

UNIVERSIDADE DA REGIÃO DE JOINVILLE – UNIVILLE

MESTRADO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS

GUILHERME CHINI COLONETTI

**INFLUÊNCIA DO TEOR DE MONTMORILONITA NAS PROPRIEDADES DO
POLIPROPILENO E A RECICLAGEM DOS NANOCOMPÓSITOS OBTIDOS POR
INJEÇÃO**

JOINVILLE

2017

GUILHERME CHINI COLONETTI

**INFLUÊNCIA DO TEOR DE MONTMORILONITA NAS PROPRIEDADES DO
POLIPROPILENO E A RECICLAGEM DOS NANOCOMPÓSITOS OBTIDOS
POR INJEÇÃO**

Dissertação para a obtenção do título de Mestre em
Engenharia de Processos na Universidade da Região de
Joinville (UNIVILLE).

Orientadora: Dra. Ana Paula Testa Pezzin
Coorientador: Dr. André Lourenço Nogueira

JOINVILLE

2017

Catálogo na publicação pela Biblioteca Universitária da Univille

Colonetti, Guilherme Chini

C719i

Influência do teor de montmorilonita nas propriedades do polipropileno e a reciclagem dos nanocompósitos obtidos por injeção/ Guilherme Chini Colonetti; orientadora Dra. Ana Paula Testa Pezzin, coorientador Dr. André Lourenço Nogueira. – Joinville: UNIVILLE, 2017.

73 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos – Universidade da Região de Joinville)

1. Bentonitas. 2. Nanocompósitos (materiais). 3. Termoplásticos - Reciclagem. I. Pezzin, Ana Paula Testa (orient.). II. Nogueira, André Lourenço (coorient.). III. Título.

CDD 668.423

Termo de Aprovação

“Influência do Teor de Montmorilonita nas Propriedades do Polipropileno e a Reciclagem dos Nanocompósitos obtidos por Injeção”

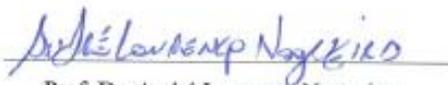
por

Guilherme Chini Colonetti

Dissertação julgada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos, área de concentração Engenharia de Processos e Tecnologias Limpas e aprovada em sua forma final pelo Programa de Mestrado em Engenharia de Processos.



Profa. Dra. Ana Paula Testa Pezzin
Orientadora (UNIVILLE)



Prof. Dr. André Lourenço Nogucira
Coorientador (UNIVILLE)



Profa. Dra. Elisabeth Wisbeck
Vice-Coordenadora do Programa de Mestrado em Engenharia de Processos (UNIVILLE)

Banca Examinadora:



Profa. Dra. Ana Paula Testa Pezzin
Orientadora (UNIVILLE)



Profa. Dra. Paloma Santos Balzer
(UNISOCIESC)



Profa. Dra. Ana Paula Kurek
(UNIVILLE)

Joinville, 31 de março de 2017.

DEDICATÓRIA

“A gratidão é uma forma singular de reconhecimento, e o reconhecimento é uma forma sincera de gratidão.”

(Alan Vaszatte)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por ter colocado em meu caminho bons amigos e familiares, por me manter com saúde e permitir-me concluir o Mestrado em Engenharia de Processos.

Aos meus pais, Getúlio Colonetti e Fatima Chini, por investirem em minha formação profissional e à minha irmã Nicole Chini Colonetti, por sempre acreditar em mim e apoiar meus pais nessa decisão. À minha esposa Patrícia e à minha filha Luiza por serem pessoas que me inspiram a cada dia e me dão força para continuar lutando sempre pelos meus objetivos.

Aos meus colegas de trabalho, aos do curso e aos tantos outros que conheci nessa cidade durante os nove anos que residi aqui, muito obrigado por tudo e os agradeço do fundo do coração.

A todos os funcionários da empresa Britânia que me ajudaram na injeção dos corpos de prova, em especial o setor de injeção e o Sr. Veneziano, que mesmo depois de não pertencer ao quadro de funcionários deu a liberdade de poder fazer os testes na empresa.

À empresa Spectrochem Ltda. pela doação da nanoargila, à UNIVILLE pela oportunidade de poder completar um sonho, à UDESC pela realização de alguns ensaios e a todas as outras pessoas pelas ótimas conversas e dicas sobre diferentes assuntos e por todo o conhecimento pessoal e profissional que agreguei em algum momento devido à companhia, pelo apoio e incentivo em seguir em frente.

Agradeço também à minha orientadora Dra. Ana Paula Testa Pezzin e o co-orientador Dr. André Lourenço Nogueira, por acreditarem no desenvolvimento do meu trabalho e repassarem todo o conhecimento.

Obrigado a todos por fazerem parte da minha história, meus sinceros agradecimentos!

RESUMO

O presente estudo possui como objetivo principal avaliar a influência do teor de nanoargila nas propriedades morfológicas, mecânicas e térmicas dos nanocompósitos de polipropileno (PP) com montmorilonita (MMTO), bem como avaliar a influência da reciclagem nas propriedades desses compósitos. Para atender o proposto, foram preparadas formulações fixando o percentual de polipropileno com anidrido maleico graftizado (PP-g-AM) em 15% e variando o percentual de MMTO em 1, 2, 5 e 7%, a fim de comparar essas formulações com o polipropileno (PP) e o efeito de reciclagem que essas formulações poderão sofrer com a variação do número de ciclos de reprocessos. O material obtido foi processado em uma injetora hidráulica monorosca, obtendo corpos de prova chamados de primários em formato de gravata. O reprocessamento foi realizado com a moagem do material em um moinho de facas, logo após o material moído foi injetado novamente obtendo o segundo ciclo do material e, posteriormente, até atingir o quarto ciclo. As amostras foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), ensaio mecânico sob tração, análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). As micrografias de MEV da superfície das amostras de todas as formulações analisadas apresentaram fratura frágil. Com relação à incorporação da nanoargila, não houve uma boa dispersão de MMTO na fase contínua (matriz de PP), apresentando aglomerados e vazios que podem ser melhor visualizados a partir da formulação contendo 2% de nanoargila. Os resultados de resistência à tração e módulo de Young para as amostras contendo nanoargila não apresentaram alterações significativas, fazendo com que a nanoargila atuasse apenas como carga. As análises de TGA mostraram que quando adicionado 2% MMTO, a temperatura de degradação extrapolada (T_{onset}) aumentou 17,10% quando comparada com o PP, sendo esse o melhor resultado encontrado. As curvas de DSC não mostraram variação na temperatura de fusão (T_{m2}) com a adição de MMTO nem para as amostras reprocessadas. Já o grau de cristalização (α_c) apresentou variações significativas, tendo como destaque a formulação com 5% de MMTO, onde o α_c foi 66,70%, cerca de 26,80% superior ao PP. A má dispersão da nanoargila na matriz polimérica pode ter sido afetada pela não utilização dos materiais em forma de *masterbatch* e pelo tipo de equipamento utilizado. As análises térmicas indicaram um aumento na estabilidade térmica do material e um aumento no grau de cristalização para maioria das formulações contendo nanoargila, reprocessadas ou não, mostrando que o método utilizado não afetou essas propriedades.

Palavras-chaves: injeção, montmorilonita organofílica, nanocompósitos, polipropileno, reciclagem.

ABSTRACT

The aim of the present study was to evaluate the influence of nanoclay content on the morphological, thermal and thermal properties of polypropylene (PP) nanocomposites with montmorillonite (MMTO), as well as to evaluate the influence of recycling on the properties of these composites. To meet the purpose, formulations were prepared by fixing the percentage of polypropylene with graphitized maleic anhydride (PP-g-AM) in 15% and varying the percentage of MMTO in 1, 2, 5 and 7%, in order to compare these formulations with the polypropylene (PP) and the recycling effect that these formulations can undergo with the variation in the number of reprocessing cycles. The obtained material was processed by directly at the single screw hydraulic injector, obtaining specimens called ties in the form of ties. Reprocessing was carried out by grinding the material in a knife mill, soon after the ground material was injected again, obtaining the second cycle of the material and, subsequently, until reaching the fourth cycle. The samples were evaluated by scanning electron microscopy (SEM), mechanical tensile test, thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). SEM micrographs of the surface of the samples of all formulations analyzed showed fragile fracture. In relation to the incorporation of nanoclay, there was no good dispersion of MMTO in the continuous phase (PP matrix), presenting agglomerates and voids that can be better visualized from the formulation containing 2% of nanoargila. The results of tensile strength and Young's modulus for the samples containing nanoclay did not show significant changes, causing the nanoclay to act only as a charge. The TGA analysis showed that when 2% MMTO was added, the extrapolated degradation temperature (Tonset) increased 17.10% when compared to PP, which was the best result found. The DSC curves did not show variation in the melt temperature (T_m) with the addition of MMTO nor for the reprocessed samples. On the other hand, the degree of crystallization (α_c) showed significant variations, with emphasis on the formulation with 5% MMTO, where α_c was 66.70%, about 26.80% higher than PP. The poor dispersion of nanoclay in the polymer matrix may have been affected by the non-use of the *masterbatch* materials and the type of equipment used. The Thermal analyzes indicated an increase in thermal stability of the material and an increase in the degree of crystallization for most formulations containing nanoargila, reprocessed or not, showing that the method used did not affect these properties.

Key words: injection, nanocomposites, organophilic montmorillonite, polypropylene, recycling.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Relação de área superficial/volume para geometrias variadas de nanocarga	18
Figura 2 - Esquema dos três principais tipos de estruturas de nanocompósitos resultantes da interação da argila com a matriz polimérica: a) microcompósito; b) intercalada; c) esfoliada ou delaminada	20
Figura 3 - Fluxograma simplificado das técnicas para geração de nanocompósitos.	21
Figura 4 - Estrutura da montmorilonita	23
Figura 5 - Estrutura da MMTO modificada organicamente com sais de amônio quaternário	24
Figura 6 - Esquema do mecanismo de reações químicas de graftização do anidrido maleico em PP	26
Figura 7 - Fluxograma do processamento e caracterização dos corpos de prova	36
Figura 8 - Amostras recobertas com fina camada de ouro.....	37
Figura 9 - Material plastificado na rosca, contendo nanoargila	39
Figura 10 – Corpos de prova: PP, PP.1R, PP.4R	40
Figura 11 - Material com diferentes percentuais de nanoargila.....	41
Figura 12 - Micrografias dos corpos de prova PP 50x (A), PP 500x (B), PP.1R 33x (C) e PP.4R 50x (D)	42
Figura 13 - Micrografias de superfície de fratura dos corpos de prova: PP.AM.1%MMTO 33x (E); PP.AM.1%MMTO 33x (F); PP.AM.1%MMTO.1R 33x (G); PP.AM.1%MMTO.1R 300x (H); PP.AM.1%MMTO.4R 33x (I); PP.AM.1%MMTO.4R 1000x (J) , PP.AM.1%MMTO.4R 2000x (K) e PP.AM.1%MMTO.4R 2000x (L)	43
Figura 14 - Micrografias de superfície de fratura dos corpos de prova: PP.AM.2%MMTO 500x (M), PP.AM.2%MMTO 2000x (N), PP.AM.5%MMTO 500x (O), PP.AM.5%MMTO 2000x (P), PP.AM.5%MMTO.1R 500x (Q) e PP.AM.5%MMTO.1R 2000x (R).....	46
Figura 15 - Micrografias de superfície de fratura dos corpos de prova: PP.AM.7%MMTO 500x (S), PP.AM.7%MMTO 1000x (T), PP.AM.7%MMTO 2000x (U), PP.AM.7%MMTO 2000x (V), PP.AM.7%MMTO.1R 1000x (W) e PP.AM.7%MMTO.1R 1900x (X).....	48
Figura 16 - Gráfico dos resultados do ensaio de tração para as amostras PP, PP.1R, PP.4R, PP.AM.1%MMTO, PP.AM.1%MMTO.1R, PP.AM.1%MMTO.4R,	

PP.AM.2%MMTO, PP.AM.5%MMTO, PP.AM.5%MMTO.1R, PP.AM.7%MMTO, PP.AM.7%MMTO.1R: a) resistência à tração; b) módulo de Young; c) alongamento na ruptura.....	49
Figura 17 - Curvas de TGA para as amostras PP, PP.1R e PP.4R a) curvas TG; b) curvas DTG.	54
Figura 18 - Curvas de TGA para as amostras PP.AM.1%MMTO, PP.AM.1%MMTO.1R, PP.AM.1%MMTO.4R, PP.AM.2%MMTO, PP.AM.5%MMTO, PP.AM.5%MMTO.1R, PP.AM.7%MMTO e PP.AM.7%MMTO.1R a) curvas TG; b) curvas DTG.	57
Figura 19 - Curvas de DSC para as formulações a) PP, PP.1R e PP.4R b) PP.AM.1%MMTO, PP.AM.1%MMTO.1R, PP.AM.1%MMTO.4R, PP.AM.2%MMTO, PP.AM.5%MMTO, PP.AM.5%MMTO.1R, PP.AM.7%MMTO e PP.AM.7%MMTO.1R	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades do Polipropileno	16
Tabela 2 - Parâmetros, valores e unidade de medida usados na injeção	34
Tabela 3 - Formulações elaboradas com suas nomeclaturas e números de ciclos ..	35
Tabela 4 - Resultados dos ensaios de tração das formulações PP, PP.1R, PP.4R, PP.AM.1%MMTO, PP.AM.1%MMTO.1R, PP.AM.1%MMTO.4R, PP.AM.2%MMTO, PP.AM.5%MMTO, PP.AM.5%MMTO.1R, PP.AM.7%MMTO, PP.AM.7%MMTO.1R	51
Tabela 5 - Dados da T_{onset} e $T_{máx}$ obtidos das curvas de TGA para as amostras PP, PP.1R, PP.4R, PP.AM.1%MMTO, PP.AM.1%MMTO.1R, PP.AM.1%MMTO.4R, PP.AM.2%MMTO, PP.AM.5%MMTO, PP.AM.5%MMTO.1R, PP.AM.7%MMTO e PP.AM.7%MMTO.1R	55
Tabela 6 - Dados da análise DSC das formulações PP, PP.1R, PP.4R, PP.AM.1%MMTO, PP.AM.1%MMTO.1R, PP.AM.1%MMTO.4R, PP.AM.2%MMTO, PP.AM.5%MMTO, PP.AM.5%MMTO.1R, PP.AM.7%MMTO e PP.AM.7%MMTO.1R	61

