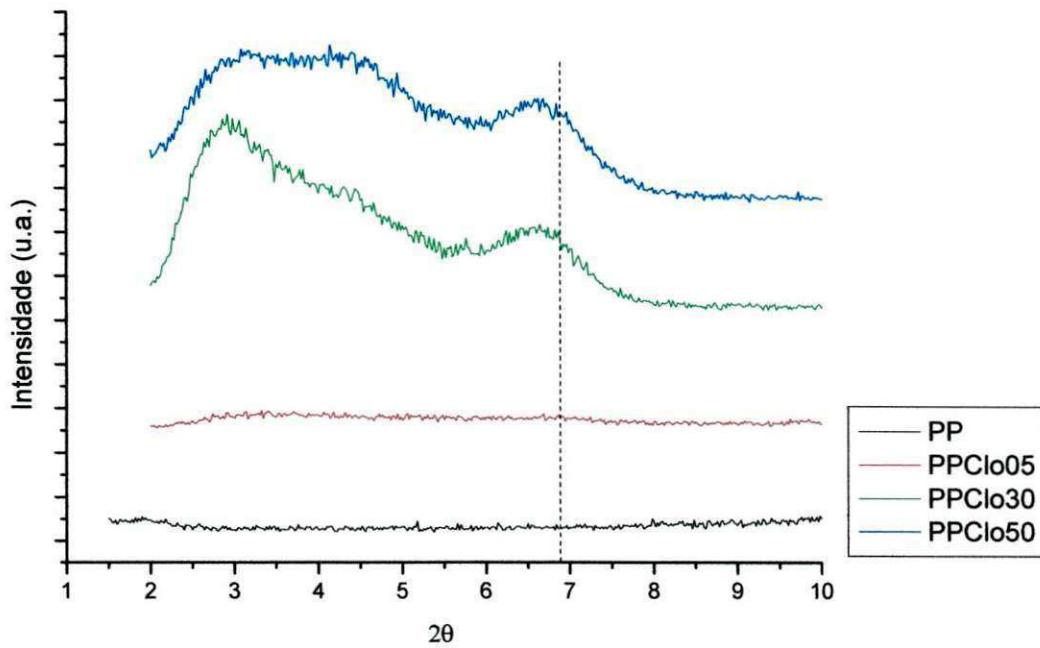


Figura 4.6 - Difração de raios-X dos sistemas PP/ClWB com teores de argila de 0,5, 3 e 5 pcr.

Tabela 4.2 – Distância Interplanar basal d_{001} dos sistemas PP/BraWB e PP/CloWB.

Amostras	BraWB		CloWB					
	2θ	$d_{(001)} \text{ \AA}$	2θ	$d_{(001)} \text{ \AA}$				
Argila Sódica	6,72	13,13	7,04	12,54				
Argila Organofílica	6,96	12,68	6,80	12,98				
	4,32	20,43	-	-				
	2,20	40,12	2,32	38,04				
Sistemas com argila organofílica								
Concentração (pcr*)	0,5		3		5		10	
	2θ	$d_{(001)} \text{ \AA}$	2θ	$d_{(001)} \text{ \AA}$	2θ	$d_{(001)} \text{ \AA}$	2θ	$d_{(001)} \text{ \AA}$
PP/ BraWB	-	-	7,01	12,59	6,90	12,79	6,59	13,39
	4,35	20,65	4,57	19,31	4,56	19,35	4,22	20,91
	2,40	36,81	2,40	36,81	2,46	35,87	2,16	40,86
PP/ CloWB	6,90	12,79	6,61	13,35	6,65	13,27	-	-
	3,30	26,77	2,87	30,75	3,04	29,03	-	-

* pcr – partes por cem de resina

4.2.2 Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho (FTIR)

Nas Figuras 4.7 e 4.8 estão apresentados os espectros na região do infravermelho dos sistemas de polipropileno (PP) e argilas organofílicas BraWB e CloWB, respectivamente. Para os sistemas PP/BraWB, os teores de argila foram de 0,5, 3, 5 e 10 pcr, denominados respectivamente de PPBra05, PPBra30, PPBra50 e PPBra100. Para os sistemas PP/CloWB, os teores de argila foram de 0,3, 3 e 5 pcr, denominados respectivamente de PPClo05, PPClo30 e PPClo50.

Observam-se em ambas as figuras que não há diferenças entre as bandas de absorção dos sistemas PP/argilas organofílicas e as do PP puro, exceto na região entre 900 e 1007 cm^{-1} , que é característica das ligações Si-

O-Si e das camadas octaédricas da argila, conforme observado anteriormente na Figura 4.1 (pág. 28). Portanto, nesta região indicada por setas nos gráficos, observa-se que as bandas de absorção dos espectros na região do infravermelho tendem a aumentar de intensidade com a concentração de argila, ou seja, evidência de forma qualitativa a presença de argila em teores crescentes.

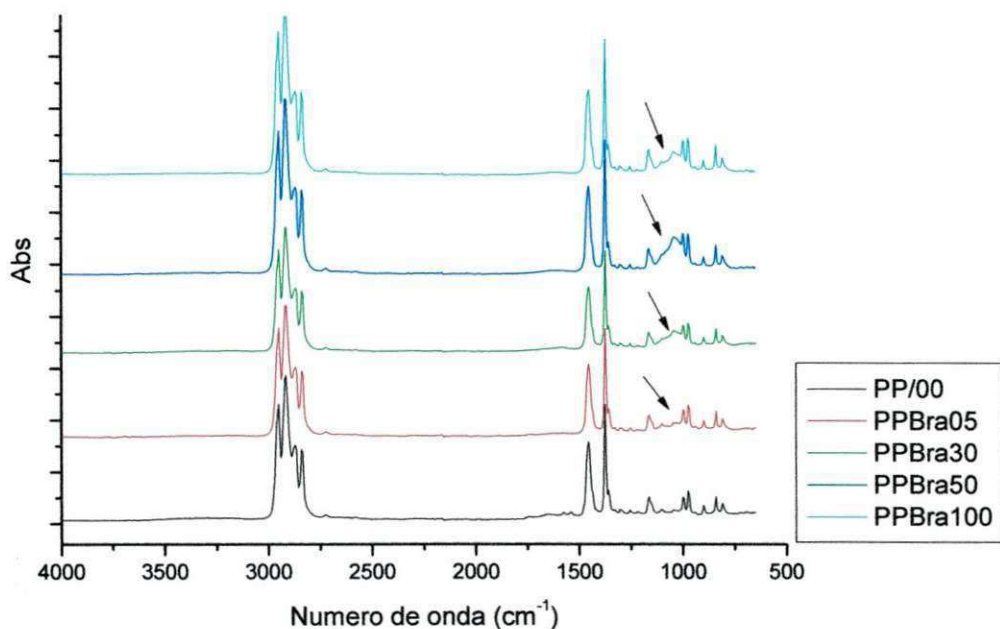


Figura 4.7 – Espectros na região do Infravermelho dos sistemas PP/BraWB com teores de argila de 0,5, 3, 5 e 10 pcr.

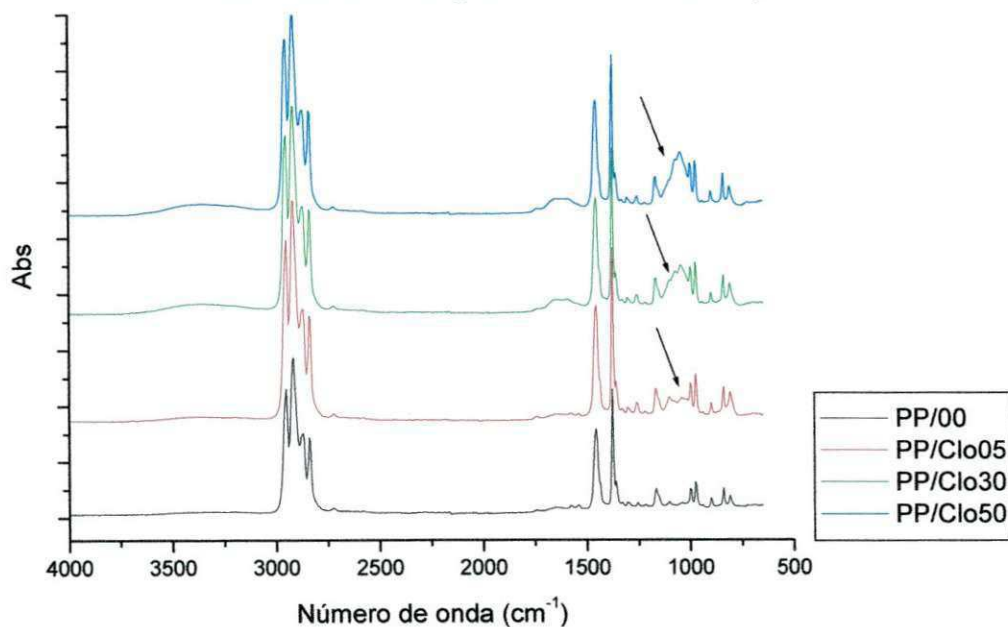


Figura 4.8 – Espectros na região do Infravermelho dos sistemas PP/CloWB com teores de argila de 0,5, 3 e 5 pcr.

4.2.3 Análise térmica (TG/DTG)

Nas Figuras 4.9 e 4.10, estão ilustradas as curvas de análises termogravimétricas (TG) e, nas Figuras 4.11 e 4.12, as de termogravimétricas diferenciais (DTG), dos sistemas de polipropileno (PP) e argilas organofílicas BraWB e CloWB, respectivamente. Para os sistemas PP/BraWB, os teores de argila foram de 0,5, 3, 5 e 10 pcr, denominados respectivamente de PPBra05, PPBra30, PPBra50 e PPBra100. Para os sistemas PP/CloWB, os teores de argila foram de 0,3, 3 e 5 pcr, denominados respectivamente de PPClo05, PPClo30 e PPClo50.

Observa-se nas Figuras 4.9 e 4.10 que a temperatura inicial de perda de massa para o polipropileno puro, tomada no início do declínio da curva TG, foi a partir de 250°C (ver destaque nos gráficos das figuras). Para os sistemas com argila organofílica, a temperatura inicial de perda de massa aumentou com a concentração de argila. Isto significa que a presença de argila favoreceu na maior estabilidade térmica dos sistemas PP/argila. Segundo Rodrigues (2009) este aumento é atribuído a argila que se comporta como material térmico de barreira favorecido pela boa dispersão das partículas de argila no polímero. Com base nisto, observa-se nestas figuras que os sistemas PP/CloWB apresentaram maior estabilidade térmica que os sistemas PP/BraWB. Comparativamente isto é pode ser atribuído a maior área específica e menor diâmetro médio de partícula da Cloisite (Ferreira, 2009).

Para melhor visualização, as faixas de temperaturas relativas às perdas de massa, estão apresentadas nas curvas diferenciais (DTG) das Figuras 4.11 e 4.12, calculadas das Figuras 4.9 e 4.10, respectivamente. Observa-se nas Figuras 4.11 e 4.12 que a posição dos picos máximos das bandas endotérmicas está deslocada em função da concentração de argila para valores maiores em relação ao PP puro, indicando maior estabilidade térmica. A posição dos picos máximos das bandas endotérmicas dos sistemas com CloWB foram mais deslocadas, confirmando maior estabilidade térmica para estes sistemas.

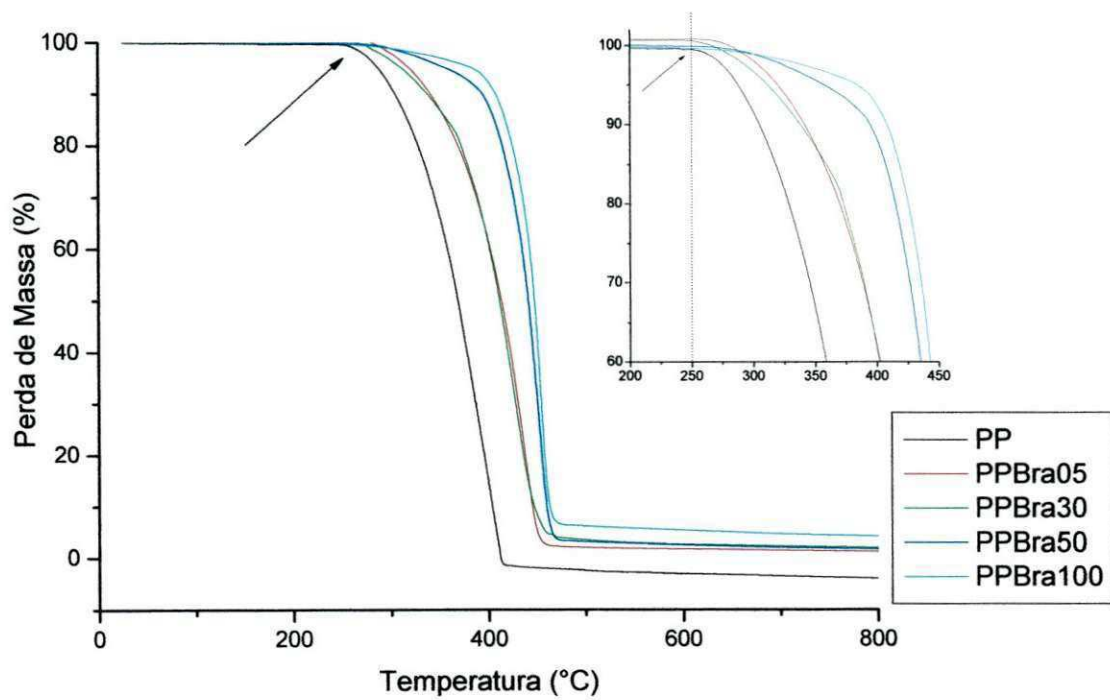


Figura 4.9 - Curvas termogravimétricas dos sistemas PP/BraWB com teores de argila de 0,5, 3, 5 e 10 pcr.

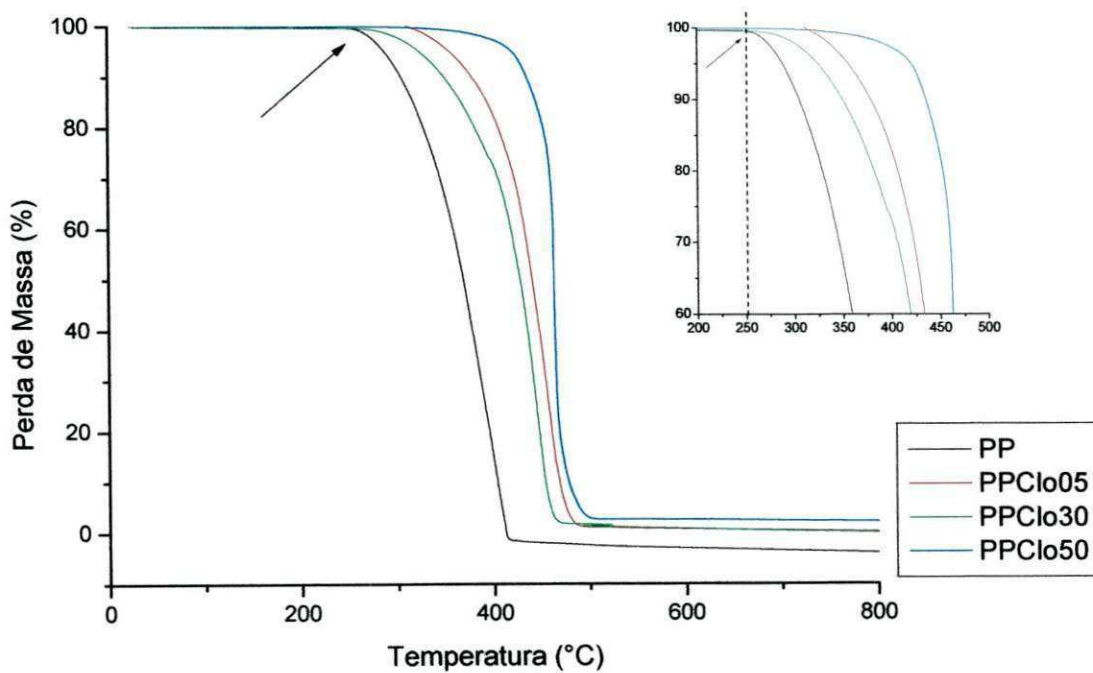


Figura 4.10 – Curvas termogravimétricas dos sistemas PP/CloWB com teores de argila de 0,5, 3 e 5 pcr.

