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

INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO DA ARGILA BENTONITA E DE COMPATIBILIZANTES NO DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO

André Wesley Barbosa Rodrigues

Campina Grande-PB
Março de 2006

INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO DA ARGILA BENTONITA E DE COMPATIBILIZANTES NO DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO

André Wesley Barbosa Rodrigues

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, em cumprimento as exigências para obtenção do grau de mestre.

Área de Concentração – Estrutura, Processamento e Propriedades de Materiais
Linha de Pesquisa: Compósitos e Blendas Poliméricas
Orientador - Prof. Dr.Tomás Jeferson Alves Mélo
Orientador - Prof. Dr. Gelmires de Araújo Neves

Campina Grande-PB
Março de 2006

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

R696i Rodrigues, André Wesley Barbosa
2006 Influência do tratamento da argila de bentonita e de compatibilizantes no desenvolvimento de nanocompósitos de polipropileno/ André Wesley Barbosa Rodrigues. — Campina Grande, 2006.
76f.: il.

Referências.
Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.
Orientadores: Tomas Jéferson Alves Melo e Gelmires de Araújo Neves.

1— Nanocompósitos 2— Organofilização 3 — Compatibilizantes 4 — Polipropileno I— Título

CDU : 666.322:678.742.3

INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO DA ARGILA BENTONITA E DE COMPATIBILIZANTES NO DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO

André Wesley Barbosa Rodrigues

Dissertação defendida e aprovada, em 10/03/2006, pela banca examinadora constituída dos seguintes professores.

Prof. Dr. Tomas Jeferson Alves. Melo
Orientador
DEMa – UFCG

Prof. Dr. Gelmires de Araújo Neves
Co-Orientador
DEMa – UFCG

Profª. Dra. Edcleide Maria Araújo
Examinador Interno
DEMa – UFCG

Prof. Dr. Marcus Vinícius Lia Fook
Examinador Externo

Campina Grande - PB
Março de 2006

AGRADECIMENTOS

A Deus, meu amigo, por estar comigo a todo minuto, dando-me saúde, disposição, perseverança, alegria e paciência na superação de todos os obstáculos da minha vida.

Aos professores Tomas Jeferson A. Melo, Gelmires de Araújo Neves, pela paciência, amizade, pelas orientações e ensinamentos transmitidos, os quais foram fundamentais para realização deste trabalho.

Ao Professor Heber Carlos Ferreira, pelos ensinamentos transmitidos durante a pesquisa.

A Professora Dra. Edcleide Maria Araújo, por ter aceitado participar da análise e correção da dissertação, orientando-nos para a melhora da mesma.

Aos professores do mestrado de Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade Federal de Campina Grande, pelas informações transmitidas ao longo do curso.

A Edson Ito (UFSCar), pelas análises microscópicas no MET.

A aluna de Iniciação Científica Williane Araújo que contribuiu para realização deste trabalho, tanto na execução da parte prática, como também na análise dos resultados.

Aos amigos do LABDES, Heber Sivini, Kássie Vieira, Ingrid Rocha, Luciana Amorim, Alice Branquinho, Edvania Trajano, Joseane Viana, Renata Barbosa e Liszandra Campos.

A minha esposa (Maria Isabel) e toda minha família, que sempre me deram força e lutaram comigo para realização de mais um dos meus objetivos, além do amor e carinho transmitidos em todos os momentos.

Aos Funcionários do LABDES e DEMa que de alguma forma contribuíram para realização deste trabalho.

Ao CNPq e ao LABDES pelo apoio concedido.

RESUMO

Neste trabalho, nanocompósitos de polipropileno/bentonita e polipropileno/compatibilizante/bentonita foram preparados pelo método de intercalação por fusão, empregando-se uma extrusora dupla rosca acoplada a um Reômetro de Torque Haake. Inicialmente, a argila bentonita proveniente do Município de Boa Vista - PB passou por um processo de purificação para em seguida ser aditivada com carbonato de sódio e posteriormente tratada com o sal quaternário de amônio visando obter argila organofílica. As argilas foram caracterizadas por difração de laser, análise química, espectroscopia de infravermelho e difração de raios-X. Os resultados de granulometria e analise química mostraram que o processo de purificação foi eficiente em retirar as frações mais grosseiras e em eliminar alguns minerais acessórios. Os resultados de FTIR e DR-X mostraram que o sal quaternário de amônio foi incorporado à argila confirmando a organofilização. Numa etapa posterior deste trabalho, a argila bentonita organofílica foi incorporada ao PP e ao PP/compatibilizante/PP-g-AA e PP-g-MA. A formação dos nanocompósitos bem como as propriedades das misturas PP/ORG (purificada e natural) e PP/compatibilizante/ORG foram verificadas por DR-X , MET e propriedades mecânicas. As análises de DR-X e MET mostraram que ocorreu a formação de nanocompósitos intercalado/floculado para os sistemas PP/compatibilizante/ORG (natural e purificada). Os resultados das propriedades mecânicas mostraram que houve uma melhoria acentuada em algumas propriedades mecânicas (alongamento final e tenacidade).

Palavras – Chave: Nanocompósitos, organofilização, compatibilizantes, polipropileno

ABSTRACT

INFLUENCE OF BENTONITE CLAY TREATMENT AND COMPATIBILIZERS IN THE DEVELOPMENT OF POLYPROPYLENE NANOCOMPOSITE

In this work, polypropylene/bentonite and polypropylene/compatibilizer/bentonite nanocomposites were prepared by the melt intercalation method, using a counter-rotating intermeshing twin-screw extruder attached to a Haake System 90 Rheometer. Initially the bentonite clay, from Boa Vista –PB, was subjected to a purification process and afterwards, treated with sodium carbonate. Further, it was treated with ammonium quaternary salt to obtain an organoclay. The clays were characterized, according to granulometric, by laser diffraction, chemical analysis, infrared spectroscopy – FTIR, and X-Ray diffraction – XRD. The granulometric and chemical analysis results showed that the purification process is effective, in removing the coarse fractions and in eliminating some accessory minerals. FTIR and XRD results showed that the ammonium quaternary salt was incorporated to the clay, confirming the organophilization. In the subsequent stage of this work, the bentonite organoclay was incorporated to both PP and PP/compatibilizer(PPgAA and PPgMA). The formation of nanocomposites as well as the properties of PP/ORG (purified and natural) and PP/compatibilizer/ORG mixtures was analyzed by XRD, MET and mechanical properties. XRD and MET results showed that the formation of interlayer/flocculated nanocomposites has occurred for PP/compatibilizer/ORG (purified and natural) systems. The mechanical properties results showed that some mechanical properties (final elongation and toughness) have been considerably improved.

Key – Words – Nanocomposite, Organofilization, compatibilizer, polypropylene

LISTA DE ABREVIATURAS

AA – Polipropileno enxertado com acido acrílico

ASTM - American Society for Testing and Materials

ATD - Analise térmica diferencial

CCT - Centro de Ciência e Tecnologia

CO_2 - dióxido de carbono

OMMT- Argila bentonita organofílica

CTC - Capacidade de troca de cátions

CTGás - Laboratório do Centro de Tecnologia do Gás

d_{oo1} - Distância Interplanar Basal

DEMa- Departamento de Engenharia de Materiais

DRX - Difração de raios-X

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial

FTIR - Espectroscopia de absorção no infravermelho com Transformada de Fourier

KBr - Brometo de Potássio

LAM - Laboratório de Análise Minerais

MA – polipropileno enxertada com anidrido maleico

MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão

MMT - Argila bentonita

MMT N - Argila bentonita natural

MMT P - Argila bentonita Purificada

MPa- Mega Pascal

nm – nanômetro

ORG P – argila bentonita organofílica purificada

ORG N – argila bentonita organofílica não purificada

PP- Polipropileno

PP-g-AA – Polipropileno grafitizado com ácido acrílico

PP-g-MA - Polipropileno grafitizado com anidrido maleico

PP/ORG – sistema: Polipropileno/ argila bentonita organofílica

PP/ORG natural - sistema: Polipropileno/ argila bentonita organofílica natural

PP/ORG purificada - sistema: Polipropileno/ argila bentonita organofílica purificada

PP/PP-g-AA/ORG purificada – sistema: Polipropileno / Polipropileno grafitizado com ácido acrílico/ argila bentonita organofílica purificada

PP/PP-g-MA/ORG purificada – sistema: Polipropileno / Polipropileno grafitizado com anidrido maleico / argila bentonita organofílica purificada

PP/PP-g-AA/ORG natural – sistema: Polipropileno / Polipropileno grafitizado com ácido acrílico/ argila bentonita organofílica natural

PP/PP-g-MA/ORG natural - sistema: Polipropileno / Polipropileno grafitizado com anidrido maleico / argila bentonita organofílica natural

PR - Perda ao rubro

RI - Resíduo Insolúvel

TG – Termogravimétria

TGA - Análise Termogravimétrica

UFSCar - Universidade Federal de São Carlos

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição dos sistemas estudados 29

Tabela 2 Análise química das argilas natural e purificada 33

Tabela 3 Distância interplanar basal d_{001} amostras de argila 36

Tabela 4 Valores da distância interplanar basal (d_{001}) 41

Tabela 5 Dados de análise térmica obtidos por DSC 47

Tabela 6 *Valores da temperatura correspondente à máxima taxa de degradação, obtidos das curvas de DTG* 51

Tabela 7 Módulo de elasticidade (E) do PP puro e dos sistemas PP/compatibilizantes/argila PP/compatibilizantes/argila 52

Tabela 8 Resistência a tração do PP puro e dos sistemas PP/compatibilizantes/argila 55

Tabela 9 Percentagem de Alongamento Final (ε) do PP puro e dos sistemas 59

Tabela 10 Tenacidade (J) do PP puro e dos sistemas PP/compatibilizantes/argilas 62

Tabela 11 Resistência ao impacto Izod (J/m) do PP puro e dos sistemas PP/compatibilizantes/argila 65

Tabela 12 Propriedades de Controle do Polipropileno (Copolímero Rondon RP 347) 75

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Diagrama esquemático da estrutura cristalina da esmectita 5

Figura 2 Ilustração da introdução do sal orgânico substituindo os cátions trocáveis da argila bentonita 8

Figura 3 Síntese de nanocompósitos pela polimerização in situ 11

Figura 4 Síntese de nanocompósitos pela intercalação por solução 12

Figura 5 Síntese de nanocompósitos pela intercalação por fusão 12

Figura 6 Diagrama esquemático de possíveis estruturas de nanocompósitos polímero/argila 14

Figura 7 - Estrutura molecular do sal Dodigen 1611® 24

Figura 8 – Estrutura molecular do polipropileno enxertado com ácido acrílico 25

Figura 9 – Estrutura molecular do polipropileno enxertado anidrido maleico 25

Figura 10 Reservatório de decantação 26

Figura 11 Separação granulométrica 26

Figura 12 Secagem da deserção 26

Figura 13 Equipamento de filtração 27

Figura 14 Termogramas das argilas: purificada, sódica e organofílica 33

Figura 15 Espectros no infravermelho das argilas: purificada, sódica e organofílica 34

Figura 16 Difração de raios x das argilas:beneficiada, sódica e organofílica 35

Figura 17 Resultado da análise granulométrica da argila natural 36

Figura 18 Resultado da análise granulométrica da argila purificada 37

Figura 19 Difratograma do PP/ORG P 1%, PP/PP-g-AA/ORG P 1% e PP/PP-g-MA/ORG P 1% 39

Figura 20 Difratograma do PP/ORG P 3%, PP/PP-g-AA/ORG P 3% e PP/PP-g-MA/ORG P 3% 39

Figura 21 Difratograma do PP/ORG N 1%, PP/PP-g-AA/ORG N 1% e PP/PP-g-MA/ORG N 1% 40

Figura 22 Difratograma do PP/ORG N 3%, PP/PP-g-AA/ORG N 3% e PP/PP-g-MA/ORG N 3% 40

Figura 23 Fotomicrografia do sistema PP/PP-g-AA/ORG 1% 42

Figura 24 Fotomicrografia do sistema PP/PP-g-AA/ORG 1% 42

Figura 25 Fotomicrografia do sistema PP/PP-g-MA/ORG 1% 43

Figura 26 Fotomicrografia do sistema PP/PP-g-MA/ORG 1% 43

Figura 27 Fotomicrografia do sistema PP/PP-g-AA/ORG 3% 44

Figura 28 Fotomicrografia do sistema PP/PP-g-AA/ORG 3% 44

Figura 29 Fotomicrografia do sistema PP/PP-g-MA/ORG 3% 45

Figura 30 Fotomicrografia do sistema PP/PP-g-MA/ORG 3% 45

Figura 31 TG do PP puro e dos sistemas PP/argila, PP/PP-g-AA/argila e PP/PP-g-MA/Argila com 1% de argila natural. 49

Figura 32 TG do PP puro e dos sistemas PP/argila, PP/PP-g-AA/argila e PP/PP-g-MA/Argila com 3% de argila natural. 49

Figura 33 *TG* do PP puro e dos sistemas PP/argila, PP/PP-g-AA/argila e PP/PP-g-MA/Argila com 1% de argila purificada 50

Figura 34 TG do PP puro e dos sistemas PP/argila, PP/PP-g-AA/argila e PP/PP-g-MA/Argila com 3% de argila purificada. 50

Figura 35 Módulo de elasticidade do PP puro e dos sistemas PP/argila, PP/PP-g-AA/argila e PP/PP-g-MA/argila com 1% de argila natural 53

Figura 36 Módulo de Elasticidade do PP puro e dos sistemas PP/argila, PP/PP-g-AA/argila e PP/PP-g-MA/Argila com 3% de argila natural. 53

Figura 37 Módulo de Elasticidade do PP puro e dos sistemas PP/argila, PP/PP-g-AA/argila e PP/PP-g-MA/Argila com 1% de argila purificada 54

Figura 38 Módulo de Elasticidade do PP puro e dos sistemas PP/argila, PP/PP-g-AA/argila e PP/PP-g-MA/Argila com 3% de argila purificada. 54

Figura 39 Resistência a Tração Máxima no Ponto de Escoamento do PP puro e dos sistemas PP/argila, PP/PP-g-AA/argila e PP/PP-g-MA/Argila com 1% de argila natural. 56

Figura 40 Resistência a Tração Máxima no Ponto de Escoamento do PP puro e dos sistemas PP/argila, PP/PP-g-AA/argila e PP/PP-g-MA/Argila com 3% de argila natural 56

Figura 41 Resistência a Tração Máxima no Ponto de Escoamento do PP puro e dos sistemas PP/argila, PP/PP-g-AA/argila e PP/PP-g-MA/Argila com 1% de argila purificada. 57

Figura 42 Resistência a Tração Máxima no Ponto de Escoamento do PP puro e dos sistemas PP/argila, PP/PP-g-AA/argila e PP/PP-g-MA/Argila com 3% de argila purificada. 57

Figura 43 Mecanismo proposto de deformação do tactóides 58

Figura 44 Percentagem de Alongamento Final (ε) dos Materiais do PP puro e dos sistemas PP/argila, PP/PP-g-AA/argila e PP/PP-g-MA/Argila com 1% de argila natural. 60

Figura 45 Percentagem de Alongamento Final (ε) dos Materiais do PP puro e dos sistemas PP/argila, PP/PP-g-AA/argila e PP/PP-g-MA/Argila com 3% de argila natural. 60

Figura 46 Percentagem de Alongamento Final (ε) dos Materiais do PP puro e dos sistemas PP/argila, PP/PP-g-AA/argila e PP/PP-g-MA/Argila com 1% de argila purificada 61

Figura 47 Percentagem de Alongamento Final (ε) dos Materiais do PP puro e dos sistemas PP/argila, PP/PP-g-AA/argila e PP/PP-g-MA/Argila com 3% de argila purificada. 61

Figura 48 Tenacidade (em Joules)dos Materiais do PP puro e dos sistemas PP/argila, PP/PP-g-AA/argila e PP/PP-g-MA/Argila com 1% de 63

argila natural.

Figura 49 Tenacidade (em Joules)dos Materiais do PP puro e dos sistemas PP/argila, PP/PP-g-AA/argila e PP/PP-g-MA/Argila com 3% de argila natural. 63

Figura 50 Tenacidade (em Joules)dos Materiais do PP puro e dos sistemas PP/argila, PP/PP-g-AA/argila e PP/PP-g-MA/Argila com 1% de argila purificada 64

Figura 51 Tenacidade (em Joules)dos Materiais do PP puro e dos sistemas PP/argila, PP/PP-g-AA/argila e PP/PP-g-MA/Argila com 3% de argila purificada. 64

Figura 52 Resistência ao Impacto Izod do PP puro e dos sistemas PP/argila, PP/PP-g-AA/argila e PP/PP-g-MA/Argila com 1% de argila Natural. 66

Figura 53 Resistência ao Impacto Izod do PP puro e dos sistemas PP/argila, PP/PP-g-AA/argila e PP/PP-g-MA/Argila com 3% de argila Natural. 66

Figura 54 Resistência ao Impacto Izod do PP puro e dos sistemas PP/argila, PP/PP-g-AA/argila e PP/PP-g-MA/Argila com 1% de argila Purificada. 67

Figura 55 Resistência ao Impacto Izod do PP puro e dos sistemas PP/argila, PP/PP-g-AA/argila e PP/PP-g-MA/Argila com 3% de argila Purificada. 67

Figura 56 – Imagens dos Corpos de Prova dos Sistemas com PP 76

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivo Geral	3
1.2 Objetivos Específicos	3
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1Argilas Bentonitas	4
2.2 Classificação das Bentonitas	6
2.3 Bentonitas no Brasil	7
2.4 Síntese das Bentonitas Organofílicas	8
2.5 Nanocompósitos poliméricos	10
2.5.1 Métodos de Preparação dos Nanocompósitos	11
2.5.2 Propriedades dos Nanocompósitos	14
2.6 Técnicas para Caracterização de Nanocompósitos	16
2.7 Nanocompósitos de Polipropileno/argila (PP/argila)	17
3 Materiais e Métodos	24
3.1 Materiais	24
3.2 Métodos	25
3.2.1Tratamento da Argila	25
3.2.2 Processo de Organofilização	26
3.3 Caracterização da Argila Purificada e Natural	27
3.4.1 Análise Química	27
3.4.2 Difração de Raios X	27
3.4.3 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)	28

3.4.4 Análise Térmica 28

3.4.5 Análise Granulométrica por Difração de Laser 28

3.4 Preparação dos Sistemas PP/Bentonita e PP/compatibilizante/bentonita 29

3.4.1 Caracterização dos Sistemas PP/Bentonita e PP/compatibilizante/bentonita 29

3.4.2 Difração de Raios X 30

3.4.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) 30

3.4.4 Caracterização Mecânica 30

Resistência a Tração 30

Resistência ao Impacto 31

4. Resultados e Discurssão 32

4.1 Caracterização da argila bentonitas 32

4.1.1 Análise Química 32

4.1.2 Caloria Exploratória Diferencial (DSC) 33

4.1.3 Espectroscopia no Infravermelho 34

4.1.4 Difração de Raios X 35

4.1.5 Análise Granulométrica por Difração de Laser 36

4.2 Caracterização e Propriedades Mecânicas dos Sistemas PP/Bentonita e PP/compatibilizante/bentonita 38

4.2.1Difração de Raios X 38

4.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) 41

4.2.3 Análise térmica (DSC) 46

4.2.4 Analise Térmica (TG/DTG) 48

4.2.5 Propriedades Mecânicas 52

4.2.5.1 Ensaios de Tração 52

4.2.5.2 Ensaio de Impacto Izod 65

5 CONCLUSÕES 68

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 69

7 REFERÊNCIAS 70

ANEXO 75

1 INTRODUÇÃO

A mistura de argilas bentonitas 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 melhores propriedades. Entretanto o teor elevado de carga (ex: caulim, carbonato de cálcio, talco, fibra de vidro, etc.) pode alterar outras propriedades, como o aumento na densidade e a perda da tenacidade devido à incompatibilidade entre o polímero orgânico e a carga inorgânica e a má dispersão da carga. Além do mais, a processabilidade é dificultada pelo aumento na viscosidade, que eleva o nível de torque nos equipamentos de processo, aumentando o consumo de energia e o seu desgaste. Por outro lado, os nanocompósitos formados com as argilas bentonitas organofilizadas, em teores menores que 5% em peso, apresentam uma estrutura física que pode favorecer as propriedades, tais como: a) temperatura de distorção térmica elevada (HDT); b) elevada resistência mecânica (módulo e resistência tênsil); c) baixa inflamabilidade; d) alta resistência química; e) barreira contra a permeação de líquidos e gases, por exemplo, em embalagens, etc (Lebaron et al., 1999; Lopez et al., 2003).

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) é um dos polímeros mais usados. Ele merece atenção por exibir uma combinação atrativa de baixo custo e grande versatilidade em termos de propriedades, aplicações e reciclagem. Contudo, este polímero não possui nenhum grupo polar em sua cadeia que possa interagir com grupos polares existentes na superfície das partículas da argila usadas como cargas, dificultando a interação e a dispersão no PP. Visando sintetizar nanocompósitos PP/argila, alguns estudos foram realizados com matriz de PP e com argila organofílica e ainda com a utilização de agentes compatibilizantes como um terceiro componente (Pinnavaia, 2000; Xu. et al 2003; Tidjani et al,2003,).