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Técnicas utilizadas para obtenção de nanocompósitos com argila.....	22
--	----

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIações

ABS	Copolímero de estireno-butadieno-acrilonitrila
ASTM	Sociedade Americana de Ensaio de Materiais
DSC	Calorimetria diferencial exploratória
EPS	Poliestireno expandido
EVA	Poli[(etileno)-co-(acetato de vinila)]
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MMT	Montmorilonita
MMTO	Montmorilonita organofílica
OS	Poliestireno
PA	Poliamida
PC	Policarbonato
PE	Polietileno
PET	Poli(tereftalato de etileno)
PP	Polipropileno
PP-g-AM	Polipropileno graftizado com anidrido maleico
PTFE	Politetrafluoretileno
PVC	Poli(cloreto de vinila)
SAN	Copolímero de estireno-acrilonitrila
T_c	Temperatura de cristalinização (°C)
T_g	Temperatura de transição vítrea (°C)
TGA	Análise termogravimétrica
T_m	Temperatura de fusão (°C)
$T_{m\acute{a}x}$	Temperatura máxima de degradação (°C)
T_{onset}	Temperatura de <i>Onset</i> (°C)
α_c	Grau de cristalização

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 OBJETIVOS	13
1.1.1 Objetivo geral.....	13
1.1.2 Objetivos Específicos	13
2 REFERENCIAL TEÓRICO	15
2.1 POLÍMEROS	15
2.1.1 Definições	15
2.1.2 Polipropileno (PP)	16
2.2 MODIFICAÇÕES DE POLÍMEROS	17
2.3 ESTRUTURA DE NANOCOMPÓSITOS	19
2.5 AGENTE COMPATIBILIZANTE	25
2.6 RECICLAGEM.....	26
2.7 ESTADO DA ARTE	27
3 MATERIAIS	33
3.1 MATERIAIS	33
3.2 PROCESSAMENTO	33
3.3 CARACTERIZAÇÃO	36
3.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	36
3.3.2 Ensaio mecânico sob tração	37
3.3.3 Análise termogravimétrica (TGA)	38
3.3.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	38
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	39
4.1 PROCESSAMENTO	39
4.2 CARACTERIZAÇÃO	41
4.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	41
4.2.2 Ensaio mecânico sob tração	49
4.2.3 Análise termogravimétrica (TGA)	54
4.2.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	59
CONCLUSÃO	63
REFERÊNCIAS	65

1 INTRODUÇÃO

O polipropileno (PP) é um termoplástico semicristalino pertencente ao grupo das poliolefinas, sendo um dos polímeros comercialmente mais importantes pela sua aplicabilidade, viabilidade econômica e durabilidade. Seu consumo continua em ascensão, devido às suas boas propriedades, tais como: baixa densidade, baixa higroscopicidade, ótimo balanço entre rigidez e tenacidade, boa transparência e brilho, boa resistência ao fissuramento, resistência a altas temperaturas, baixo custo e fácil processabilidade (OLIVEIRA JÚNIOR, 2006).

O campo de aplicação dos polímeros requer novas propriedades as quais muitas vezes o polímero puro não possui. Neste contexto, surgem os nanocompósitos poliméricos, como uma das formas de modificar as propriedades dos polímeros por meio da incorporação de nanoreforços (BOESEL, 2001).

Um dos materiais nanométricos utilizados em pesquisas com nanocompósitos e suas aplicações são as argilas, devido à variedade e às interessantes propriedades que esses materiais apresentam. No entanto, várias dessas aplicações só são possíveis após a organofilização, permitindo ampliar os horizontes de aplicação das nanoargilas, gerando novos materiais e novas aplicações (PAIVA; MORALES; DIAZ, 2008).

A montmorilonita (MMT) é um dos filosilicatos mais usados na obtenção de nanoargilas organofílicas, possuindo duas características que a torna mais interessante para a aplicação em nanocompósitos: a capacidade de as camadas lamelares incharem ao se separar uma das outras e a de permitir a troca do tipo de cátion, onde são comumente modificadas com sais de amônio quaternário para favorecer a mistura polímero/nanoargila. Mesmo assim, para melhorar ainda mais as propriedades e a intercalação e adesão do polímero com a nanoargila organofílica é também utilizado um agente compatibilizante (VOSSEN, 2009).

Os agentes compatibilizantes polares promovem melhor adesão entre a matriz e as partículas, auxiliando também na dispersão das partículas no polímero. O PP graftizado com anidrido maleico é o compatibilizante mais utilizado comercialmente e em pesquisas (ARDANUY *et al.*, 2008). Alguns autores que utilizaram em seus estudos o anidrido maleico graftizado foram Braga (2012), Kleinschmidt, Becker e Balzer (2009) e Paiva e Morales (2006).

Estudos no processo de reciclagem de polímeros vêm sendo realizados em várias Universidades, Institutos de Pesquisas e empresas do mundo, constatando que o polímero processado uma vez pode apresentar alterações em suas propriedades, causadas por mudanças químicas, tais como a degradação térmica e a oxidação devido ao ciclo de aquecimento (MYLLA, 1998).

A forma mais comum para a reciclagem dos plásticos é a reciclagem mecânica, que consiste na reutilização de resíduos para obtenção de outro artefato plástico, por meio de reprocessamento em equipamentos industriais de transformação de plásticos (MANO, 2004 *apud* SANTOS, 2008).

Neste contexto, o presente estudo busca obter nanocompósitos de PP com diferentes percentuais de MMTO, utilizando o PP graftizado com anidrido maleico como agente compatibilizante, através do processamento por injeção, obtendo corpos de prova denominados de primários e com até quatro ciclos de reprocessamento, avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), ensaio mecânico sob tração, análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Avaliar a influência do teor de nanoargila nas propriedades morfológicas, mecânicas e térmicas dos nanocompósitos de PP/MMTO, bem como avaliar a influência da reciclagem nas propriedades desses compósitos obtidos por injeção.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Obter nanocompósitos de PP/MMTO pelo processo de injeção;
- Caracterizar os nanocompósitos de PP/MMTO com diferentes percentuais de argila (1, 2, 5 e 7%);
- Avaliar a influência do teor de nanoargila (1, 2, 5 e 7%) nas propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas dos nanocompósitos de PP/MMTO por análises de MEV, ensaio mecânico sob tração, TGA e DSC;

- Comparar os resultados obtidos das formulações primárias e reprocessadas ao PP;
- Reciclar os nanocompósitos de PP/MMTO com diferentes percentuais de nanoargila (1, 2, 5 e 7%) e caracterizar por análises de MEV, ensaios mecânicos sob tração, TGA e DSC;
- Avaliar a influência do número de ciclos de reciclagem nas propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas dos nanocompósitos de PP/MMTO com diferentes percentuais de nanoargila (1, 2, 5 e 7%) e para as formulações de PP.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 POLÍMEROS

2.1.1 Definições

Os polímeros, cuja palavra origina-se do grego *poli* (muitos) e *mero* (unidade de repetição) são macromoléculas compostas por muitas (dezenas milhares) unidades de repetição, denominadas *meros*, unidas por ligações de covalentes. Dependendo do tipo do monômero (estrutura química), do número médio de *meros* por cadeia e do tipo de ligação covalente, os polímeros podem ser classificados como plásticos, borrachas e fibras (CANEVAROLO JÚNIOR, 2006). O petróleo é a principal matéria-prima utilizada para a fabricação dos polímeros.

Devido a sua grande aplicabilidade, viabilidade econômica e durabilidade, a utilização dos polímeros é encontrada nos mais diversos setores, tais como: construção civil, alimentos, automóveis, máquinas e equipamentos, produtos de metal, dentre outros (PIATTI; RODRIGUES, 2005).

Os polímeros podem ser classificados como termoplásticos ou termorrígidos (termofixos), dependendo das suas características de solubilidade e fusibilidade. Segundo a Associação Brasileira da Indústria de Plásticos - ABIPLAST (2015), os termoplásticos são recicláveis, podendo ser moldados diversas vezes por ação da temperatura e da fusão, já os termofixos sofrem reações químicas que impedem uma nova fusão, impossibilitando a sua reciclagem. Canevarolo Júnior (2006) divide o grupo dos termoplásticos em dois subgrupos, os termoplásticos amorfos e os termoplásticos semicristalinos. Cita-se como exemplo de termoplástico amorfo, o poliestireno (PS) e o policarbonato (PC) e de termoplásticos semicristalinos, o polietileno (PE), o polipropileno (PP) e as poliamidas (PA). Como exemplos de termofixos, citam-se o poliuretano (PU), poliacetato de etileno vinil (EVA) e a baquelite.

De acordo com o Perfil 2015 da ABIPLAST, em 2015 o PP correspondeu a 19,40% do consumo das principais aplicações do plástico por tipo de resina, ficando atrás apenas do PE e de suas subdivisões (de alta densidade, baixa densidade linear e de baixa densidade).

2.1.2 Polipropileno (PP)

O PP é um polímero termoplástico polimerizado a partir do propeno ($\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_3$ ou C_3H_6) de estrutura semicristalina pertencente ao grupo das poliolefinas. Para Araújo (2010) alguns fatores podem alterar as propriedades do PP, entre elas o grau de cristalinidade, a tenacidade e a massa molar. A Tabela 1 apresenta as principais propriedades do PP segundo Blass (1998) e Mano (2004).

Tabela 1 - Propriedades do Polipropileno

Propriedades	Valor	Unidade
Massa molar	80.000-500.000	mol
Densidade	$\cong 0,90$	g/mol
Índice de refração	1,49	g/cm ³
Temperatura de transição vítrea (T_g)	4-12	°C
Temperatura de fusão (T_m)	165-175	°C
Resistência à tração no escoamento	25-43	MPa
Resistencia á tração na ruptura	15-33	MPa
Alongamento na ruptura	15-530	%

Fonte: Adaptado BLASS, 1998 e MANO, 2004.

De acordo com Blass (1998) e Mano (2004), as propriedades em destaque do PP são boa resistência química, boa resistência ao impacto, baixo custo, bom isolante térmico, boa estabilidade térmica, baixa densidade, bom isolante elétrico, fácil moldagem, usinagem e soldagem. Devido a essas características, o PP pode ser processado facilmente por diferentes processos, tais como: injeção, extrusão, termoformagem e sopro.

Apesar das boas características apresentadas pelo PP, com o avanço da tecnologia e de novas aplicabilidades da engenharia, essas características não atendem as crescentes exigências do mercado, sendo necessário utilizar materiais com propriedades superiores do PP convencional (WASCHBURGER, 2006).

Para Silvano (2012), a utilização da nanotecnologia é uma estratégia para melhorar ou modificar as propriedades dos nanocompósitos com matriz polimérica de PP. Os nanocompósitos obtidos podem apresentar melhorar as propriedades de barreira, estabilidade térmica, resistência a chamas, condutividade térmica e elétrica, entre outros.

2.2 MODIFICAÇÕES DE POLÍMEROS

As modificações das propriedades térmicas, mecânicas e físicas podem ser feitas por meio da incorporação de aditivos e pela produção de blendas poliméricas.

Os aditivos comumente utilizados com o talco e a fibra de vidro são componentes adicionados aos polímeros com o objetivo de baixar o custo, facilitar o processamento, dentre outros. Já as blendas poliméricas são misturas de dois ou mais polímeros, utilizadas como materiais de engenharia e com aplicações nas indústrias automobilísticas e aeroespacial (MASSON; AGNELLI, 2000).

Com o avanço tecnológico, os requisitos exigidos aos materiais comuns sofreram alterações, levando ao surgimento de compósitos/nanocompósitos capazes de atender às novas necessidades de aplicações.

O termo nanotecnologia surgiu com o objetivo de desenvolver novos materiais, produtos e processos baseados na crescente capacidade da tecnologia moderna de manipular átomos e moléculas (BORSCHIVER *et al.*, 2005; VENTURA, 2009).

Os compósitos/nanocompósitos são formados geralmente de duas ou mais fases, sendo uma contínua conhecida como matriz e, uma fase dispersa, o reforço. Para a formação do compósito é necessário haver uma interação química e/ou física entre a matriz e o reforço (MASSON; AGNELLI, 2000; MELO; PIMENTA, 2004). A matriz é responsável na estrutura por unir fisicamente os filamentos de reforços, as partículas de cargas minerais, pigmentos e outros aditivos, transferindo cargas mecânicas para o reforço, sendo responsável pela rigidez e forma estrutural. A matriz envolve e isola cada filamento ou partícula de carga, de maneira que as mesmas possam atuar separadamente, o que interrompe ou diminui a propagação de trincas e fissuras. A matriz também permite a obtenção de elevada qualidade de acabamento superficial e garante impermeabilidade, resistência química e proteção contra abrasão e desgaste. A escolha correta da matriz orgânica possibilita a obtenção de propriedades específicas como ductilidade, resistência ao impacto, rigidez, dentre outros (IMA, 2014).