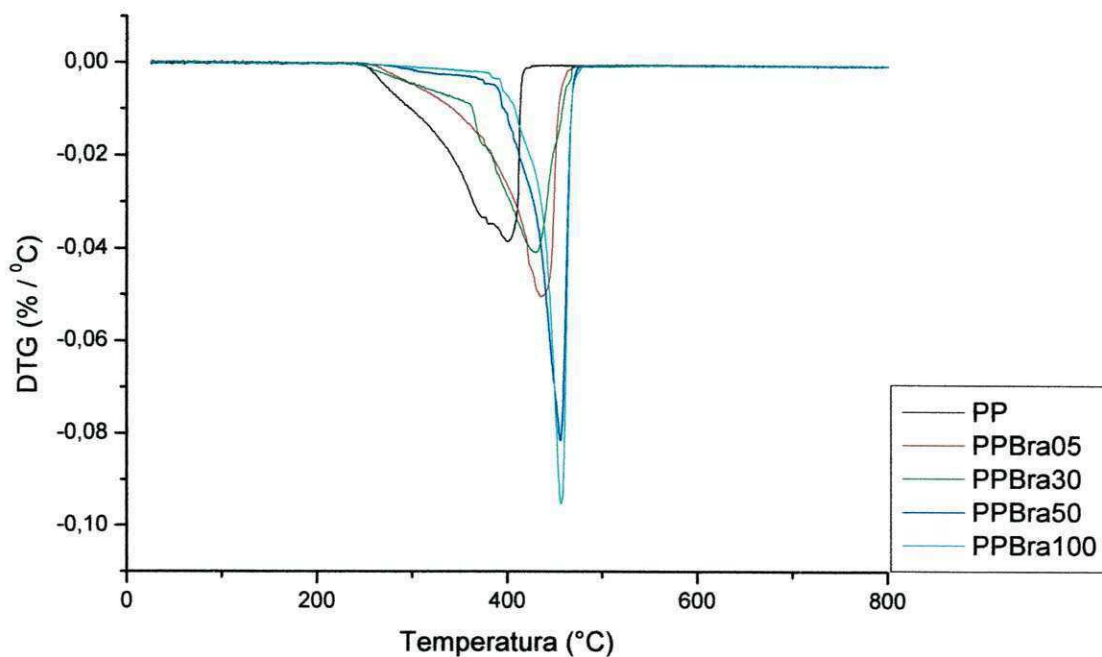


Figura 4.11 – Curvas termogravimétricas diferenciais (DTG) dos sistemas PP/BraWB com teores de argila de 0,5, 3, 5 e 10 pcr.

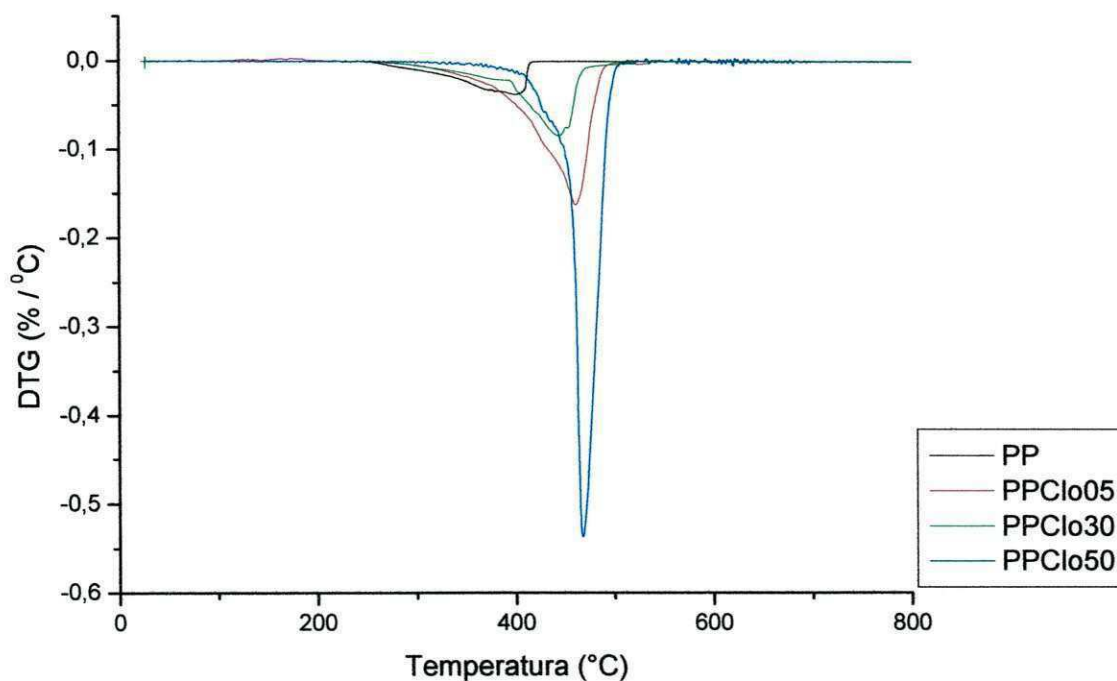


Figura 4.12 – Curvas termogravimétricas diferenciais (DTG) dos sistemas PP/CloWB com teores de argila de 0,5, 3 e 5 pcr.

4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Nas Figuras 4.13 (a,b,c e d) estão apresentadas as fotomicrografias obtidas por MEV dos sistemas de polipropileno (PP) e argila organofílica BraWB em teores de argila 0,5, 3, 5 e 10 pcr, denominados respectivamente de PPBra05, PPBra30, PPBra50 e PPBra100. As fotomicrografias foram obtidas de superfície de fratura de corpos de prova submetidos ao ensaio de impacto. Observa-se em todas as imagens a presença de partículas de argilas, e que a quantidade de partículas é intensificada de acordo com a concentração. Vêm-se alguns aglomerados e partículas dispersas e orientadas com dimensões aparente abaixo de $2\mu\text{m}$ de comprimento.

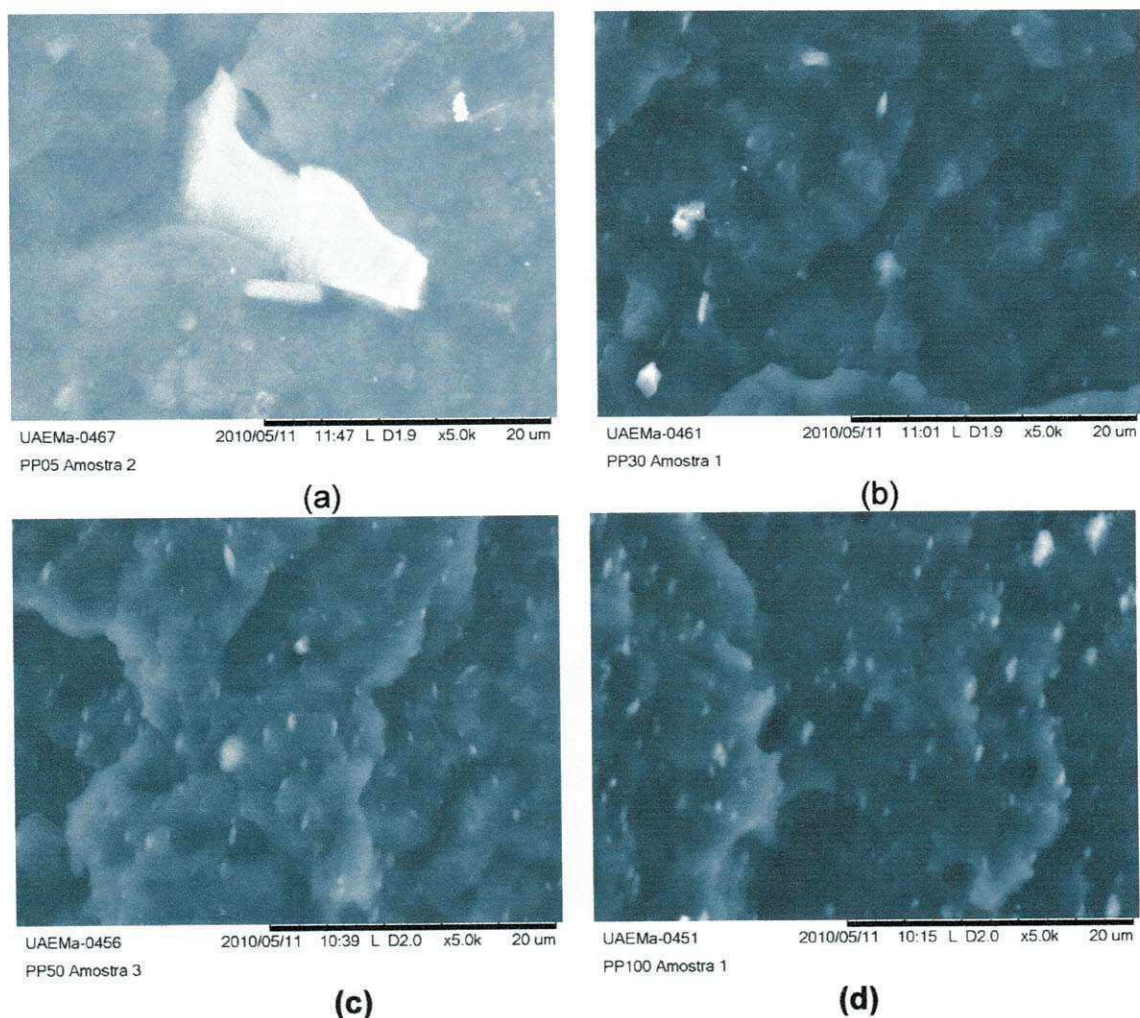


Figura 4.13 - Fotomicrografias dos sistemas PP/BraWB com teores de argila de: a) 0,5, (b) 3, (c) 5 e (d) 10 pcr.

Nas Figuras 4.14 (a,b e c) estão apresentadas as fotomicrografias obtidas por MEV dos sistemas de polipropileno (PP) e argila organofílica CloWB em teores de argila 0,5, 3 e 5 pcr, denominados respectivamente de PPClo05, PPClo30 e PPClo50. Observa-se em todas as fotos a presença de partículas de argilas e que o número aumenta com a concentração. Não se vê aglomerados de partículas como nos sistemas PP/BraWB, e observa-se uma melhor dispersão e tamanhos de partículas menores, com dimensões aparente abaixo de até de $0,5\mu\text{m}$ (500nm) de comprimento. Carvalho (2006), observou que a mistura de argila bentonítica organofílica em polipropileno apresentou boa dispersão na matriz apesar de serem detectadas formações de alguns aglomerados.

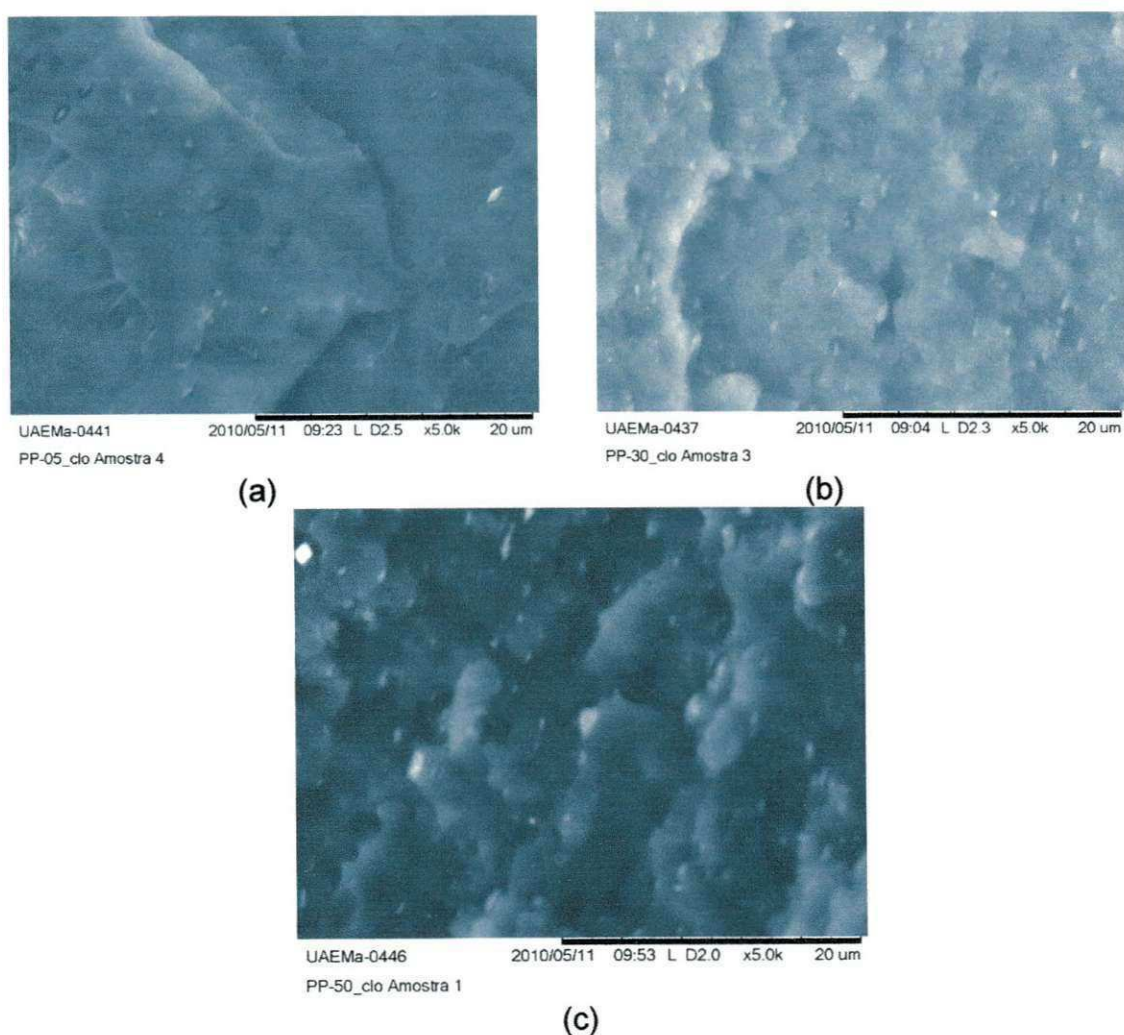


Figura 4.14 - Fotomicrografias dos sistemas PP/CloWB com teores de argila de: a) 0,5, (b) 3 e (c) 5 pcr.

4.2.5 Propriedades Mecânicas

4.2.5.1 Ensaio de Tração

A Tabela 4.3 e as Figuras 4.15, 4.16, 4.17 e 4.18 apresentam os dados de módulo de elasticidade e a resistência à tração no ponto de escoamento, respectivamente, obtidos no ensaio sob tração dos sistemas de polipropileno (PP) e argilas organofílicas BraWB e CloWB. Para os sistemas PP/BraWB, os teores de argila foram de 0,5, 3, 5 e 10 pcr, denominados respectivamente de PPBra05, PPBra30, PPBra50 e PPBra100. Para os sistemas PP/CloWB, os teores de argila foram de 0,3, 3 e 5 pcr, denominados respectivamente de PPClo05, PPClo30 e PPClo50.