No Brasil, algumas pesquisas estão sendo desenvolvidas em nanocompósitos poliméricos com argilas bentonitas extraídas da região Nordeste. Particularmente na Paraíba, no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), as pesquisas com argilas bentonitas (oriundas da Paraíba) e a incorporação delas em matrizes poliméricas, visando o desenvolvimento de nanocompósitos, iniciaram desde 2002, embora anteriormente já se tenha pesquisado estas argilas para outras aplicações. Os pesquisadores, deste departamento, já desenvolveram vários trabalhos, desde a modificação da bentonita com diferentes tipos de sais orgânicos, formando as argilas organofílicas até a incorporação destas em diferentes matrizes poliméricas através da técnica de intercalação por fusão. Entre os trabalhos podem se destacar o desenvolvimento de nanocompósitos com matrizes de polipropileno (Andrade, 2003; Ramos Filho, 2004), polietileno de alta densidade (Barbosa, 2005) e poli (tereftalato de etileno) (Farias, 2006), todos utilizaram argilas bentonitas da Paraíba.

As pesquisas até então desenvolvidas no DEMa já apresentaram avanços significativos no desenvolvimento de nanocompósitos, principalmente no tratamento da superfície da argila (inorgânica) com diferentes sais orgânicos de modo a favorecer a compatibilidade com polímeros orgânicos. Atualmente, os resultados das pesquisas apontam nas seguintes direções: melhorar a "qualidade" da argila bentonita, ou seja, o grau de purificação, antes do processo de organofilização e, melhorar a compatibilização do polímero polipropileno com a argila durante o processo de mistura, utilizando compatibilizantes polares. Sendo assim, este trabalho de pesquisa visa ampliar o estudo no desenvolvimento de nanocompósitos com argila regional de acordo com os propósitos relatados nos objetivos a seguir.

1.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver nanocompósitos a partir da mistura de polipropileno (matriz polimérica) com compatibilizantes polares e com uma argila bentonita (chocolate) extraída da Mina Bravo, localizada no município de Boa Vista – PB. Para tanto, algumas etapas serão necessárias, conforme descritas nos objetivos específicos a seguir.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Submeter à argila natural a processos de beneficiamento e purificação, visando à eliminação de matéria orgânica, quartzo, mica, ferro, pirita, e outros minerais, tais como caulinita e ilita, bem como a separação granulométrica de maneira a se obter uma concentração maior de fração argila;

- Tratar a argila inorgânica com um sal quaternário de amônio para obter a argila organofílica e melhorar a compatibilidade com o polímero orgânico;

- Avaliar o efeito de dois compatibilizantes polares do tipo polipropileno enxertado com ácido acrílico (PP-g-AA) e polipropileno enxertado com anidrido maleico (PP-g-MA) de modo a favorecer a interação do polímero com as camadas de argila.

- Caracterizar a argila purificada e não purificada bem como após a sintetização com o sal quaternário de amônio tipo Dodigen, para verificar a eficiência da purificação, intercalação das moléculas do sal nas camadas da argila e a sua estabilidade térmica.

- Caracterizar os sistemas PP, PP/bentonita e PP/compatibilizante/bentonita morfologicamente, mecanicamente e termicamente para verificar a eficiência dos processos de purificação e organofilização, da presença de compatibilizantes e concentração de argilas na formação dos nanocompósitos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Argilas bentonitas

Argilas são materiais naturais, terrosos, de granulação fina (partículas com diâmetro geralmente inferior a 2μm) 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 (Sousa Santos, 1989).

Os principais fatores que controlam as propriedades das argilas são: a composição mineralógica dos argilominerais e não-argilomineral e suas respectivas distribuições granulométricas das partículas, teor em eletrólitos dos cátions tocáveis e sais solúveis, natureza e teor de componentes orgânicos.

Argila Bentonita (Esmectitas)

O grupo das esmectitas é formado por argilominerais trifórmicos 2:1, ou seja, duas folhas tetraédricas envolvendo uma folha octaédrica unidas entre si por oxigênio comuns às folhas para formar uma camada. À distância interplanar basal (*distância entre uma camada e outra*) será função do grupo a que o argilomineral pertence. Como cada camada é uma unidade independente das outras, deve ser eletricamente neutra; nos casos em que isso não ocorre íons são adsorvidos na superfície das camadas para manter o equilíbrio elétrico (Grimshman, 1971).

De acordo com os cátions fixados as camadas, as moléculas de água podem penetrar entre elas, até separá-las completamente (distância interplanar acima de 40Å). Contribui para isso a ligação fraca entre as camadas e o elevado grau de substituição isomórfica.

As argilas esmectíticas naturais possuem com maior freqüência como cátions trocáveis o Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Al^{3+} e Fe^{3+}. A ocorrência mais comum é de esmectiticas policatiônicas com predominância de um cátion como o Na^+ nas bentonitas (argilas esmectiticas cujo argilomineral predominante é a montmorilonita propriamente dita) de Wyoming (EUA) ou Ca^+ nas bentonitas do Mississipi (EUA). Na Figura 1 é apresentada a estrutura típica desses argilominerais.

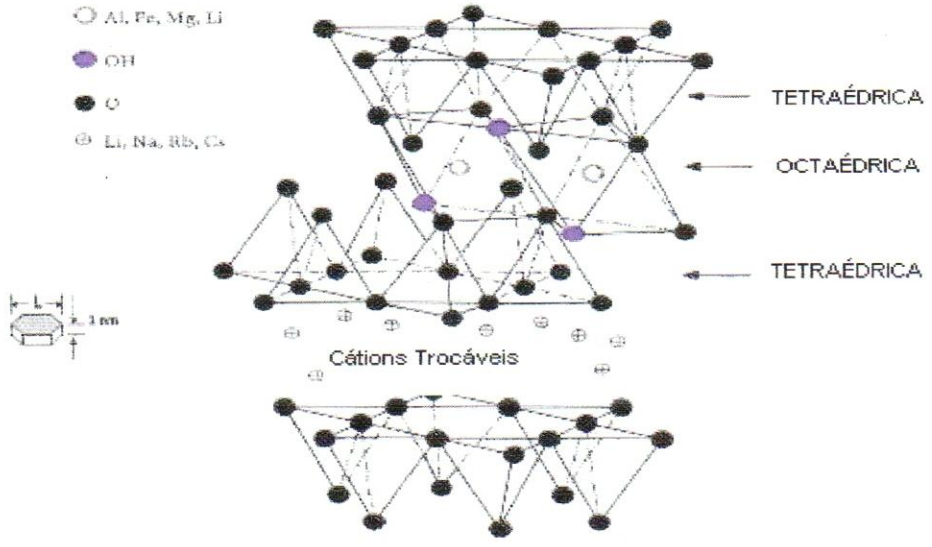


Figura 1 - *Diagrama esquemático da estrutura cristalina das esmectitas.*

Uma das principais propriedades das bentonitas é a capacidade de troca de cátions (CTC). Os cátions trocáveis, nas bentonitas, podem estar fixados nas superfícies laterais e entre as camadas do argilomineral. Os cátions fixados nas superfícies laterais são provenientes das cargas resultantes da ruptura de ligações entre o Si - O e Al - OH e a presença dos cátions trocáveis entre as camadas é devido ás substituições isomórficas nas folhas tetraédricas e octaédrica. 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/l00g, sendo geralmente superior à dos demais argilominerais que não ultrapassa 40 meq/l00g. A facilidade de troca de cátions depende da sua valência, concentração, dimensões e hidratação além de outros fatores (Sousa Santos, 1989).

2.2 Classificação das bentonitas

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 (Mississipi, USA);

• policatiônica, tendo a presença de ambos os cátions (é o caso da maioria das ocorrências, a exemplo da Bentonita de Boa Vista, PB, Brasil).

Essas argilas de acordo com o cátion trocável podem ser divididas ainda em:

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

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

2.3 Bentonitas no Brasil

Segundo o Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM) 2001, estimativas feitas ainda no início da década de 90, pelo "Bureau of Mines" dos Estados Unidos, mostraram que as reservas de bentonita foram avaliadas em cerca de 1,36 bilhões de toneladas; com os estados Unidos participando com mais da metade desse total, a ex-URSS com aproximadamente 17,0%, e a América do Sul com menos de 2,0%.

No Brasil, em 2000 as reservas de bentonita chegavam a um total de aproximadamente 39 milhões de toneladas, sendo 80,0% já reservas catalogada. No Estado da Paraíba, precisamente nos municípios de Boa Vista e Cubati, estão 62,0% das reservas nacionais e no estado de São Paulo, nos municípios de Taubaté e Tremembé, 28,0%, ficando 10,0% para os estados de Bahia, Minas Gerais e Paraná. No tocante a produção mundial, a única estatística disponível é referente aos Estados Unidos, com uma produção da ordem de 4,0 milhões de toneladas de bentonita/ano, estando o Brasil entre os principais produtores.

Em 2000, a quantidade de bentonita bruta produzida e beneficiada no Estado da Paraíba foi equivalente a 96,0% do total produzido no Brasil, sendo a parte restante 4,0%, produzida no estado de São Paulo. No segmento de processamento, além do beneficiamento simples de desintegração e secagem, é realizada também a ativação, pela adição de carbonato de sódio transformando-se a bentonita, naturalmente cálcica em bentonita sódica. A empresa na Paraíba BUN (Bentonit União do Nordeste) responde por 74,0%, a BENTONISA com 9,1%, a DRESCON com 3,9% e a DOLOMIL com 3,3%, da produção beneficiada nacionalmente. A Paraíba tem sido o principal estado produtor deste bem mineral, tanto bruto quanto beneficiado, onde hoje atuam nove empresas operando cerca de quatorze minas (DNPM, 2001).

2.4 Síntese das bentonitas organofílicas

Para obter argilas compatíveis com as matrizes poliméricas, as mesmas devem ser transformadas em organofílicas. Geralmente, isto pode ser obtido através de reação de troca-iônica dos cátions trocáveis presentes na superfície e no espaço interlamelar dos argilominerais com cátion sufactantes do tipo alquilamônio primário, secundário, terciário ou quaternário, com 12 ou mais átomos de carbono de formula geral: $[(CH_3)_3NR]^+$ ou $[(CH_3)_2NRR']^+$, onde R e R' é a cadeia longa do hidrocarboneto alquil (Boyd et al., 1988; José et al., 2002)

As bentonitas organofílicas podem ser obtidas adicionando o sal orgânico a uma dispersão aquosa de argila cujas camadas estejam altamente separadas pela introdução de moléculas de água, facilitando a introdução dos cátions orgânicos no espaço interlamelar das partículas de argila. A molécula do sal orgânico possui um grupo orgânico (organofílico) extenso e um grupo polar catiônico (hidrofílico) (Figura 2). A parte catiônica da molécula do sal ocupa parte dos sítios onde anteriormente estavam os cátions de sódio (por exemplo) e as cadeias se situam entre as camadas do argilomineral (Figura 2). A introdução das moléculas do sal orgânico de tamanhos grandes aumenta a distância interplanar basal (d_{001}).

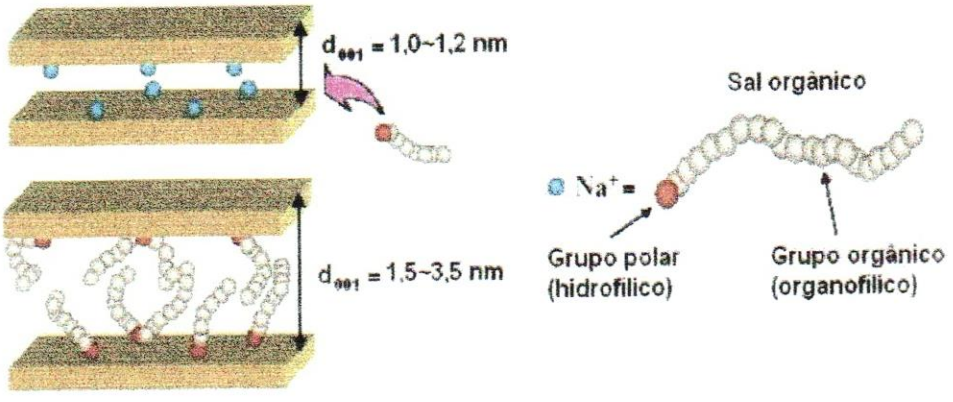


Figura 2 – *Ilustração da introdução do sal orgânico substituindo os cátions trocáveis da argila bentonita. Fonte: Licciulli & Palano (2003).*

Sousa Santos afirma que a preferência quanto ao uso de bentonitas na síntese de argilas organofílicas deve-se às pequenas dimensões dos cristais e à elevada capacidade de troca de cátions (CTC) desses argilominerais. Isso faz com que as reações de intercalação sejam muito rápidas e que sua eficiência de troca chegue a 100%.

Díaz (1999) preparou dispersões aquosas de argilas esmectíticas com 2, 4 e 5% em massa de argila aditivadas com carbonato de sódio, estas argilas foram sintetizadas com o sal quaternário de amônio (Arquad 2HT-75). Após a caracterização por DR-X todas as argilas organofílicas apresentaram distâncias interlamelares superiores a 3 nm. Isto indicou que a intercalação das moléculas do sal orgânico independe da concentração de argila.

Kozak & Donka (2004) estudaram uma argila sódica modificada com o sal orgânico cloreto de alquiloximetil dodecildimetil amônio. Por DR-X verificou-se que à distância interplanar basal aumentou de 1,22 nm para 1,55 nm. Os dados fornecidos FTIR mostram a presença das moléculas do sal na argila através das bandas correspondentes a estiramentos de ligações C-C em 1468 cm^{-1} e C-H em 2930 cm^{-1} que são do sal orgânico.

2.5 Nanocompósitos poliméricos

A nanociência e a nanotecnologia dizem respeito ao entendimento, controle e exploração de materiais e sistemas cujas estruturas e componentes exibem propriedades especiais, fenômenos físicos, químicos e biológicos significantemente novos e modificados devido à sua escala nanométrica (1 – 100 nm). Tais propriedades especiais resultam em uma série de aplicações para estes materiais, em áreas como: comunicações, eletrônica, fotônica, armazenamento de dados, energia, medicina, meio-ambiente, embalagens, automóveis, etc.

Com o desenvolvimento da nanotecnologia, torna-se cada vez maior a necessidade da fabricação de materiais com propriedades bem definidas e pré-estabelecidas, e que não são encontradas em materiais convencionais. Neste contexto, os sistemas nanoestruturados têm despertado bastante interesse devido ao fato de que materiais em escala muito pequena de tamanho, normalmente, apresentam propriedades físicas e químicas que diferem das exibidas pelo mesmo material.

Nanocompósitos poliméricos compreendem uma nova classe de materiais onde substâncias inorgânicas de dimensões nanométricas são dispersas dentro de uma matriz polimérica (Saujanya & Radhkrishnan, 2001). Os nanocompósitos formados por matrizes poliméricas e argilas modificadas como a bentonita têm recebido atenção especial devido às inúmeras vantagens em comparação com os compósitos tradicionais. Alguns desses melhoramentos podem ser alcançados com quantidades de 1 e 5% em peso de argila organofílica , enquanto que as cargas convencionais (minerais ou vidro) necessitariam de 20 a 40% em peso. Todas essas ocorrências estão relacionadas com grande interação das moléculas de polímero na interface polímero/argila (Gilmar, 1999).

2.5.1 Métodos de preparação de nanocompósitos poliméricos

Os métodos de obtenção de nanocompósitos podem ser divididos em três grupos: intercalação por polimerização in-situ, intercalação por solução e intercalação por fusão.

A polimerização in-situ foi o primeiro método para a obtenção de nanocompósitos polímero/argila e atualmente é o método usado para a obtenção de nanocompósitos com matriz termofixa. Neste método a argila organofílica é expandida no monômero para, a seguir a reação de polimerização ter inicio com a adição do agente de cura (Messersmith & Giannelis, 1995).

A Figura 3 mostra a síntese de nanocompósitos obtidos na polimerização in situ.

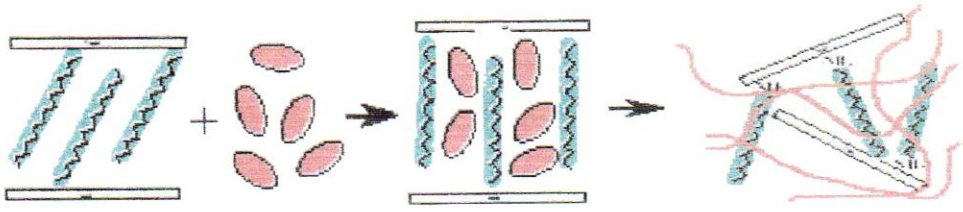


Figura 3 – *Síntese de nanocompósitos pela polimerização in situ.*

A intercalação por solução emprega solvente ou mistura de solventes no qual o polímero é solúvel e as argilas organofílicas são expandidas. Inicialmente, a argila organofílica é dispersa e inchada no solvente. A seguir, uma solução do polímero nesse solvente é adicionada à dispersão permitindo a intercalação do polímero nas lamelas. Posteriormente o solvente é retirado por evaporação. Do ponto de vista comercial, a intercalação por solução envolve o uso de grandes quantidades de solventes orgânicos o que torna este método pouco viável do ponto de vista ambiental e econômico. No entanto, este método permite a intercalação de polímeros com baixa ou nenhuma polaridade.

A Figura 4 mostra a síntese de nanocompósitos pela obtidos por intercalação por solução.

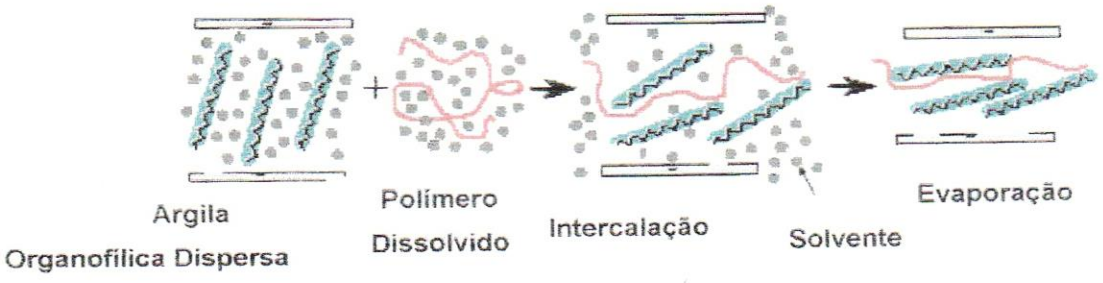


Figura 4 – *Síntese de nanocompósitos pela intercalação por solução.*

A intercalação por fusão tem se tornado o método mais atrativo desde que foi introduzido em 1990 por Giannelis. Neste método de intercalação, o polímero é misturado com a argila organofílica e a seguir processado para fundir o material e permitir a intercalação das moléculas entre as lamelas. O método de intercalação por fusão tem grande vantagem tanto sob a intercalação por polimerização quanto sob a intercalação por solução, pois este método é favorável do ponto de vista ambiental e também porque é compatível com as técnicas de processamento atuais permitindo o uso de diferentes equipamentos comuns de transformação como injetoras, extrusoras e misturadores (Shen et al.,2002).

A Figura 5 mostra a síntese de nanocompósitos pela intercalação por fusão.

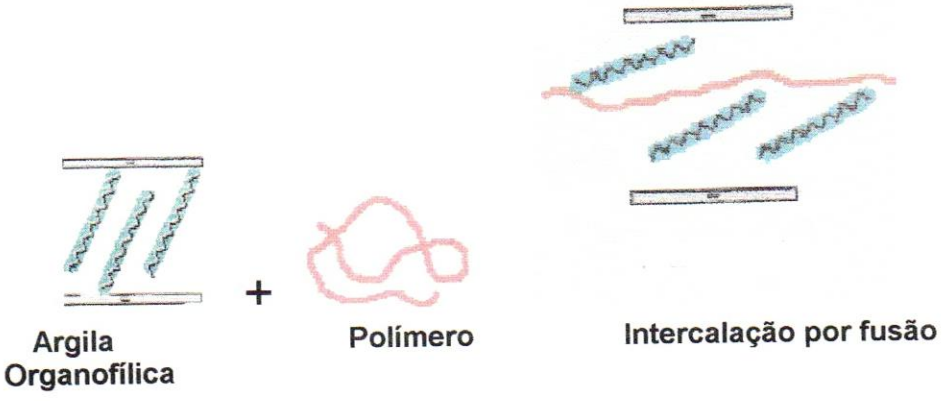


Figura 5 - *Síntese de nanocompósitos pela intercalação por fusão.*

Os quatros diferentes tipos de estruturas de nanocompósitos que podem ser formadas, após a síntese dos compósitos polímero/argila, dependem da natureza dos componentes utilizados, do método de preparação e da intensidade da interação interfacial entre a matriz polimérica e as partículas da argila (Ray & Okamoto 2003) conforme estão ilustrados na Figura 6.

a) *Compósitos convencionais (microcompósitos)*: quando as moléculas do polímero não são capazes de intercalar entre as camadas da argila, forma-se uma estrutura semelhante a de um microcompósito (Figura 6) e a argila terá um comportamento de uma carga convencional, proporcionando pouco ou nenhuma melhora nas propriedades.

b) *Nanocompósito intercalado*: ocorre a inserção de poucas moléculas da matriz polimérica dentro das camadas do argilomineral, aumentado assim da distância interplanar basal das camadas, mas sem destruir os empilhamentos naturais da argila, que são mantidos por forças de Van der Walls.