Os reforços são materiais dispostos na forma filamentar, particulado ou laminar (escamas), com a função de absorver as cargas mecânicas aplicadas nos compósitos estruturais. São responsáveis por garantir a rigidez e resistência mecânica, como tração, flexão, compressão, impacto, estabilidade térmica e outras

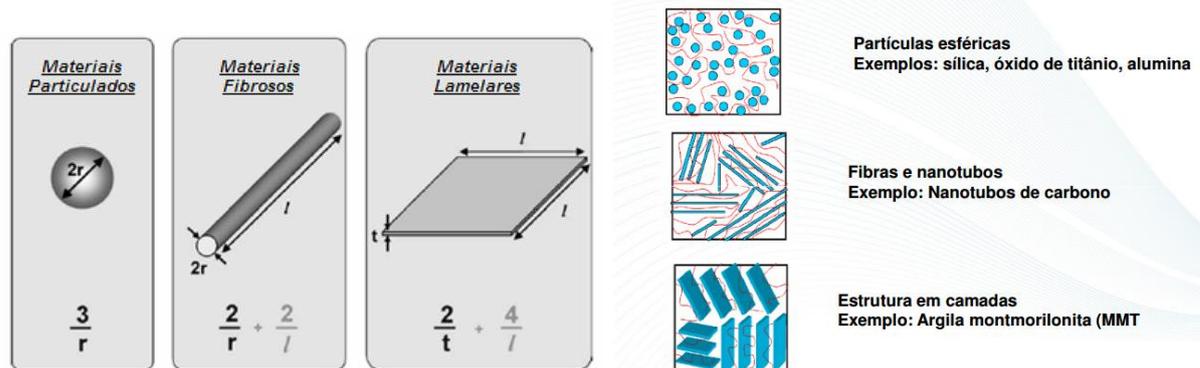
propriedades estruturais. Conforme o tipo de reforço empregado, permite isolamento ou condutividade elétrica (IMA, 2014).

Os nanocompósitos devem oferecer propriedades superiores a de um aditivo, ou seja, propriedades físicas, químicas e térmicas melhores que as de seus componentes individuais (VENTURA, 2009; CALLISTER JÚNIOR, 2002).

As áreas de aplicação da nanotecnologia abrangem praticamente todos os setores industriais e de serviços, com aplicações que demandam conhecimentos multidisciplinares, que visam aumentar a capacidade humana de manipular a matéria até os limites do átomo (BORSCHIVER *et al.*, 2005).

Para Coelho (2008), as nanoestruturas incorporadas em polímeros podem apresentar diferentes formas geométricas, cujas dimensões nanométricas podem ocorrer em três, duas ou uma dimensão, como apresentado na Figura 1.

Figura 1 - Relação de área superficial/volume para geometrias variadas de nanocarga



Fonte: Adaptado de THOSTENSON; LI; CHOU, 2005.

Partículas com três dimensões como as partículas esféricas de sílica, óxido de titânio e a alumina podem ser obtidas pelo processo sol-gel *in situ* e por polimerização direta nas superfícies esféricas. Com duas dimensões nanométricas e uma terceira dimensão em maior escala, por exemplo, têm-se os nanotubos de carbono, estudados principalmente por suas propriedades mecânicas e condutividade elétrica. Com apenas uma dimensão nanométrica, como é o caso da argila montmorilonita (MMTO), apresentam estruturas em camadas, com espessuras de poucos nanômetros e comprimentos de 100 nm a alguns micrômetros (COELHO, 2008).

Para Coelho (2008), uma das vantagens dos nanocompósitos em relação aos compósitos convencionais é a baixa concentração de cargas, em torno de 10%.

Além de cargas em menor quantidade, os nanocompósitos poliméricos apresentam propriedades mais atraentes em relação aos compósitos convencionais e também em relação aos polímeros puros: melhores propriedades mecânicas, aumento da estabilidade térmica, baixa permeabilidade a gases, água e hidrocarbonetos, elevada resistência química, retardância de chamas, maior transparência (em relação somente a compósitos convencionais), maior condutividade elétrica e geralmente recicláveis.

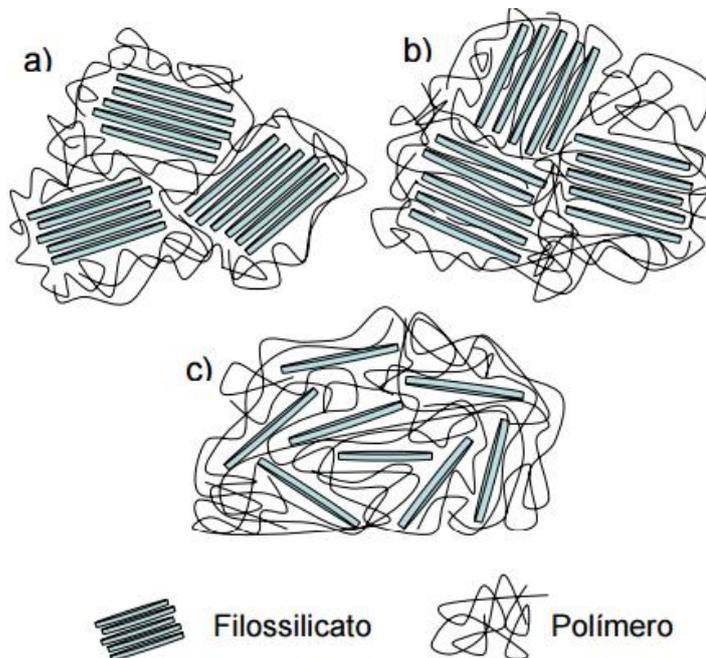
Paiva e Morales (2006) fundamentaram em seus estudos utilizando nanoargila nas concentrações de 2,5, 5, 7 e 10%, Waschburger (2006) concentrações de 1, 4 e 7,0% e Morelli (2009) de 1,5, 2,5, 5,0 e 7,5%. Todos esses estudos utilizaram extrusora de dupla rosca para o processamento do compósito.

2.3 ESTRUTURA DE NANOCOMPÓSITOS

Segundo Ray e Okamoto (2003 *apud* Dal Castel, 2012) podem ser obtidas três estruturas morfológicas quando a argila é dispersa na matriz polimérica: separada (microcompósito), caracterizada por ser semelhante a um compósito convencional, ou seja, as partículas de argila encontram-se aglomeradas; intercalada, quando as cadeias poliméricas conseguem difundir-se entre as galerias da argila promovendo, assim, a separação das camadas, possibilitando propriedades superiores a um compósito convencional e a delaminada ou esfoliada, na qual as camadas estruturais estão totalmente desorientadas na matriz, aumentando as interações polímero-argila, devido o aumento do contato superficial, trazendo melhorias significativas nas propriedades físicas e mecânicas do compósito.

A Figura 2 apresenta o esquema dos três principais tipos de estruturas de nanocompósitos resultantes da interação da argila com a matriz polimérica.

Figura 2 - Esquema dos três principais tipos de estruturas de nanocompósitos resultantes da interação da argila com a matriz polimérica: a) microcompósito; b) intercalada; c) esfoliada ou delaminada



Fonte: COELHO, 2008.

Quando o polímero não é capaz de se inserir nas lamelas da argila, um microcompósito é obtido, porém, não pode ser considerado nanocompósito, pois a argila permanece com as camadas empilhadas como aglomerados por toda a matriz polimérica, conforme ilustrado na Figura 2a. Se as camadas mantiverem um padrão repetitivo de empilhamento das cadeias poliméricas intercaladas entre as camadas da argila, como representado na Figura 2b, a dispersão ainda não é completa, possuindo regiões heterogêneas de concentração de reforço, devido aos aglomerados de camadas intercaladas com cátions orgânicos e/ou polímeros. Esta dispersão desigual das camadas limita a transferência da tensão por todo o nanocompósito. Quando as camadas da argila estão separadas umas das outras e uniformemente dispersas na matriz polimérica, como ilustrado na Figura 2c, uma estrutura esfoliada ou delaminada é obtida (LEBARON; WANG; PINNAVAIA, 1999 *apud* PEIXOTO, 2012).

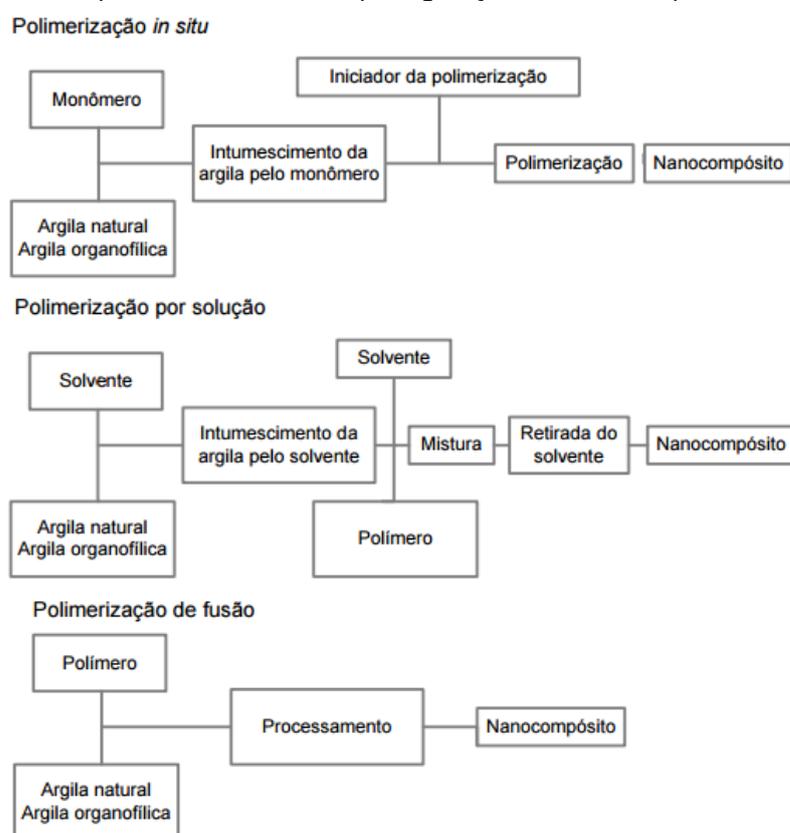
Para a maioria das aplicações, a completa esfoliação das lamelas da argila é o objetivo desejado no processo de formação dos nanocompósitos, pois desta forma é possível produzir nanocompósitos com o maior aperfeiçoamento das propriedades. Uma dispersão uniforme gera uma ligação interfacial entre as camadas individuais

da argila e da matriz polimérica, facilitando a transferência da tensão para o reforço (LEBARON, WANG; PINNAVAIA, 1999).

A incorporação de argilas na matriz dos polímeros pode ser conduzida por três processos: a polimerização *in situ*, polimerização por solução ou polimerização de fusão (FORNES *et al.*, 2001; PAVILIDOU, 2008 *apud* FERMINO, 2015).

A Figura 3 apresenta um fluxograma simplificado para cada técnica, indicando a utilização de argilas organicamente modificadas e também de argilas naturais. Na literatura há predominância da utilização de argilas organofílicas, como nos estudos de Lima (2015), Zehetmeyer (2012), Silvano (2012) e Bischoff (2010).

Figura 3 - Fluxograma simplificado das técnicas para geração de nanocompósitos



Fonte: BRAGANÇA, 2008.

A polimerização *in situ* consiste na inserção dos monômeros poliméricos nas galerias das nanopartículas, seguido da polimerização. A nanoargila é inchada em uma solução líquida que contém o monômero, assim a formação do polímero pode ser dada entre as camadas intercaladas. A polimerização pode ser iniciada por aquecimento, radiação ou por meio de um iniciador orgânico (BRAGANÇA, 2008; ALEXANDRE; DUBOIS, 2000; GRAEFF, 2012).

Na polimerização por solução, a argila modificada organicamente e o polímero devem ser dispersos no mesmo solvente compatível polar. Quando as camadas de argila estão inchadas é misturado o polímero já dissolvido, que absorve as camadas de silicatos expandidas. Então, o solvente é evaporado e as camadas voltam a se agruparem formando um nanocompósito intercalado. Na polimerização por fusão, a argila é misturada ao polímero em estado fundido por extrusão ou usando um misturador interno, com o objetivo de se obter melhores resultados de dispersão da argila na matriz polimérica (BRAGANÇA, 2008; ALEXANDRE; DUBOIS, 2000).

As formas de misturas mais empregadas são por meio de agitador magnético, por banho de ultrassom e por sonda de ultrassom (sonicação) (PRADO, 2015).

A polimerização por fusão é o método mais utilizado para a preparação de nanocompósitos com polímeros termoplásticos. As vantagens, desvantagens e exemplos da utilização dos três métodos apresentados estão sintetizados no Quadro 1.