Em geral, observa-se que o módulo de elasticidade dos sistemas foi inferior com o aumento do teor de argila BraWB comparado ao do PP puro, porém, com a argila CloWB foi superior, isto sugere que houve uma maior interação do polímero com a superfície da argila Cloisite modificada organicamente aumentando a rigidez da matriz polimérica.

A resistência à tração no ponto de escoamento para ambos os sistemas apresentou redução em função do teor de argila incorporado na matriz de PP. Para esta propriedade a redução foi desprezível em baixo teor de argila (0,5 pcr), porém para teores a partir de 3 pcr a redução parece ser mais significativa. Provavelmente o tipo de equipamento de mistura e as condições de processo utilizadas (cisalhamento) não tenham sido suficientes para dispersar por completo as partículas de argilas em toda massa polimérica. Na maioria dos casos os valores dos sistemas com CloWB foram superiores aos dos sistemas com BraWB.

Lopez *et al.*(2003), verificaram comportamento similar ao apresentado nesta pesquisa para os mesmos teores de argila utilizados. Ainda relatam que, em outros trabalhos, foi obtido um aumento maior (~15%) em relação à matriz pura de PP quando se utilizou processos de mistura mais eficientes (por ex: extrusoras modulares), concentração maior de compatibilizante e teor de argila organofílica de até 15% em peso. Nos casos onde ocorreu aumento

significativo no módulo, os autores atribuíram a uma maior interação do polímero com a superfície da argila devido à maior intercalação do polímero entre as camadas de argila.

Tabela 4.3 - Módulo de elasticidade (E) e resistência a tração no ponto de escoamento (RT) do PP puro e dos sistemas PP/argila.

Concentração (pcr)	E (MPa)		RT (MPa)	
	BraWB	CloWB	BraWB	CloWB
0,0	1350 ± 44		30,1 ± 0,5	
0,5	1322 ± 24	1344 ± 44	29,6 ± 0,1	28,8 ± 0,6
3,0	1259 ± 48	1365 ± 25	27,6 ± 0,7	27,9 ± 0,3
5,0	1285 ± 21	1396 ± 37	27,4 ± 0,2	27,5 ± 0,4
10,0	1285 ± 42	-	26,1 ± 0,1	-

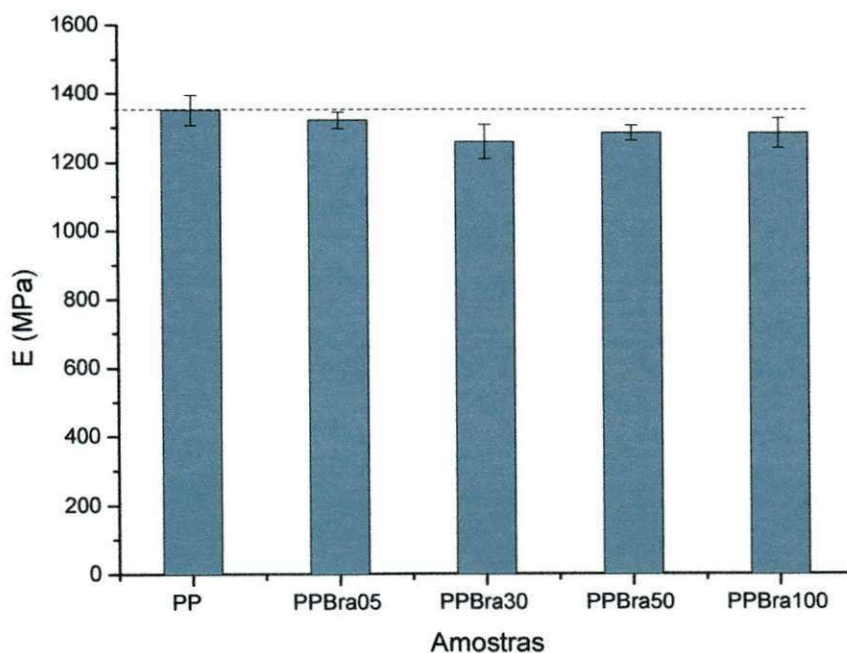


Figura 4.15 - Módulo de Elasticidade do PP puro e dos sistemas PP/BraWB com teores de argila de 0,5, 3, 5 e 10 pcr.

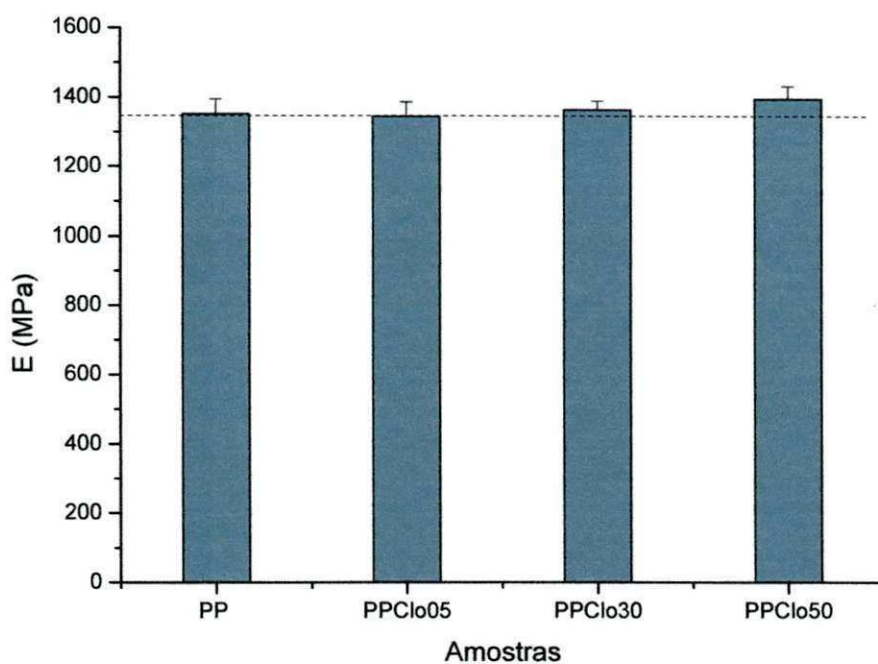


Figura 4.16 - Módulo de Elasticidade do PP puro e dos sistemas PP/CloWB com teores de argila de 0,5, 3 e 5 pcr.

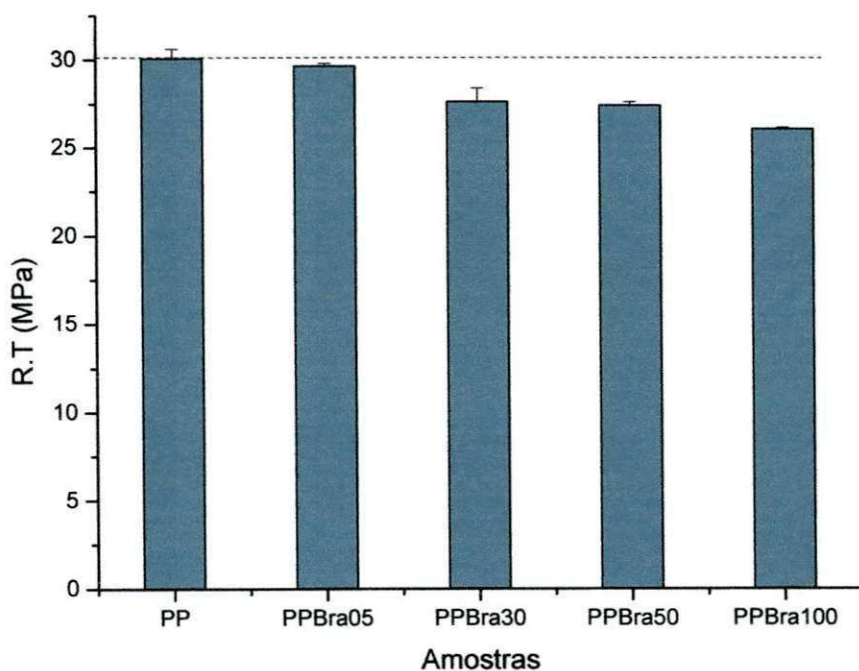


Figura 4.17 - Resistência à tração no ponto de escoamento do PP puro e dos sistemas PP/BraWB com teores de argila de 0,5, 3, 5 e 10 pcr.

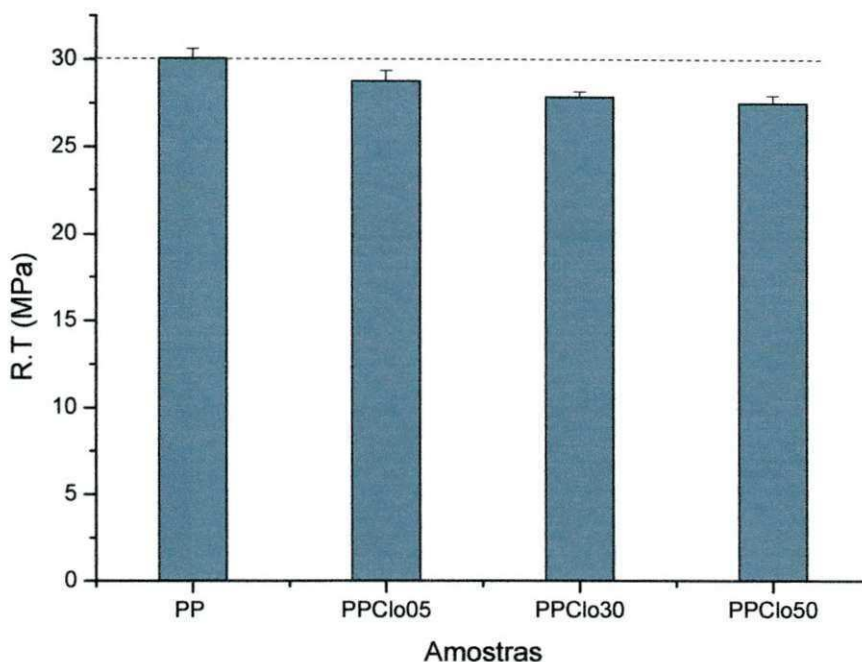


Figura 4.18 - Resistência à tração no ponto de escoamento do PP puro e dos sistemas PP/CloWB com teores de argila de 0,5, 3 e 5 pcr.

4.2.5.2 Ensaio de Impacto

A Tabela 4.4 e as Figuras 4.19 e 4.20 apresentam os resultados de resistência ao impacto para o polipropileno puro e para os sistemas com as argilas organofilizadas BraWB e CloWB, respectivamente.

Observa-se que nos sistemas os quais foram utilizados a argila BraWB os valores foram ligeiramente inferior ao do PP puro, exceto para o sistema com concentração de 3 pcr de argila, embora apresentaram desvio-padrão maior. Já para os sistemas que utilizaram a argila CloWB, percebe-se um aumento das propriedades em todas as concentrações de argila utilizadas. Estes resultados são interessantes, pois na literatura os resultados de resistência ao impacto de sistemas PP/argila sempre apresentam redução, conforme foi observado por Lopez (2003) no sistema PP/organofílica onde a resistência ao impacto reduziu com teores de argila de até 7%. O aumento da resistência ao impacto nos sistemas com a argila Cloisite, pode ter sido favorecido pelo tamanho de partícula da argila, que proporciona uma melhor

interação com o polímero devido a maior área de contato, conforme foi observado por Ferreira (2009), visto que tal propriedade pode ter favorecido a uma troca iônica mais eficiente entre os cátions orgânicos e os sódios presentes na superfície da argila, proporcionando assim uma maior interação entre as partículas de argila e o polipropileno.

Tabela 4.4 - Resultados do ensaio de impacto do PP puro e dos sistemas PP/argila.

Concentração (pcr)	Resistência ao impacto (J/m)	
	BraWB	CloWB
0,0	24,5 ± 2,9	
0,5	22,9 ± 2,8	32,1 ± 5,3
3,0	28,8 ± 5,6	29,3 ± 2,8
5,0	23,5 ± 2,6	28,8 ± 4,5
10,0	22,9 ± 3,0	-

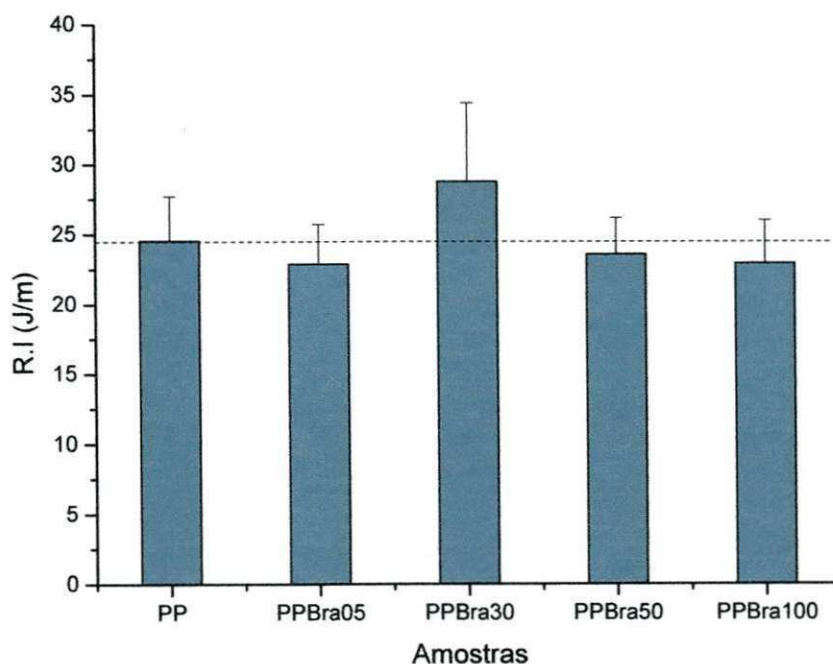


Figura 4.19– Resistência ao Impacto do PP puro e dos sistemas PP puro e PP/BraWB com teores de argila de 0,5, 3, 5 e 10 pcr.

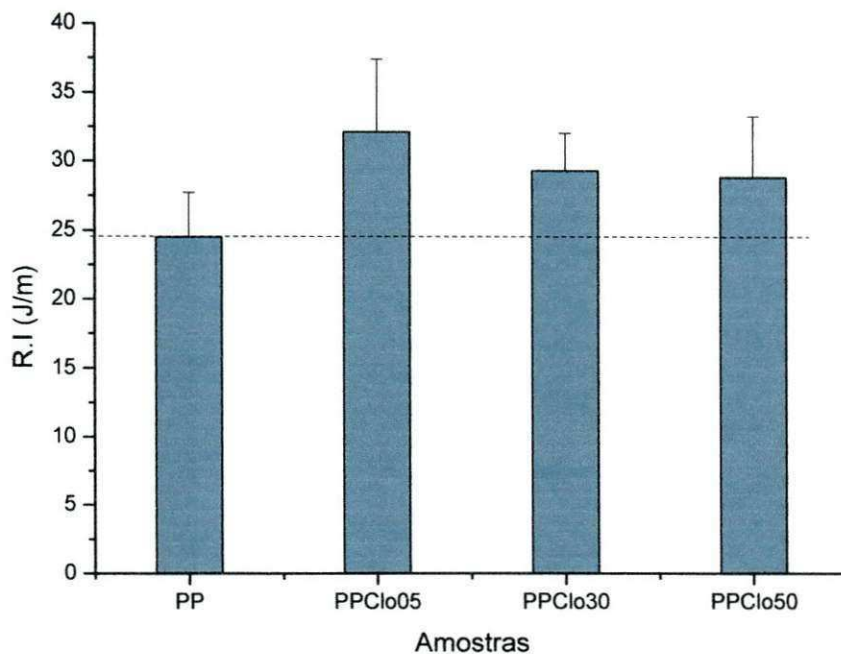


Figura 4.20 – Resistência ao Impacto do PP puro e dos sistemas PP puro e PP/CloWB com teores de argila de 0,5, 3 e 5 pcr.