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

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

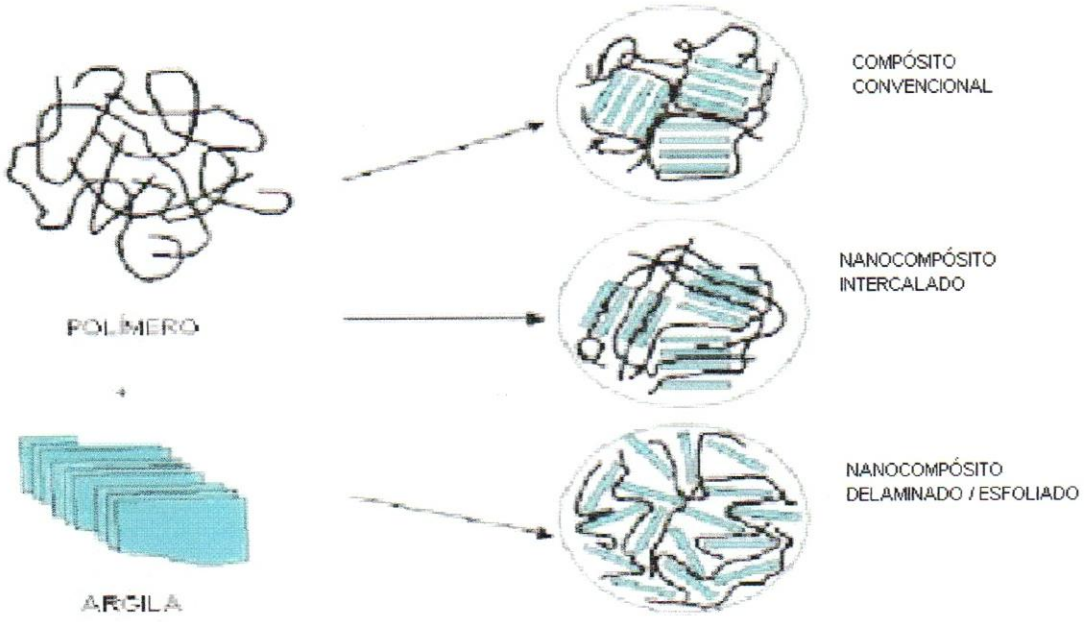


Figura 6 - *Diagrama esquemático de possíveis estruturas formadas de nanocompósitos (polímero / argila).*

2.5.2 Propriedades dos nanocompósitos poliméricos

Na formação de nanocompósitos polímero/argila algumas modificações importantes ocorrem referentes às propriedades químicas, físicas e mecânicas em relação à matriz polimérica. Estas modificações são devido à homogeneização do sistema e das interações que ocorrem entre o polímero e a argila que são maximizadas pela maior exposição da superfície das camadas ao polímero. O caráter de reforço exibido pelas partículas de argila organofilizadas ao serem incorporadas ao polímero em um nanocompósito devem-se, principalmente, pelas restrições das cadeias poliméricas em contato com as lamelas da argila. A melhoria nas propriedades de resistência à tração, compressão, fratura e o aumento do módulo de Young estão relacionadas com a dispersão; o grau de delaminação; o fator de forma da argila; a densidade da carga e as interações interfaciais polímero-argila (Kornmann, 1999).

Propriedades térmicas, óticas e de resistência a solventes também são melhoradas pela incorporação da argila. Nanocompósitos possuem maior estabilidade térmica, menores coeficientes de expansão térmica e menor

inflamabilidade quando comparados aos polímeros puros e podem apresentar também caráter autoextinguível. Além disso, ao contrário dos compósitos convencionais, eles apresentam boa transparência devido às dimensões nanométricas das lamelas de argila o que evita o espalhamento da luz (Kornmann, 1999).

Compósitos tradicionais tendem a ser geralmente opacos por causa do espalhamento da luz pelas partículas ou fibras embutidas dentro da fase contínua (NOVAK, 1993). Em nanocompósitos, os tamanhos do reforço são reduzidos a um nível tal que são formados verdadeiros "compósitos moleculares". Como resultado desta mistura íntima, estes híbridos são freqüentemente transparentes, uma propriedade que os faz receptivo a aplicações fora dos limites dos compósitos tradicionais.

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

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

- Elevada rigidez sem perda da tenacidade;
- Elevada temperatura de distorção térmica (HDT);
- Elevada resistência ao impacto através de uma eficiente dissipação de energia;
- Aumento da resistência ao rasgamento de elastômeros;
- Melhor brilho superficial;
- Efeito de balanceamento de fases do silicato tensoativo em blendas e

compósitos;

- Menor desgaste nos equipamentos de transformação, uma vez que os filossilicatos, ao contrário das fibras curtas de vidro, são relativamente flexíveis e macios;

- Melhoria das propriedades de barreira contra a permeação de gases e líquidos como, por exemplo, em embalagens, particularmente em termos de restrição de oxigênio e vapor;

- Controle das características reológicas através da auto-organização e formação reversível de reticulados.

2.6 Técnicas para caracterização de nanocompósitos poliméricos

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.

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).

2.7 Nanocompósitos de polipropileno/argila (PP/argila)

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 a 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. A produção de compósitos de polipropileno com fibras reforçantes, requer tecnologia de processamento especial envolvendo impregnação da fibra e sua incorporação ao polímero. Portanto, ênfase especial está sendo dada ao desenvolvimento de polipropileno carregado, em que ele seja produzido por meio técnicas de processamento convencional. As cargas tradicionais para polipropileno são 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. Embora cargas em tamanhos nanométricas e anisotrópicas sejam encontradas para garantir combinações atrativas de dureza e tenacidade, problemas de limitada disponibilidade comercial e problemas de dispersão devido as fortes interações interpartículas das cargas de tamanhos nanométricas tem limitado suas aplicações. Portanto, tentativas tem sido feitas para gerar nanopartículas anisotrópicas de argilas organofílicas por meio de esfoliação *in situ* durante o processamento por fusão (Kaempfer at al., 2002).

Alguns estudos sobre nanocompósitos de polipropileno/argilas organofílicas encontrados na literatura estão reportados a seguir:

Lopez et al. (2003) utilizaram dois tipos de polipropileno modificado como agentes compatibilizante na mistura de PP com argila tratada. Os resultados mostraram que o PP modificado com anidrido maleico foi mais eficiente do que o PP modificado com dietil maleato, por apresentar maior interação com os grupos polares da argila. Isto resultou em melhores propriedades mecânicas.

Xu et al. (2003) utilizaram o método de intercalação por fusão para preparar nanocompósito de PP/PP-g-MA/Montmorilonita organofílica. Os autores utilizaram difração de raios-X para investigar a intercalação e a microscopia eletrônica de transmissão para observar a dispersão da montmorilonita organofílica no PP. Os resultados mostraram que nos sistemas contendo somente PP e montmorilonita organofílica não houve intercalação das moléculas do polímero nas camadas da montmorilonita. A intercalação só foi observada quando o PP-g-MA foi incorporado ao sistema.

Sabine et al. (2004) preparam nanocompósitos de PP/argila através do método de intercalação por fusão usando três componentes: o polipropileno, o polipropileno enxertado com anidrido maleico (PP-g-MA) e uma argila comercial (closite 20A). Foram utilizados roscas na extrusora com diferentes perfis. As quantidades de argila organofílica foi de 1 e 2% em peso, e de PP-g-MA foi utilizado 5% em peso. O grau de esfoliação obtido durante o processamento foi medido por DRX. Os resultados mostraram que a configuração de rosca 1 e o uso do PP-g-MA como agente de acoplamento proporcionou a menor área sob a curva obtido por DRX (ou seja, um melhor grau de esfoliação) para todas as velocidades de rotação utilizadas, em comparação com os resultados dos ensaios em que não foram utilizados. Verificou-se também que o uso do compatibilizante proporcionou maior distância entre as camadas, ou seja, um melhor grau de intercalação. Foi observado que a adição da nanocarga melhorou a intercalação sob menores rotações de rosca, fato atribuído ao período de permanência mais longo.

Chinellato et al. (2004) estudou o efeito dos compatibilizantes nas propriedades e morfologia de nanocompósitos obtidos a partir de PP-argila organofílica. Para este estudo foram utilizados dois tipos de compatibilizantes o PPMA e o PPAA e a argila organofílica utilizada foi a closita 20A (d_{001} = 24,2 Å). Os agentes de acoplamento foram utilizados na proporção de 1:1 e 1:5 para cada 5% de em peso de argila organofílica. As misturas foram analisadas por DRX e DSC. Os resultados de DRX mostraram que a adição dos compatibilizantes aumentou a distancia interplanar basal em todas as composições. Os resultados de DSC mostraram um aumento da temperatura de cristalização de todas as amostras com compatibilizante e argila organofílica em relação ao PP puro.

Wang & Wilkie (2004), examinaram o efeito de uma argila sódica (cloisita 10A) e VB16, o efeito do anidrido maleico e o efeito do cisalhamento na formação de nanocompósitos de PP através da intercalação por fusão. A argila foi modificada com cloreto de dimetil hexadecil triamônio. O PP empregado com índice de fluidez de 35g/10min. As misturas foram conduzidas em três equipamentos diferentes de processamento, um misturado interno, operando a 190°C/100rpm por 30 min, uma extrusora dupla-rosca operando nas seguintes condições: 170°C, 190°C, 190°C e 190°C da alimentação até a matriz e com velocidade de rosca de 50rpm. Os nanocompósitos de PP/argila foram preparados por mistura reativa in situ com argila sódica natural e argila organofílica na presença de anidrido maleico (MA). Os resultados de DRX mostraram que o espaçamento interplanar basal (d_{001}) aumentou para um valor de 3nm. A MET mostrou que a argila não estava homogeneamente distribuída no polímero, mas o polímero estava inserido entre as camadas de argila e o espaçamento d_{001} está de acordo com aquele encontrado em DRX. O fato da argila não está homogeneamente distribuída não significa que este sistema não possa ser descrito com um nanocompósito. A presença do anidrido maleico (MA) durante a mistura por fusão parece aumentar a intercalação.

Joy et al. (2005) estudaram os efeitos da adição de um agente compatibilizante como o anidrido maleico na estrutura e propriedades do Polipropileno (PP)/montmorilonita organofílica. Os resultados mostraram que a incorporação de camadas de silicatos ao sistema PP e anidrido maleico

aumentou consideravelmente a resistência ao impacto e o módulo de elasticidade quando comparados ao PP puro. A temperatura de cristalização dos nanocompósitos também apresentou um considerável aumentou em relação ao PP.

Chow et al. (2005), estudaram o efeito do anidrido maleico grafitizado com PP nas propriedades mecânicas e na microestrutura de uma blenda PA6/PP/OrgMMT. A amostra foi preparada em uma extrusora dupla rosca a uma temperatura de 220–230 °C e em seguida moldada por injeção a 225–240 °C. As propriedades mecânicas dos nanocompósitos PA6/PP foram estudadas por ensaios mecânicos de tração. A microestrutura foi observada através de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e difração de raios-X (DRX). Foi utilizada a técnica de DMTA para analisar as propriedades dinâmicas mecânicas. Os resultados de tração mostraram que houve um aumento significativo de módulo da mistura PA6/PP. MET e DRX mostraram que as adições de anidrido maleico na blenda PA6/PP resultaram numa melhor dispersão da fase PP e que a argila organofílica foi dispersa mais homogeneamente na presença do anidrido maleico contido na PA6 da blenda. Os resultados de DMTA mostraram que o anidrido maleico apresentou-se bem com agente compatibilizante.

Pelegrini et al. (2005) estudaram a cinética de cristalização de nanocompósitos de polipropileno. Foram utilizadas as argilas montmorilonita comercialmente conhecidas por cloisita 10A, 15A e 30B da Nanoclay e ED da Viscogel. O PP foi processado junto com o PP/MA e MMT em uma extrusora de rosca dupla. Variou-se o tipo de argila, o tipo de PP/MA e a quantidade de PP e PP/MA. O método de Avrami foi utilizado para analisar os resultados de cristalização, ou seja, os valores n e zt fornecidos pela equação de Avrami, onde n representa o tipo de nucleação e es eu processo de crescimento e zt depende da nucleação e da taxa de crescimento. Os resultados de DSC mostraram que a cristalinidade relativa em função da temperatura de diferentes nanocompósitos obtidos com MMT 15A apresenta uma melhor nucleação, provavelmente pelo fato desta argila ser mais compatível com poliolefinas, confirmado pelos valores de Tc. Observou-se que para todos os nanocompósitos, zt cresce com o aumento da taxa de resfriamento. O mesmo

não é observado para a constante n: ela cresce linearmente apenas para amostras 85/5-15A/10-PPMA e 85/5-10A/10-PPMA. As demais não seguem um crescimento linear. Observou-se que em taxas de resfriamento relativamente baixo o nanocompósito tem sua cristalinidade aumentada. Os autores concluíram que o tipo de grupo organofílico presente na argila influi em sua cristalinidade bem como a quantidade de PPMA presente.

Silva et al. (2005) estudaram diferentes rotas de preparação na formação de nanocompósitos com copolímero de polipropileno. O objetivo era investigar se a rota 1 PP/argila e rota 2 PP/concentrado influenciaria nas propriedades mecânicas, morfológicas e térmicas dos nanocompósitos. Foi utilizada uma extrusora dupla rosca com o perfil de temperatura: 170, 175, 175, 180,185 e 190°C. Os resultados das propriedades evidenciaram um aumento no módulo e no índice de fluidez quando adicionaram argila na matriz de copolímero utilizando as duas rotas. O aumento da quantidade de concentrado promoveu um aumento no módulo, contudo com menores quantidades de concentrado na matriz observou-se um aumento significativo da resistência ao impacto. O estudo morfológico das fases com a introdução de argila na matriz de copolímero por AFM mostrou que a adição do concentrado promoveu a redução da quantidade e do tamanho dos domínios de borracha e adicionando-se 5% de argila a redução é mais drástica no tamanho dos domínios de borracha. A análise de MET mostrou que não houve a esfoliação do material, e sim a intercalação da argila presente no concentrado, que foi confirmado também por DRX. Os resultados das propriedades térmicas mostraram que a introdução da argila na matriz promoveu um aumento das propriedades térmicas e esse aumento mostrou-se mais pronunciado para o nanocompósito produzido com maior concentrado de argila. Os autores concluíram que a introdução da argila na matriz melhora as propriedades térmicas e mecânicas, independente das rotas de preparação.

Adair et al. (2005) estudaram o efeito das condições de processamento nas propriedades de nanocompósitos com matriz de polipropileno. Eles utilizaram dois PP com índice de fluidez diferentes 3,5 e 10 g/mim e PP enxertado com 1% de anidrido maleico. A argila utilizada foi a comercial Viscogel, modificada organicamente. Para incorporação da argila no PP foi

utilizada uma extrusora dupla rosca co-rotacional com três diferentes perfis de rosca a uma velocidade de 100 rpm. O sistema foi PP(75%)/MA(20%)/Argila(5%) o qual foi extrudado e moldado por injeção com temperatura do molde de 40°C. Os resultados de DRX mostraram que não houve a completa delaminação da carga nos diferentes perfis de rosca. Além disso, ao se comparar a posição dos picos (001) da argila pura com as processadas em cada perfil de rosca, notou-se que o PP não intercalou entre as lamelas da argila, por não haver um deslocamento do mesmo para ângulos inferiores. Porém, as análises de MET revelaram que parte da argila encontrava-se delaminada na matriz provavelmente devido ao alto grau de cisalhamento durante o processamento. O maior grau de delaminação foi alcançado quando se utilizou o perfil de rosca 3 e o PP com menor fluidez. Para o mesmo perfil de rosca e a resina com menor fluidez observou também o aumento do módulo. Os resultados de TGA em atmosfera de argônio revelaram que a estabilidade térmica pode ser melhorada com a adição de argila que foi evidenciado com o aumento de 35°C na temperatura inicial de perda de massa, que segundo os autores foi provavelmente devido às lamelas dispersas no PP tenham atuado como barreira dificultando a eliminação de voláteis gerados durante a degradação do PP.

Chao et al. (2005) estudaram o efeito de uma montmorilonita (MMT) e de um PPMA na estrutura e propriedades do polipropileno. A montmorilonita foi modificada organicamente com (OMMT) com um sal brometo cetil trimetil amônio. O PPMA foi utilizado na formação dos nanocompósitos como agente dispersante na concentração de 2% em peso. As amostras foram preparadas em uma extrusora dupla rosca. As amostras foram obtidas com 1, 2, 4 e 6% em peso de OMMT. Os resultados de DRX mostraram um aumento do espaçamento basal para todas as amostras de PP/OMMT em relação a MMT indicando a intercalação do PP entre as lamelas do silicato. Os resultados de MET evidenciaram que os nanocompósitos PP/OMMT formaram uma estrutura intercalada/esfoliada. Os resultados das propriedades mecânicas mostraram que a adição do PPMA ao PP modificou pouco as suas propriedades. Para os sistemas PP/OMMT houve um aumento do modulo de flexão de 1,27 GPa para

2,41 GPa para o sistema PP/OMMT 6% porém a resistência a tração e impacto alcançaram os valores máximos com 2% de OMMT. Segundo os autores este aumento para baixos teores de OMMT pode ser devido à dispersão uniforme da OMMT. As análises de DSC e TGA mostraram que a incorporação de OMMT aumentou a temperatura de cristalização e diminuiu a TG do PP com a incorporação da OMMT.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste item, será feita uma descrição sobre: os materiais usados, a metodologia empregada no processo de purificação e organofilização da argila bentonita e na preparação dos nanocompósitos poliméricos, bem como, os métodos de caracterização utilizados.

3.1 Materiais

- Polipropileno (PP), código RP 347, em grânulos. Com IF=10g/10min (2,16 Kg/230°C – ASTMD-1238-L) fabricado e doado pela Braskem S.A. Os dados técnicos do PP estão na Tabela 12 em anexo.
- Argila bentonítica, variedade identificada industrialmente de "chocolate", proveniente da Mina Bravo, localizada no município de Boa Vista – PB.
- Sal quaternário de amônio, tipo Dodigen 1611®, fornecido pela Clariant Brasil. A estrutura molecular do sal está apresentada na Figura 7.

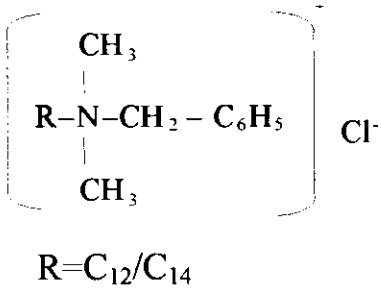


Figura 7 - Estrutura molecular do sal Dodigen 1611®

Compatibilizantes Polares:

- Polipropileno enxertado com ácido acrílico (PP-g-AA) polybond 1001, IF = 40g/10min, concentração de ácido: 6% em peso, fabricado pela Uniroyal Chemical e fornecido pela Crompton. Estrutura molecular está apresentada na Figura 8.

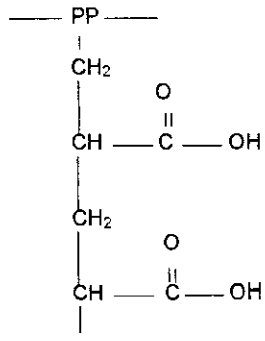


Figura 8 – Estrutura molecular do polipropileno enxertado com ácido acrílico.

- Polipropileno enxertado com Anidrido Maleico (PP-g-MA) polybond 3200, IF = 110g/10min, concentração de anidrido: 2,7% em peso, fabricado pela Uniroyal Chemical e fornecido pela Crompton. Estrutura molecular está apresentada na Figura 9.

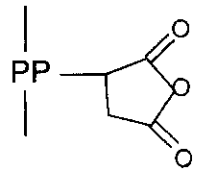


Figura 9 – Estrutura molecular do polipropileno enxertado com anidrido maleico.

3.2 Métodos

3.2.1 Tratamento da argila

Inicialmente a argila bentonita foi submetida a um processo de secagem e desagregação. Em seguida, foi dispersa em água deionizada na concentração de 0,2g/ml e 20 ml hidróxido de amônia (NH_4OH) por 60min e deixada em repouso por 7 dias. Após os 7 dias, a dispersão foi agitada em agitadores Hamilton Beach N5000, a velocidade de 17.000 rpm por 30 min e colocada em um recipiente para sedimentação seletiva de acordo com a Figura 10 permanecendo em repouso por 24h. Após este período, foi coletado do anque um volume correspondente a 2/3 superiores da dispersão, Figura 11.

Esta sistemática consiste no processo de beneficiamento e purificação que objetiva por meio da separação seletiva (sedimentação), a eliminação de minerais acessórios e partículas de argilas não dispersas (Singh, Pandey & Charma, 1992).

A dispersão então foi mantida em temperatura de 60°C para que a concentração de sólidos atinja o valor de 4,86% (ver Figura 12), sendo em seguida aditivada com uma solução de carbonato de sódio (Na_2CO_3) com concentração de 0,2g/ml na proporção de 100meq de Na_2CO_3/100g de argila seca, permanecendo em cura por 7 dias (Díaz, 1994).