Quadro 1 - Técnicas utilizadas para obtenção de nanocompósitos com argila

Processo	Vantagens	Desvantagens	Exemplos
Polimerização <i>in situ</i>	-Utilizado para polímeros poucos solúveis em água.	<ul style="list-style-type: none"> - A esfoliação da argila é dependente do intumescimento e da difusão dos monômeros na região interlamelar; - Oligômeros podem ser formados se a polimerização for incompleta; - Introdução de partículas estranhas ao meio reacional. 	Nylon, epóxi, poliuretanas, poliestireno, poliéster insaturado, poli (tereftalato de etileno), polióxido de etileno.
Polimerização por solução	-A utilização de meio aquoso, quando possível.	<ul style="list-style-type: none"> - Uso de grande quantidade de solvente; - A compatibilidade entre polímero, argila e o solvente é restrita a alguns casos. 	Látexes naturais e sintéticos, policaprolactona, acetato de celulose.
Polimerização de fusão	<ul style="list-style-type: none"> -Não utiliza solvente; -Custo de produção relativamente baixo; - Pode ser utilizada em uma grande variedade de polímeros. 	<ul style="list-style-type: none"> - Baixa penetração do polímero nas galerias de argila; - Utilização de grandes equipamentos para homogeneização (extrusão); -Degradação do substituinte orgânico devido à temperatura de fusão de alguns polímeros; - Necessidade da incorporação de grupos polares na matriz polimérica, quando utilizado para polímeros apolares. 	Poliiolefinas, poliamida, poliamida, poli (tereftalato de etileno), poliestireno.

Fonte: BRAGANÇA, 2008.

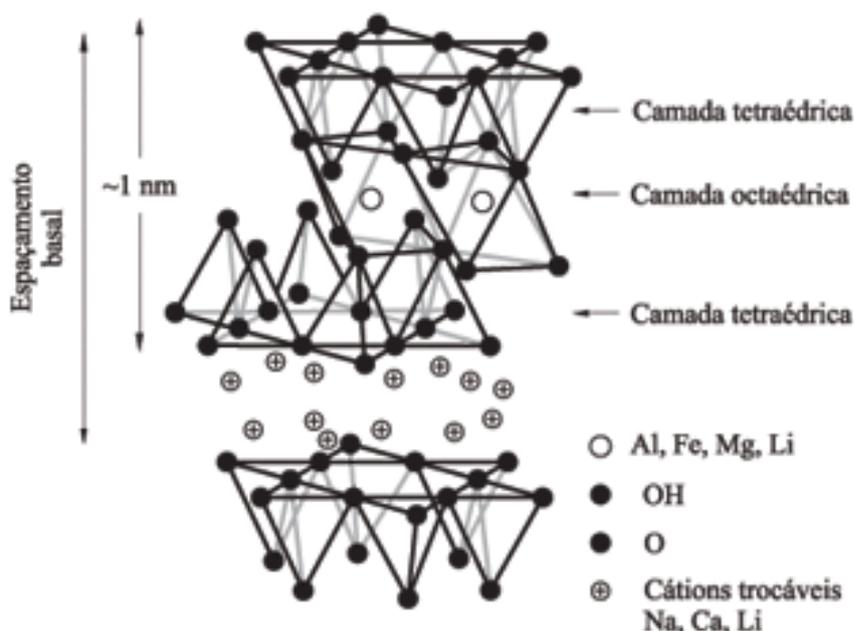
2.4 ARGILA MONTMORILONITA

As argilas mais utilizadas como reforço em compósitos e nanocompósitos são as bentonitas organicamente modificadas.

Para Paiva, Morales e Diaz (2008) a bentonita é uma terminologia tecnológica aplicada a argilas com granulação muito fina, formadas essencialmente por minerais do grupo das esmectitas. Hectorita, Saponita e Montmorilonita (MMT) são os tipos mais comuns de esmectitas usadas para a obtenção de nanocompósitos, sendo a MMT a mais comum.

Para Silva e Ferreira (2008), dentre as esmectitas a MMT é o argilomineral mais abundante, pertencente ao grupo dos filossilicatos, onde sua fórmula química geral é $M_{+1} x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$, sendo que M_{+1} representa um cátion monovalente e x representa o grau de substituição isomórfico. Possui partículas que podem variar o tamanho de 0,1 a 2 μm , com formato de placas ou lâminas. Essas estruturas no formato de placas possuem duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina, que são unidas entre si por átomos de oxigênio, conforme apresenta a Figura 4.

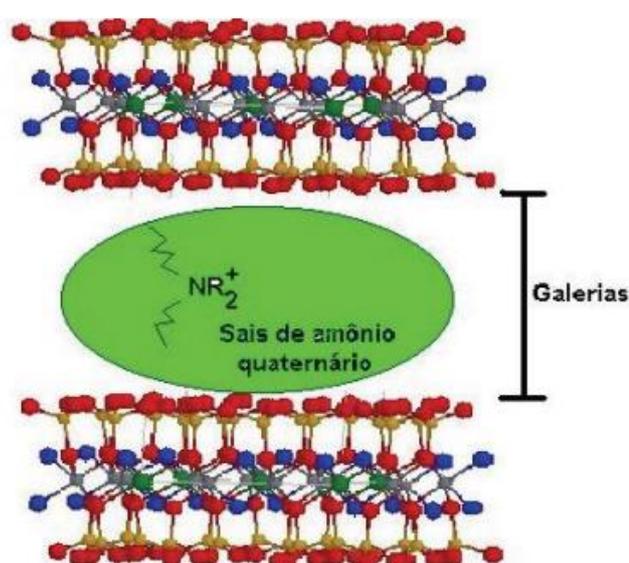
Figura 4 - Estrutura da montmorilonita



Fonte: KOMATSU *et al.*, 2014.

As argilas bentoníticas não podem ser usadas sem um prévio tratamento orgânico para que suas superfícies se tornem hidrofóbicas, pois naturalmente seu estado é hidrofílico. Estas argilas depois de tratadas são chamadas de argilas organofílicas (MMTO), contendo moléculas orgânicas intercaladas entre as camadas estruturais. Essas argilas são obtidas pela troca iônica dos cátions interlamelares de argilas catiônicas por cátions orgânicos, principalmente quaternários de amônio, conforme apresenta a Figura 5. Sendo assim, a superfície das lamelas individuais de argila torna-se hidrofóbica (SOUZA SANTOS, 1992).

Figura 5 - Estrutura da MMTO modificada organicamente com sais de amônio quaternário



Fonte: GONELLA, 2007.

Para que ocorra uma melhor interação da montmorilonita sódica, hidrofílica, com polímeros orgânicos, os cátions de sódio presentes na superfície da argila são substituídos por cátions orgânicos (organofilização) de amônio, fosfônio, imidazol, fluoro, anilina, além de líquidos iônicos e oligômeros (LEE; WU; JENG, 2006).

As principais barreiras na obtenção de nanocompósitos poliméricos estão ligadas às dificuldades de dispersão de pequenas quantidades de uma carga mineral em uma matriz polimérica e à contaminação das argilas. Para que ocorra a intercalação do polímero entre as galerias da argila, é necessário que esta expanda quando em contato com o polímero ou que seja incorporada a ele na forma expandida. O aumento da distância basal de silicatos em camadas pode ser obtido por meio de uma reação de organofilização, na qual os sais alquil quaternários de

amônio substituem cátions trocáveis (Na^+) da argila. Somente a fração esmectitas (Montmorilonita) da argila é capaz de ser organicamente modificada (ZANINI, 2008).

2.5 AGENTE COMPATIBILIZANTE

Estudos realizados por Waschburger (2006) demonstram a necessidade da utilização de agentes compatibilizantes para uma maior eficiência do nanocompósito PP/MMTO, pois o polipropileno possui uma baixa compatibilidade com outros materiais, resultado da natureza apolar de sua estrutura. Devido à estrutura apolar do PP é necessário usar agentes compatibilizantes polares para promover melhor adesão entre a matriz polimérica e a partícula que também auxilia na dispersão das nanopartículas no polímero (ARDANUY *et al.*, 2008).

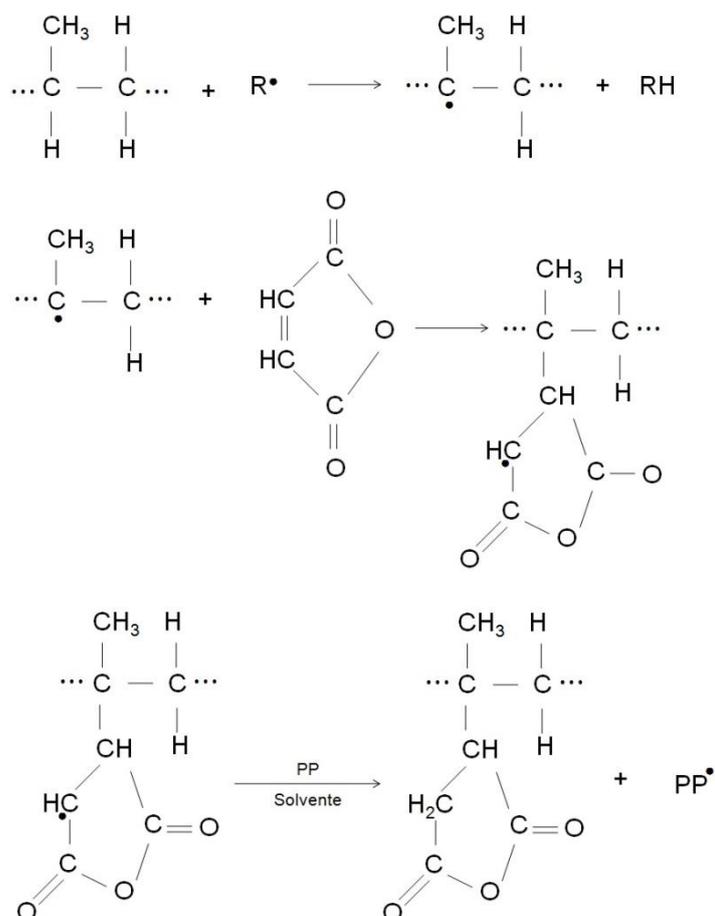
De acordo com Oliveira (2010), estudos já foram publicados relatando a importância do método de obtenção de nanocompósitos de PP. Esses estudos concordam com a necessidade da modificação das poliolefinas para melhorar a afinidade da matriz polimérica apolar e das nanocargas polares. O polipropileno graftizado com anidrido maleico (PP-g-AM) tem interação com a argila através de pontes de hidrogênio entre seu grupo funcional polar e o grupo de oxigênio da argila.

Segundo Bischoff (2010) e Giroto (2016), para que o agente compatibilizante seja eficiente é necessário que as moléculas consigam penetrar entre ambas as fases (matriz e carga), através da graftização. A penetração deve ocorrer a uma profundidade suficiente para garantir o entrelaçamento das cadeias constituintes do polímero e do compatibilizante e promover uma ligação ou interação forte com a carga, diminuindo a tensão superficial e melhorando a adesão entre as fases, conseqüentemente melhorando a dispersão das partículas.

O polipropileno, por apresentar uma estrutura inerte e baixo controle de reação de radical livre, ao graftizar com anidrido maleico, envolve também reações secundárias indesejáveis, como cisão-beta, transferência de cadeia e acoplamentos (GIROTO, 2016).

A Figura 6 apresenta o mecanismo de graftização do anidrido maleico em PP.

Figura 6 - Esquema do mecanismo de reações químicas de graftização do anidrido maleico em PP



Fonte: adaptado de NAQVI; CHOUDHARY; J.M.S., 1996 *apud* GIROTO, 2016.

2.6 RECICLAGEM

Uma das vantagens da reciclagem de materiais plásticos é a economia na utilização de petróleo para a obtenção de objetos transformados. Assim, além de reduzir o acúmulo de lixo polimérico, reduz o uso de petróleo com a finalidade de produzir polímeros sintéticos (DOS SANTOS, 2008).

Ao contrário do que se imagina no senso comum, a cadeia produtiva de reciclagem de resíduos, em especial, a dos materiais plásticos, envolve ciclos e interações relativamente complexos, especialmente por integrar atividades de naturezas distintas e envolve diversos tipos de agentes (cidadão, catadores, sucateiros, poder público, indústrias de transformação, dentre outros) (ZANIN; MANCINI, 2004).

A reciclagem de plásticos pode ser realizada por diferentes formas, conforme se considere a origem da matéria-prima ou o processo de reciclagem.

De acordo com Spinacé e De Paoli (2005), a reciclagem pode ser primária ou secundária. Na reciclagem primária, a matéria-prima é a fonte absolutamente confiável e limpa, onde os resíduos são recolhidos do próprio processo de fabricação (peças defeituosas, aparas, rebarbas), tendo o produto final reciclado com propriedades semelhantes da resina virgem. A reciclagem secundária utiliza resíduos sólidos urbanos do pós-consumo (conduites, sacos de lixo, componentes de carros), tendo um produto final com propriedade inferior a resina simples.

Dentro da divisão da ASTM temos outra subdivisão, que diz a respeito ao processo de reciclagem que o material plástico sofrerá. Em razão da necessidade de mencionar o processo, foi dividido em três formas: química, energética e mecânica.

Dentre as formas citadas, a mais utilizada para a reciclagem de plásticos é a reciclagem mecânica. Esse tipo de reciclagem se aplica a materiais termoplásticos, que podem ser moldados com aquecimento e que após o resfriamento podem ser novamente moldados (SANTOS, 2008). Para Zanin e Mancini (2004), o processo de reciclagem do plástico passa por etapas de seleção, moagem, lavagem, aglutinação e reprocessamento, originando o grânulo ou uma peça de material plástico reciclado. As propriedades do material podem ser ou não ser semelhantes ao do material virgem.