4.3 Segunda etapa: caracterização das misturas de polipropileno/compatibilizante/argilas Brasgel PA

Para esta etapa da pesquisa, foram processados sistemas de nanocompósitos com o uso de dois compatibilizantes diferentes, conforme informado anteriormente, o EMA-GMA e o PP-g-MA (20% da cada compatibilizante). Para ambos compatibilizantes, as concentrações de argila utilizadas foram de 0,5 e 1 pc, de argila Brasgel. Para facilitar a escrita, tais sistemas foram denominados da seguinte maneira:

- PP/EMA-GMA/05 – para PP com EMA-GMA e 0,5 pcr de argila;
- PP/EMA-GMA/10 – para PP com EMA-GMA e 1 pcr de argila;
- PP/PP-g-MA/05 – para PP com PP-g-MA e 0,5 pcr de argila;
- PP/PP-g-MA/10 – para PP com PP-g-MA e 1 pcr de argila;

4.3.1 Difração de raios X (DRX)

Na figura 4.21 estão ilustrados os difratogramas de DRX dos sistemas de Polipropileno (PP), Compatibilizantes (EMA-GMA e PP-g-MA) e argila Brasgel (0,5 e 1 pcr).

Conforme observado anteriormente (item 4.2.1), em baixas concentrações de argila, os picos característicos da argila apresentam baixa intensidade, em virtude do grau de dispersão da mesma. Porém, comparando os dois sistemas, é possível perceber picos correspondentes a presença de argila mais pronunciados quando o compatibilizante PP-g-MA foi utilizado. Nestes, a distância interplanar basal é próxima as da argila pura organofílica, conforme observa-se na Tabela 4.5.

No sistema onde foi utilizado o EMA-GMA como compatibilizante, não foi possível calcular a distância d_{001} devido ao não aparecimento de picos característicos de argila. Portanto, isto é um indicativo que este compatibilizante favoreceu mais a dispersão da argila, provavelmente por apresentar maior número de grupos polares em sua cadeia molecular e, por conseguinte, maior interação com a superfície da argila. Neste caso, tem-se a formação de um microcompósito, segundo a difração de raios-X.

Tabela 4.5 – Distância Interplanar basal d_{001} dos sistemas PP/EMA-GMA e PP/PP-g-MA.

Amostras	BraWB			
	0,5		1	
	2 θ	$d_{(001)}$ Å	2 θ	$d_{(001)}$ Å
Argila Sódica	6,72	13,13		
Argila Organofílica	6,96	12,68		
	4,32	20,43		
	2,20	40,12		
Sistemas com compatibilizante e argila				
Concentrações (pcr)	0,5		1	
	2 θ	$d_{(001)}$ Å	2 θ	$d_{(001)}$ Å
PP/EMA-GMA	-	-	-	-
PP/PP-g-MA	2,34	37,72	2,36	37,4

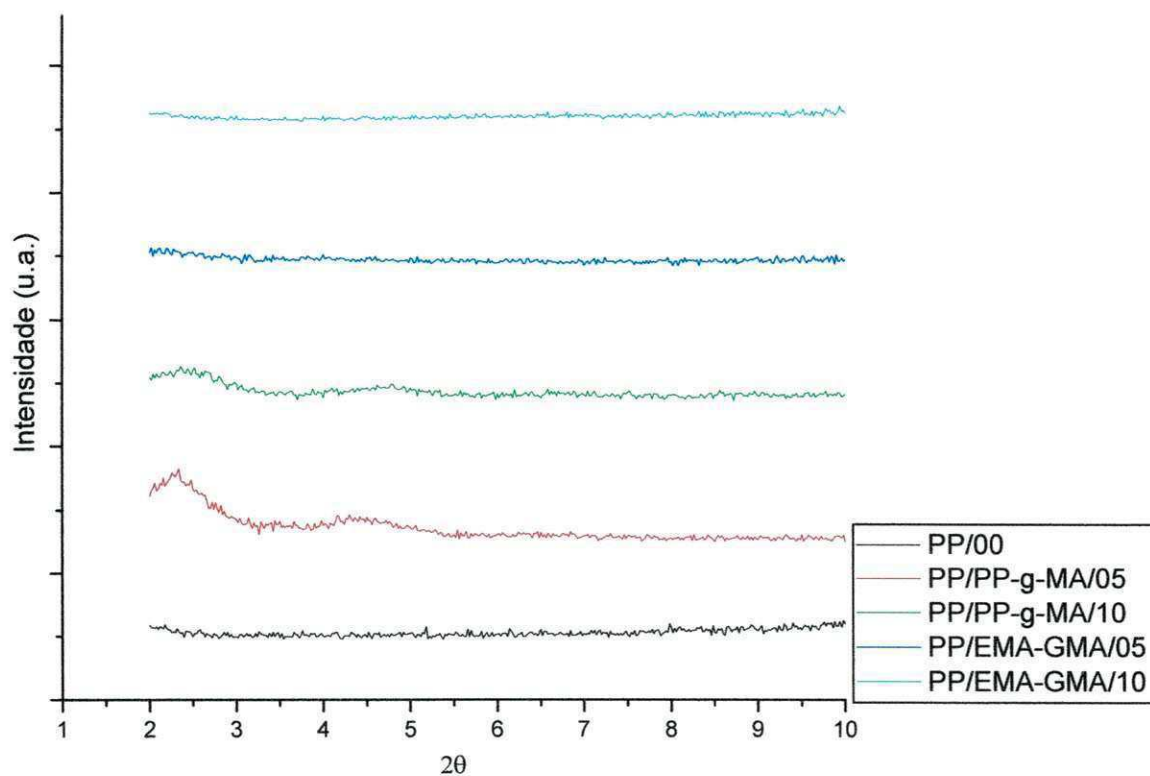


Figura 4.21 – Difração de raios-X dos sistemas com PP/Compatibilizante/Argila

4.3.2 Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho (FTIR)

Nas figuras 4.22 e 4.23 estão apresentados os espectros na região do infravermelho dos sistemas polipropileno (PP), Compatibilizantes (EMA-GMA e PP-g-MA, respectivamente) e argila Brasgel (0,5 e 1 pcr).

Observam-se nas figuras que há pouca diferença entre as bandas de absorção nos sistemas PP/EMA-GMA e PP/PP-g-MA, exceto para os sistemas com o compatibilizante EMA-GMA, pode-se observar picos na região em torno 1700 cm^{-1} , característicos das ligações C=O, provenientes da estrutura do EMA-GMA e referente ao grupo metil acrilato que corresponde a 15% de Ester na massa molecular (ver fórmula química no item 3.1 – pág 21), conforme indicado na Figura 4.22.

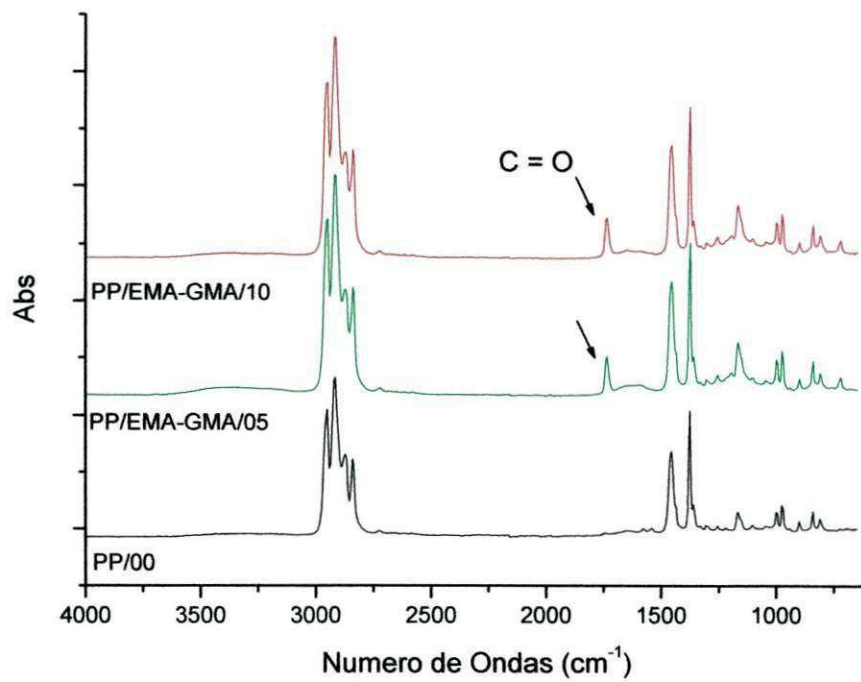


Figura 4.22 – Espectros na região do Infravermelho dos sistemas PP/EMA-GMA com teores de argila de 0,5 e 1 pcr

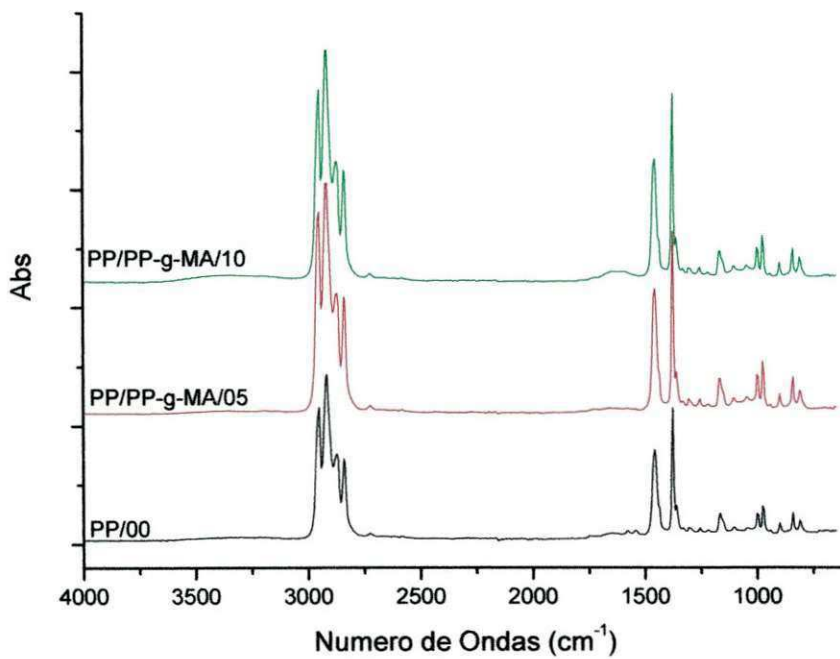


Figura 4.23 – Espectros na região do Infravermelho dos sistemas PP/PP-g-MA com teores de argila de 0,5 e 1 pcr

4.3.3 Análise Térmica (TG/DTG)

Nas Figuras 4.24 e 4.25, estão ilustradas as curvas de análise termogravimétrica (TG) e, nas Figuras 4.26 e 4.27, as de termogravimétricas diferenciais (DTG), dos sistemas Polipropileno (PP), Compatibilizantes (EMA-GMA e PP-g-MA, respectivamente) e argila Brasgel (0,5 e 1 pcr).

Observa-se nas Figuras 4.24 e 4.25 que a temperatura inicial de perda de massas para o polipropileno puro foi a partir de 250°C, para os sistemas com compatibilizante e argila, a temperatura inicial da perda de massa se deu em torno de 400°C, e esta aumentou em virtude do teor de argila em questão. Conforme foi mencionado no Item 4.2.3 e reportado por Rodrigues (2009), tal aumento é atribuído a argila que se comporta como material térmico de barreira favorecido pela dispersão das partículas de argila no polímero. Ambos compatibilizantes apresentaram comportamentos semelhantes.

Observa-se nas Figuras 4.26 e 4.27 que a posição dos picos máximos das bandas endotérmicas está deslocada em função da concentração de argila para valores maiores em relação ao PP puro, indicando maior estabilidade térmica. A posição dos picos máximos das bandas endotérmicas dos sistemas com compatibilizantes distintos apresentam comportamento semelhante, indicando que tais deslocamentos foram mais influenciados pelo teor de argila presente no sistema do que pelo compatibilizante em uso.

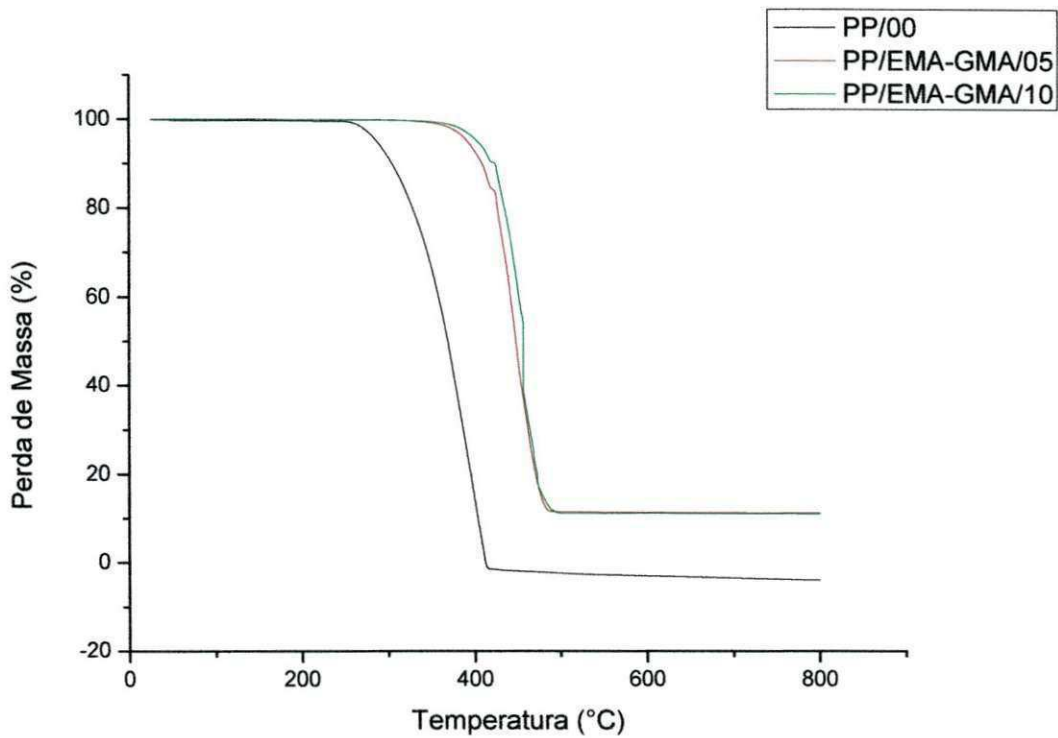


Figura 4.24 – Curvas termogravimétricas dos sistemas PP/EMA-GMA com teores de argila de 0,5 e 1 pcr

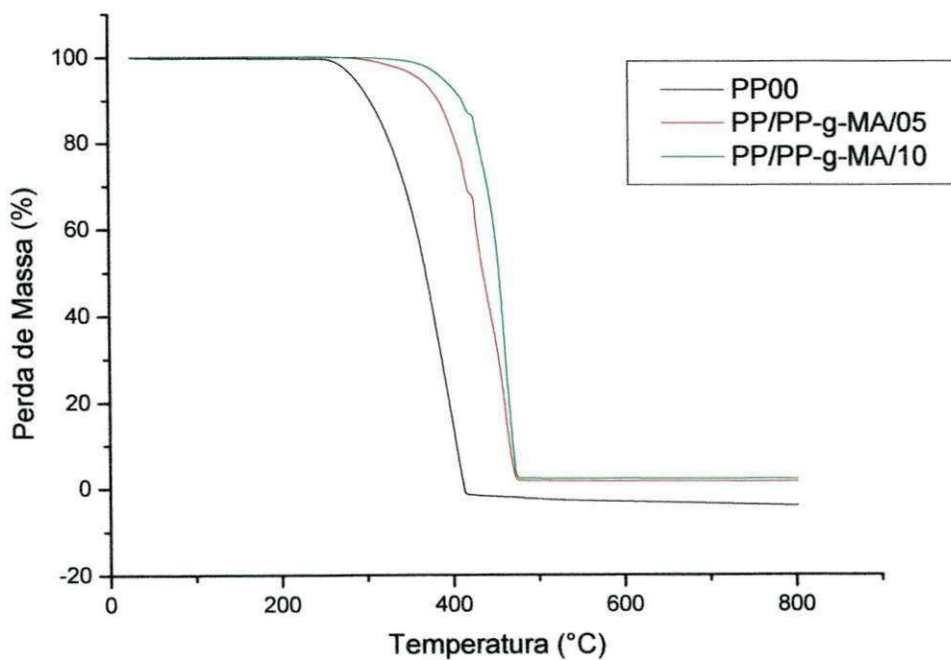


Figura 4.25 - Curvas termogravimétricas dos sistemas PP/PP-g-MA com teores de argila de 0,5 e 1 pcr