Figura 10 -*Reservatório de decantação*

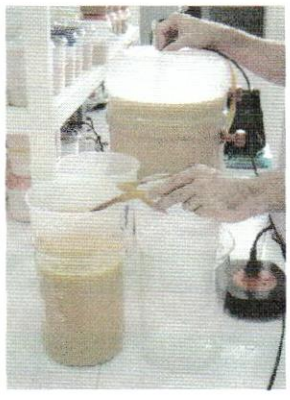


Figura 11 – *Separação granulométrica*



Figura 12 – *Secagem da dispersão*

3.2.2 Processo de organofilização da argila bentonita

Na preparação da argila organofílica tratada com o sal "Dodigen 1611", foi adotado o seguinte procedimento: as dispersões com concentração de 4,86% foram separadas em volumes de 400mL e tratadas com 12,31g do sal quaternário de amônio. A agitação foi mantida por 20 minutos. Feito isso, os recipientes foram fechados e mantidos à temperatura ambiente por 24 horas. Após esse tempo, o material obtido foi filtrado a vácuo para remoção do excesso de sal. A lavagem foi feita com 2000 mL de água deionizada, empregando-se funil de Buchner com kitassato, acoplado a uma bomba de vácuo, onde foi utilizado papel de filtro qualitativo e vácuo com 700 mmHg (ver Figura 13). Os aglomerados obtidos foram secados em estufa a 60°C ± 5°C.

Por fim, os aglomerados secados foram desagregados com o auxílio de almofariz até obter materiais pulverulentos os quais foram passados em peneira ABNT nº 200 (D = 0,074mm) para em seguida serem caracterizados (Díaz, 1994).

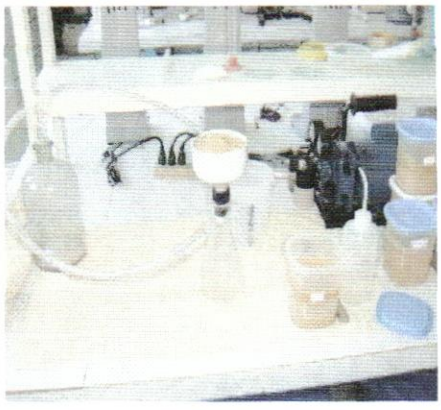


Figura 13 – *Equipamento de filtração*

3.3 Caracterização da argila purificada e natural

As argilas bentonita foram caracterizadas por análise química, difração de raios-x (DRX), DSC, análise granulométrica por difração de laser e espectroscopia de infravermelho (FTIR).

3.3.1 Análise química

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

3.3.2 Difração de raios-X (DRX)

Para analisar e comparar o grau de intercalação do sal quaternário de amônio na argila bentonita, foi utilizado o difratômetro de raios-X da marca Shimadzu (radiação Cu k α) operando na faixa de 2θ de 0 a 30 graus. Estas análises foram realizadas no laboratório de Engenharia de Materiais/CCT/UFCG.

3.3.3 Espectroscopia de Infravermelho – (FTIR)

As argilas foram analisadas através de espectroscopia de infravermelho em equipamento modelo AVATAR TM 360 NICOLET. As condições de operação foram: região 400-4000cm^{-1}, com 10 varreduras e resolução de 4cm^{-1}. As amostras de bentonita foram caracterizadas na forma de pastilha feitas a partir de 0,007g de argila e 0,1g de KBr prensadas a 5 toneladas por 30 segundos.

3.3.4 Análise térmica (DSC)

As análises de DSC foram conduzidas em aparelho DSC – 50 da SHIMADZU, nas seguintes condições de operação: aquecimento da temperatura ambiente até 300°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min sob atmosfera de ar. A quantidade de amostra empregada foi de 10 ± 0,2 mg.

3.3.5 Análise granulométrica por difração de laser

A análise granulométrica por difração de laser utiliza o método de dispersão de partículas em fase líquida associado com um processo de medida óptica através de difração de laser. Neste método, é combinada a relação proporcional entre a difração do laser e a concentração e tamanho de partículas.

Para realização desta caracterização, a argila bentonítica foi peneirada através de peneira ABNT n° 200 (0,074mm), e dispersa em uma solução 250mL de água destilada em agitador Hamilton Beach N5000 a velocidade de 17.000 rpm por 10 min. Em seguida, esta dispersão foi colocada em um equipamento CILAS modelo 1064, em via úmido, até atingir a concentração ideal que é de 150 unidades de difração/área de incidência.

3.4 Preparação dos sistemas PP/bentonita e PP/compatibilizante/bentonita

Inicialmente a argila modificada foi secada em estufa na temperatura a 60ºC durante 24 horas. Em seguida, misturada em concentração de 50% em peso com o polipropileno no misturador fechado do tipo Banbury na temperatura de 210ºC e velocidade dos rotores de 60 rpm, durante 10 minutos. O concentrado resultante "masterbatch" foi posteriormente, triturado e misturado com o PP, com o PP/PP-g-AA (90/10) e com o PP/PP-g-MA (90/10) em concentrações de 1 e 3% em peso de argila numa extrusora com rosca dupla contra-rotativa, acoplada a um reômetro de torque System 90 da Haake-Blucher, nas seguintes condições: temperatura do cilindro de 180/210/210/210/210ºC (da alimentação à matriz), velocidades de rotação da rosca de 60rpm e alimentação constante. Os extrudados após resfriamento foram granulados e moldados por injeção, na mesma temperatura de extrusão (210ºC), na forma de corpos de prova de tração e impacto, segundo normas ASTM D638 e D256, respectivamente. O procedimento acima foi semelhante para os demais sistemas estudados (Ver Tabela 1).

Tabela 1 – Composição dos sistemas estudados

Composições	PP/SOD	PP/ORG	PP/AA (90/10)	PP/MA (90/10)	PP/PP-g-AA/sod (90/10)	PP/g-AA/Org (90/10)	PP/PP-g-MA/Org (90/10)	PP/PP-g-MA/SOD (90/10)
1 e 3% (Argila)	X	X			X	X	X	X
Compatib 10%			X	X	X	X	X	X

3.4.1 Caracterização dos sistemas PP/bentonita e PP/compatibilizante/bentonita

As misturas das argilas com PP e compatibilizantes foram caracterizadas por DRX, MET e DSC e foram ensaiadas mecanicamente sob tração e impacto.

3.4.2 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 da marca Shimadzu (radiação Cu k α) operando na faixa de 2θ de 0 a 30 graus. Estas análises foram realizadas no laboratório de Engenharia de Materiais/CCT/UFCG.

3.4.3 Microscopia eletrônica de transmissão - (MET)

O microscópio eletrônico de transmissão utilizado foi da marca PHILIPS CM120 pertencente à UFSCar operando a uma voltagem de aceleração de 120KV. As amostras foram retiradas do centro do corpo de prova de impacto. Foram preparadas através da redução de área pelo procedimento do "trimming", em forma trapezoidal com área de aproximadamente 0,5mm^2. Os cortes das amostras foram realizados em um ultramicrótomo da marca RMC modelo MT-7000 usando uma faca de diamante da marca Diatome tipo Cryohisto 45^0. As condições de corte foram: temperatura de -80^{0}C, na amostra e na faca de diamante, resfriamento com nitrogênio liquido, e velocidade de corte de 0,1mm/s. A espessura das amostras ficou em torno de 25 e 50nm.

3.4.4 Caracterização mecânica

Resistência à tração

Os sistemas PP/bentonita e PP/compatibilizante/bentonita foram submetidos a ensaios mecânicos para avaliar a resistência a tração (módulo de elasticidade, alongamento na ruptura e tenacidade), segundo as normas da ASTM D638. Os ensaios foram feitos em uma máquina universal de ensaios LLOYD INSTRUMENTS LR 10KN, operando a uma velocidade de deformação de 50 mm/min, em corpos de prova do tipo I, segundo norma da ASTM D 638. A resistência à tração no escoamento (MPa), alongamento na ruptura (%),

módulo de elasticidade (MPa) e tenacidade (J), foram obtidos neste ensaio, de uma média de 10 corpos de prova, com os respectivos desvios padrão.

Resistência ao impacto

Os testes de resistência ao impacto IZOD foram conduzidos em uma máquina tipo RESIL 5,5 da CEAST. Os corpos de prova com dimensões nominais de 75x12x3mm foram entalhados, em entalhador NOTSCHVIS DA CEAST, e entalhe de 1,5 mm de profundidade, conforme o tipo de C P segundo norma da ASTM D 256, e submetidos à fratura. A energia absorvida por unidade de espessura da amostra foi reportada. O pêndulo de impacto utilizado foi de 2,75 J.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste item serão apresentados os resultados e discussão das análises e caracterizações realizadas com as argilas bentonitas empregadas na pesquisa e com as diferentes composições de misturas de PP/bentonita e PP/compatibilizantes/bentonita.

4.1 Caracterização das argilas bentonita

4.1.1 Análise química – AQ

Na Tabela 2 estão apresentados os resultados da composição química das argilas natural e purificada. Analisando os dados da Tabela observam-se variações em: PR e teores de Fe_2O_3, MgO, K_2O e RI após o tratamento. O aumento de PR deve-se provavelmente a diminuição de resíduo insolúvel o que aumenta a quantidade de fração argila e conseqüentemente a perda ao rubro. A redução do teor de sílica deve-se provavelmente a eliminação de sílica livre na forma de grão de quartzo após o processo de purificação. O aumento de Al_2O_3 de 21,35 para 25,33 deve-se provavelmente a uma maior concentração da fração argila. A redução do teor de MgO e RI, deve-se provavelmente, a sedimentação das partículas após o período de repouso de 24 horas. Para o Fe_2O_3, a amostra purificada apresentou teor de 5,59 % valor inferior ao apresentado pela amostra natural. Este decréscimo deve-se provavelmente a eliminação, através da purificação, de argilominerais não motmoriloníticos, uma vez que as argilas de Boa Vista têm teores de Fe_2O_3 superiores a 7%. Os demais teores contidos na Tabela 2 mostram uma composição química típica das argilas bentoniticas de Boa Vista – PB.

Tabela 2 – Composição química das argilas natural e purificada.
N – Natural / P –Purificada / PR – Perda ao Rubro / RI – Resíduo Insolúvel

Amostra	Tipo	PR (%)	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	Fe_2O_3 (%)	CaO (%)	MgO (%)	Na_2O (%)	K_2O (%)	RI (%)
Chocolate	N	11,56	54,74	21,35	8,00	Traços	2,02	0,50	0,12	1,06
Chocolate	P	13,08	53,66	25,33	5,59	Traços	Traço	0,55	0,05	0,70

4.1.2 Calorimetria exploratória diferencial – DSC

A Figura 14 apresenta os termogramas das argilas: purificada, purificada sódica e purificada organofílica. Em todas as curvas aparece um pico endotérmico referente à presença de água livre, sendo que na argila organofílica o pico foi menos intenso indicando que a secagem foi mais eficiente, comparada com as outras duas argilas. Observa-se uma forte exotermia (*indicação com seta no gráfico*) iniciada a aproximadamente 230°C na argila organofílica que pode estar relacionada à decomposição do sal quaternário de amônio. Neste caso, a análise térmica evidenciou a presença de sal na argila e o provável limite da temperatura de processo que deve ser utilizado na mistura da argila organofílica com o polímero.

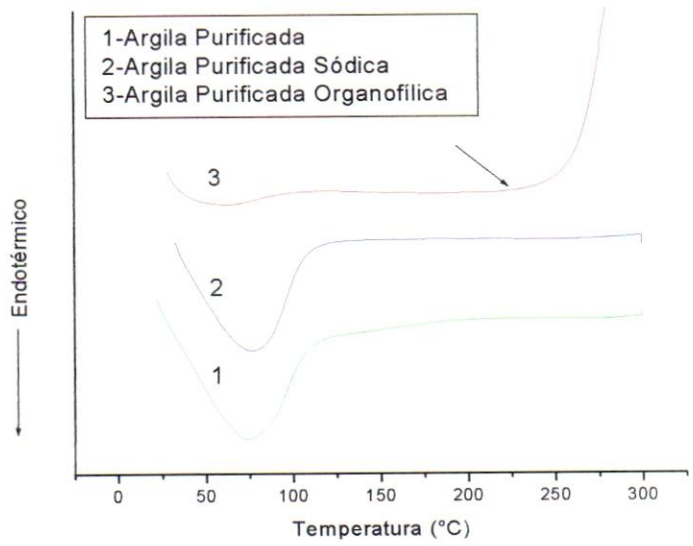


Figura 14 – *Termogramas das argilas: purificada, purificada sódica e purificada organofílica.*

4.1.3 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR)

Na Figura 15 estão apresentados os espectros na região do infravermelho das argilas: purificada, purificada sódica e purificada organofílica. Nesta Figura os espectros foram deslocados na vertical para melhorar a comparação entre eles.

O espectro de absorção na região do infravermelho da argila após o tratamento com o sal quaternário de amônio, revela 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 sal o que demonstra a presença do sal na argila. Estes resultados estão de acordo com os resultados obtidos por outros autores que utilizaram à mesma argila (*não purificada*) e o mesmo método de organofilização (Andrade, 2003 e Ferreira, 2005).

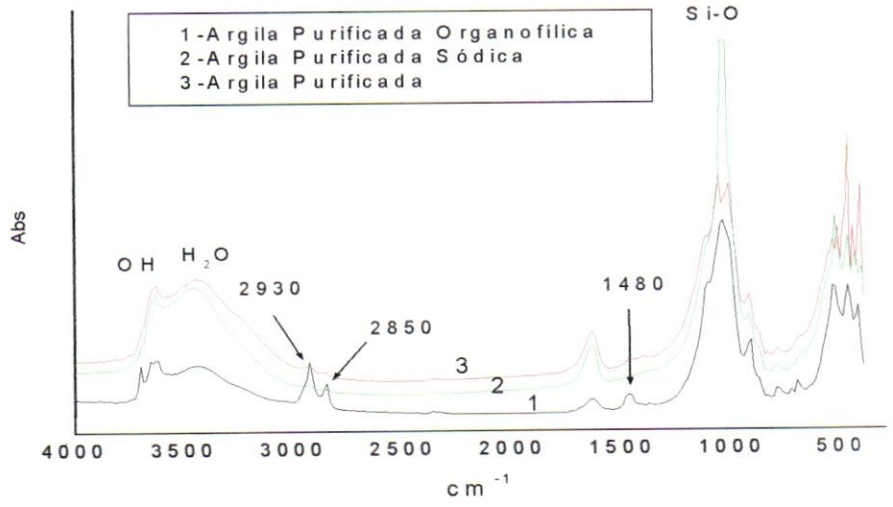


Figura 15 – *Espectros no Infravermelho das argilas: purificada, sódica e organofílica.*

4.1.4 Difração de raios X – DRX

Na Figura 16 estão apresentados os espectros de difração de raios-X das argilas: purificada, purificada sódica e purificada organofílica. Observam-se que nas argilas purificada e purificada sódica a montmorilonita está presente devido o surgimento de reflexões do plano (001) em 2θ ~ 6 e 7°. As demais reflexões indicam a presença de quartzo e caulinita. Neste caso, a purificação não foi suficiente para eliminar o quartzo e a caulinita. Para a argila organofílica, houve um significativo deslocamento do pico característico da montmorilonita para um ângulo 2θ mais baixo indicando distâncias interlamelares do plano (d_{001}) superiores, em mais de 40% aos das bentonitas purificada e sódica, sugerindo que houve intercalação das moléculas do sal quaternário de amônio entre as lamelas da bentonita, conforme valores calculados e apresentados na Tabela 3.

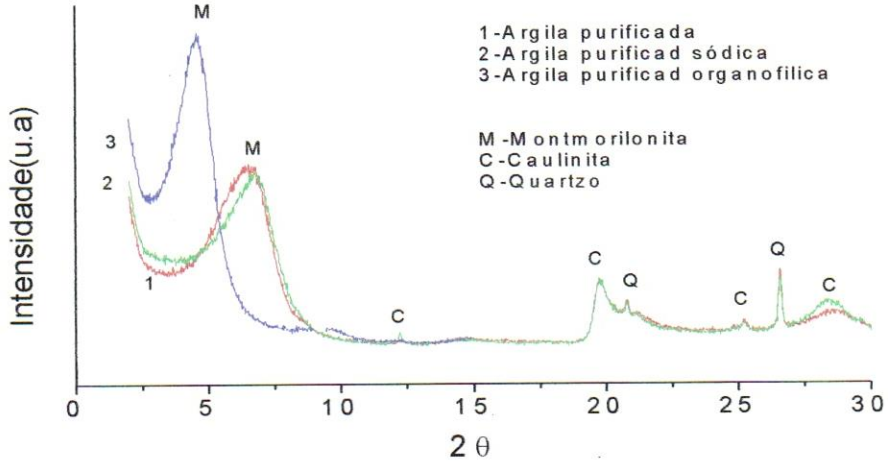


Figura 16 – *Difração de raios-X das argilas: purificada, purificada sódica e purificada organofílica.*

Tabela 3 - Distância Interplanar basal d_{001} das amostras de argilas

Amostra	2 θ	d (001) (Å)
Argila purificada	6,36	13,68
Argila purifica sódica	6,60	13,36
Argila purificada organofílica	4,56	19,33

4.1.5 Análise granulométrica por difração de laser

A Figura 17 apresenta o resultado da análise granulométrica da argila chocolate no estado natural tendo sido apenas peneirada em malha 200 (0,074mm) e dispersa em água.

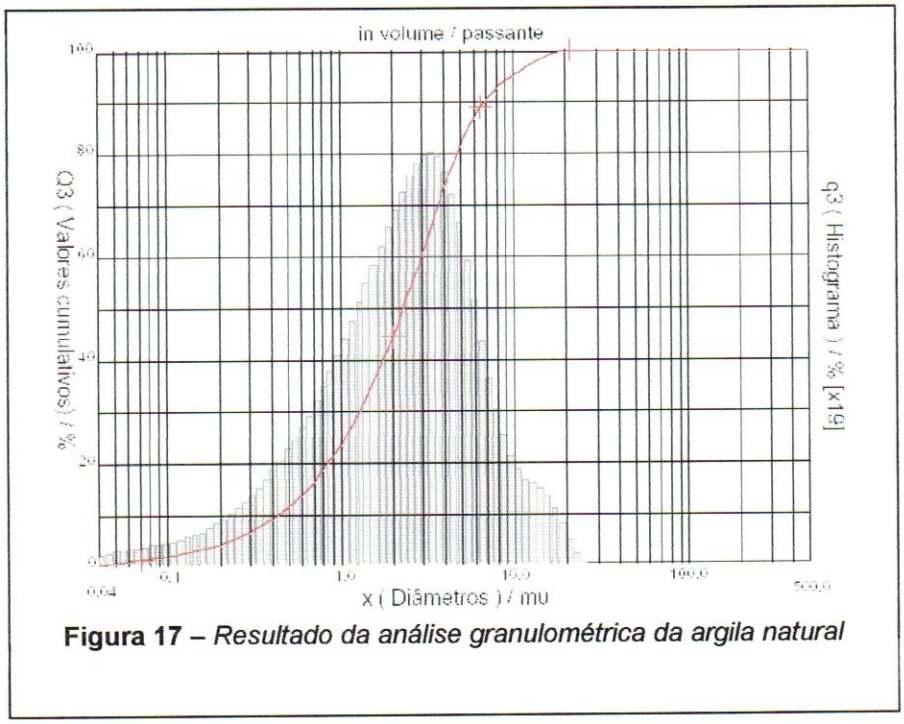


Figura 17 – *Resultado da análise granulométrica da argila natural*

Nestas condições o diâmetro médio das partículas é de 3,21 µm. Observa-se que 44% da massa acumulada têm diâmetro médio equivalente abaixo de 2 µm, que corresponde a fração argila. E a maior concentração de partículas entre 2 e 5 µm..

A Figura 18 mostra os resultados da análise granulométrica da argila

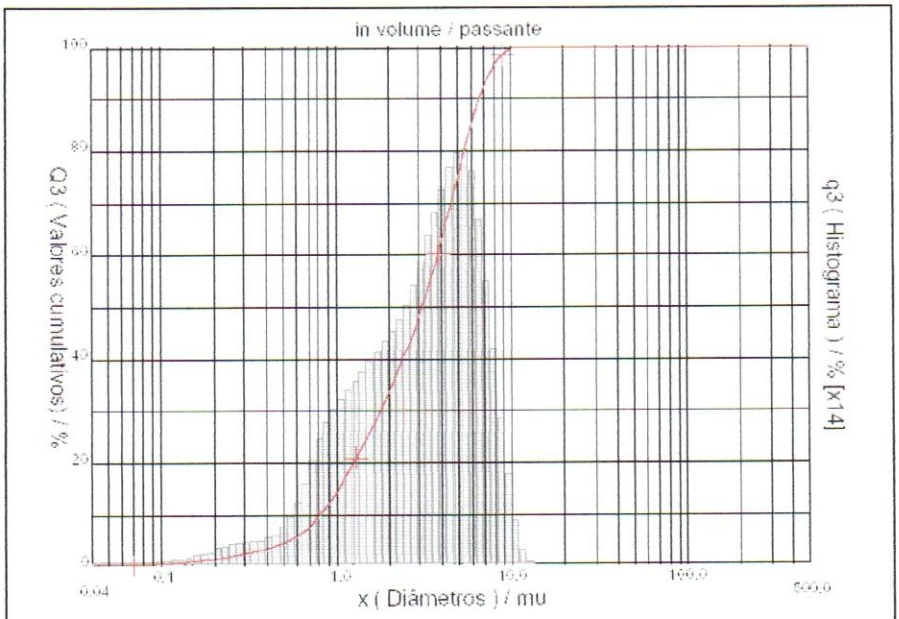


Figura 18 – *Resultado da analise granulométrica da argila purificada*

chocolate purificada tratada com hidróxido de amônia (agente dispersante). Depois do processo de purificação observa-se uma redução das frações finas abaixo de 0,2μm e maiores que 10μm, estes cortes devem-se provavelmente ao processo de separação granulométrica por sedimentação na purificação da argila. As frações finas foram reduzidas por não ter sido possível recolher com a bomba de separação por sucção. E as frações grosseiras ficaram depositadas no fundo do tanque de decantação. Observa-se um diâmetro médio de 3,44μm e a maior concentração de partículas entre 3 e 7μm. A ausência das frações maiores que 10μm não garante uma maior finura das partículas visto que no processo de purificação pode-se eliminar a fração coloidal mais fina que fica situada na camada superior do tanque de decantação, embora os resultados sejam muito próximos.