2.7 ESTADO DA ARTE

Durante as duas últimas décadas, o estudo de propriedades mecânicas de nanocompósitos de plásticos tem recebido atenção especial em razão de dois aspectos principais: a combinação das diferentes propriedades de polímeros e aditivos nanométricos cria novos produtos com propriedades melhoradas e, no caso da reciclagem de plásticos, a utilização das formulações pode gerar um maior número de reprocessamento sem afetar as propriedades, melhorando o aproveitamento do material reprocessado ao processo.

Strapasson (2004) estudou a valorização do PP através de sua mistura e reciclagem, apresentando como objetivo específico duas formas de reaproveitamento do PP para possibilitar a avaliação da influência das mesmas no material produzido final e também a produção de blendas para avaliação do comportamento mecânico. O reaproveitamento foi através de múltiplas extrusões, até o sétimo ciclo, para verificar a variação das suas propriedades física e química,

térmica e mecânica. Os materiais utilizados foram o polipropileno (PP-H301) e o polietileno (BC-818) de baixa densidade. A reciclagem do PP foi feita através de uma extrusora monorosca, onde o polímero foi submetido a até sete ciclos de extrusão em sequência. A cada novo ciclo uma determinada quantidade de material extrudado foi retirada do montante para a realização dos testes. O restante era imediatamente reprocessado, continuando essa rotina até se atingir o sétimo ciclo. Os corpos de prova foram injetados para a realização dos testes mecânicos. O estudo apresentou que a reciclagem do PP pelo método de extrusão pode ser feita até o terceiro ciclo sem que ocorra a perda de propriedades térmicas e mecânicas. O índice de fluidez, índice de cristalinidade e temperatura de fusão apontaram um início de degradação do material no quarto e sétimo ciclo. O alongamento de ruptura para o corpo de prova do sétimo ciclo foi 800% menor quando comparado ao PP virgem. Observou-se uma diminuição da transparência do material ao infravermelho, isso pode ter sido causado pela degradação do PP ou por contaminação com restos de plásticos acumulados na extrusora.

Waschburguer (2006) produziu nanocompósitos de PP com dois tipos de nanoargilas (viscogel B4 e Cloisite 20 A), utilizando o agente compatibilizante Orevac CA 100, processando em uma extrusora de rosca dupla. O objetivo deste trabalho foi preparar compósito de PP com MMTO e avaliar o impacto da nanocarga nas propriedades mecânicas, térmicas e reológica do material. O autor teve como resultados um nanocompósito de estrutura intercalada, apresentando propriedades mecânicas superiores aos do polímero virgem. A nanoargila que obteve melhor resultado foi a Cloisite 20 A, demonstrando haver uma maior interação com a matriz polimérica, formando uma superfície com mais relevos. O percentual de 1% de nanoargila obteve-se o melhor resultado no teste de resistência de Izod e em percentuais maiores houve decréscimo dos valores, enquanto os valores de tensão de escoamento e alongamento sofreram redução à medida que o nanocomposto foi adicionado.

Paiva e Morales (2006) estudaram as propriedades mecânicas de nanocompósitos de PP e montmorilonita organofílica Cloisite 20 A, aplicando diferentes percentuais de nanocargas juntamente com o agente compatibilizante PP-g-AM, OREVAC CA-100. O nanocompósito foi processado em uma extrusora de rosca dupla, tendo como resultado por meio do ensaio de difração de raios-x a formação de estruturas parcialmente esfoliadas ou intercaladas e alguns das

proporções caracterizadas proporcionaram aumento do módulo de elasticidade, enquanto as propriedades de resistência ao impacto não foram satisfatórias.

Oliveira Júnior (2006) estudou a obtenção de nanocompósitos de PP com nanoargila compatibilizados com organossilanos, utilizando a nanoargila de nome comercial Viscogel ED, os polipropilenos H301 e H503 e o compatibilizante polipropileno anidrido maleico Pybond® 3200 com teor de 1%. O processamento ocorreu em uma extrusora de rosca dupla. Os nanocompósitos foram preparados tendo a seguinte composição em massa: 75% de PP, 25 % de polipropileno com anidrido maleico (PPAM) e 5% de nanoargila. Os materiais extrudados foram em seguida granulados e injetados. O nanocompósito de PP com nanoargila organofílica comercial (Viscogel ED) apresentou uma dispersão da nanoargila entre 5 a 15 nm. Assim foi possível aumentar estabilidade térmica do polímero em 30 °C e do módulo de flexão em 30%, sendo que esse resultado só foi alcançado devido ao desenvolvimento de um perfil de rosca para alcançar altas taxas de cisalhamento. Os nanocompósitos obtidos a partir do PP H301 não apresentaram ganhos significativos nas propriedades mecânicas, mesmo com um elevado grau de delaminação da nanoargila. Já para os nanocompósitos baseados no PP H503 houve um aumento de até 30% no seu módulo de flexão e, além do mais, a nanoargila Viscogel atuou como nucleante para resina polimérica.

Morelli (2009) produziu nanocompósitos de PP e nanoargila organofílica MMTO, utilizando a argila Cloisite 20A, o compatibilizante polipropileno graftizado com anidrido maleico OREVAC CA-100 e o polímero polipropileno PP H501C, tendo como objetivo promover aumentos em suas propriedades, tais como: propriedades térmicas, termomecânicas e de transporte de gases. O processamento foi feito em duas etapas: primeiramente foi preparado uma mistura de nanoargila com PP-g-AM obedecendo à proporção de 1:3, sendo 25% de nanoargila. Na segunda etapa essa mistura foi moída e em seguida feita a diluição no PP, para que então fosse fundida numa extrusora de rosca dupla para obtenção dos nanocompósitos com diferentes percentuais de nanoargila. Os resultados expressivos foram: A confirmação da intercalação e esfoliação da nanoargila nas concentrações de 1,5 e 2,5%, respectivamente, e uma redução na permeabilidade ao vapor d'água, na ordem de 46-40%, para os nanocompósitos com concentração de nanoargila organofílica de 1,5 e 2,5%. Já o teste de TGA para a amostra de PP/PP-g-AM/argila organofílica com diferentes teores de nanoargila organofílica mostraram um aumento da

temperatura de degradação de 29°C para a amostra de 1,5% de nanoargila organofílica referente a 2% de perda de massa. A calorimetria diferencial exploratória (DSC) permitiu calcular o grau de cristalinidade de todas as amostras que ficaram muito próximos do valor de PP extrudado. Para os ensaios mecânicos de tração as amostras de diferentes teores de nanoargila organofílica não apresentou nenhuma melhora nos parâmetros estudados.

Bischoff (2010) estudou a avaliação das propriedades finais de nanocompósitos de PP com nanoargilas organofílicas obtidos por intercalação em solução. O estudo apresentou como objetivo a caracterização morfológica dos nanocompósitos e a avaliação térmica e mecânica. Os materiais utilizados foram o polipropileno (H-503), duas nanoargilas organofílicas (Cloisite 15A e a Nanomer-I44P) e o agente compatibilizante Polybond 3002 (PP-g-AM). Para obtenção dos nanocompósitos foram preparadas soluções com 1% de C-15A ou I44P em 300 ml de xileno sob agitação magnética até a fusão completa do polímero. O resultado apresentou a obtenção de nanocompósitos intercalados/esfoliados para os dois tipos de nanoargilas. Os nanocompósitos obtidos por solução tiveram maiores módulos de armazenamento do que os obtidos por fusão. O índice de cristalinidade e temperatura de fusão não foram afetadas pelo tipo de nanoargila utilizada e nem pelo uso do ultrassom. A temperatura de cristalização aumentou para qualquer quantidade de MMTO utilizada, independente se foi ou não utilizado o ultrassom.

Silvano (2012) estudou o a degradação de nanocompósitos de PP com nanoargila montmorilonita após múltiplos reprocessos. Foram utilizados no estudo polipropileno homopolímero, a nanoargila Cloisite 15A e dois tipos diferentes de agente compatibilizantes, o polybond 3200 (PP-g-AM) e o polybond 1001 (PP-g-AA). Foram preparadas formulações contendo diferentes percentuais de nanoargila (1, 3 e 5%) para diferentes percentuais de agente compatibilizante para os dois tipos (3, 9 e 15%) e também formulações contendo nanoargila (1, 3 e 5%) sem agente compatibilizante. As formulações foram processadas em uma extrusora de rosca dupla. Foram processadas cinco vezes na extrusora e a cada ciclo materiais foram retirados e utilizados para caracterização do material. Através da difração de raio-x foi possível confirmar a morfologia das estruturas intercalada/esfoliada. Ocorreu diminuição da massa molar devido a cisão das cadeias (reprocessamento). A temperatura de fusão para o quinto ciclo de PP reprocessado é praticamente a mesma que do PP puro e com a adição somente da MMTO, a T_m diminuiu de acordo

com o aumento do percentual de nanoargila, o mesmo comportamento ocorreu quando adicionado os agentes compatibilizantes diferentes.

Oliveira (2010) estudou a melhoria da resistência no estado fundido do PP através da adição de nanoargilas. Foram utilizados três tipos de PP homopolímeros (HP502H, HP648S e HP500G) para obtenção do nanocompósitos, um másterbatch de nanomax-PP contendo 60% de nanoargila (I44P) e 40% de um modificador orgânico de diaquil dimetil amônio. As amostras foram processadas em uma extrusora de rosca dupla, com diferentes percentuais de masterbatch (3, 6, 9 e 12%) nos três tipos de polipropilenos. Os resultados indicaram que para todos os nanocompósitos a nanoargila sofreu um aumento do espaçamento basal, formando uma estrutura intercalada. O espaçamento diminuiu com o aumento do masterbatch para todos os tipos de PP. Pela análise de DSC, o masterbatch atua como agente nucleante.

Zehetmeyer (2012) estudou os nanocompósitos de PP/MMTO, onde seu objetivo principal foi a preparação e caracterização dos nanocompósitos através de suas propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas e avaliar sua aplicação em embalagens de alimentos. Os materiais utilizados foram o PP homopolímero e a nanoargila montmorilonita cloisite 15A. Foram preparadas três formulações contendo PP e MMTO nas seguintes proporções 99/1, 98/2 e 95/5 respectivamente. Essas formulações foram preparadas em estado fundido por uma extrusora de rosca dupla. Após o processamento, as formulações foram granuladas e injetadas para obtenção dos corpos de prova. A morfologia dos nanocompósitos apresentou diferentes formas sendo estruturas esfoliadas e alguns aglomerados. Houve um aumento da estabilidade térmica devido à adição da MMTO e aumento da propriedade de barreira, devido à estrutura esfoliada encontrada. Também ocorreu um aumento em relação à resistência ao impacto de acordo com o aumento gradativo do percentual de nanoargila. A resistência a tração para 1 e 2% manteve-se constante em relação ao PP puro e diminuiu com a adição de 5%, o mesmo comportamento ocorreu para o módulo de elasticidade e deformação de ruptura.

Lima (2015) estudou a influência de diferentes nanocargas em uma matriz de PP com montmorilonita natural e modificada quimicamente nas propriedades térmicas, mecânicas, morfológicas e reológicas, utilizando o polipropileno H503, o compatibilizante polipropileno graftizado com anidrido maleico (PP-g-AM) 1% fornecido pela empresa Chemtura Indústria Química do Brasil Ltda e as nanoargilas

MMT-Na⁺, Cloisite 15 A, Cloisite 30, ambas organofilizadas com sal amônio quaternário. O processamento foi realizado em duas etapas: primeiramente o PP e as nanocargas foram secos por 6 h numa estufa e posteriormente foram processados em uma extrusora rosca dupla. Foram preparados compósitos de PP com 5 e 10% m/m de nanocargas, compósitos de PP com 6 % de agente compatibilizante (PP-g-AM) com 5 e 10% m/m de nanocargas. Após a caracterização, os autores tiveram como resultados uma estrutura não esfoliada. O aumento do tempo de residência favoreceu a degradação dos compósitos processados com L/D 46 uma e três vezes, a análise térmica mostrou uma redução no grau de cristalinidade nos compósitos de PP/PP-g-AM com as nanoargilas MMT-Na⁺ e MMT-15A, e um aumento no grau de cristalinidade do compósito de PP/PP-g-AM com CaCO₃ em comparação ao PP puro. Os resultados apresentados para a nanoargila MMT-15A indicam que ela apresenta a melhor adesão com o PP em comparação com as demais nanocargas testadas. No módulo elástico de flexão, teve um aumento nos compósitos de PP contendo diferentes nanocargas, exceto para os compósitos de PP com 5% m/m de CaCO₃+AE e de MMT-30B. Entretanto, a incorporação do PP-g-AM nos compósitos com 5% m/m de todas as nanocargas apresentaram aumento significativo no módulo elástico de flexão em relação ao PP puro. Para o módulo elástico de tração um comportamento semelhante ao módulo de elástico de flexão, mas fica evidente que a compatibilidade na formulação de nanoargila MMT-15A com o PP/PP-g-AM, pois teve um maior resultado de módulo elástico de tração em comparação aos compósitos das demais nanocargas e aos seus compósitos sem a utilização do compatibilizante. A resistência máxima de tração mostrou que a adição de diferentes cargas não provoca alterações significativas desta propriedade em relação ao PP puro.

De acordo com pesquisas realizadas, para a formação de nanocompósitos utiliza-se com predominância agitadores magnéticos ou mecânicos para homogeneização, extrusora de rosca dupla para processamento e obtenção de material granulado e, posteriormente, o processo de injeção para a formação dos corpos de prova. No entanto, devido à restrição de equipamentos para realização desse estudo, optou-se em pela homogeneização manual e para a formação dos nanocompósitos o processo por injeção. A reciclagem utilizada foi do tipo mecânica, através do moinho de facas.