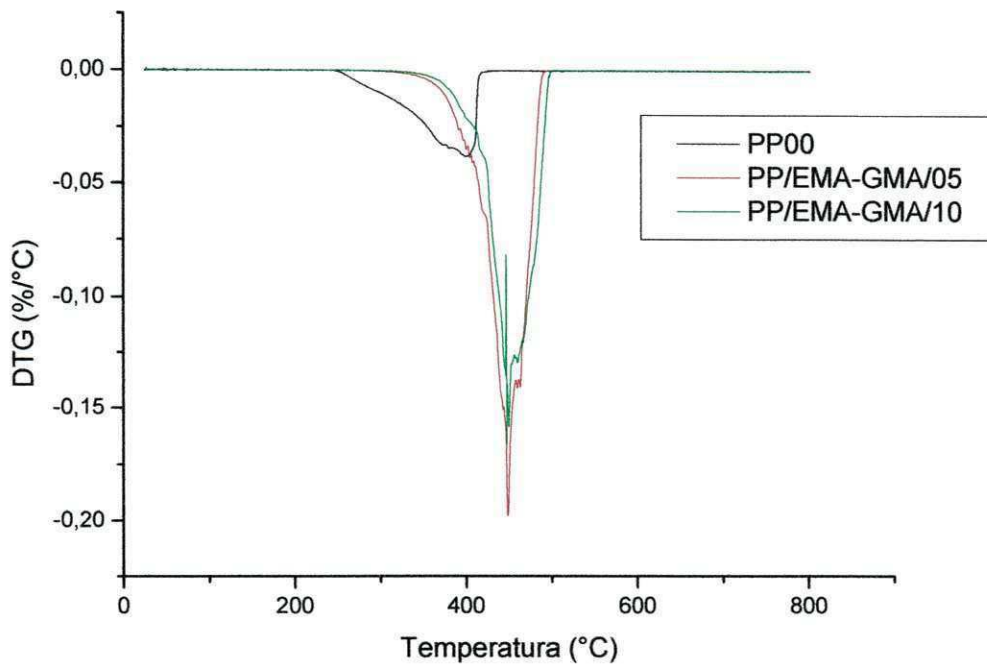


Figura 4.26 - Curvas termogravimétricas diferenciais dos sistemas PP/EMA-GMA com teores de argila de 0,5 e 1 pcr

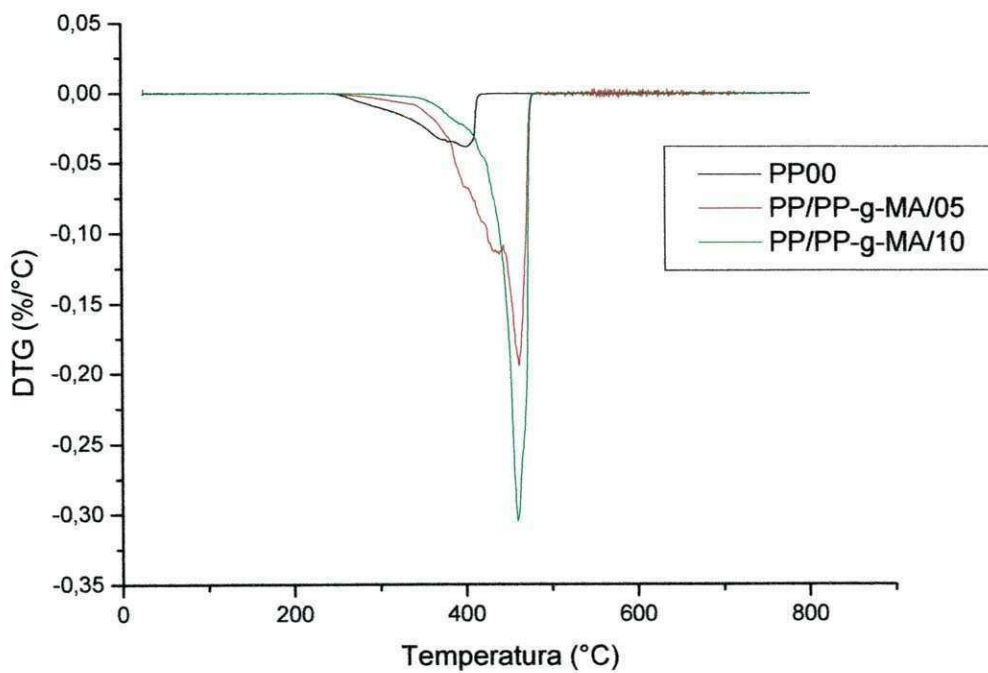


Figura 4.27 – Curvas termogravimétricas diferenciais dos sistemas PP/PP-g-MA com teores de argila de 0,5 e 1 pcr

4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Nas Figuras 28 (a e b) estão apresentadas as fotomicrografias obtidas por MEV, em alto vácuo, dos sistemas polipropileno (PP), compatibilizante (EMA-GMA) e argila Brasgel (0,5 e 1 pcr, respectivamente). As fotomicrografias foram obtidas a partir da superfície de fratura de corpos de prova submetidos ao ensaio de impacto. Observa-se, em ambas as imagens, a presença de uma fase dispersa de EMA-GMA distribuída em matriz polimérica de PP. O aspecto morfológico apresentado é de blenda imiscível, o que já era esperado, uma vez que a matriz e o compatibilizante apresentam estruturas moleculares distintas. Não foi possível identificar a dispersão das partículas de argila, provavelmente devido ao aumento (1.500X) ou por ter utilizado alto vácuo no MEV.

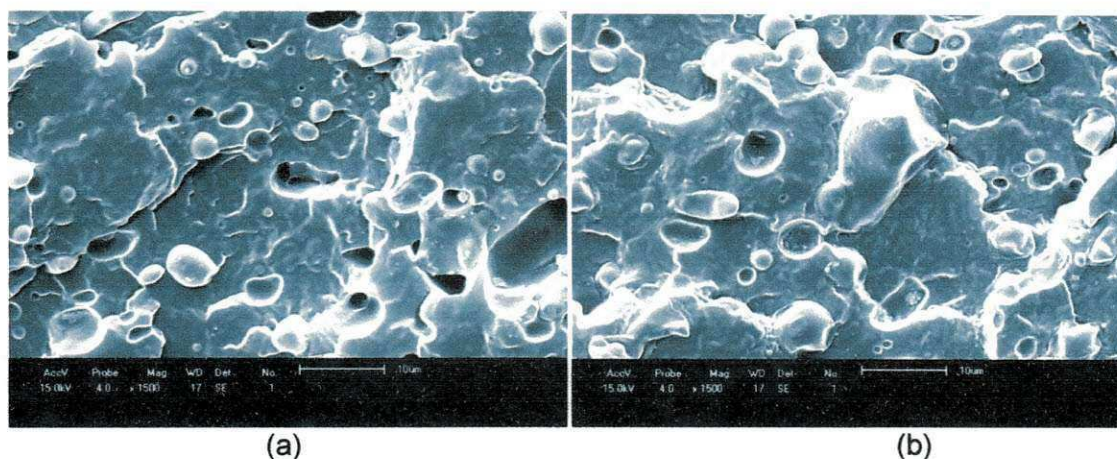


Figura 4.28 – Fotomicrografias dos sistemas PP/EMA-GMA/05 (a) e PP/EMA-GMA/10 (b)

Nas Figuras 4.29 (a e b) estão apresentadas as fotomicrografias obtidas por MEV dos sistemas polipropileno (PP), compatibilizante (PP-g-MA) e argila Brasgel (0,5 e 1 pcr, respectivamente). Neste caso, para o mesmo aumento, a morfologia não apresenta duas fases, indicando que houve uma melhor interação do compatibilizante com o polímero usados. Como ambos são polipropileno homopolímeros, poderá ter ocorrido co-cristalização, favorecendo a uma única fase polimérica predominante.

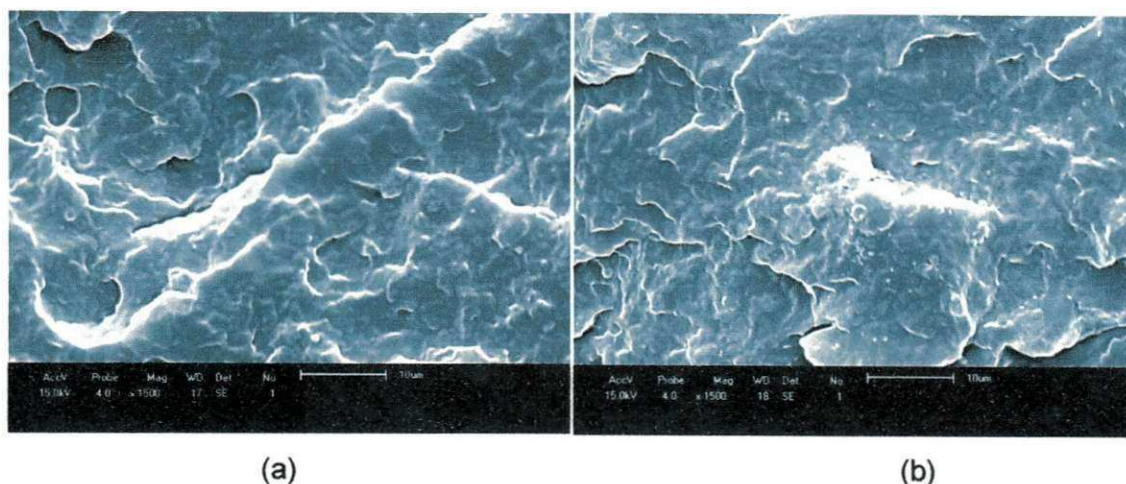


Figura 4.29 – Fotomicrografias dos sistemas PP/PP-g-MA/05 (a) e PP/PP-g-MA/10 (b)

4.3.5 Propriedades Mecânicas

4.3.5.1 Ensaio de Tração

A Tabela 4.6 e as Figuras 4.30 e 4.31 apresentam os dados de módulo de elasticidade e a resistência à tração no ponto de escoamento, respectivamente, dos sistemas Polipropileno (PP), Compatibilizantes (EMA-GMA e PP-g-MA) e argila Brasgel (0,5 e 1 pcr).

Com relação ao PP puro, observa-se que o módulo de elasticidade dos sistemas com EMA-GMA foi inferior, e este diminuiu ainda mais com o aumento do teor de argila, porém, os sistemas com PP-g-MA, apresentaram resultados inversos, tanto foram superiores em relação ao PP puro, quanto o aumento do teor de argila elevou o módulo de elasticidade. Sugerindo que o PP-g-MA favoreceu uma maior interação com o polímero da matriz, aumentando a rigidez do sistema. O EMA-GMA, por ter um comportamento elastomérico (flexível), contribuiu para a redução do módulo e resistência à tração.

A resistência à tração no ponto de escoamento para ambos os sistemas apresentou redução em função do teor de argila, porém, tal redução foi muito mais evidente nos sistemas com EMA-GMA, podendo dizer que a redução nos sistemas com PP-g-MA foi praticamente desprezível.

Tabela 4.6 - Módulo de Elasticidade (E) e resistência à tração no ponto de escoamento (RT) do PP puro e dos sistemas PP, compatibilizante e argila

Concentração (pcr)	E (MPa)		RT (MPa)	
	PP/EMA-GMA	PP/PP-g-MA	PP/EMA-GMA	PP/PP-g-MA
0,0	1350 ± 44		30,1 ± 0,5	
0,5	969 ± 16	1365 ± 58	20,69 ± 0,2	29,32 ± 0,3
1,0	890 ± 25	1411 ± 16	18,59 ± 0,2	29,26 ± 0,6

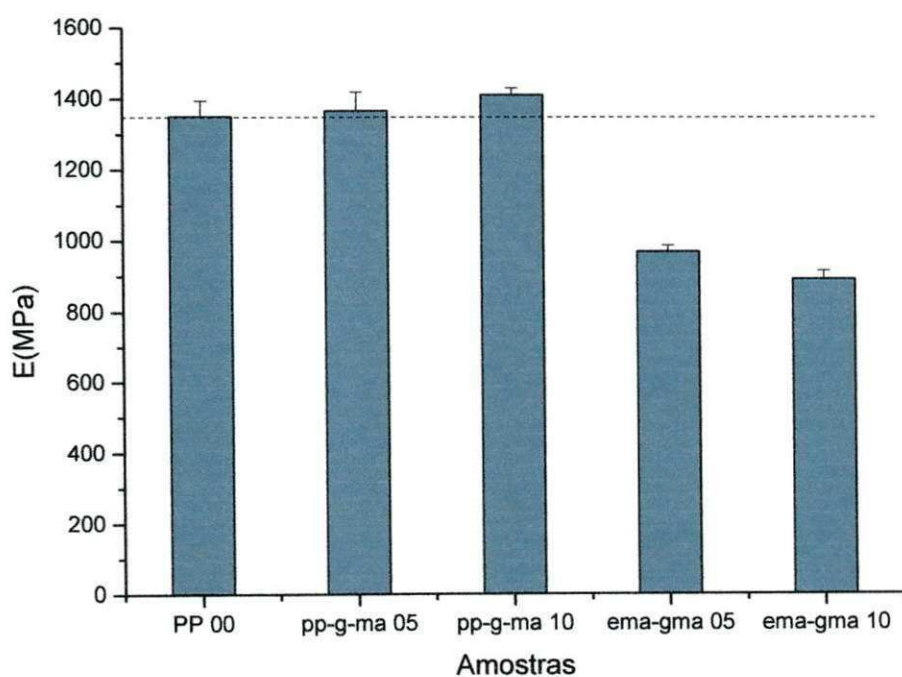


Figura 4.30 – Módulo de Elasticidade dos sistemas com compatibilizante

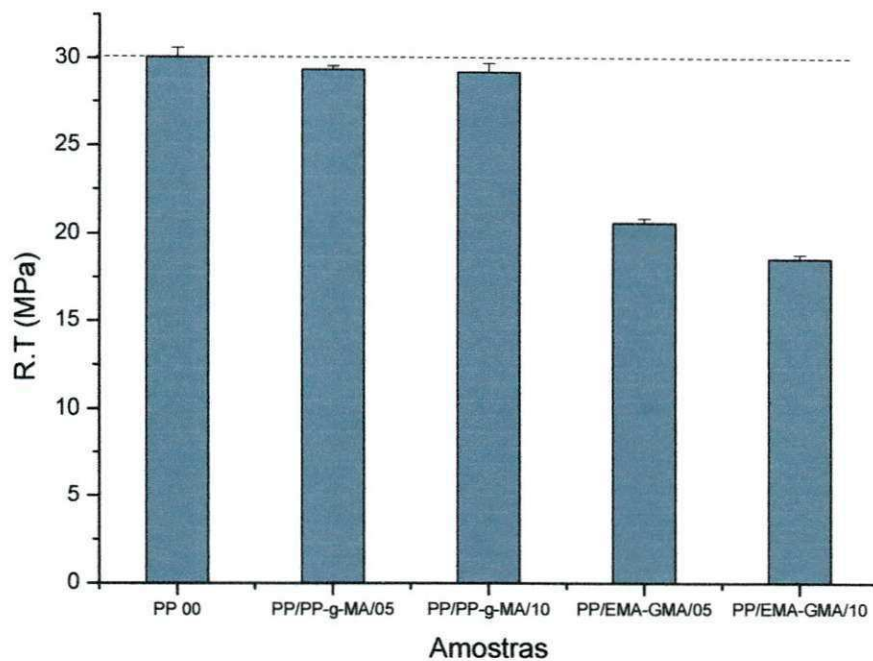


Figura 4.31 – Resistência à tração no ponto de escoamento dos sistemas com compatibilizante

4.3.5.2 Ensaio de Impacto

A Tabela 4.7 e a Figura 4.32 apresentam os resultados de resistência ao impacto para dos sistemas Polipropileno (PP), Compatibilizantes (EMA-GMA e PP-g-MA) e argila Brasgel (0,5 e 1 pcr).