4.2 Caracterização dos sistemas PP/bentonita e PP/compatibilizante/bentonita

4.2.1 Difração de raios X (DRX)

As Figuras 19, 20, 21 e 22 apresentam os difratogramas de DRX dos sistemas PP/ORG, PP/PP-g-AA/ORG e PP/PP-g-MA/ORG com teores de argila natural e purificada de 1% e 3% em peso. Os resultados mostraram que as distâncias interplanares basais (d_{001}) dos sistemas acima, com 1 e 3% em peso, ficaram dentro de uma faixa de 16 a 17,5 Å de acordo com os dados apresentados na Tabela 4. Estes valores encontram-se entre a distância interplanar (d_{001}) da argila sódica (13,36 Å) e o da argila organofílica (19,33 Å) e em geral mostraram-se independentes dos teores de argila organofílica, da presença e tipo de compatibilizante e do tratamento da argila. Apesar de se obter valores de d_{001} intermediários pode ter ocorrido intercalação do polímero entre as lamelas da argila e esfoliação parcial das partículas, uma vez que os picos mostraram-se mais alargados em direção a 2Θ menor, quando comparados com a argila organofílica. No item a seguir, estão apresentadas as micrografias dos sistemas com a argila purificada, obtidas por microscopia eletrônica de transmissão, e mostram evidências deste comportamento. Outros autores (Lopez et al., 2003; Wang et al., 2004; Lee e Goettler 2004; Paiva e Morales, 2005) também observaram este fenômeno.

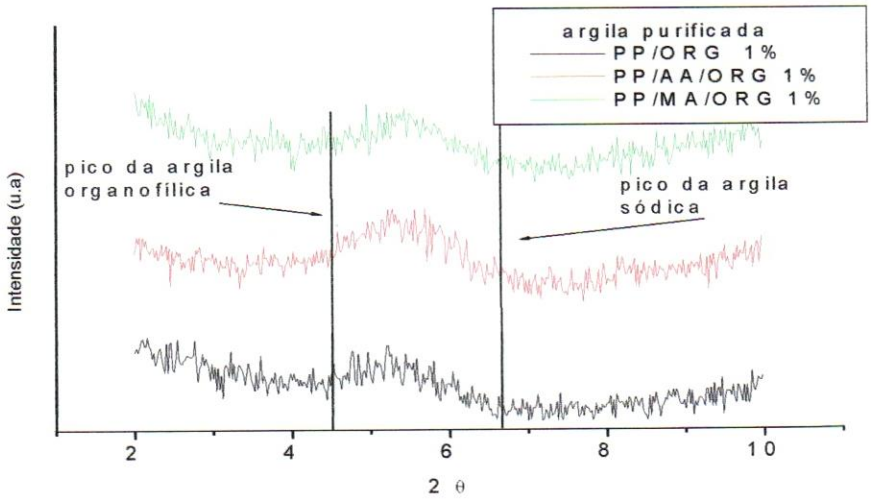


Figura 19 - *Difratograma do PP/ORG 1%, PP/PP-g-AA /ORG 1% e PP/PP-g-MA /ORG 1%, com argila purificada.*

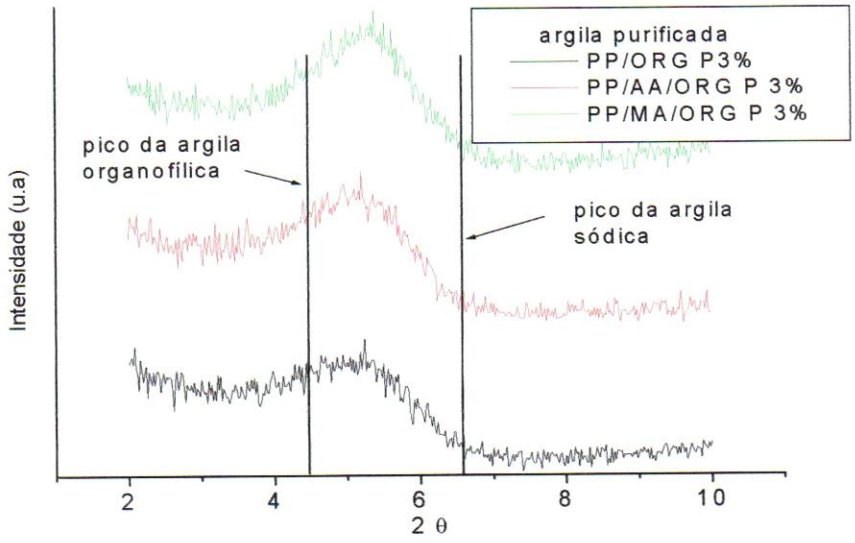


Figura 20 - *Difratograma do PP/ORG 3%, PP/PP-g-AA /ORG 3% e PP/PP-g-MA /ORG 3%, com argila purificada.*

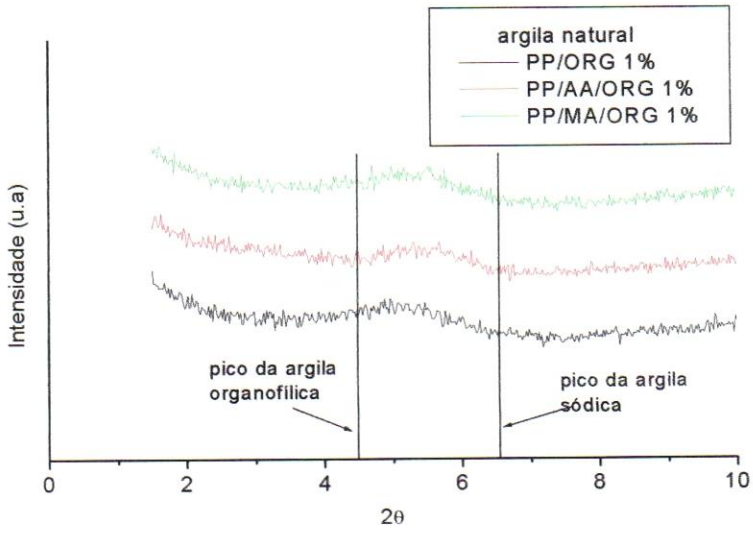


Figura 21 - *Difratograma do PP/ORG 1%, PP/PP-g-AA /ORG 1% e PP/PP-g-MA /ORG 1%, com argila natural.*

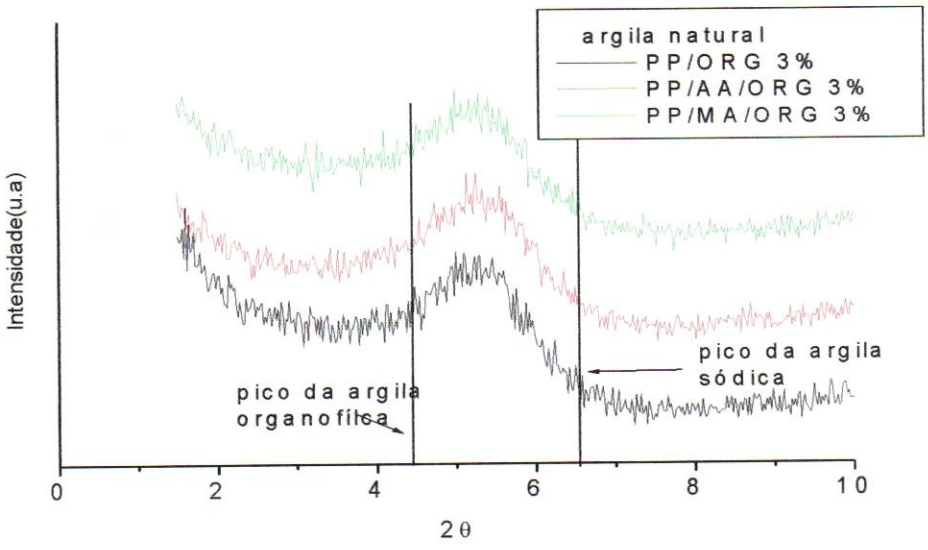


Figura 22 - *Difratograma do PP/ORG 3%, PP/PP-g-AA /ORG 3% e PP/PP-g-MA /ORG 3%, com argila natural.*

Tabela 4 – *Valores da distância interplanar basal (d_{001}).*

Amostras	**2 θ**		**d (001) Å**	
Argila Sódica	6,60		13,36	
Argila Organofílica	4,56		19,33	
Sistemas com argila purificada				
	1(%)		3 (%)	
	2 θ	**d (001) Å**	**2 θ**	**d (001) Å**
PP/ Organofílica	5,15	17,14	5,26	16,78
PP/ PP-g-AA/ORG	5,29	16,67	5,06	17,45
PP/PP-g-MA/ORG	5,40	16,34	5,36	16,47
Sistemas com argila natural				
	2 θ	**d (001) Å**	**2 θ**	**d (001) Å**
PP/ Organofílica	5,34	16,41	5,28	16,50
PP/ PP-g-AA/ORG	5,47	16,20	5,27	16,79
PP/PP-g-MA/ORG	5,41	16,19	5,24	16,80

4.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão permite analisar em detalhes a morfologia dos nanocompósitos. As Figuras 23 a 30 apresentam as fotomicrografias dos sistemas PP/PP-g-AA/ORG e PP/PP-g-MA/ORG, com teores de 1% e 3% em peso de argila purificada.

Nas micrografias ficou evidente a formação de tactóides e de algumas partículas dispersas. Os tactóides são constituídos de regiões escuras que representam partículas de argila empilhadas e de regiões mais claras que representam a matriz de polipropileno intercalado, ou seja, o polipropileno foi difundido (intercalado) entre as lamelas de argila durante o processamento. No trabalho de Ton et al 2004, os autores atribuem que a difusão é favorecida pela presença de compatibilizantes no sistema.

Portanto, para os sistemas utilizados neste trabalho, o processamento por extrusão não promoveu o cisalhamento necessário para ocorrer uma

completa esfoliação/delaminação das lamelas de argila. Neste caso, sugere-se que os nanocompósitos formados apresentam uma estrutura parcialmente intercalada, segundo classificação de Ray & Okamoto, 2003, (ver Figura 6).

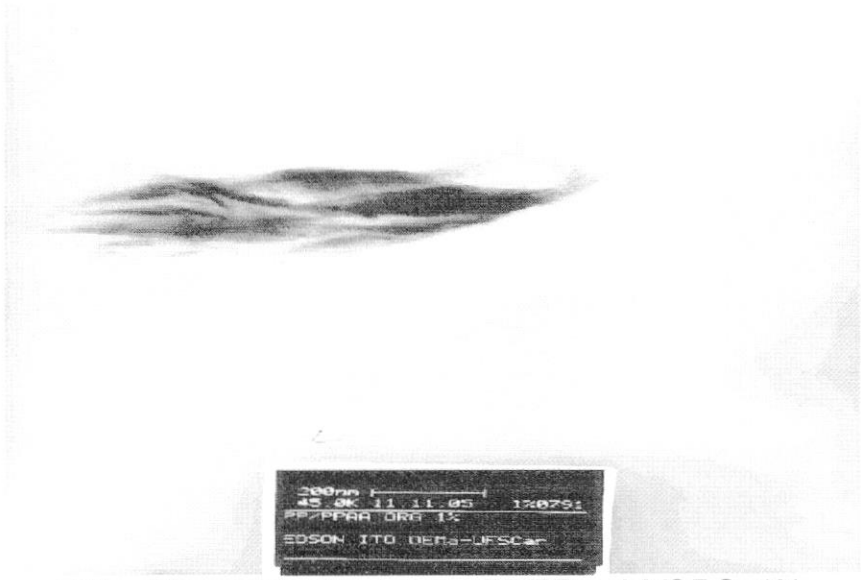


Figura 23 – *Micrografia do sistema PP/PP-g-AA/ORG 1%*



Figura 24 – *Micrografia do sistema PP/PP-g-AA/ORG 1%*

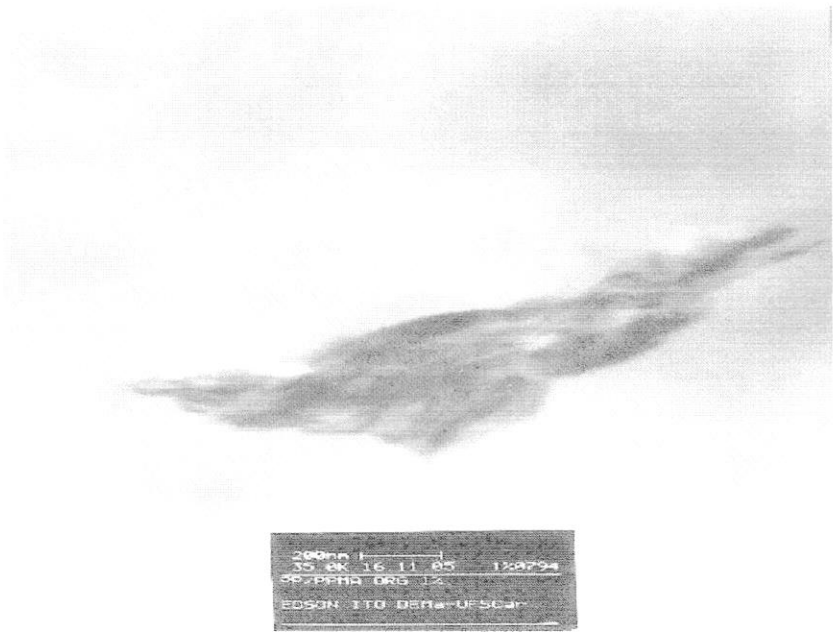


Figura 25 – *Micrografia do sistema PP/PP-g-MA/ORG 1%*



Figura 26 – *Micrografia do sistema PP/PP-g-MA/ORG 1%*



Figura 27 – *Micrografia do sistema PP/PP-g-AA/ORG 3%*



Figura 28 – *Micrografia do sistema PP/PP-g-AA/ORG 3%*



Figura 29 – *Micrografia do sistema PP/PP-g-MA/ORG 3%*

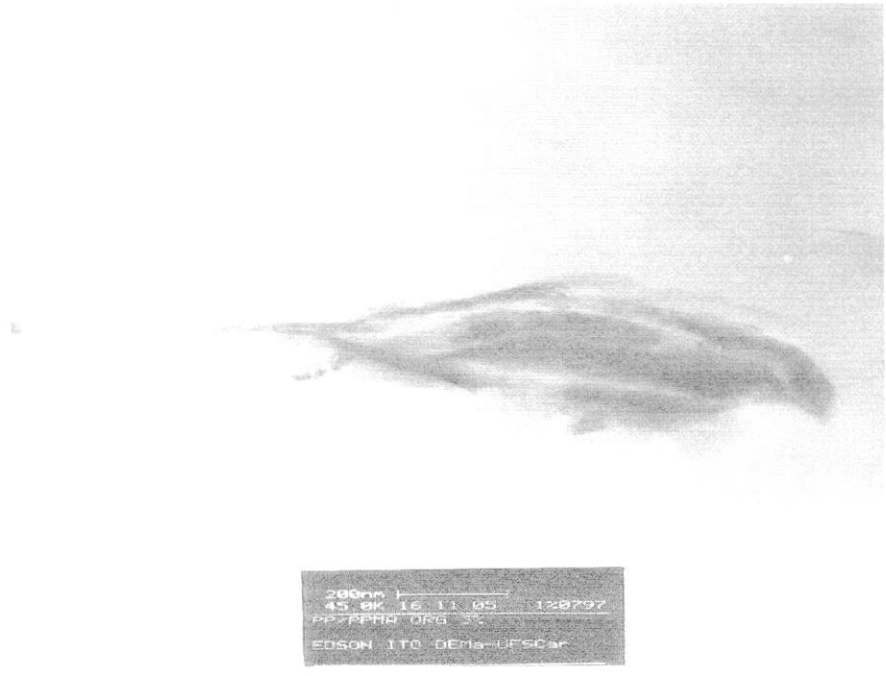


Figura 30 – *Micrografia do sistema PP/PP-g-MA/ORG 3%*

4.2.3 Análise térmica (DSC)

Na Tabela 5 estão apresentados os dados da análise térmica DSC obtidos em atmosfera inerte de nitrogênio. Foram obtidos os valores de temperatura de fusão cristalina (Tm) e grau de cristalinidade (Xc) no primeiro e no segundo aquecimento e a temperatura de cristalização (Tc). O grau de cristalinidade, nos dois aquecimentos, foi calculado por meio da divisão da entalpia de fusão do material analisado (Tabela 9) pelo valor teórico do polipropileno 100% cristalino (ΔH^o = 160J/g) (Canevarolo, 2004).

Observa-se nesta Tabela que a temperatura de fusão cristalina (Tm) de todas as amostras analisadas no 1° aquecimento não foi muito diferente da Tm do polipropileno puro (PP). Porém, no segundo aquecimento, em geral, a Tm foi ligeiramente inferior à Tm do primeiro aquecimento, provavelmente este resultado pode está relacionado a um rearranjo estrutural. A temperatura de cristalização (Tc) das amostras, em geral, ficou na ordem de grandeza daquela do polipropileno puro, o que indica que as partículas de argila não atuaram como nucleantes. Em relação ao grau de cristalinidade (Xc), ocorreram variações em torno do valor de Xc do PP puro, tanto no primeiro quanto no segundo aquecimento. Em algumas amostras estas variações foram significativas (*destacadas em vermelho na tabela*), porém não se obteve uma explicação lógica para estes casos. No trabalho de Chinellato, 2004 foi verificado que as partículas de argila atuaram como nucleantes tendo a Tc deslocada para valores maiores que a do PP puro.

Tabela 5 – Dados de análise térmica obtidos por DSC.

		1° Aquecimento			2° Aquecimento		Resfriamento
Amostra	Tm	ΔH_{exp} (J/g)	Xc (%)	Tm	ΔH_{exp} (J/g)	Xc (%)	Tc
PP	**147,85**	**74,49**	54,01	**149,16**	**70,87**	51,39	**118,56**
PP/AA	148,34	78,36	56,82	148,59	68,73	49,84	118,00
PP/MA	**150,17**	**61,43**	44,54	**153,69**	**69,72**	50,55	**119,35**
AA	165,23	65,41	47,43	163,63	80,07	58,06	124,81
MA	**162,72**	**86,53**	62,74	**157,75**	**84,10**	60,98	**111,02**
PP/AA/SOD P 1%	152,96	73,16	53,05	149,37	66,15	47,96	108,34
PP/AA/SOD P 3%	**147,27**	**66,76**	48,41	**150,05**	**76,09**	55,17	**114,29**
PP/AA/ORG P 1%	147,88	53,63	38,89	149,48	56,48	40,95	113,85
PP/AA/ORG P 3%	**148,91**	**59,43**	43,09	**149,97**	**48,25**	34,98	**114,49**
PP/MA/SOD P 1%	153,82	61,44	44,55	148,57	64,65	46,88	110,73
PP/MA/SOD P 3%	**153,48**	**74,61**	54,10	**149,56**	**70,29**	50,97	**110,85**
PP/MA/ORG P 1%	154,32	71,44	51,80	148,90	64,93	47,08	107,99
PP/MA/ORG P 3%	**151,56**	**59,02**	42,79	**148,06**	**68,37**	49,57	**108,23**
PP/SOD 1%	146,95	72,98	52,92	149,05	67,21	48,73	117,57
PP/SOD 3%	**147,65**	**71,42**	51,79	**149,49**	**61,67**	44,72	**115,99**
PP/ORG 1%	147,99	70,68	51,25	143,44	70,87	51,39	98,88
PP/ORG 3%	**144,50**	**58,40**	42,34	**143,82**	**59,75**	43,32	**102,45**
PP/AA/SOD 1%	150,51	72,21	52,36	151,51	74,68	54,15	117,30
PP/AA/SOD 3%	**151,75**	**56,96**	41,30	**151,36**	**66,25**	48,04	**116,37**
PP/AA/ORG 1%	150,56	60,08	43,56	149,89	75,09	54,45	114,59
PP/AA/ORG 3%	**152,33**	**65,98**	47,84	**150,58**	**75,42**	54,69	**114,31**
PP/MA/SOD 1%	-	-	-	-	-	-	-
PP/MA/SOD 3%	**151,32**	**68,11**	49,39	**147,88**	**72,76**	52,76	**109,56**
PP/AA/ORG 1%	152,38	69,01	50,04	147,91	75,20	54,53	107,99
PP/AA/ORG 3%	**151,54**	**40,88**	29,64	**147,97**	**46,61**	33,79	**108,87**
PP/SOD 1%	128,10	97,47	70,68	129,77	112,36	81,47	115,06
PP/SOD 3%	**147,40**	**76,81**	55,69	**144,86**	**67,44**	48,90	**104,45**
PP/ORG 1%	145,43	71,81	52,07	143,59	67,47	48,92	100,59
PP/ORG 3%	**147,37**	**87,02**	63,10	**144,37**	**88,22**	63,97	**102,26**

4.2.4 Análise térmica (TG/DTG)

Nas Figuras 31, 32, 33 e 34, estão apresentados os gráficos de análise termogravimétrica do PP puro e dos sistemas com argila natural e purificada, com 1 e 3% em peso realizadas em atmosfera inerte de nitrogênio. Observa-se que a temperatura inicial de perda de massa para todas as amostras não foi menor que 300°C. Na Figura 31, os sistemas contendo 1 % de argila organofílica natural apresentaram menor estabilidade térmica em relação ao PP. Provavelmente, o sal orgânico contribuiu para esse comportamento. Na Figura 29, ocorreu o contrário, os sistemas com 3% de argila organofílica natural foram mais estáveis termicamente. Isto pode ser atribuído a um maior grau de intercalação do polímero entre as lamelas das partículas, favorecendo a uma maior interação do polímero com o sal presente nas superfícies da argila.