3 MATERIAIS

3.1 MATERIAIS

Os nanocompósitos estudados no presente trabalho pertencem à classe dos filossilicatos, a argila montmorilonita (MMTO) e, a matriz polimérica utilizada foi o PP, pertencente ao grupo dos termoplásticos.

Para a realização dos experimentos utilizou-se o PP (marca PROPILCO® tipo 35H35) como matéria-prima para a obtenção dos corpos de prova, fornecido pela empresa BRITÂNIA®, com densidade 0,905 g/cm³, resistência à tração de 30,3 Mpa, índice de fluidez 35 g.10 min⁻¹, alongamento na ruptura de 12%, temperatura de fusão de 164°C e temperatura de cristalização de 102°C (ESENTTIA, 2014).

A nanoargila utilizada como reforço na matriz polimérica foi a Spectrogel Montmorilonita (marca SPECTROCHEM®), nome comercial Surfreat RM – 13479, organicamente modificada com sais quaternários de amônio, na forma de pó fino, com granulometria mesh #200 (0,074mm), umidade a 105°C de 5,33% e coloração bege (SPECTROCHEM, 2015).

O agente compatibilizante utilizado foi o PP graftizado com anidrido maleico, fornecido pela empresa MIDLAND® (marca ARKEMA®), com nome comercial Orevac CA 100, próprio para induzir a polaridade ao PP com propriedades de adesão para cargas minerais, contendo a concentração de 1% de anidrido maleico, com densidade 0,905 g/cm³, alongamento de ruptura de 12% e temperatura de fusão de 167°C (ARKEMA, 2012).

3.2 PROCESSAMENTO

Primeiramente, pesaram-se os materiais apresentados anteriormente com auxílio de uma balança digital eletrônica da marca Toledo, calibrada no ano corrente.

Após essa etapa, prepararam-se as seis formulações primárias, mantendo o percentual de PP graftizado com anidrido maleico em 15%, alterando as concentrações de nanoargila em 1, 2, 5 e 7% e complementando com PP até o atingir 100% da formulação. A massa total dessas formulações foi de 1,5kg. Ressalta-se que os valores utilizados no estudo para o PP graftizado com anidrido

maleico e as concentrações de nanoargila foram obtidos dos estudos realizados por Paiva, Moralez e Dias (2008), Da Luz e Lenz (2011) e Morelli (2009) por apresentarem resultados satisfatórios nas propriedades mecânicas e térmicas.

A homogeneização das formulações primárias foi realizada manualmente em sacola plástica, onde foi agitado por aproximadamente cinco minutos. O processo de homogeneização manual foi realizado similarmente por Giroto (2016), onde a mistura dos componentes foi realizada em um recipiente plástico.

Logo após a homogeneização, cada formulação primária foi diretamente processada em uma injetora hidráulica para a confecção dos corpos de prova e para avaliar a influência do teor de nanoargila (1, 2, 5 e 7%) nas propriedades dos nanocompósitos de PP com PP-g-AM. A injetora utilizada foi da marca Haitan, modelo HTF90W/J5 monorosca, disponibilizada pela Britânia® (Joinville/SC), para a confecção dos corpos de prova com os parâmetros apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros, valores e unidade de medida usados na injeção

Parâmetros	Valores	Unidade de medida
Perfil de temperaturas zona 1	28	°C
Perfil de temperaturas zona 2	211	°C
Perfil de temperaturas zona 3	216	°C
Perfil de temperaturas zona 4	200	°C
Perfil de temperaturas zona 5	184	°C
Tempo de resfriamento	12	s
Tempo de injeção	2	s
Ajustes de descompressão e dosagem		
Tempo de Ciclo	25	S
Pressão de Dosagem	80	N/mm ²
Contrapressão	10	N/mm ²
Fluxo	55	RPM
Ajustes de Injeção		
Pressão de recalque	15	N/mm ²
Fluxo de recalque	5	RPM
Tempo de recalque	4	s

Fonte: do autor, 2017.

Os corpos de prova das formulações primárias foram gerados no formato de gravata com dimensões de 162,40 x 18,9 x 13,1 x 3,20mm. O molde da injetora continha duas cavidades, no entanto, apenas uma estava funcionando perfeitamente.

Com a obtenção dos corpos de prova necessários para a caracterização, iniciou-se o reprocessamento para avaliar a influência da reciclagem nas propriedades dos nanocompósitos de PP/MMTO e PP. As amostras foram moídas em um moinho da marca RONE® da linha W, modelo 210/3 com 400 rpm, gerando novas formulações contendo na sua nomenclatura os sufixos 1R e 4R indicando o número de ciclos de reprocessamento, sendo 1R um ciclo e 4R quatro ciclos. Todas essas formulações estão apresentadas na Tabela 3.

. Vale ressaltar que o reprocessamento das amostras significa um novo ciclo de injeção que se inicia, sendo que o material foi moído e injetado novamente com os mesmos parâmetros de injeção utilizados nos ciclos anteriores. Com a obtenção de todas as formulações realizadas, caracterizaram-se as amostras pelos métodos de microscopia eletrônica de varredura (MEV), ensaio mecânico sob tração, análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

A Tabela 3 apresenta as formulações elaboradas com suas nomenclaturas, contendo as formas primárias e o número de processamentos. Ressalta-se que as formulações PP.AM.2%MMTO.1R, PP.AM.2%MMTO.4R, PP.AM.5%MMTO.4R e PP.AM.7%MMTO.4R não foram reprocessadas e suas justificadas serão apresentadas no Capítulo 4 (Resultados e Discussões).

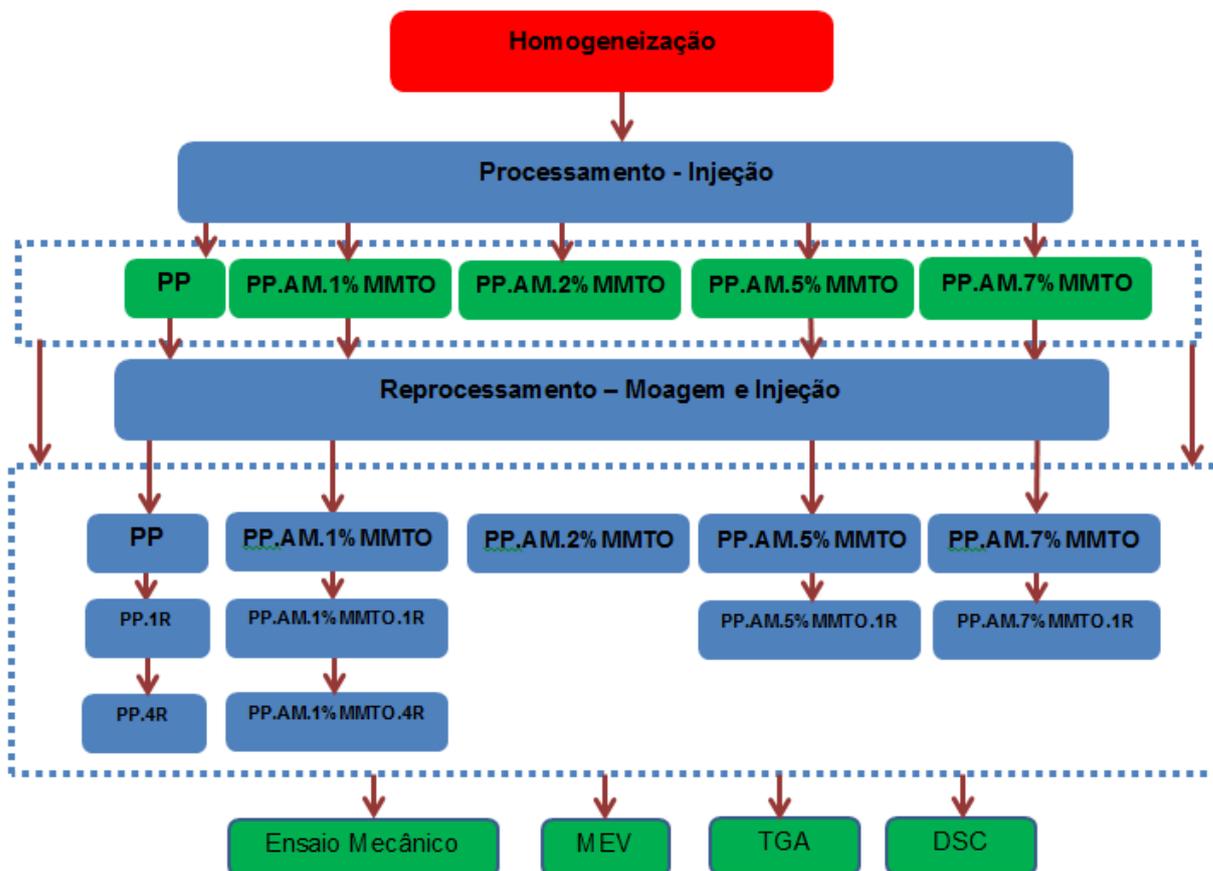
Tabela 3 - Formulações elaboradas com suas nomeclaturas e números de ciclos

FORMULAÇÕES					
Nº	PP Puro (%)	PP-g-AM (%)	Nanoargila (%)	Nomenclatura	Nº de Ciclos
1	100			PP	Primária
2	100			PP.1R	1
3	100			PP.4R	4
4	84	15	1	PP.AM.1%MMTO	Primária
5	84	15	1	PP.AM.1%MMTO.1R	1
6	84	15	1	PP.AM.1%MMTO.4R	4
7	83	15	2	PP.AM.2%MMTO	Primária
8	83	15	2	PP.AM.2%MMTO.1R	X
9	83	15	2	PP.AM.2%MMTO.4R	X
10	80	15	5	PP.AM.5%MMTO	Primária
11	80	15	5	PP.AM.5%MMTO.1R	1
12	80	15	5	PP.AM.5%MMTO.4R	X
13	78	15	7	PP.AM.7%MMTO	Primária
14	78	15	7	PP.AM.7%MMTO.1R	1
15	78	15	7	PP.AM.7%MMTO.4R	X

Fonte: do autor, 2017.

O fluxograma da obtenção de todas as amostras e a caracterização dos corpos de prova está representado na Figura 7.

Figura 7 - Fluxograma do processamento e caracterização dos corpos de prova



Fonte: do autor, 2017.

3.3 CARACTERIZAÇÃO

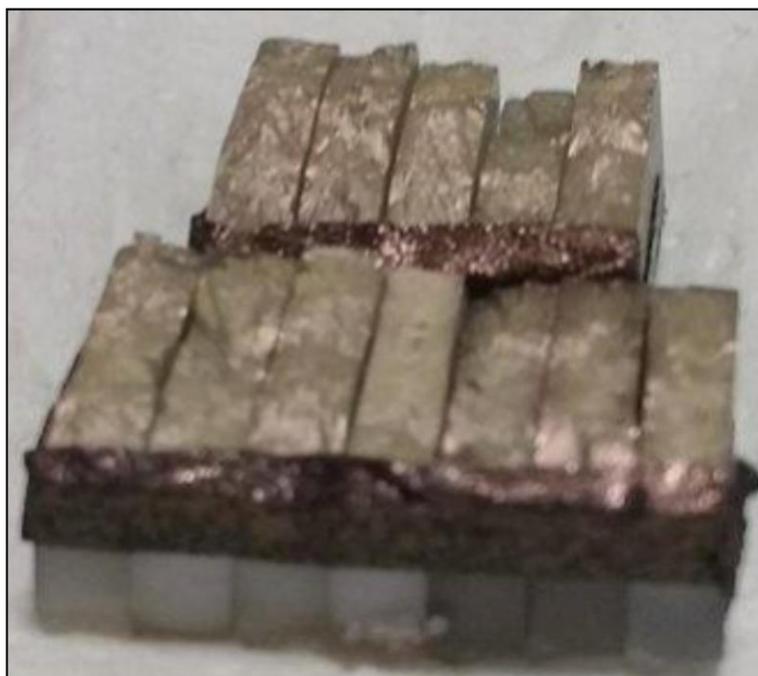
3.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia da superfície e a dispersão da nanoargila na matriz polimérica das amostras, retiradas logo após o ensaio de tração, foram observadas por microscopia. Através do microscópio eletrônico de varredura com canhão de emissão de campo, modelo JSM 6701F, do Laboratório de Caracterização de Materiais da UDESC, com diferentes aumentos. No entanto, aumentos na escala nanométricas não foram alcançados devido à limitação do equipamento.

Nas análises de MEV o feixe de elétrons é emitido sobre as amostras e a imagem é gerada através da detecção desses elétrons secundários. Em amostras

não condutoras, se faz necessário o recobrimento com um filme condutor de um metal pesado. Nesse estudo, as amostras foram recobertas com fina camada de ouro (Au 15 nm) por deposição a vácuo utilizando um metalizador Baltec SCD 050, conforme apresenta a Figura 8.

Figura 8 - Amostras recobertas com fina camada de ouro



Fonte: do autor, 2017.

3.3.2 Ensaio mecânico sob tração

Os corpos de prova obtidos no modelo gravata, por meio do processo de injeção, foram submetidos a ensaios sob tração em uma máquina Universal de ensaios EMIC modelo DL10000/700 com uma célula de carga de 500 N e velocidade de 50 mm.min⁻¹, conforme a Norma ASTM D638. Foram registrados todos os dados de resistência à tração e deformação na ruptura por meio do *software TESC versão 1.13* do Laboratório Ensaios Mecânicos (CAMEGI) da UNIVILLE.