Observa-se que nos sistemas nos quais foram utilizados o compatibilizante PP-g-MA os valores foram inferiores ao PP puro, e estes diminuíram ainda mais em virtude do teor de concentração de argila. Já os sistemas com o compatibilizante EMA-GMA apresentam um aumento das propriedades e, novamente, o aumento do teor de argila apontou valores mais baixos, porém, ainda superiores ao do PP puro. E conforme foi mencionado no item 4.2.5.2 (pág. 46) e reportado por Lopez (2003), a resistência ao impacto tende a diminuir com teores de argila até 7%. Estes resultados indicam que dependendo da característica do compatibilizante e do teor de argila, algumas

propriedades mecânicas podem ser melhoradas enquanto que outras não se alteram ou são reduzidas.

Tabela 4.7 – Resultados de ensaio de impacto do PP puro e dos sistemas PP, compatibilizante e argila

Concentração (pcr)	Resistência ao impacto (J/m)	
	PP/EMA-GMA	PP/PP-g-MA
0,0	24,5 ± 2,9	
0,5	28,62 ± 1,4	25,43 ± 2,9
1,0	26,78 ± 3,2	20,10 ± 3,1

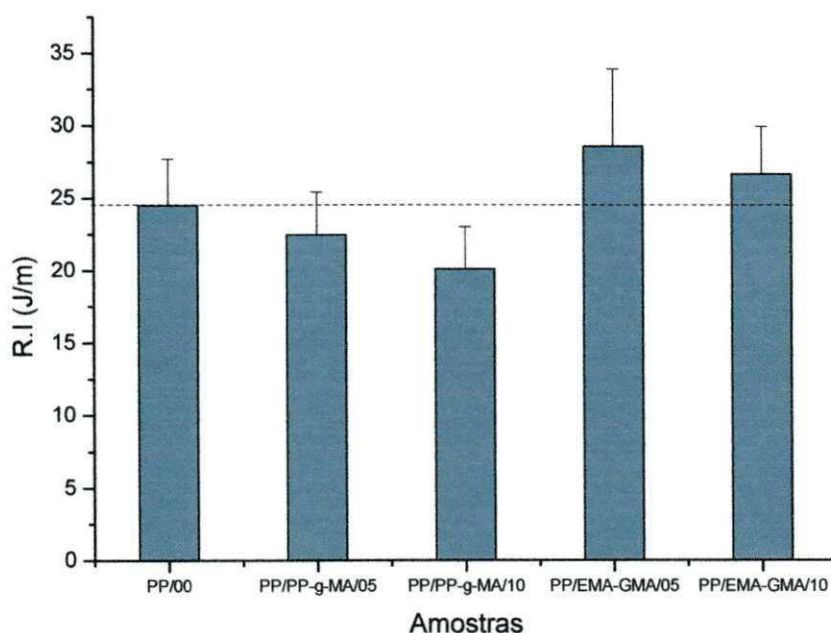


Figura 4.32 – Resistência ao impacto dos sistemas com compatibilizante

4.4 Estudos Reológicos

Nas figuras 4.33 e 4.43 estão ilustrados o comportamento reológico em regime viscoelástico do linear, dos sistemas PP/Bra e PP/Clo, respectivamente.

Observa-se para os dois sistemas que a viscosidade tende a aumentar com o teor de argila até 3 pcr e, em teores mais elevados, a viscosidade tende a ser menor na faixa de frequência medida. Isto pode ser um indicativo de degradação da matriz polimérica, provocado pela argila quando se utiliza altos teores. É possível verificar, em todos os sistemas e no PP puro, o comportamento pseudoplástico apresentado, ou seja, a viscosidade diminui com a frequência (ou taxa de cisalhamento).

Para o sistema PP/100 com argila Brasgel, a pseudoplasticidade foi mais acentuada. E nos sistemas com argila Cloisite, as viscosidades se aproximaram em altas faixas de cisalhamento, o que significa que até 5 pcr de argila a processabilidade de todos os sistemas é igual.

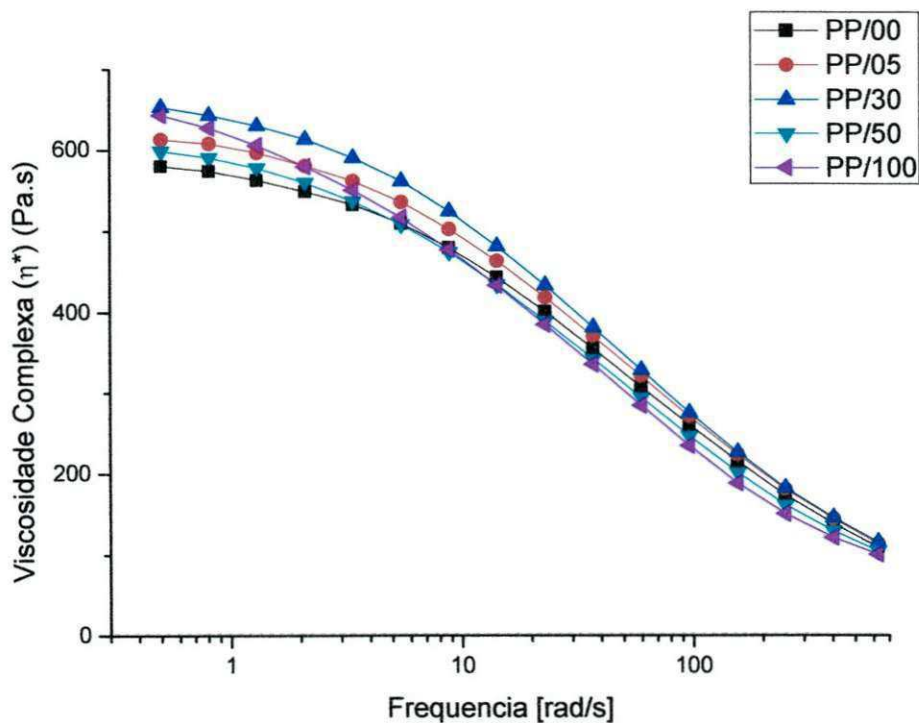


Figura 4.33 – Curvas de viscosidade complexa, obtidas a partir de reômetro de placas paralelas – PP/Bra

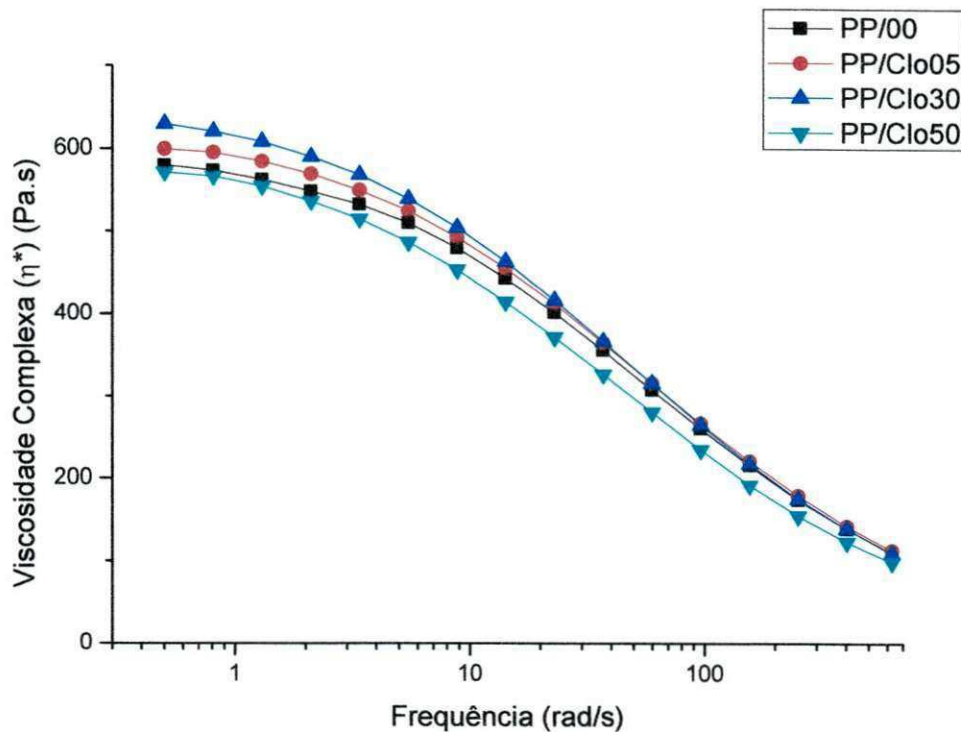


Figura 4.34 - Curvas de viscosidade complexa, obtidas a partir de reômetro de placas paralelas – PP/Clo

Nas figuras 4.35 e 4.36 estão ilustradas as curvas de módulo de armazenamento (G') e módulo de perda (G''), respectivamente, dos sistemas PP/Bra. E nas Figuras 4.37 e 4.38 ilustram as curvas de módulo de armazenamento (G') e módulo de perda (G''), respectivamente, dos sistemas PP/Clo.

Para o sistema PP/Bra (Fig.4.35), observa-se que comparado ao PP puro, o módulo de armazenamento aumentou com o teor de argila e sua inclinação torna-se menor em baixas frequências, da mesma forma que ocorre com a viscosidade complexa (η^*). Segundo Kim *et al.* (2007), isto pode ser atribuído a formação de rede percolada com o aumento da concentração de argila (resultado consistente com observação de MET). Tal fato é um indicativo de transição de comportamento reológico do estado líquido para o sólido.

Para o módulo de perda (Fig. 4.36) não houve mudanças significativas entre os sistemas comparados ao PP puro, em toda faixa de frequência. Solomon (2001) também obteve resultado semelhante.

Para o sistema PP/Clo observa-se também uma tendência de aumento do módulo de armazenamento (G') com o teor de argila. E o G'' não apresenta mudanças dentro da faixa de frequência medida e o teor de argila utilizado.