Nas Figuras 33 e 34 estão apresentados os gráficos de TG dos sistemas com a argila purificada. O comportamento apresentado foi parecido com os sistemas contendo argila natural. O sistema PP/MA/ORG com 3% de argila (Figura 31) apresentou uma estabilidade térmica bem superior aos demais sistemas. Os sistemas contendo compatibilizantes, argila organofílica na concentração de 3% foram, em geral, mais estáveis que os demais. O tratamento da argila (purificação) não apresentou diferença significativa nos resultados.

A Tabela 6 apresenta os valores da temperatura, obtidos da curva derivativa DTG, correspondentes à máxima taxa de degradação dos materiais. Observa-se que, em geral, a presença de compatibilizantes e o teor de argila organofílica elevam a temperatura em média de 25°C, o que pode significar maior interação da matriz polimérica com a superfície da argila. Comparando os valores da temperatura dos sistemas com a argila purificada e natural observa-se que não houve mudanças significativas.

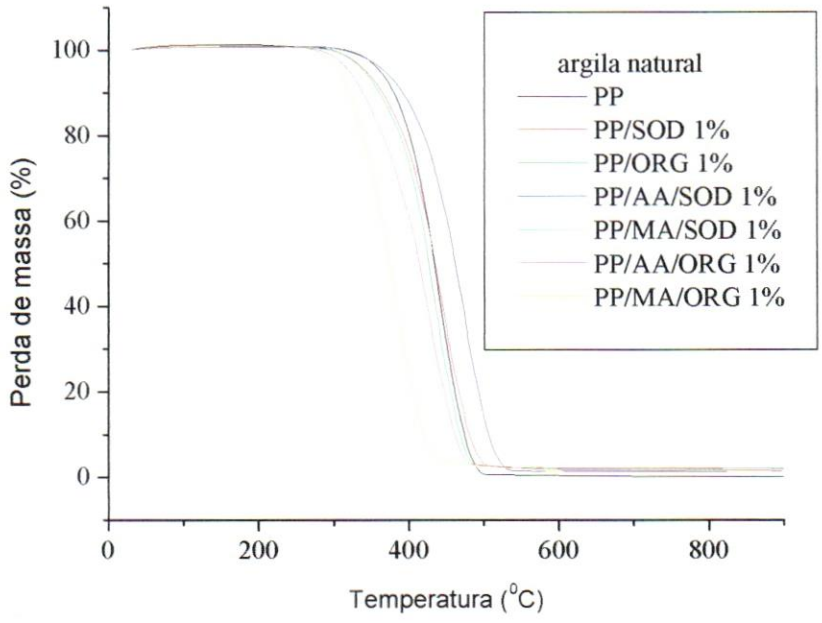


Figura 31 - *TG do PP puro e dos sistemas PP/argila, PP/PP-g-AA/argila e PP/PP-g-MA/Argila com 1% de argila natural.*

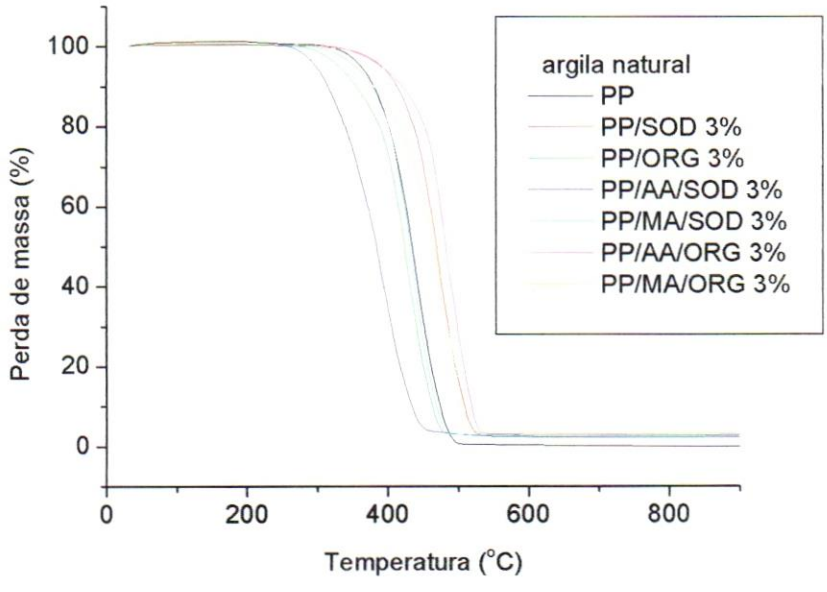


Figura 32 - *TG do PP puro e dos sistemas PP/argila, PP/PP-g-AA/argila e PP/PP-g-MA/Argila com 3% de argila natural.*

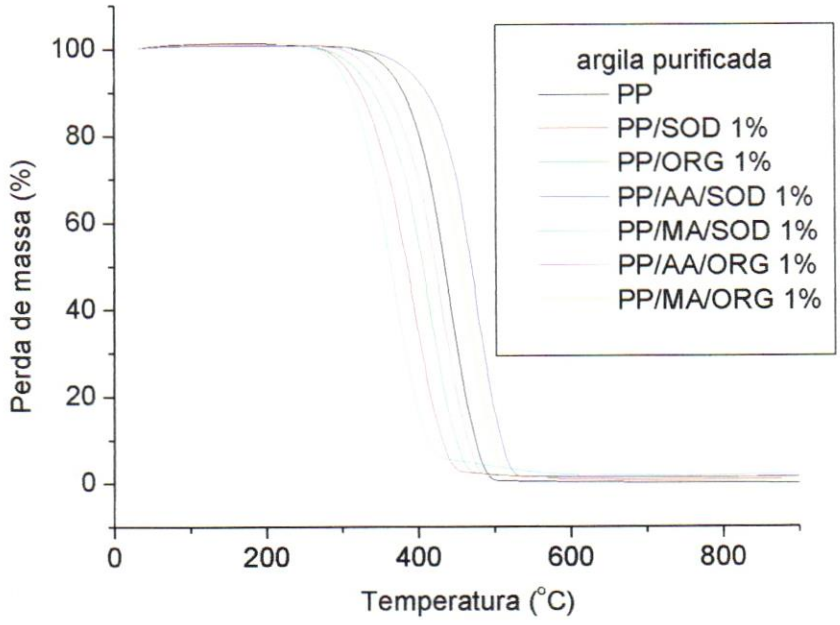


Figura 33 – *TG do PP puro e dos sistemas PP/argila, PP/PP-g-AA/argila e PP/PP-g-MA/Argila com 1% de argila purificada*

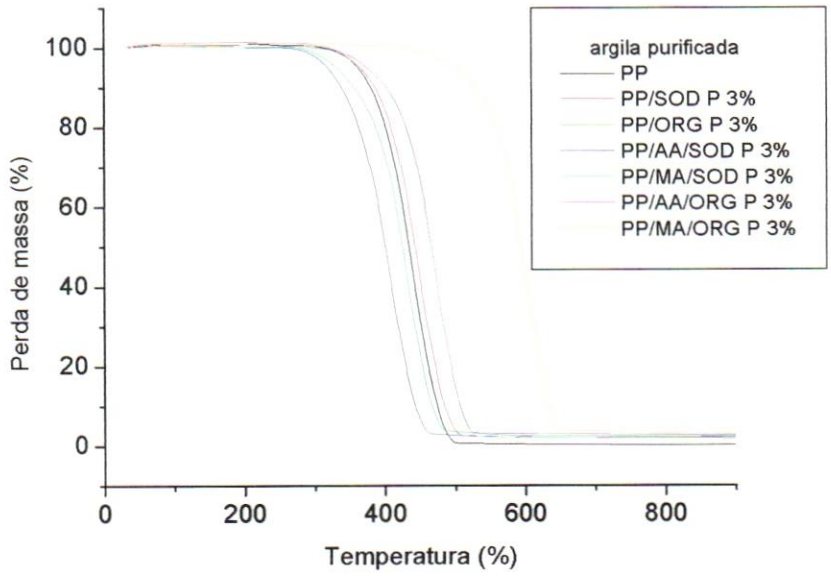


Figura 34 – *TG do PP puro e dos sistemas PP/argila, PP/PP-g-AA/argila e PP/PP-g-MA/Argila com 3% de argila purificada.*

Tabela 6 – Valores da temperatura correspondente à máxima taxa de degradação, obtidos das curvas de DTG.

MATERIAL	Temperatura (°C)			
PP PURO	439,1			
	1% Natural	1% Purificada	3% Natural	3% Purificada
PP/SOD	442,02	390,79	473,44	422,02
PP/ORG	424,86	410,85	422,21	422,21
PP/AA/SOD	476,09	467,85	390,79	405,05
PP/MA/SOD	-	370,97	424,86	473,44
PP/AA/ORG	419,31	422,21	470,54	461,84
PP/MA/ORG	376,53	459,18	470,20	471,96

4.2.5 Propriedades Mecânicas

4.2.5.1 Ensaios de Tração

A Tabela 7 e as Figuras 35, 36, 37 e 38 apresentam os resultados do módulo de elasticidade para os sistemas com argila natural e purificada com 1% e 3% em peso de argila. Em geral observa-se que o módulo de elasticidade dos sistemas com argila organofílica e a presença de compatibilizantes foi superior ao do PP puro, sendo maiores para os sistemas com a argila natural. Isto pode significar que a rigidez do PP foi alterada devido a uma maior interação do polímero com a superfície da argila modificada. Este aumento é significativo para o teor de carga utilizado, uma vez que nos compósitos convencionais o aumento da rigidez da matriz polimérica ocorre com elevado teor de carga, segundo Ray & Okamoto, 2003.

Tabela 7 - Módulo de elasticidade (E) do PP puro e dos sistemas PP/argila, PP/compatibilizantes e PP/compatibilizantes/argila.

Material - composição	(E) MPa	(E) MPa	(E) MPa	(E) MPa
	1% Natural	1% Purificado	3% Natural	3% Purificado
PP Puro	1016 ± 55	1016 ± 55	1016 ± 55	1016 ± 55
PP/SOD	1059 ± 92	1049 ± 25	1026 ± 88	1017 ± 52
PP/ORG	951 ± 67	932 ± 42	1023 ± 62	951 ± 52
PP/PP-g-AA(90/10)	1086 ± 145	1086 ± 145	1086 ± 145	1086 ± 145
PP/PP-g-MA(90/10)	1133 ± 27	1133 ± 27	1133 ± 27	1133 ± 27
PP/AA/SOD	1091 ± 46	973 ± 22	1138 ± 83	1003 ± 31
PP/MA/SOD	969 ± 116	941 ± 48	876 ± 97	1025 ± 37
PP/AA/ORG	1146 ± 38	983 ± 40	1151 ± 78	1074 ± 120
PP/MA/ORG	1314 ± 42	994 ± 39	1076 ± 61	1070 ± 39

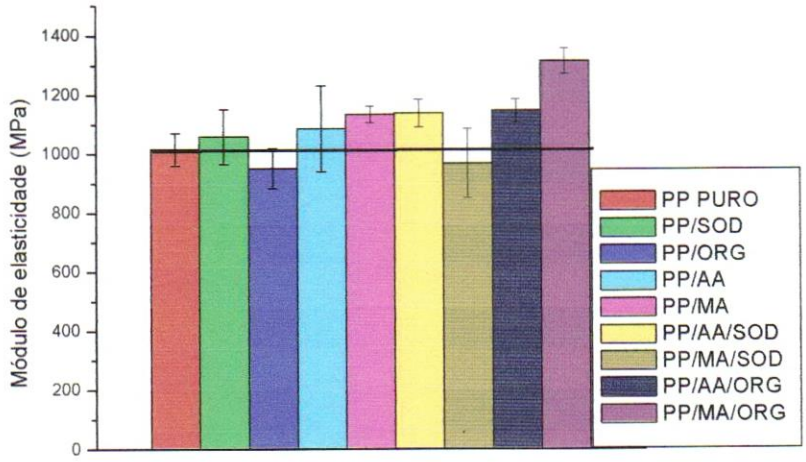


Figura 35 - *Módulo de Elasticidade do PP puro e dos sistemas PP/argila, PP/PP-g-AA/argila e PP/PP-g-MA/Argila com 1% de argila natural.*

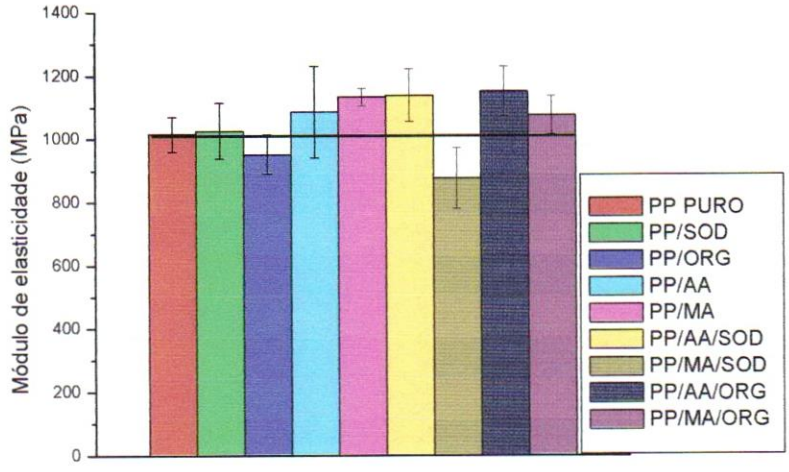


Figura 36 - *Módulo de Elasticidade do PP puro e dos sistemas PP/argila, PP/PP-g-AA/argila e PP/PP-g-MA/Argila com 3% de argila natural.*

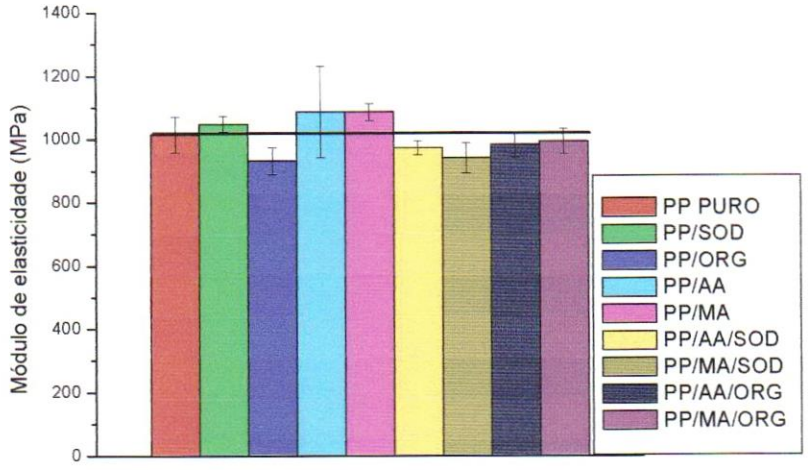


Figura 37 - *Módulo de Elasticidade do PP puro e dos sistemas PP/argila, PP/PP-g-AA/argila e PP/PP-g-MA/Argila com 1% de argila purificada*

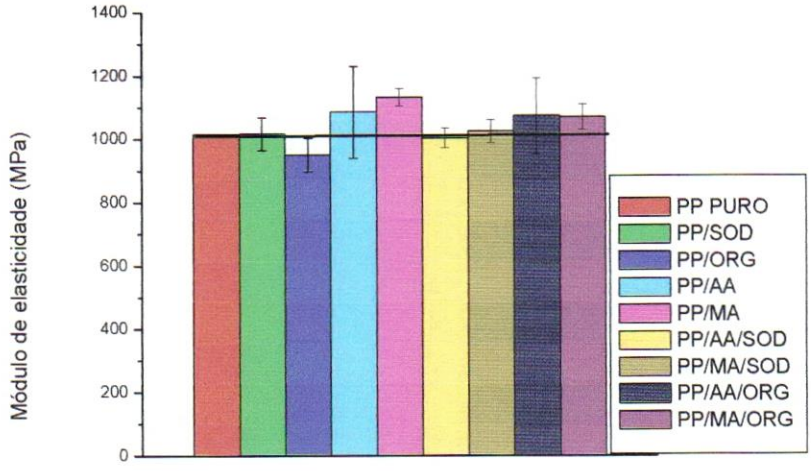


Figura 38 - *Módulo de Elasticidade do PP puro e dos sistemas PP/argila, PP/PP-g-AA/argila e PP/PP-g-MA/Argila com 3% de argila purificada.*

A Tabela 8 e as Figuras 39, 40, 41 e 42 apresentam os resultados da resistência à tração máxima no ponto de escoamento para os sistemas com 1 e 3% em peso de argila natural e purificada. Observa-se que a resistência à tração máxima dos sistemas apresentou valores igual ou ligeiramente superiores ao do PP puro. Este comportamento é importante uma vez que não foi deteriorada a propriedade de resistência a tração da matriz polimérica. Verificou-se em vários trabalhos desenvolvidos com nanocompositos PP/argila organofílica que estes valores foram semelhantes e às vezes até inferiores aos obtidos neste trabalho, conforme com a literatura (Lopez et al., 2003, Wang et al. 2003, Lee, 2004).