Para a realização do ensaio mecânico sob tração foram analisados dez corpos de prova para cada amostra. Foi utilizado o teste Q de Dixon com grau de confiança de 95%, com a finalidade de rejeitar os valores que estavam fora do aceitável, antes de ser calculada a média e o desvio padrão das replicatas (RORABACHER, 1991).

3.3.3 Análise termogravimétrica (TGA)

Esta análise consistiu em uma técnica destrutiva, que envolveu a medida da variação de massa das amostras em estado sólido em função da temperatura, em um determinado intervalo de tempo. O aumento da temperatura provocou diferentes eventos térmicos e, conseqüentemente, a redução de massa das amostras, devido à formação de produtos voláteis.

A degradação térmica das amostras foi investigada por TGA. As curvas de TGA foram obtidas em uma termobalança pelo equipamento TGA-Q50/TA *Instruments* pelo Laboratório de Materiais da UNIVILLE. Cerca de 5,0 mg de amostra foram inseridas no porta amostra de platina sob atmosfera inerte de N₂ e aquecidas de 25 até 1000 °C min⁻¹ a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

Os gráficos da análise foram gerados pelo *software TA Instruments*.

3.3.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A temperatura de fusão cristalina, a entalpia de fusão e o grau de cristalinidade foram determinados por DSC. As curvas de DSC foram obtidas em um equipamento DSC-Q20/TA *Instruments* do laboratório de Materiais/Univille sob fluxo de nitrogênio. Para a realização dos testes, cerca de 5,0 mg de cada amostra foram prensadas numa cápsula e colocadas no equipamento juntamente com uma amostra de referência, a cápsula vazia. As amostras foram seladas em panelas de alumínio e aquecidas de 25 a 200 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ (primeiro aquecimento) e mantidas a esta temperatura por 2 min. Subseqüentemente, elas foram resfriadas rapidamente até -90 °C (*jumping*) e aquecidas novamente até 200 °C min⁻¹ (segundo aquecimento).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 PROCESSAMENTO

Durante a injeção dos materiais, imprevistos aconteceram que impossibilitaram o reprocessamento de algumas formulações.

A formulação primária PP.AM.2%MMTO não possui formulações reprocessadas porque o operador adicionou uma quantidade maior de polímero no funil durante o reprocessamento, ocasionando alteração na formulação proposta. Por esse motivo, a continuação do reprocessamento desta formulação não pode ser realizada.

As formulações contendo 5 e 7% de nanoargila não possuem o quarto ciclo de reprocessamento, PP.AM.5%MMTO.4R e PP.AM.7%MMTO.4R, respectivamente, devido a degradação do material que conseqüentemente teve um índice de fluidez elevado, não sendo possível processar pela injetora (Figura 9). Diante desse problema, a injetora apresentou perda de força. Então, se optou por não forçar o equipamento. Em seguida, adicionou-se um novo polímero no funil para auxiliar na limpeza e ajudar a fluir a massa polimérica plastificada na rosca com maior facilidade. Com isso, todo o material que estava na rosca foi descartado.

Figura 9 - Material plastificado na rosca, contendo nanoargila

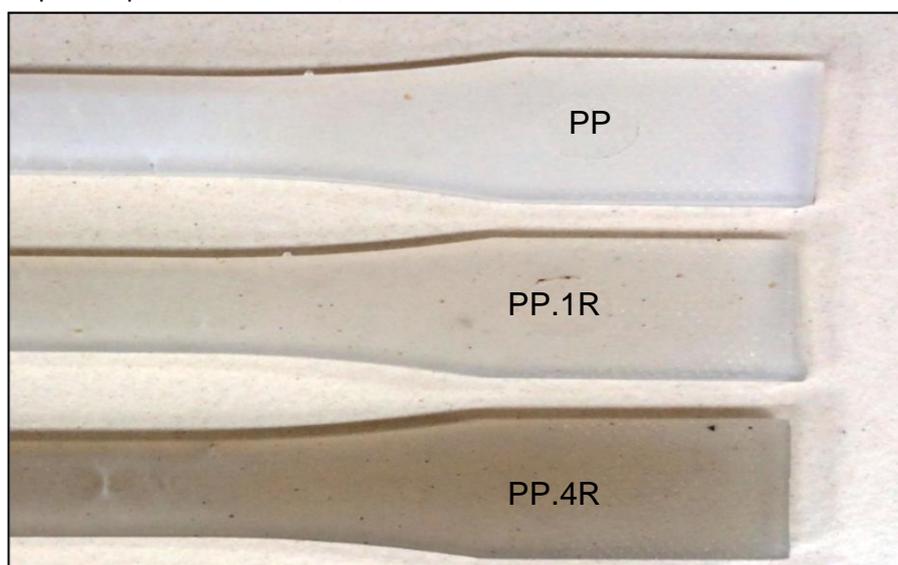


Fonte: do autor, 2017.

Babetto e Canevarolo (2000) explanam que no estudo de González-González *et al.* (1998) a degradação do polipropileno em múltiplas extrusões ocorre principalmente com cisão de cadeia, alterando o perfil da distribuição de massa molecular e reduzindo seu valor médio. Ainda informam que é necessário ter conhecimento da inter-relação entre o grau de cisalhamento imposto pela configuração da rosca e que sejam estabelecidas condições operacionais adequadas de processamento do polímero (taxa de alimentação, configuração e velocidade de rotação da rosca e perfil de temperatura).

A Figura 10 apresenta os corpos de prova (PP, PP.1R, PP.4R) fraturados logo após o ensaio sob tração. Para efeito de comparação, nota-se que a amostra de PP apresenta coloração leitosa e que com o aumento do número de reprocessos o material degradado ganha coloração escura. Esse comportamento da degradação do material é explanado por Arostegui *et al.* (2008) devido à longa exposição a altas temperaturas e tensão de cisalhamento no ambiente oxidativo.

Figura 10 – Corpos de prova: PP, PP.1R, PP.4R

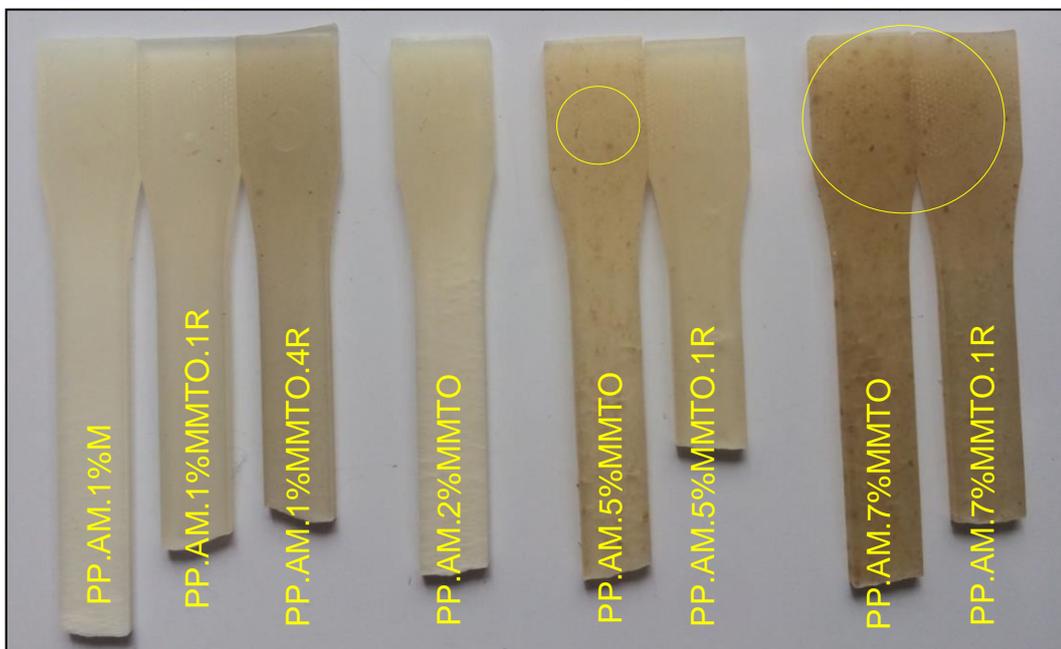


Fonte: do autor, 2017.

A Figura 11 apresenta os corpos de prova (PP.AM.1%MMTO, PP.AM.1%MMTO.1R, PP.AM.1%MMTO.4R, PP.AM.2%MMTO, PP.AM.5%MMTO, PP.AM.5%MMTO.1R, PP.AM.7%MMTO, PP.AM.7%MMTO.1R) fraturados logo após o ensaio sob tração com diferentes percentuais de nanoargila. É possível identificar que com o aumento do percentual de nanoargila, mais escura ficaram as amostras e, também, é possível identificar aglomerados de nanoargila (circulados em cor

amarela), podendo ser mais facilmente visualizadas nas formulações contendo 5 e 7% de nanoargila.

Figura 11 - Material com diferentes percentuais de nanoargila



Fonte: do autor, 2017.

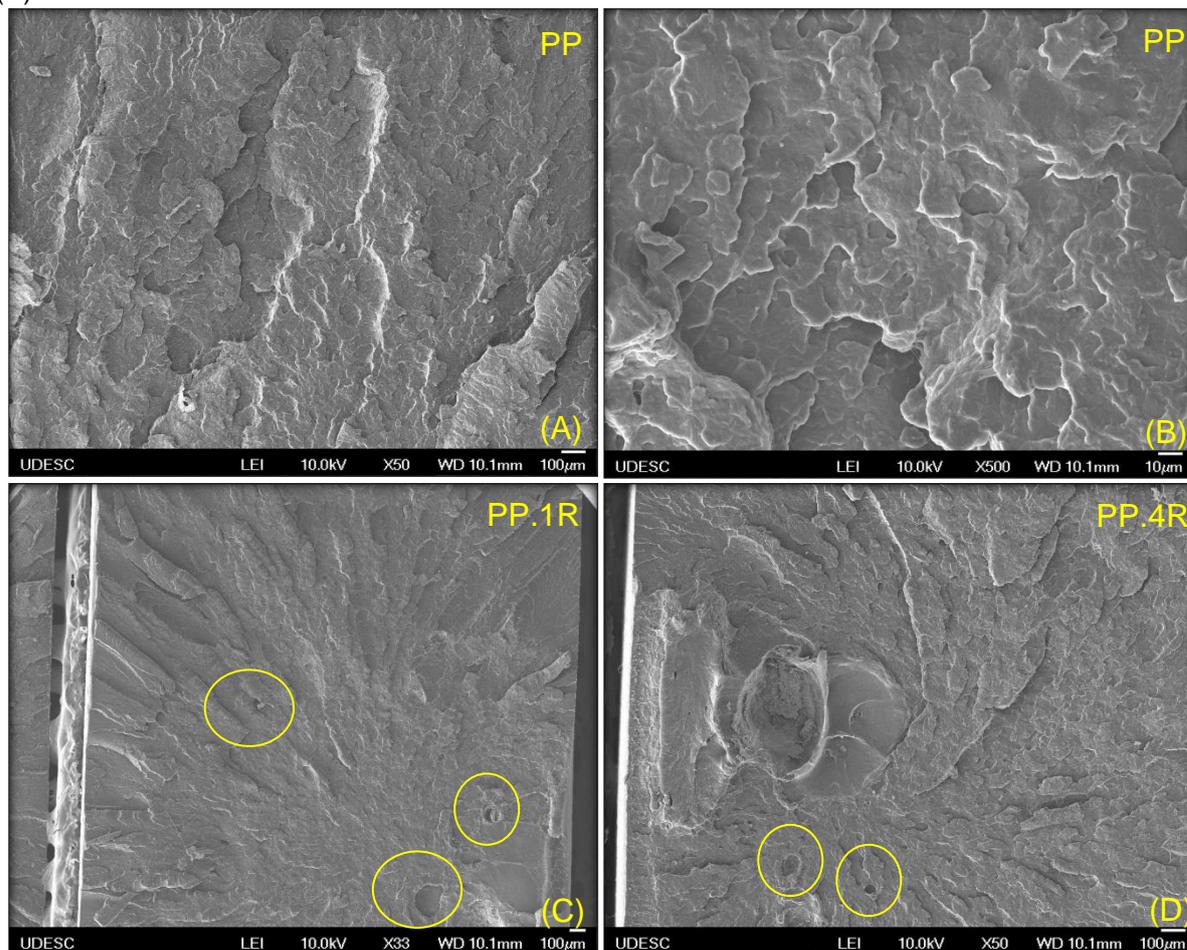
4.2 CARACTERIZAÇÃO

4.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias de MEV obtidas nos ensaios fornecem informações a respeito da morfologia das fases, bem como da dispersão da nanoargila na matriz polimérica.

A Figura 12 apresenta as micrografias com diferentes aumentos obtidas por MEV da superfície de fratura retiradas logo após o ensaio sob tração dos seguintes corpos de prova: PP, PP.1R, PP.4R.