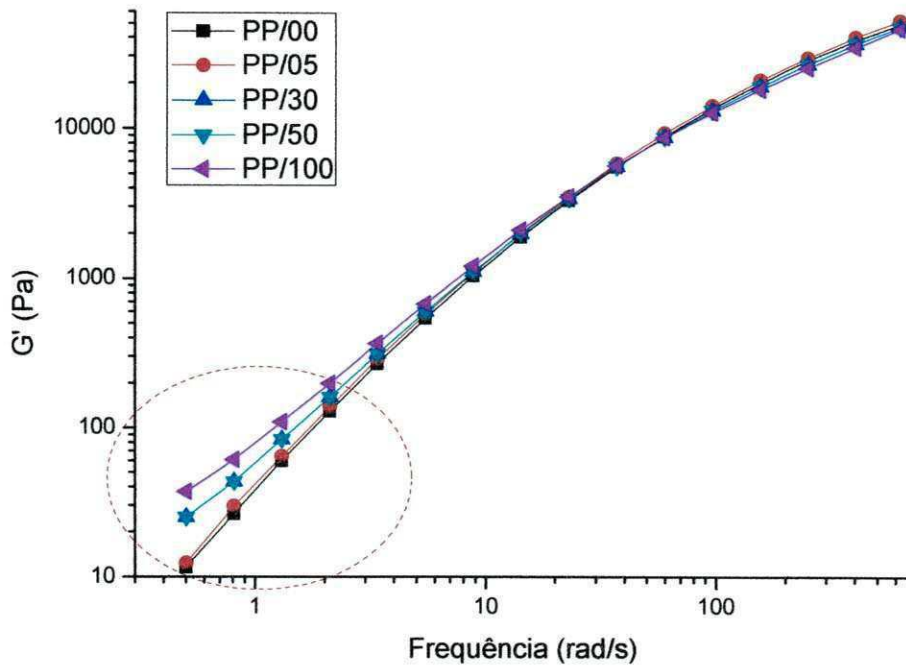


Figura 4.35 – Módulo de armazenamento (G') dos sistemas PP/Bra

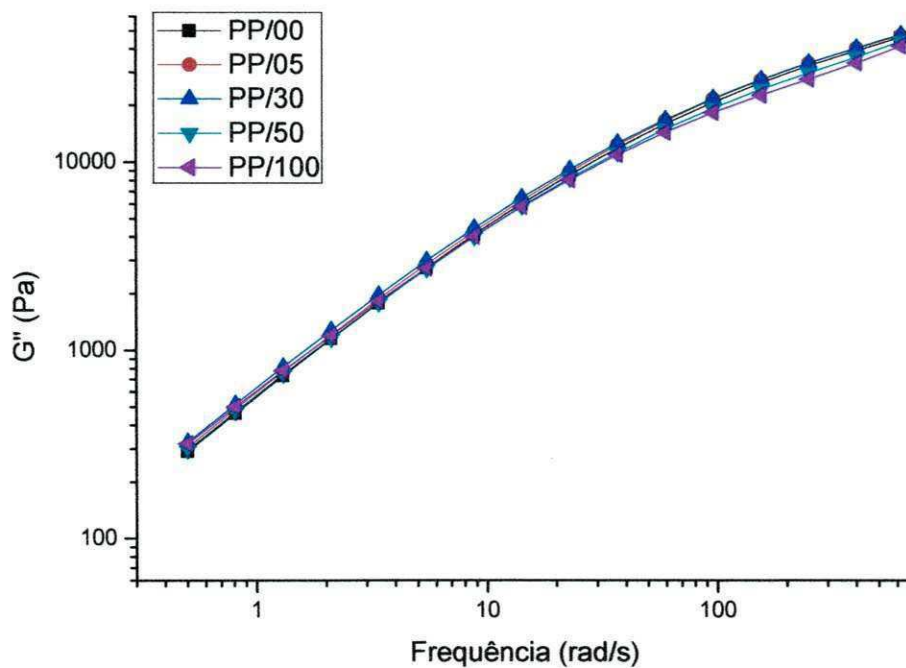


Figura 4.36 – Módulo de Perda (G'') dos sistemas PP/Bra

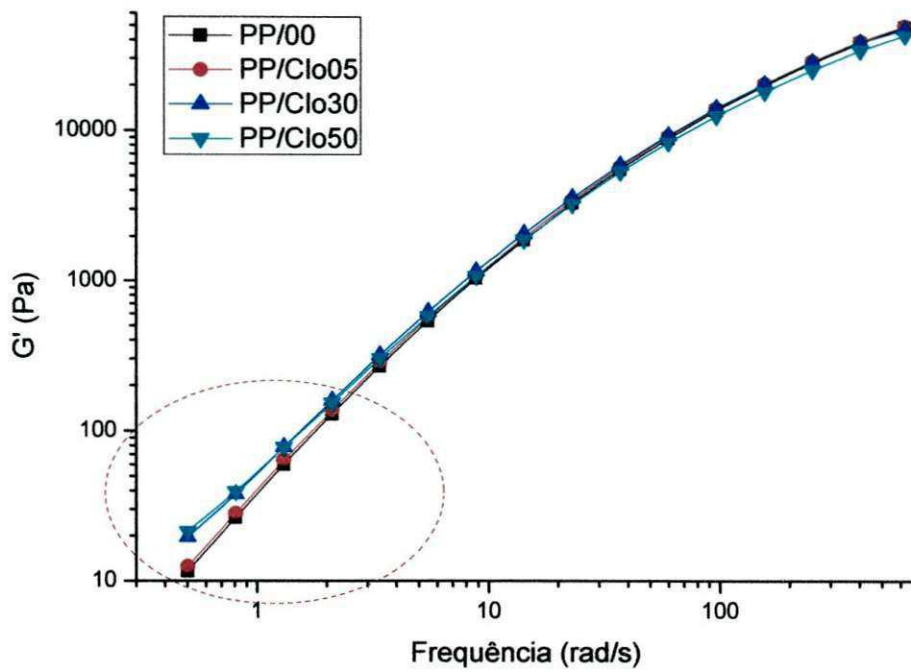


Figura 4.37 – Módulo de armazenamento (G') dos sistemas PP/Clo

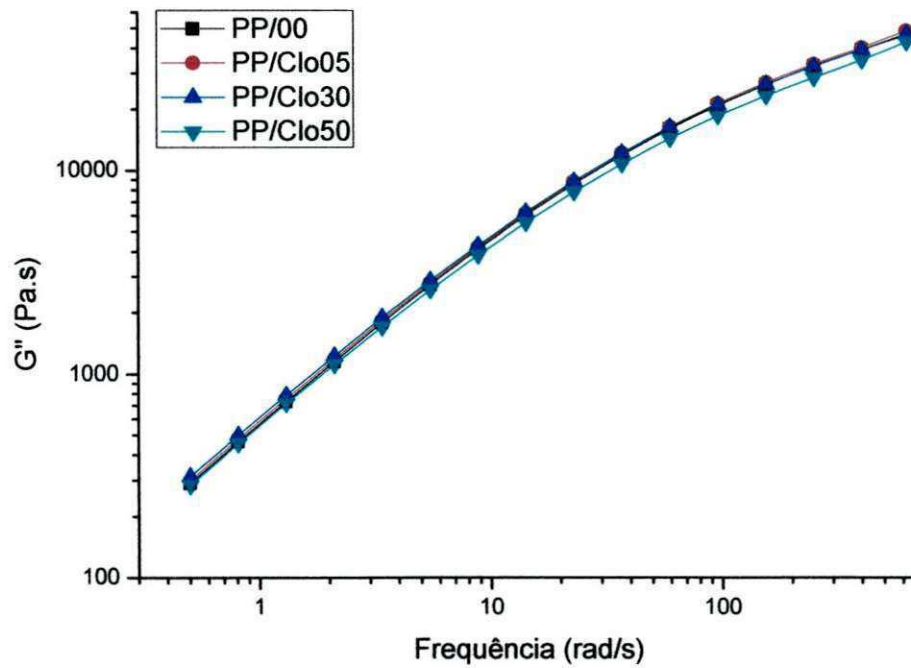


Figura 4.38 – Módulo de Perda (G'') dos sistemas PP/Clo

Nas Figuras 4.39, 4.40, 4.41, 4.42 e 4.43 estão ilustrados os comportamentos reológicos em regime viscoelástico linear dos sistemas PP/argila com concentração de 0,5 e 1,0 pcr e 20% de compatibilizantes EMA-GMA e PP-g-MA, respectivamente.

Na Figura 4.39, observa-se que a viscosidade aumenta com o teor de argila e com o tipo de compatibilizante utilizado, principalmente em baixas frequências (região de platô).

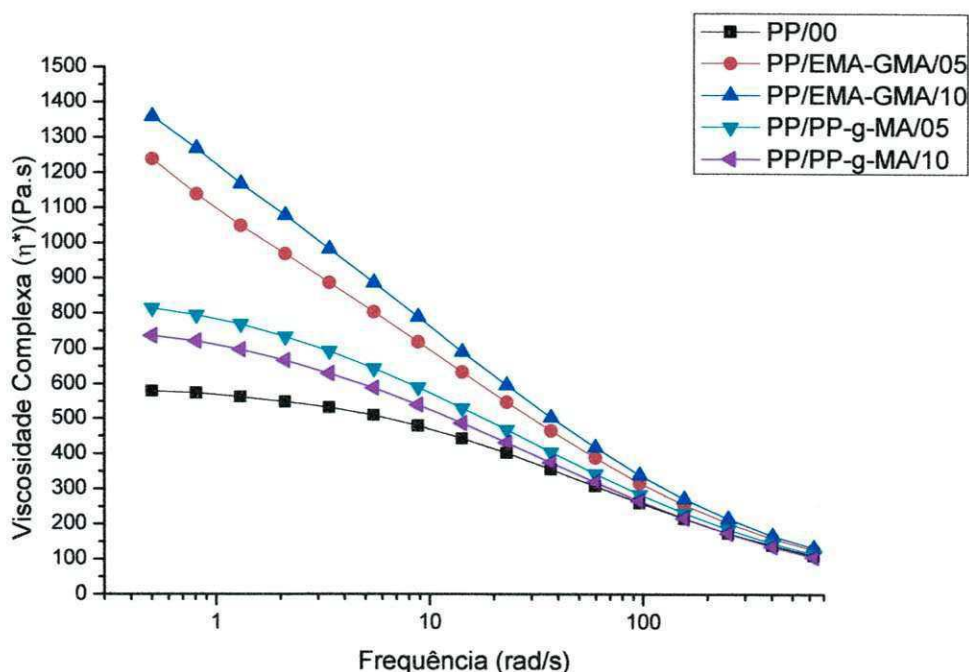


Figura 4.39 – Curvas de Viscosidade dos sistemas PP/compatibilizante/argila

Ficou evidente na Figura 4.39 que o compatibilizante EMA-GMA proporcionou um maior aumento na viscosidade bem como um caráter mais pseudoplástico. O aumento na viscosidade pode ser atribuído a maior massa molar do EMA-GMA, conforme pode ser corroborado pelo índice de fluidez de 6 contra 110 do PP-g-MA. Já a pseudoplasticidade mais acentuada pode ser indicativo de maior interação com a argila. Em altas frequências (alto teor de cisalhamento) as viscosidades de todos os sistemas se aproximam o que é interessante do ponto de vista de processabilidade.

Nas Figuras 4.40 e 4.41 estão apresentados os dados de G' e G'' para os sistemas PP/EMA-GMA com 0,5 e 1,0 pcr de argila, respectivamente. Verifica-se que os valores de G' na zona terminal (baixa frequência) tende a

formar um platô aparente o que significa formação de rede percolada. Já nas Figuras 4.42 e 4.43 para os sistemas PP/PP-g-MA com 0,5 e 1 pcr de argila, respectivamente, esta tendência de formação de rede é menos pronunciada.

Para o sistema com EMA-GMA o ponto de cruzamento (*cross over point*) entre G' e G'' não mudou com a concentração enquanto que com o sistema PP-g-MA houve deslocamento para valores de frequência mais elevados. O *cross over point* é a transição de comportamento viscoso para comportamento mais elástico de um material.

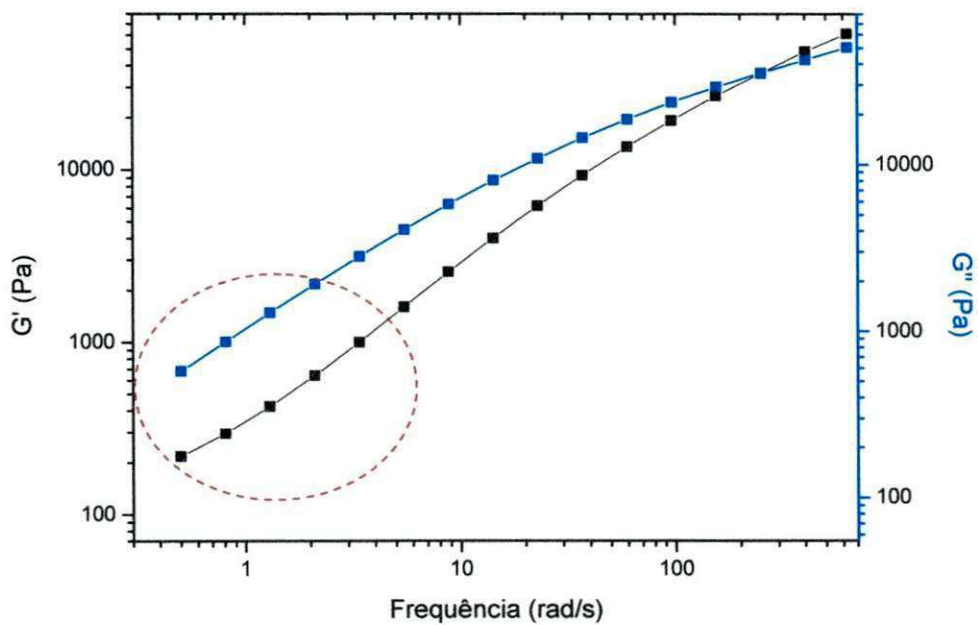


Figura 4.40 – G' x G'' do sistema PP/EMA-GMA/05

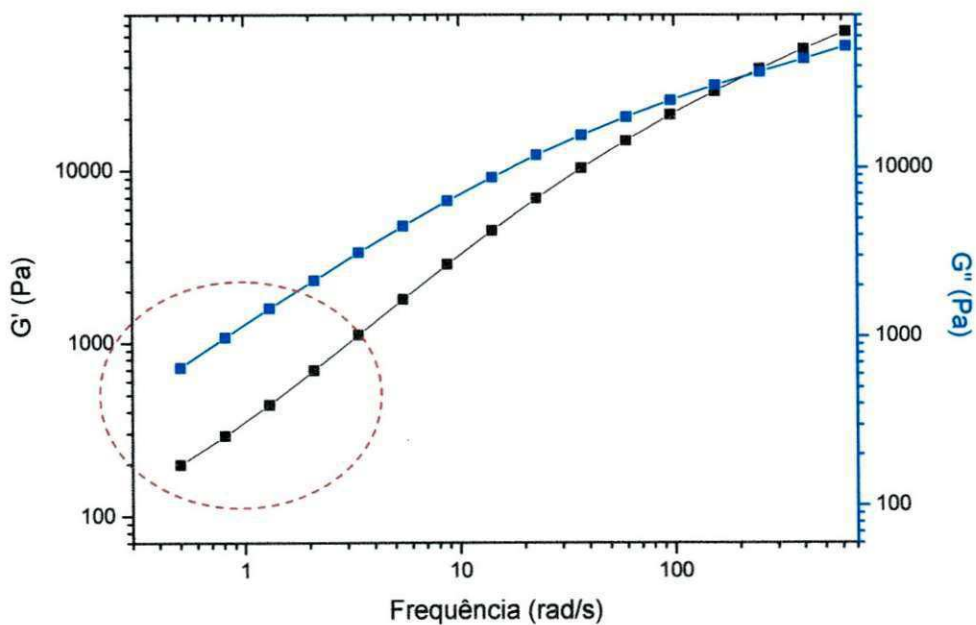


Figura 4.41 – G' x G'' do sistema PP/EMA-GMA/10

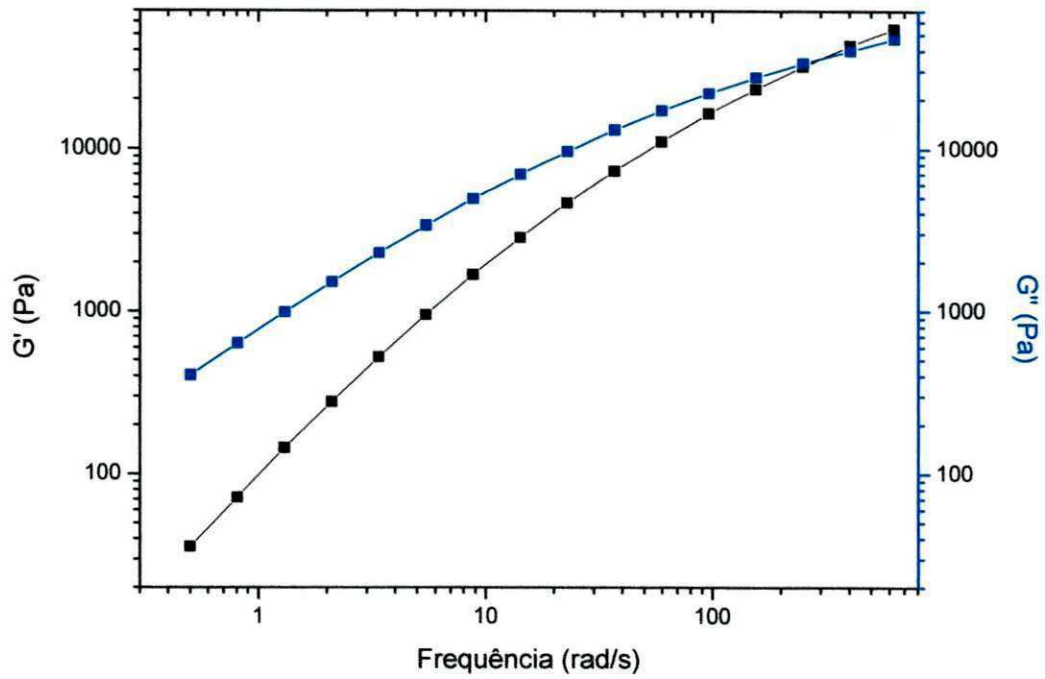


Figura 4.42 – G' x G'' do sistema PP/PP-g-MA/05

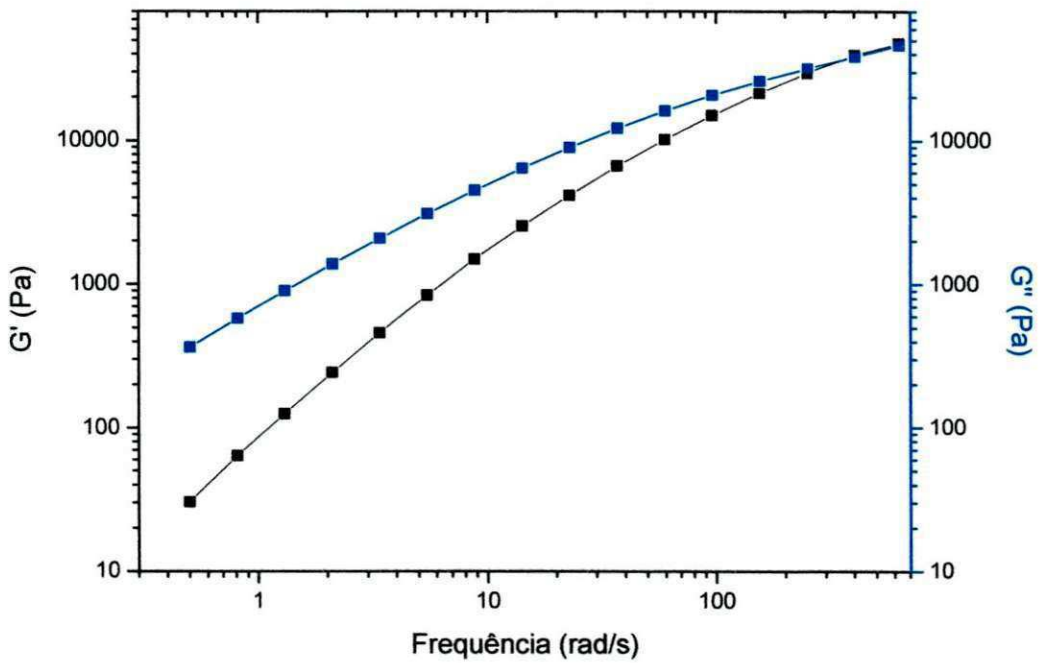


Figura 4.43 – G' x G'' do sistema PP/PP-g-MA/10

5.0 CONCLUSÕES

Da primeira etapa da pesquisa podemos tirar as seguintes conclusões:

- a análise de FTIR mostrou a presença de bandas características do tensoativo iônico Praepagen WB®, indicando a presença do tensoativo nos espaços interlamelares das argilas Brasgel PA e Cloisite® Na⁺;
- a análise de difração de DRX das argilas organofílicas mostrou que a distância interplanar basal $d_{(001)}$ e o surgimento novos picos foram mais afetados pelo tipo de argila do que pela concentração;
- a análise termogravimétrica da argila Cloisite® Na⁺ organofilizada com o tensoativo iônico Praepagen WB® apresentou estabilidade térmica superior a argila Brasgel PA organofilizada com o mesmo tensoativo e que a estabilidade aumentou com a concentração de argila;
- as caracterizações realizadas apontaram que houve a organofilização das duas argilas utilizadas;
- o não deslocamento dos picos de DRX dos sistemas polipropileno com argilas BrasWB e CloWB para valores de 2θ menores, indicou a formação de microcompósitos , exceto, a composição com 10pcr de BraWB que apresentou estrutura intercalada;
- as fotomicrografias mostraram boa dispersão das argilas na matriz polimérica, sendo mais eficiente para o sistema PP/CloWB;
- as propriedades mecânicas sob tração e impacto dos sistemas PP/CloWB, em geral foram superiores as dos sistemas PP/BraWB nas concentrações utilizadas.