Tabela 8 – *Resistência à tração do PP puro e dos sistemas PP/argila, PP/compatibilizantes e PP/compatibilizantes/argila*

Material - composição	(RT) MPa	(RT) MPa	(RT) MPa	(RT) MPa
	1 % Natural	1 % Purificado	3% Natural	3% Purificado
PP Puro	23,9 ± 0,5	23,9 ± 0,5	23,9 ± 0,5	23,9 ± 0,5
PP/SOD	24,8 ± 0,5	29 ± 0,9	24,3 ± 0,5	24,5 ± 0,8
PP/ORG	23,6 ± 0,7	22,4 ± 0,8	23,9 ± 0,4	23 ± 0,4
PP/PP-g-AA(90/10)	24,6 ± 0,3	24,6 ± 0,3	24,6 ± 0,3	24,6 ± 0,3
PP/PP-g-MA(90/10)	28,1 ± 0,5	28,1 ± 0,5	28,1 ± 0,5	28,1 ± 0,5
PP/AA/SOD	26,4 ± 0,4	24,9 ± 0,2	25,05 ± 0,6	24,2 ± 0,4
PP/MA/SOD	24,06 ± 0,7	23,8 ± 0,7	23,5 ± 0,8	23,2 ± 0,4
PP/AA/ORG	25,4 ± 0,3	23,4 ± 0,4	26,1 ± 0,1	24,3 ± 0,5
PP/MA/ORG	26 ± 0,3	26,5 ± 0,7	25,2 ± 1	26,4 ± 0,3

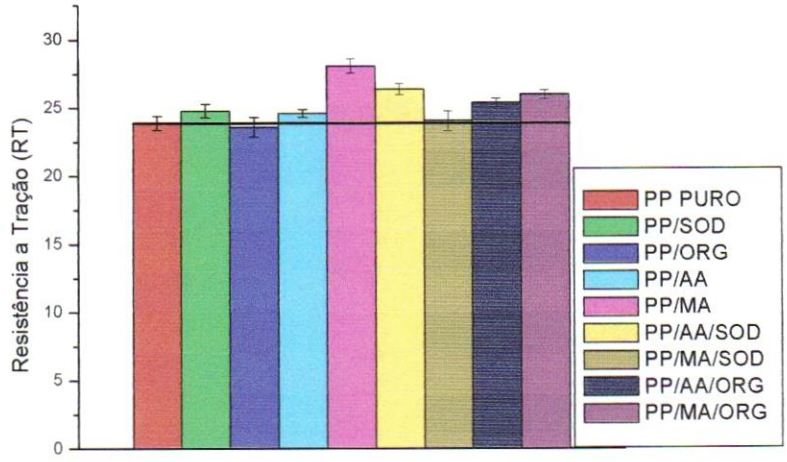


Figura 39 - *Resistência à Tração Máxima no Ponto de Escoamento do PP puro e dos sistemas PP/argila, PP/PP-g-AA/argila e PP/PP-g-MA/Argila com 1% de argila natural.*

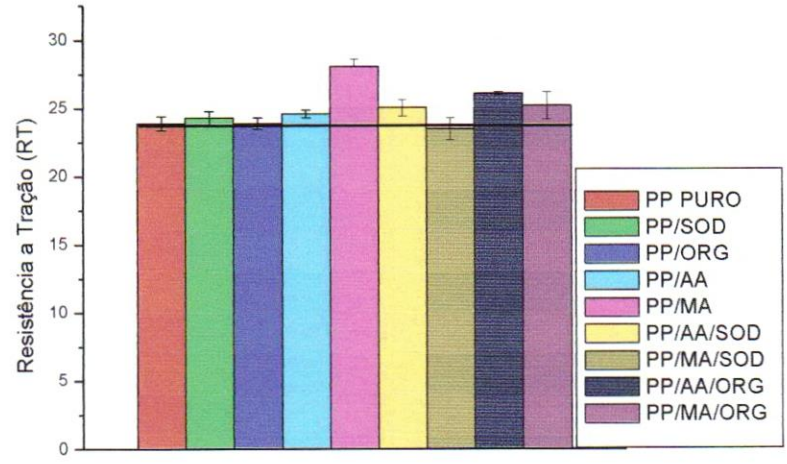


Figura 40 - *Resistência à Tração Máxima no Ponto de Escoamento do PP puro e dos sistemas PP/argila, PP/PP-g-AA/argila e PP/PP-g-MA/Argila com 3% de argila natural.*

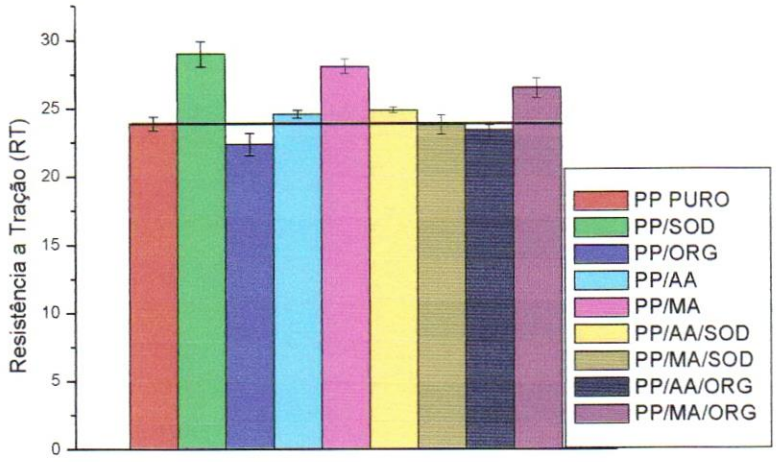


Figura 41 - *Resistência à Tração Máxima no Ponto de Escoamento do PP puro e dos sistemas PP/argila, PP/PP-g-AA/argila e PP/PP-g-MA/Argila com 1% de argila purificada.*

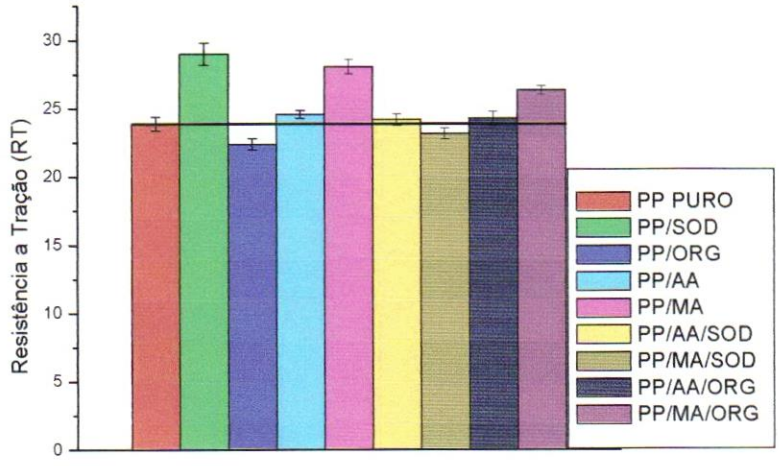


Figura 42 - *Resistência à Tração Máxima no Ponto de Escoamento do PP puro e dos sistemas PP/argila, PP/PP-g-AA/argila e PP/PP-g-MA/Argila com 3% de argila purificada.*

A Tabela 9 e as Figuras 44, 45, 46 e 47 apresentam os resultados do alongamento até a ruptura (em percentagem) para os sistemas com 1 e 3% em peso de argila natural e purificada. Observa-se que o alongamento até a ruptura de todos os sistemas com argila, inclusive os sistemas PP/PP-g-AA e PP/PP-g-MA, apresentou valores bem superiores ao do PP puro. O mais surpreendente foi que a adição da argila organofílica aos sistemas PP/PP-g-AA e PP/PP-g-MA contribui para elevar ainda mais a ductilidade, sobressaindo com o melhor resultado o sistema PP/PP-g-AA/ORG com 1% de argila purificada, onde todos os corpos de prova ensaiados não romperam dentro do limite da máquina. A explicação para este comportamento não é simples tendo em vista a complexidade dos sistemas. Na literatura sobre nanocompósitos poliméricos não foi encontrado nenhum sistema que apresentasse essa tendência de aumento de ductilidade com a presença de argila, exceção para o sistema epoxy/argila, onde os autores (Pinnavaia et al. 2000) atribuíram esse comportamento ao efeito plastificante dos íons plastificantes presentes entre as camadas da argila, e efeitos conformacionais do polímero na interface matriz/argila porém a explicação para este fenômeno ainda não é conclusiva.

Para o comportamento apresentado nos sistemas PP/argila utilizados neste trabalho, acredita-se que os tactóides formados pela intercalação de moléculas do polímero entre as camadas da argila, conforme observado no MET, são delaminados durante o processo de deformação sob tração após o limite de escoamento. Esse mecanismo, fazendo-se uma analogia ao mecanismo de escorregamento de planos cristalinos, provavelmente deverá colaborar para o aumento da ductilidade do material, conforme esquema do mecanismo de deformação dos tactóides proposto na Figura 43 a seguir.

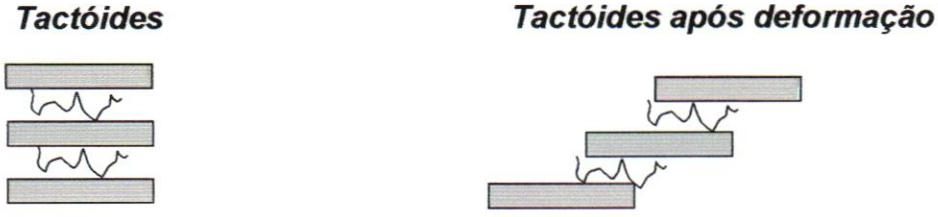


Figura 43 – *Mecanismo proposto de deformação do tactóides.*

Tabela 9 - Percentagem de Alongamento ate a ruptura (ε) do PP puro e sistemas PP/argila, PP/compatibilizantes e PP/compatibilizantes/argila

Material - composição	(ε) (%)	(ε) (%)	(ε) (%)	(ε) (%)
	1%Natural	1%Purificado	3%Natural	3%Purificado
PP Puro	63,2 ± 9,2	63,2 ± 9,2	63,2 ± 9,2	63,2 ± 9,2
PP/SOD	**249 ± 71**	103 ± 33	**220,7 ± 49**	191,6 ± 27,5
PP/ORG	**259,3± 71**	268,6 ± 4	**276,3 ± 76**	285,2 ± 63,3
PP/PP-g-AA(90/10)	265,5 ± 67	265,5 ± 67	265,5 ± 67	265,5 ± 67,3
PP/PP-g-MA(90/10)	101,4 ± 25	101,4 ± 25	101,4 ± 25	101,4 ± 25
PP/AA/SOD	**191,3 ± 33**	207,5 ± 68	**228,9 ± 80**	244,2 ± 57,4
PP/MA/SOD	**255,9 ± 80**	332,8 ± 17,1	**161,8 ± 34**	288 ± 70,7
PP/AA/ORG	**268,4 ± 63**	360>>	**180,3 ± 54**	219,1 ± 73,4
PP/MA/ORG	**241,13 ± 66**	231 ± 47	**213,1 ± 87**	183,8 ± 48,4

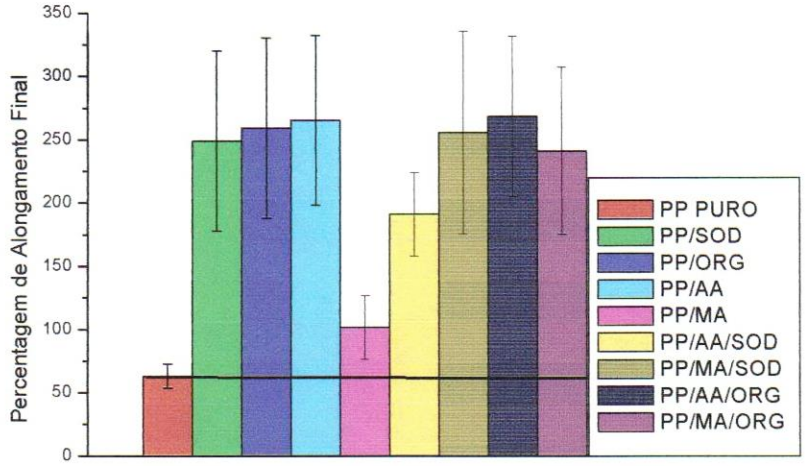


Figura 44 - *Percentagem de Alongamento Final (ε) dos Materiais do PP puro e dos sistemas PP/argila, PP/PP-g-AA/argila e PP/PP-g-MA/Argila com 1% de argila natural.*

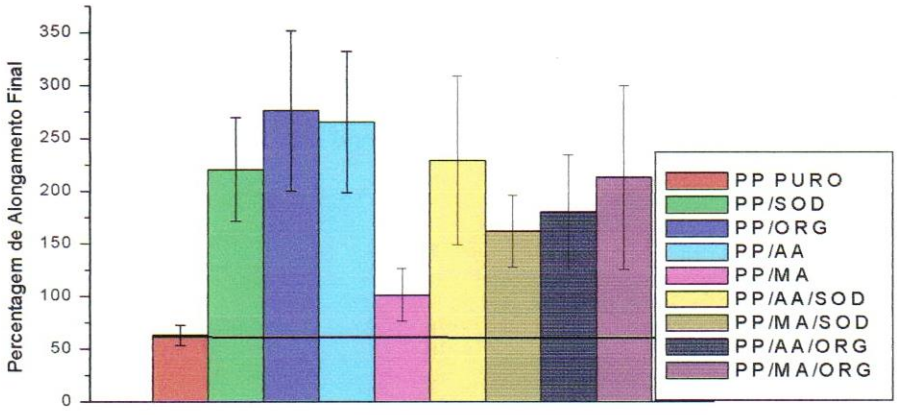


Figura 45 - *Percentagem de Alongamento Final (ε) dos Materiais do PP puro e dos sistemas PP/argila, PP/PP-g-AA/argila e PP/PP-g-MA/Argila com 3% de argila natural.*

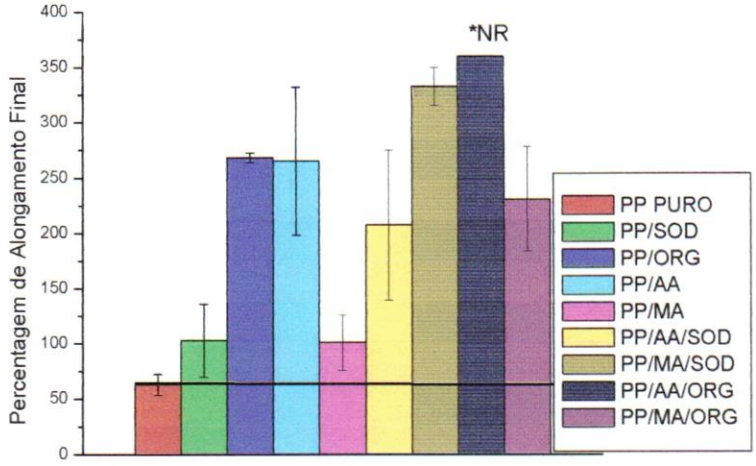


Figura 46 - *Percentagem de Alongamento Final (ε) dos Materiais do PP puro e dos sistemas PP/argila, PP/PP-g-AA/argila e PP/PP-g-MA/Argila com 1% de argila purificada.*
**NR- nenhum dos corpos de provas romperam*

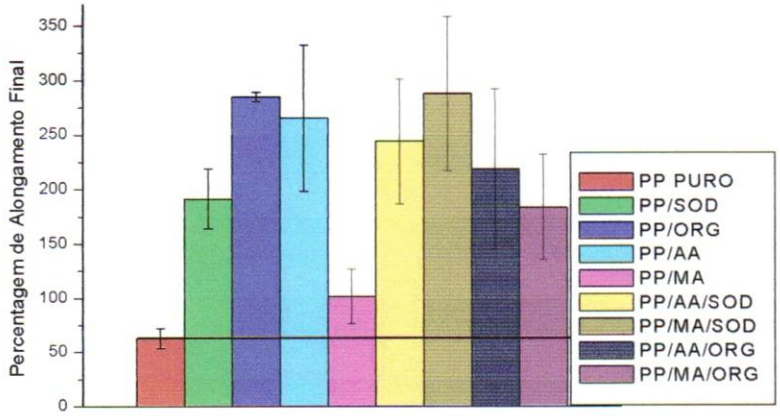


Figura 47 - *Percentagem de Alongamento Final (ε) dos Materiais do PP puro e dos sistemas PP/argila, PP/PP-g-AA/argila e PP/PP-g-MA/Argila com 3% de argila purificada.*

A Tabela 10 e as Figuras 48, 49, 50 e 51 apresentam os resultados de tenacidade (em Joules) para os sistemas com 1 e 3% em peso de argila natural e purificada. Observa-se que a tenacidade de todos os sistemas com argila, inclusive os sistemas PP/PP-g-AA e PP/PP-g-MA, apresentaram valores bem superiores ao do PP puro. Observa-se que na mistura PP/compatibilizante o PP-g-AA contribuiu mais para elevar a tenacidade que o sistema PP-g-MA. A tenacidade do sistema com 1% em peso de argila purificada PP/PP-g-AA/ORG não pôde ser calculada, pois nenhum dos corpos de prova ensaiados foi rompido. Estes resultados seguem o mesmo comportamento dos apresentados pelo alongamento até a ruptura, uma vez que foi calculado pela área sob a curva tensão em função da deformação máxima até o ponto de ruptura. Este comportamento é importante para os nanocompósitos, pois necessitam de uma energia maior para romperem completamente.

Tabela 10 - *Tenacidade (J) do PP puro e dos sistemas PP/compatibilizantes/argilas*

Material - composição	Tenacidade(J)	Tenacidade (J)	Tenacidade (J)	Tenacidade (J)
	1% Natural	1% Purificado	3% Natural	3% Purificado
PP Puro	34,7 ± 4,4	34,7 ± 4,4	34,7 ± 4,4	34,7 ± 4,4
PP/SOD	131,35 ± 35	16,5 ±18,4	115 ± 24	106,9 ± 15,8
PP/ORG	135 ± 33	128,6 ± 8,4	140,8 ± 38	150,2 ± 33,9
PP/PP-g-AA(90/10)	142,9 ± 36,9	142,9 ± 36,9	142,9 ± 36,9	142,9 ± 36,9
PP/PP-g-MA(90/10)	57,6 ± 13,7	57,6 ± 13,7	57,6 ± 13,7	57,6 ± 13,7
PP/AA/SOD	107,8 ± 18	113,3 ± 35,3	126,5 ± 42,8	132,3 ±29,9
PP/MA/SOD	141,6 ± 46	172,9 ± 6,6	90,03 ± 19	150,6 ± 35,2
PP/AA/ORG	145,6 ± 33	>>	97,4 ± 28	118,3 ± 39,5
PP/MA/ORG	131,42 ± 35	129,7 ± 29,1	113,6 ± 46	102,3 ± 26,1

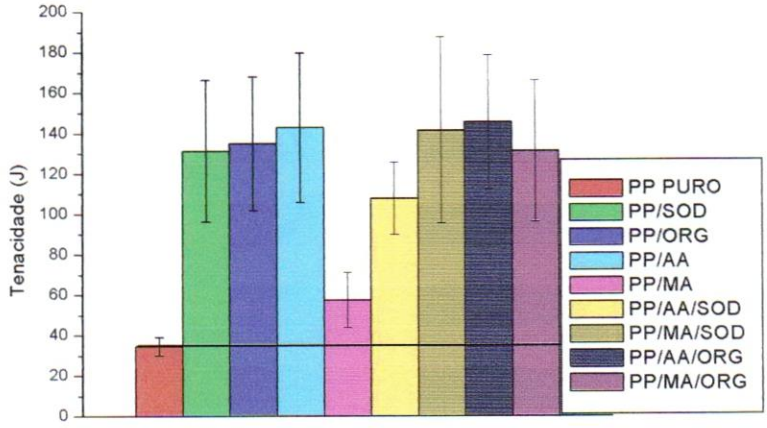


Figura 48 - *Tenacidade (em Joules) dos Materiais do PP puro e dos sistemas PP/argila, PP/PP-g-AA/argila e PP/PP-g-MA/Argila com 1% de argila natural.*

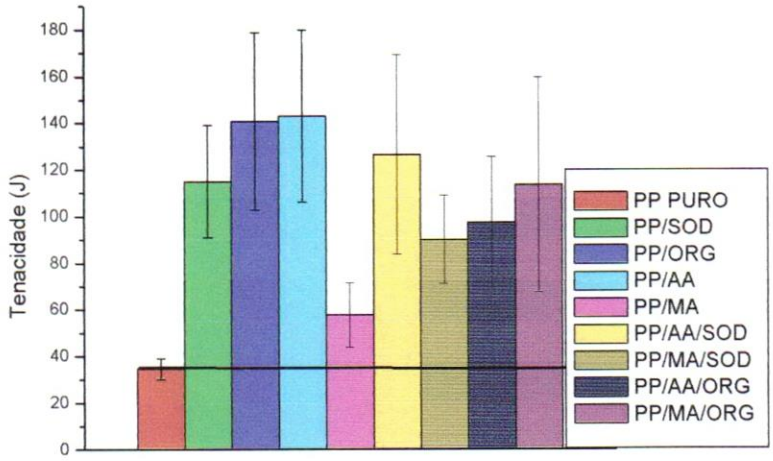


Figura 49 - *Tenacidade (em Joules)dos Materiais do PP puro e dos sistemas PP/argila, PP/PP-g-AA/argila e PP/PP-g-MA/Argila com 3% de argila natural.*

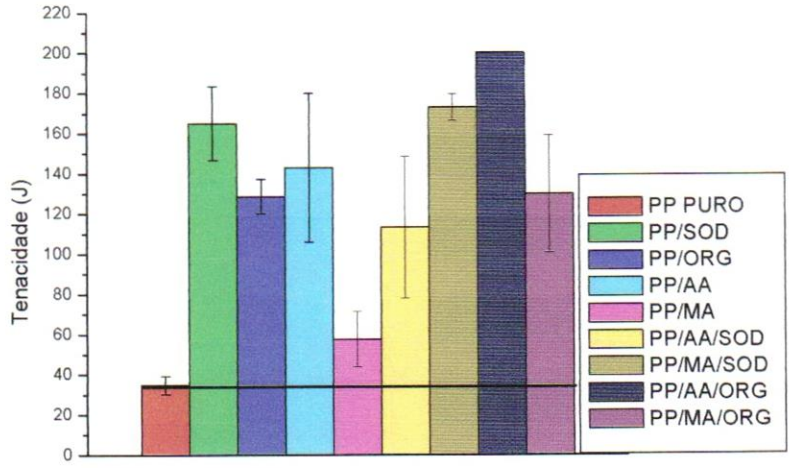


Figura 50 - *Tenacidade (em Joules)dos Materiais do PP puro e dos sistemas PP/argila, PP/PP-g-AA/argila e PP/PP-g-MA/Argila com 1% de argila purificada.*

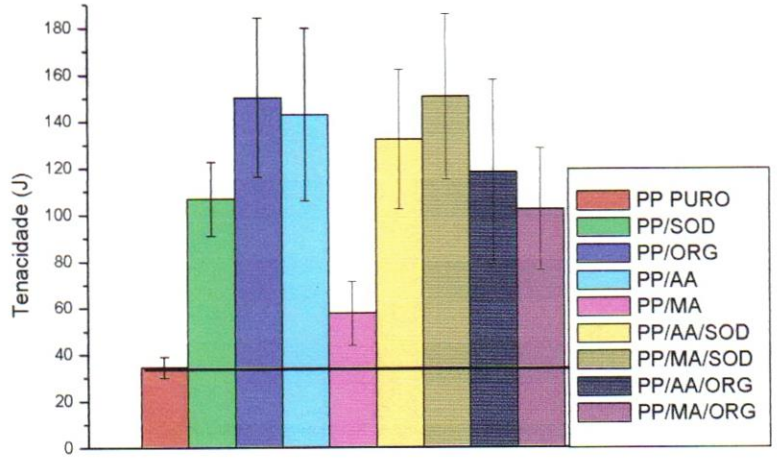


Figura 51 - *Tenacidade (em Joules)dos Materiais do PP puro e dos sistemas PP/argila, PP/PP-g-AA/argila e PP/PP-g-MA/Argila com 3% de argila purificada.*

4.2.5.2 Ensaio de Impacto Izod

A Tabela 11 e as Figuras 52, 53, 54 e 55 apresentam os resultados de resistência ao impacto Izod para os sistemas com 1 e 3% em peso de argila natural e purificada. Observa-se que a resistência ao impacto Izod de todos os sistemas com argila, inclusive os sistemas PP/PP-g-AA e PP/PP-g-MA, apresentou valores ligeiramente inferior ao do PP puro, exceto para os sistemas PP/MA/SOD com 1 e 3% de argila purificada que apresentaram valores superiores. Aparentemente o efeito do teor, a purificação e organofilização da argila, bem como o tipo de compatibilizante, não apresentaram diferenças significativas nessa propriedade. Na literatura verifica-se que no sistema PP/organofílica a R.I é reduzida com teores de argila de até 7% (Lopez 2003).

Tabela 11 – Resistência ao impacto Izod (J/m)

Material - composição	RI (J/m)	RI (J/m)	RI (J/m)	RI(J/m)
	1% Natural	1% Purificado	3% Natural	3% Purificado
PP Puro	45,98 ± 1,21	45,98 ± 1,21	45,98 ± 1,21	45,98 ± 1,21
PP/SOD	28,97 ± 3,78	34,25 ± 3,55	28,58 ± 2,37	35,94 ± 2,47
PP/ORG	30,58 ± 5,79	38,84 ± 5,63	30,36 ± 2,82	40,22 ± 3,54
PP/PP-g-AA(90/10)	44,36 ± 5,86	44,36 ± 5,86	44,36 ± 5,86	44,36 ± 5,86
PP/PP-g-MA(90/10)	41,62 ± 0,31	41,62 ± 0,31	41,62 ± 0,31	41,62 ± 0,31
PP/AA/SOD	34,41 ± 3,94	39,09 ± 4,77	28,52 ± 2,86	30,12 ± 4,09
PP/MA/SOD	35,20 ± 2,31	60,61 ± 9,21	31,91 ± 2,75	58,97 ± 7,38
PP/AA/ORG	29,48 ± 3,86	31,48 ± 3,25	25,69 ± 3,22	27,75 ± 4,42
PP/MA/ORG	34,11 ± 10,48	33,78 ± 2,58	29,36 ± 3,22	30,64 ±4,42

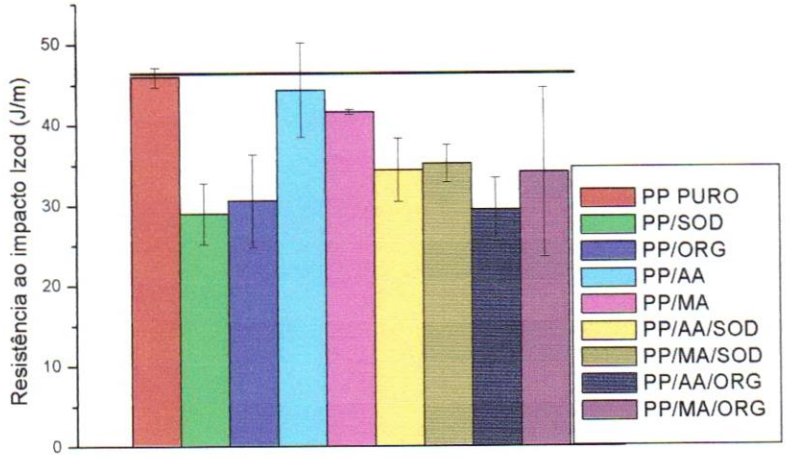


Figura 52 – *Resistência ao Impacto Izod do PP puro e dos sistemas PP/argila, PP/PP-g-AA/argila e PP/PP-g-MA/Argila com 1% de argila Natural.*

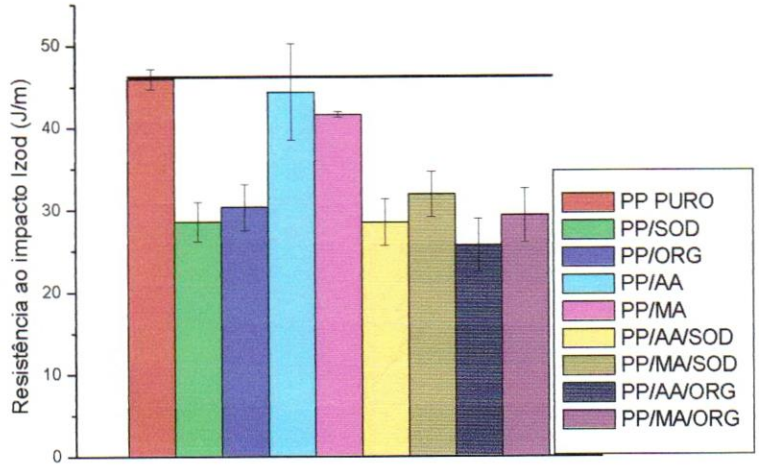


Figura 53 – *Resistência ao Impacto Izod do PP puro e dos sistemas PP/argila, PP/PP-g-AA/argila e PP/PP-g-MA/Argila com 3% de argila Natural.*

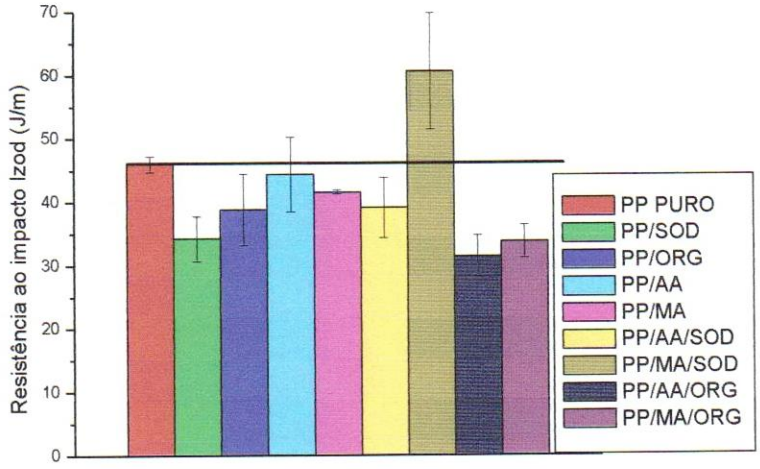


Figura 54 – *Resistência ao Impacto Izod do PP puro e dos sistemas PP/argila, PP/PP-g-AA/argila e PP/PP-g-MA/Argila com 1% de argila Purificada.*

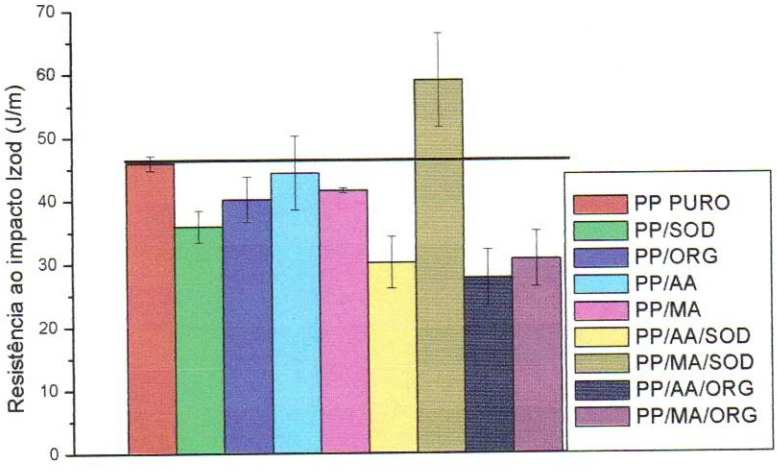


Figura 55 – *Resistência ao Impacto Izod do PP puro e dos sistemas PP/argila, PP/PP-g-AA/argila e PP/PP-g-MA/Argila com 3% de argila Purificada.*

5 CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados neste trabalho, conclui-se que:

- A análise química mostrou que o processo de purificação foi eficiente para redução dos teores de alguns minerais acessórios;
- A análise granulométrica mostrou que o processo de purificação foi eficiente em retirar as frações grosseiras, porém reduziu as frações finas;
- As análises de FTIR e de DRX mostraram que o sal foi intercalado nos espaços interlamelares da argila sódica tornando-a organofílica;
- A análise de DRX dos sistemas com argila mostrou que as distâncias interplanar basal (d_{001}) não foram afetadas pela purificação e concentração de argila e pela presença de compatibilizantes;
- O alargamento dos picos de DRX dos sistemas com argila organofílica para valores de 2θ menores e a morfologia de tactóides revelada na análise microscópica, indicaram a formação de nanocompósitos com estrutura predominante intercalada.
- A análise térmica DSC mostrou que as temperaturas de fusão cristalina, de cristalização e o grau de cristalinidade não foram significativamente afetados pela concentração, purificação e organofilização da argila, nem pelo tipo e presença de compatibilizantes.
- De acordo com as análises por TG-DTG, a estabilidade térmica dos sistemas com 3% de argila organofílica e compatibilizantes foi melhor e que a purificação da argila não influenciou na sua estabilidade térmica.
- Os resultados de propriedades mecânicas mostraram que houve uma melhoria nas propriedades mecânicas, especialmente no alongamento final e tenacidade.

6 SUGESTOES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Aumentar a concentração dos sais no processo de organofilização das argilas.
- Utilizar compatibilizantes oligoméricos.
- Utilizar extrusora dupla rosca modular com vários perfis de rosca com elementos de mistura dispersiva e distributiva e variar as condições operacionais.
- Utilizar matrizes de polipropileno com diferentes pesos moleculares.
- Preparar concentrados de argila com os compatibilizantes oligoméricos

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAIR, R.O.J.; YOSHIDA, I.V.P.; GONÇALVES, C.M., Efeito das condições de processamento nas propriedades de nanocompósitos baseados em polipropileno" Anais do 8^0 Congresso Brasileiro de Polímeros (CD-Rom) – Águas de Lindóia –SP, 957-958,2005

ANDRADE, D.L.A.C.S. Desenvolvimento de nanocompósitos polipropileno/bentonita através da técnica de intercalação por fusão, Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, p 48, 2003

BARBOSA, R.; Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional para o desenvolvimento de nanocompósitos de PEAD - Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, 2005

BOYDE, S.A.; MORTLAND, M.M.; CHIOU, C.T. Sorption characteristics of organic compounds on hexadecyltrmethylammonium-esmevtite, Soil Science Society. American Journal, 54, 652-657, 1998.

CANEVAROLO, S.V.Jr. Técnicas de Caracterização dos Polímeros. Artliber, São Paulo-Sp, 2004.

CHAO, D.; DEMIN, J.; HUI, H.; BAOCHUN, G.; HAOQUN, H. How organo-montmorillonite truly affecs the structure and properties of polypropylene – Polymer Testing, 24, p 94-100, 2005

CHINELLATO.A.C.; VIDOTTI, S.E.; HUG-H.; PESSAN. L.A. "Compatibilizing effect of maleated and acrylic acid modified polypropylene on the properties and morphology of polypropylene/organoclay nanocomposite" Américas Regional Meeting Proceedings, 2004

CHOW, W.S.; BAKAR, A; ABU.; MOHD ISHAK, Z.A.; KARGER-KOCSIS, J, Effect of maleic anhydride-grafted polypropylene on the mechanical and morphological properties of organoclay reinforced polyamide 6/polypropylene nanocomposite". European Polymer Journal n.41, p687-698, 2005.

Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), Bentonita Sumário Mineral Brasileiro, 2001

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

DÍAZ, V.F.R., Preparação a 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.

DÍAZ, V.F.R. Obtenção de Argilas Organofílicas partindo-se de argila esmectita e do sal quaternário de amônio Arquard 2ht-75, Anais do 43° Congresso Brasileiro de Cerâmica (CD-Rom), Florianópolis –SC, 43201-43213, 1999.

DING, C., JIA, D., HE, H., GUO, B., HONG, H., "How organo-montmorillonite truly affects the structure and properties of polypropylene". Polymer Testing, 24. p 94-100, 2005.

FARIAS, I. L., Desenvolvimento de nanocompósitos Polietileno Tereftalato/bentonita - Dissertação (Mestrado) dentro do programa de Ciência e Engenharia de Materiais – PPG-CEMat – Universidade Federal de Campina Grande-PB, 2006

FERREIRA, H,S.,Obtenção e argilas organofílicas purificadas para uso em fluidos de perfuração, dissertação – Dissertação (Mestrado) dentro do programa de Ciência e Engenharia de Materiais – PPG-CEMat – Universidade Federal de Campina Grande-PB, p 38, 2005

GILMAR, J. W., Flammability and thermal stability studies of polymer layred-silicate (Clay) nanocomposite, Applied Clay Science, 15, 31-49, 1999.

GRIMSHAW, R.W., The Chemistry and Physics of Clays, 4° Ed, ThechBooks, 1971.

JOSÉ, C.L.V."Caracterization and adsorption of phenol by organofhilic clays" International Latin-American Conference on Power Technology, v.3, 2001.

JOSÉ, C.L.V.; DÍAZ.; BUCHELER, P.P., Sinterização de argilas organofílicas visando seu uso no controle ambiental de resíduos de fenol, Anais do 46° Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Paulo, maio, 2002.

JOY, K.; MISHRA, 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, 42, p. 1995-2002, 2005.

KAEMPFER, D.;THOMANN, R.; MULHAUPT, R. Melt compounding of syndiotatic polypropylene nanocomposite containing organophilic layered silicates and in situ formed core/shell nanoparticles". Polymer; 43 p. 2909-2916, 2002

KORNMANN, X., Synthesis and characterization of thermo set-clay nanocomposite, Introduction, Publicação Interna, Lulea Tekniska Universite, 1999.

KOZAK, M & DOMKA, L ., Adsorption of quaternary ammonium salts on montmorillonite, Journal of physical and chemistry of solids, , 65, 441-445, 2004.

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

LEE, K.Y.; GOETTLER, L.A.; Structure-property relationships in polymer blend nanocomposite. Polymer Engineering and Science, 44, n 6, 2004

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

LUCCIULLI, A. & PALANO. F., Nanocomposite prepared by grafting-melt intercalation. Apostila, Universita Degli Studi di Lecce, 2003

MESSERSMITH, P. B & GIANNELIS, E.P., Synthesis and barrier properties of poly (ε – caprolactone) – layered silicate nanocomposite, Journal Applied of Polymer. Science Part A, 33, 1047-1057, 1995.

NOVAK, B., "Hybrid nanocomposite materials – Beteween inorganic glasses and organic polymers", Adv. Mater.,5,p.422-432, 1993. Programa Nacional de P&D em Nanociencia e Nanotecnologia: plano de implementação 2001-2005. ww.cnpq.br

PELEGRINI, T.; KOHMANN, M. T.; MAULER, S.R.; BARBOSA, V,R.; LIBERMAN, A,S.; SIMANKE, G,A. Cinética de cristalização de nanocompósitos de polipropileno" Anais do 8^0 Congresso Brasileiro de Polímeros (CD-Rom) – Águas de Lindóia –SP, 898-899, 2005

PINNAVAIA, T. J.; BEALL, G.W.; Polymer-clay nanocomposite, John Wiley Sons, LTD, New York, 2000.

RAMOS FILHO, F. G.; Preparação de nanocompósitos polipropileno/bentonita: avaliação das propriedades mecânicas e estabilidade térmica - Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, 2004.

RAY, S. S. & OKAMOTO, M., Polymer/Layered silicate nanocomposite: a review from preparation to processing., Progress in Polymer Science, 28, 1539-1641, 2003

SABINE,S., LECHENER, F. "Processo aproveita equipamentos convencionais na formulação de nanocompósitos". Plástico Industrial,Out, p.104-115. 2004

SAUJANYA, C. & RADHAKRISHNAN, S. "Structure development and crystallization behavior of PP/nanoparticulate composite". Polymer, 42, p. 6723-6731. 2001.

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

SHI, H.; LAN, T.; PINNAVAIA, T. J., Interfacial effects on the reinforcement properties of polymerorganoclay nanocomposite, Chemistry of Material, 8 , 1584-1587, 1996.

SHIA, D.; HUI, C.Y.; BURNSIDE, S.D.; GIANNELIS, E. P., An interface model for the prediction of young's Modulus of Layered Silicate-elastomer nanocomposite, Polymer Compound, 19, 608-617, 1998.

SILVA, P.L.; BARBOSA, V.R.; LIBERMANN,S; MAULER, S. R., Nanocomposito de copolímero heterofásico de polipropileno - Anais do 8º Congresso Brasileiro de Polímeros (CD-Rom) – Águas de Lindóia –SP, 615-616, 2005

SINGH, P.K.; PANKEY, A.; CHARMA, V.P., Evolution of oil well drilling fluid using yield point and plastic viscosity correlation, Research and Industry, Vol 3 São Paulo, 1992.

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

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

TON, M., PERRIN, S, F., COLE, C, K., Polyolefin Nanocomposite Formulation and development , Polymer Engineering and science, July 2004, Vol. 44, Nº 7;

WANG, D.; WIKIE, C.A.; In-situ reactive blending to prepared polystyrene-clay and polypropylene-clay nanocomposite, Polymer Degradation and etabilyty, 80. p. 171-182, 2003

WANG, Y.; CHEN, F.B.; LI, C.Y.; WU, K.C., Melt processing of polypropylene/clay modified with maleated polypropylene compatibilizes. Composites: Part B, 35, p.111-124, 2004

USUKI, A.; KOIWAI, A.; KOJIMA, Y.; KAWASUMI, M.; OKADA, A.; KARAUCHI T, KAMIGAITO, O., "Interaction of nylon 6- clay surface and mechanical properties of nylon 6 – clay hybrid", Journal of Applied Polymer Science, 55, 119-123, 1995.

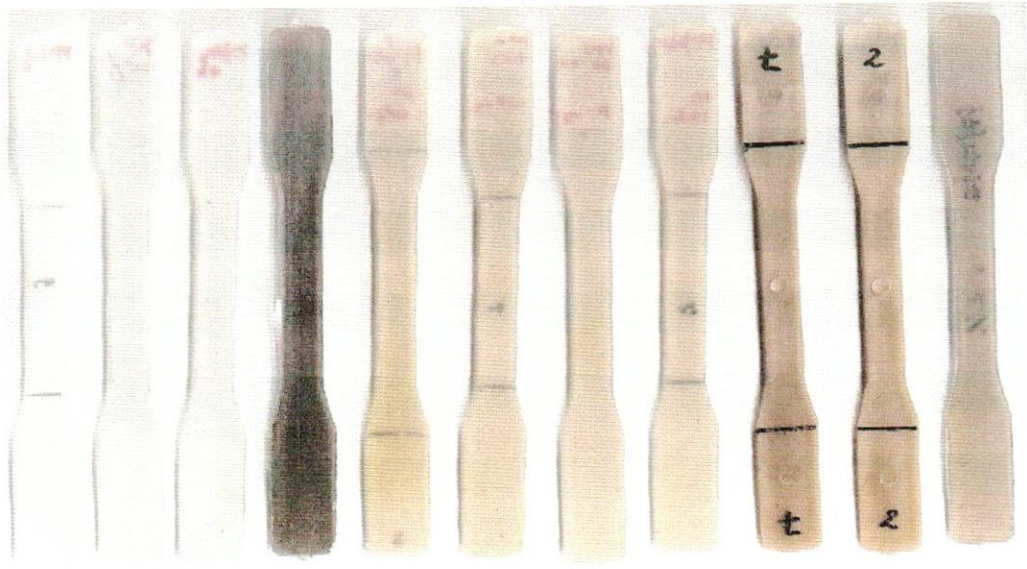
XU, W.; LIANG, G.; ZHAI, H.; TANG, S.; HANG, G.; PAN, E. Preparation and Crystallization Behavior of PP/pp-g-MAH/Org-MMT Nanocomposite, European Polymer Journal, 39, 1467-1474, 2003.

Anexo

Tabela 12 – Propriedades de Controle do Polipropileno (Copolímero Random RP 347)

	Método ASTM	**Unidades**	**Valores**
Índice de Fluidez (230^0 c/2,16kg)	D – 1238-L	g/10 min	10
Propriedades Típicas - PP			
	Método ASTM	**Unidades**	**Valores**
Densidade	D-792A	g/cm^3	0,902
Módulo de Flexão	D-790	GPa	1,09
Resistência a Tração no Escoamento	D-638	MPa	30
Alongamento no Escoamento	D-638	%	15
Dureza Rockwell	D-785-A	Escala R	75
Resistência ao Impacto Izod a 23^0C	D-256-A	J/m	64
Temperatura de Deflexão Térmica (HDT) a 1820 kPa	D-648	°C	51
Temperatura de Deflexão Térmica (HDT) a 1820 kPa	D-648	°C	79
Temperatura de Amolecimento Vicat – 1Kg	D-1525	°C	127

Figura 56 – Imagens dos Corpos de Prova dos Sistemas com PP



1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11

1 - PP

2 - PP/PP-g-AA

3 - PP/PP-g-MA

4 - PP/Argila Bentonita Policatiônica 1%

5 - PP/Argila sódica Purificada 1%

6 - PP/Argila Organofílica Purificada 1%

7 - PP/PP-g-AA/Argila Organofílica purificada 1%

8 - PP/PP-g-MA/Argila Organofílica purificada 1%

9 - PP/ Argila sódica Purificada 3%

10 - PP/ Argila Organofílica Purificada 3%

11 - PP/ Cloisita 30B 3%