E com a segunda etapa, chegou-se as seguintes conclusões:

- a análise de FTIR indicou bandas características do compatibilizante EMA-GMA; indicando a presença do mesmo entre o polímero e a argila;
- a análise de difração de DRX mostrou que mais uma vez houve a formação de microcompósito;

- a análise termogravimétrica apontou que o deslocamento dos picos (indicação de maior estabilidade térmica) foi mais influenciado pelo teor de argila do que pelo compatibilizante;
- nas fotomicrografias foi mostrado que os sistemas com EMA-GMA apresentaram morfologia de blenda imiscível, em virtude das estruturas moleculares distintas entre o PP e o compatibilizante, já os sistemas com PP-g-MA não, visto que o compatibilizante também é de polipropileno homopolímero;
- as propriedades mecânicas sob tração e impacto dos sistemas PP/CloWB, em geral foram superiores para ambos os sistemas.

E por fim, as propriedades reológicas apontaram que os teores de argila utilizados não influenciaram na processabilidade do polipropileno. Exceto para a concentração de 10 pcr, que apresenta uma pseudoplasticidade mais acentuada

No geral, a incorporação de argila organofílica no polipropileno melhorou as propriedades do mesmo, e algumas propriedades ainda foram mais satisfatórias com o uso do compatibilizante, sendo o EMA-GMA o compatibilizante que apresentou melhores valores.

6.0 SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

- Utilizar outros tipos de compatibilizante.
- Estudar outros tipos de tensoativo.
- Analisar a morfologia dos sistemas por MET.
- Utilizar extrusora mais eficaz no processo de mistura.
- Fazer um estudo reológico mais aprofundado.

7.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKKAPEDDI, M.K., Glass Fiber Reinforced Polyamide-6 Nanocomposites. **Polymer Composites**, v.21. p. 576-585, 2000.

ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P., Polymer-layerd silicate nanocomposites preparation, properties and uses of a new class of materials. **Mater.sci.Eng.**, R 28, 1, 2000.

AMORIM, L.V.; VIANA, J.D.; FARIAS, K.V.; BARBOSA, M.I.R.; FERREIRA, H.C., **Estudo Comparativo entre as Variedades de Argilas Bentoníticas de Boa Vista, Paraíba**. Congresso em Ciência de Materiais do Mercosul - Sulmat2004, Joinville/SC. v. 1, p. 1-11, 2004.

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

BARBOSA, R.; ARAÚJO, E. M. A.; OLIVEIRA D.; MELO, T. J. A., Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, v.52,324, p264-268, 2006.

BARBOSA, R. **Estudo da Modificação de Argilas Bentoníticas para Aplicação em Nanocompósitos de Polietileno**. 2009. 157f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de materiais) Centro de Ciências e Tecnologia. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

BEALL, G. W.; GOSS, M., Self-assembly of organic molecules on montmorillonite. **Appl. Clay Sci.**, v. 27 , p.179-186, 2004.

CANEVAROLO, S. V., **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber Editora/Associação Brasileira de Polímeros, 2004, p. 263-284.

CARVALHO, L.H.; LAURSEN, A., **Efeito das condições de processamento e da adição de Bentonita nanoparticulada nas propriedades tênséis de compósitos PP/sisal**. In 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2006, Foz do Iguaçu, p. 3722-3733.

DAMOUR, A. A.; SALVETAT, S., Et analyses sur un hydrosilicate d'alumine trouvé à Montmorillon. **Ann. Chim. Phys. Ser.**, v.3, n.21, p.376-383, 1847.

DÍAZ, V.F.R.; SOUSA, S. P.; SOUSA, S. H., A importância das argilas industriais Brasileiras. **Química industrial**, v.42, p.33-37, 1992.

DÍAZ, V.F.R., **Preparação em nível de laboratório de algumas argilas esmectitas organofílicas**. Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Engenharia Química da escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1994.

DING, Z.; XI, Y.; HE, H.; FROST, R. L., Structure of organoclays—an X-ray diffraction and thermogravimetric analysis study. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.277, p.116–120, 2004.

DORNELAS, C. B., **Preparação e caracterização de novos nanocompósitos de PVP – montmorilonita organofílica como excipiente farmacêutico**. 2006. 108f. Dissertação (Mestrado Ciência e Tecnologia do Polímero), Centro de Ciências e Tecnologia. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

DORNELAS, C. B.; RESENDE, D. K.; TAVARES, M. I. B.; GOMES, A. S.; CABRAL, L. M., **Preparação e Avaliação Reacional de Nanocompósitos de**

PVP K-30 – Montmorilonita (Natural e Organicamente Modificada) por Difração de Raios X. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 18, nº 2, p. 187-192, 2008.

FARAH, M.; LIBERMAN, S.; SILVA, L.; JÚNIOR, T. P.; MAULER, R. S., **Caracterização reológica da interação matriz/partículas em nanocompósitos de polipropileno**. Anais do 8º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2005.

FERREIRA, H. S.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. de A., The use of granite wastes as ceramic raw materials. **Cerâmica**, 2002, v.48, n.306, p.92-101.

FERREIRA, H. S., **Otimização do processo de Organofilização de Bentonitas Visando seu Uso em Fluidos de Perfuração Não Aquosos**. 2009. 111f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de materiais) Centro de Ciências e Tecnologia. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

GILMAN, J. W., Flammability and thermal stability studies of polymer and organoclay nanocomposites. **Applied Clay Science**, v.15, p.31, 1999.

GILMAN, J. W.; JACKSON, C. L.; MORGAN, A. B.; HARRIS, R., Flammability Properties of Polymer-Layered-Silicate Nanocomposites. Polypropylene and Polystyrene Nanocomposites. **Chemistry Materials**, v.12, p.1866-1873,2000.

HEDAYATI, A.; AREFAZAR, A., Multi-scale analysis of polypropylene based Organoclay containing composites, Part 1: Morphology. **Polymer Testing**, v.28, p.128–138, 2009.

JOY, K.; MISHRA, K.; HWANG, K. J.; CHANG, S. H., Preparation, mechanical and rheological properties of a thermoplastic polyolefin (TPO)/organoclay nanocomposite with reference to the effect of maleic anhydride modified polypropylene as a compatibilizer. **Polymer**, v.42, p. 1995-2002, 2005.

JÚNIOR, A. R. & MEI, L. H. I., Nanocompósitos de PVC com Argila Organicamente Modificada: Efeitos do Processamento e do Método de Incorporação da Argila. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, p. 1-9, 2009.

KIM, H.D.; FASULO, P.D.; RODGERS, W.R.; PAUL, D.R., Structure and properties of polypropylene-based nanocomposites: Effect of PP-g-MA to organoclay ratio. **Polymer**, v. 48, p.5308-5323, 2007.

KOO, C. M.; KIM, M. J.; CHOI, M. H.; KIM, S. O.; CHUNG, I. J., Mechanical and rheological properties of the maleated polypropylene-layered silicate nanocomposites with diferent morphology. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 88, p. 1526-1535, 2003.

KRISHNAMOORTI, R.; VAIA, R. A.; GIANNELIS, E. P.; Structure and dynamics of polymer-layered silicate nanocomposites, **Chemistry of Materials**, v.8, p.1728-1734, 1996.

KUMAR, A. P.; DEPAN, D.; TOMER, N. S.; SINGH, R. Nanoscale Particles for Polymer Degradation and Stabilization – Trends and Future Perspectives, Progress in **Polymer Science**, 2009 – no prelo.

LAN, T.; KAVIRATNA, P. D.; PINNAVAIA, T. J., Clay-reinforced epoxy nanocomposites. **Chemistry of Materials**, v.6, p.573, 1994.

LEBARON, P. C.; WANG, Z.; PINNAVAIA, T. J., Polymer-layered silicate nanocomposite: an overview. **Applied Clay Science**, v.15, p. 11-29, 1999.

LEE, S. H.; CHO, E.; YOUN, J. R., Rheological Behavior of Polypropylene/Layered Silicate Nanocomposites Prepared by Melt Compounding in Shear and Elongational Flows. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 103, p 3506–3515, 2007.

LEITE, I. F.; RAPOSO, C. M. O.; SILVA, S. M., Caracterização estrutural de argilas bentoníticas nacional e importada: antes e após o processo de organofilização para utilização como nanocargas. **Cerâmica**,v.54, p.303-308, 2008.

LIANG, G.; XU, J.; BAO, S.; XU, W. J., Polyethylene/maleic anhydride grafted polyethylene/organic-montmorillonite nanocomposites. Preparation, microstructure, and mechanical properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v.91, p.3974, 2004.

LOPEZ, D.G.; PICAZO, O.; MERINO, J.C; PASTOR, J.M., Polypropylene-clay nanocompósitos: effect of compatibilizing agents on clay dispersion. **European Polymer Journal**, v.39, p. 945-950, 2003.

MARKARIAN ,J., **Plastics Additives & Compounding** ,nov/dez (2005), 18.

MENEZES, R. R.; AVILA, M. M.; SANTANA, L. N.; NEVES, A.G.;FERREIRA, H. C., Comportamento de Expansão de argilas Bentonitas Organofilicas do Estado da Paraíba. **Cerâmica**, v.54, n.330, p152-159, 2008.

MORRISON, R.; BOYD, R., **Química Orgânica**, Fund. Calouste Gulbenkian, Lisboa, 960, 1996.

NEJAD, S. J.; AHMADI, S. J.; ABOLGHASEMI, H.; MAHADDESPOUR, A., Influence of Electron Beam Irradiation on PP/Clay Nanocomposites Prepared by Melt Blending. **e-Polymers**, v. 126, 2007.

PAUL, D. R.; ROBESON, L. M., Polymer nanotechnology: Nanocomposites. **Polymer**, v.49, p.3187, 2008.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; GUIMARÃES, T. R., Propriedades Mecânicas de Nanocompósitos de Polipropileno e Montmorilonita Organofílica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 2, p. 136-140, 2006.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V., Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, v.54, n.330, p.213-226 2008.

PAVLIDOU, S.; PAPASPYRIDES, C. D., **Progress in Polymer Science**, v.33, p.1119, 2008.

PINNAVAIA, T.J.; BEALL, G.W., **Polymer-Clay Nanocomposites**. Cap 15, John Wiley & Sons, Ltd, New York, 2000.

RECK, R. A., Quaternary ammonium compounds. **Kirk Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology**, v.19, p.521, 1993.

RODRIGUES, A. W. B.; **Influência do tratamento da argila bentonita e de compatibilizantes no desenvolvimento de nanocompósitos de polipropileno**. 2006. 86f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) Centro de Ciências e Tecnologia. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

RODRIGUES, A. W. B.; BRASILEIRO, M. I.; ARAÚJO, W. D.; ARAÚJO, E. M.; NEVES, G. de A.; MÉLO, T. J. A., Desenvolvimento de Nanocompósitos Polipropileno / Argila Bentonita: I Tratamento da Argila e Influência de Compatibilizantes Polares nas Propriedades Mecânicas. **Polímeros**, v. 1, p. 1-10, 2007.

RODRIGUES, A. W. B.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Effect of the Processing Conditions and Clay Type on the Morphology and Mechanical

Properties Polypropylene / Brazilian Organoclay Nanocomposites. The Polymer Processing Society Regional Meeting – **Charleston** –SC, 2008.

RODRIGUES, A. W. B., **Organofilização de Argilas Bentoníticas e Aplicação no Desenvolvimento de Nanocompósitos com Matriz de Polipropileno**. 2009. 167f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) Centro de Ciências e Tecnologia. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

SANTOS, P.S., **Tecnologia de Argilas**, Ed. Edgard Blucher Ltda, vls. 1 e 2, 1975.

SHEN, Z.; SIMON, G. P.; CHENG, Y. B., Comparison of solution intercalation and melt intercalation of polymer-clay nanocomposites. **Polymer**, in press, 2002.

SOLOMON, M.J.; ALMUSALLAM, A.S.; SEEFELDT, K.F.; SOMWANGTHANAROJ, A.; VARADAN, P., Rheology of polypropylene/clay hybrid materials. **Macromolecules**, v. 34, p.1864-1872, 2001

SOUSA SANTOS, P., **Ciência e Tecnologia de Argilas**. Ed. Edgard Blucher Ltda., São Paulo – SP, v. 1, 1989.

SOUZA, M. A., Obtenção de nanocompósitos de poliamida 6/argila nacional com diferentes agentes compatibilizantes. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, Brasil (2006).

TIDJANI, A.; WALD, O.; POHL, M.; HENTSCHEI, M. P.; SCHARTEL, B., Polymer – graft-maleic anhydrid nanocomposite: I- characterization and thermal stability of nanocomposite produced under nitrogen and air. **Polymer Degradation and Stability**, n. 82. p. 133-140 (2003).

VAIA, R. A.; JANDT, K. D.; KRAMER, E. J.; GIANNELIS, E. P., Kinetics of Polymer Melt Intercalation. **Macromolecules**, v.28, p.8080-8085, 1995.

VAIA, R. A.; JANDT, K. D.; KRAMER, E. J.; GIANNELIS, E. P., Microstructural Evolution of Melt Intercalated Polymer-Organically Modified Layered Silicates Nanocomposites. **Chemistry Materials**, v.8, p.2628-2635, 1996.

WANG, Y.; CHEN, F.; LI, Y.; WU, K., **Composites Part**, v. 35, p.111-124, 2004.

WASCHBURGER, M. R., **Compósito de polipropileno com nanocarga**. 2006, 90f. Dissertação (Mestrado no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Minas, Metalúrgica e de Materiais) Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia.

XIAOHUI, L.; QIUJU, W., PP/Clay Nanocomposites Prepared by Grafting –Melt Intercalation. **Polymer** v.42, pg 10013-10019, 2001.

XIE, W.; GAOA, Z.; LIUA K.; PANA W. P.; VAIA R.; HUNTERC, D.; SINGHD, A., Thermal Characterization of Organically Modified Montmorillonite. **Thermochimica. Acta**, p.367-368, 339-350, 2001.

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

ZHAI, H.; XU, M.; GUO, H.; ZHOU, Z.; SHEN, S.; SONG, Q., Physical Properties of Polymer and organoclay. **Eur Polym J**, v.40, p.2539, 2004.