Figura 12 - Micrografias dos corpos de prova PP 50x (A), PP 500x (B), PP.1R 33x (C) e PP.4R 50x (D)



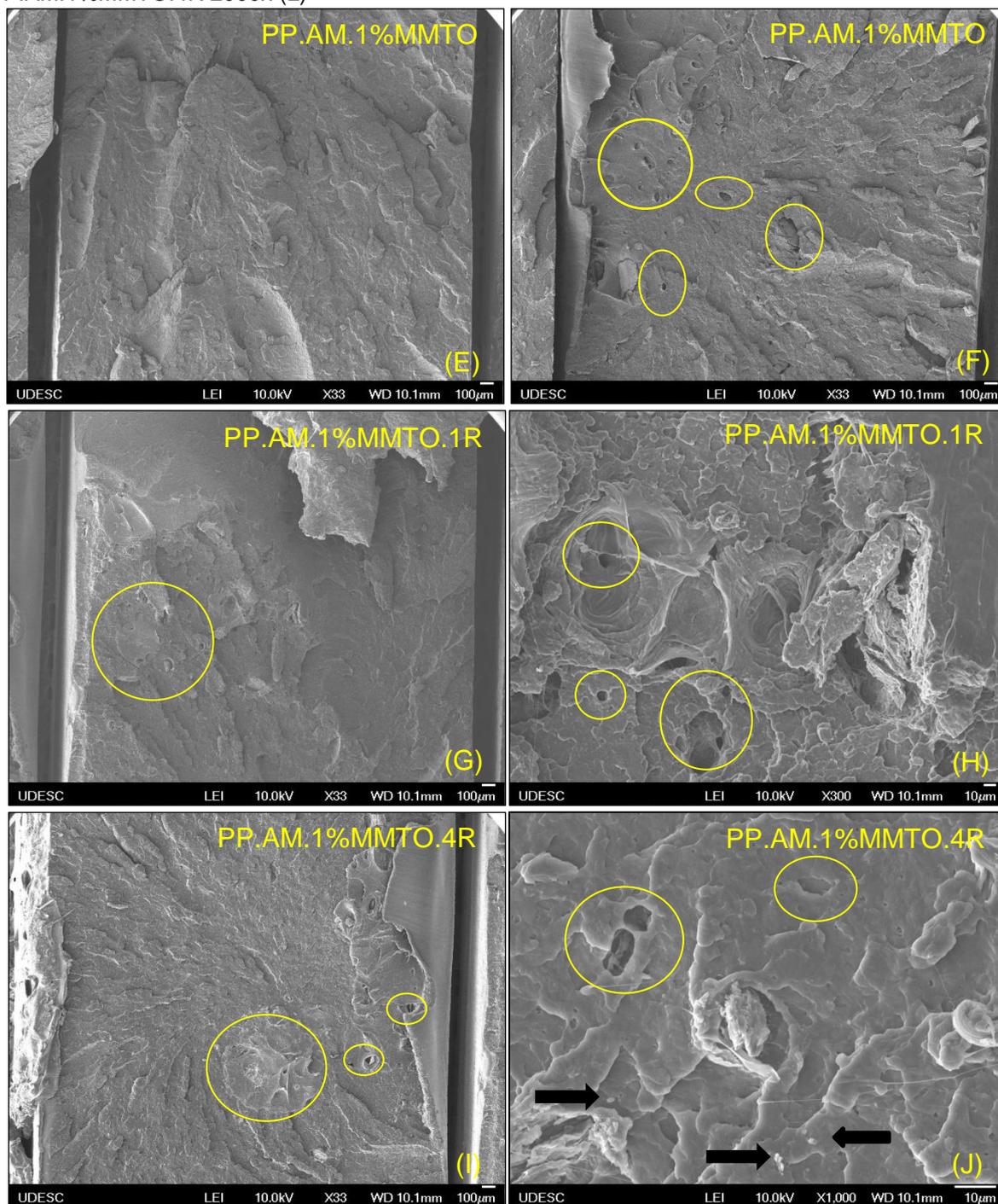
Fonte: do autor, 2017

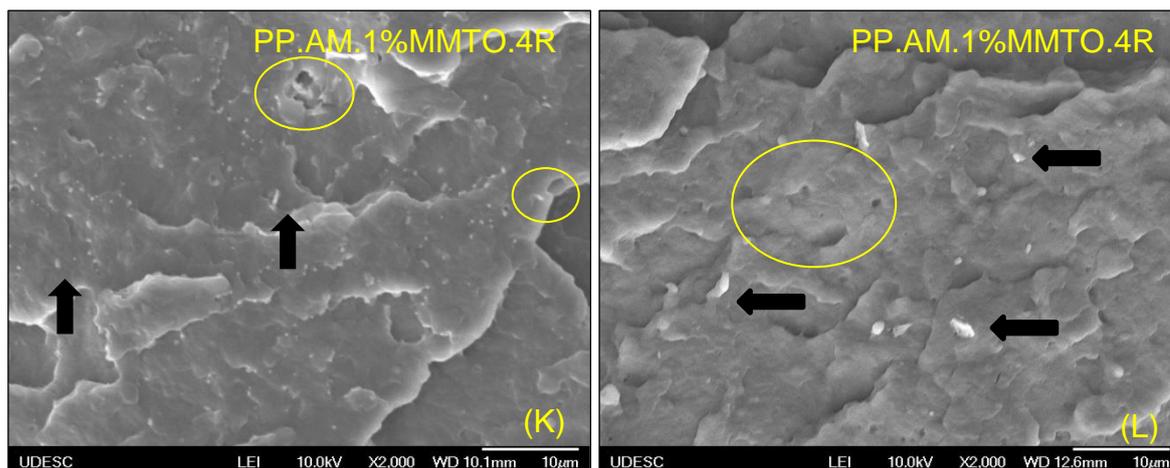
Como é possível observar, as micrografias de PP, PP.1R e PP.4R apresentaram uma superfície com fratura frágil.

Comparando o PP com as formulações PP.1R e PP.4R notou-se pouca diferença nas superfícies, mas é possível ver o direcionamento dos relevos mais acentuados, partindo do centro para as extremidades e, alguns pontos de remoção de material na imagem (C) (circulados em amarelo). Essa remoção de material pode ter sido ocasionada devido à sua degradação e pela influência nos reprocessos (reciclagem). Os autores Cáceres e Canevarolo (2009) obtiveram resultados semelhantes em seus estudos e explicaram que esse fato pode ter ocorrido devido ao aumento de grupos carbonílicos e insaturações. O elevado número de reprocessamento por extrusão resulta em uma redução da massa molar ponderal média. Ainda segundo os autores, os mecanismos de cisão das macromoléculas do polietileno (PE) conduzem a uma redução da massa molar média que são causadas principalmente pela cisão- β , ruptura dos radicais peróxi e por cisalhamento.

A Figura 13 apresenta as micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura retiradas logo após o ensaio de tração dos corpos de prova de PP.AM.1%MMTO, PP.AM.1%MMTO.1R e P.AM.1%MMTO.4R com diferentes aumentos.

Figura 13 - Micrografias de superfície de fratura dos corpos de prova: PP.AM.1%MMTO 33x (E); PP.AM.1%MMTO 33x (F); PP.AM.1%MMTO.1R 33x (G); PP.AM.1%MMTO.1R 300x (H); PP.AM.1%MMTO.4R 33x (I); PP.AM.1%MMTO.4R 1000x (J) , PP.AM.1%MMTO.4R 2000x (K) e PP.AM.1%MMTO.4R 2000x (L)





Fonte: do autor, 2017.

As micrografias da Figura 13 (E), (F), (G) e (H) são formulações contendo 1% de nanoargila e as imagens (G) e (H) são formulações reprocessadas pela primeira vez (PP.AM.1%MMTO.1R) da forma primária. Foram realizadas varreduras em diferentes pontos da superfície, com diferentes aumentos, onde não foi possível identificar nanoargila ou possíveis pontos que poderiam indicar a presença de nanoargila nas imagens analisadas. Mesmo com aumentos de 1000x ficou difícil encontrar a nanoargila, pois não se identificou uma diretriz com aumentos menores.

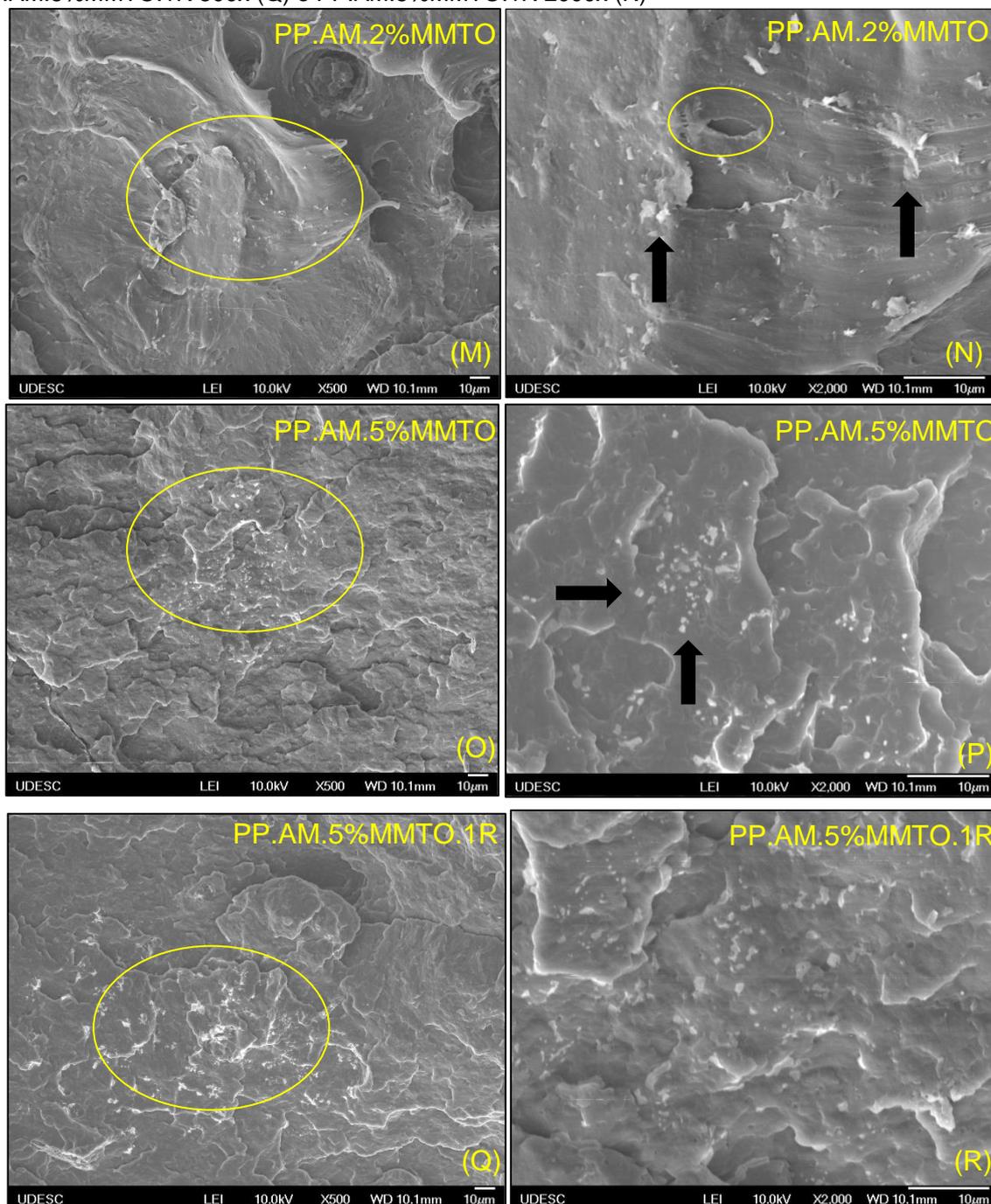
Nas micrografias da Figura 13 (I), (J), (K) e (L) referente ao quarto reprocessamento (PP.AM.1%MMTO.4R) foi possível identificar alguns pontos em branco, que possivelmente podem ser a nanoargila dispersa na matriz polimérica. Na imagem (I), na região circulada em amarelo, foi possível visualizar um local onde possivelmente contém nanoargila. Ao realizar o aumento de 1000x na região, foi possível identificar pequenos traços que estão indicados por setas (na imagem (J)) de nanocargas. Focando nesse local e realizando varreduras com aumento de 2000x nas imagens (K) e (L), notou-se a presença de nanoargila na forma de pequenos pontos de cor branca, alguns deles indicados por setas.

Na maioria das micrografias é possível identificar alguns vazios e aglomerados de nanoargila, circulados em amarelo nas imagens (F), (G), (H), (I), (J), (K) e (L), onde Barros (2013) afirma em seu estudo que houve uma má dispersão da nanoargila na matriz polimérica. Waschburguer (2006) obteve resultados semelhantes, informando que a má dispersão pode ocorrer devido à mistura da nanoargila ter sido feita em pó e não pelo uso de masterbatch, ocasionando esses vazios e aglomerados de nanoargila. Já Lima (2015) explica que devido a múltiplos

reprocessamentos, os aglomerados de nanoargila são quebrados no cisalhamento da rosca da extrusora, sendo assim é possível identificar com mais facilidade a nanoargila na formulação PP.AM.1%MMTO.4R do que na sua forma primária (PP.AM.1%MMTO). Bohn (2015), em seu estudo obteve imagens e resultados semelhantes, onde apesar de apresentar aglomerados, o autor relata que há indícios de estrutura intercalada.

A Figura 14 apresenta as micrografias com diferentes aumentos obtidas por MEV da superfície de fratura retiradas logo após o ensaio sob tração dos corpos de prova PP.AM.2%MMTO, PP.AM.5%MMTO e PP.AM.5%MMTO.1R.

Figura 14 - Micrografias de superfície de fratura dos corpos de prova: PP.AM.2%MMTO 500x (M), PP.AM.2%MMTO 2000x (N), PP.AM.5%MMTO 500x (O), PP.AM.5%MMTO 2000x (P), PP.AM.5%MMTO.1R 500x (Q) e PP.AM.5%MMTO.1R 2000x (R)



Fonte: do autor, 2017.

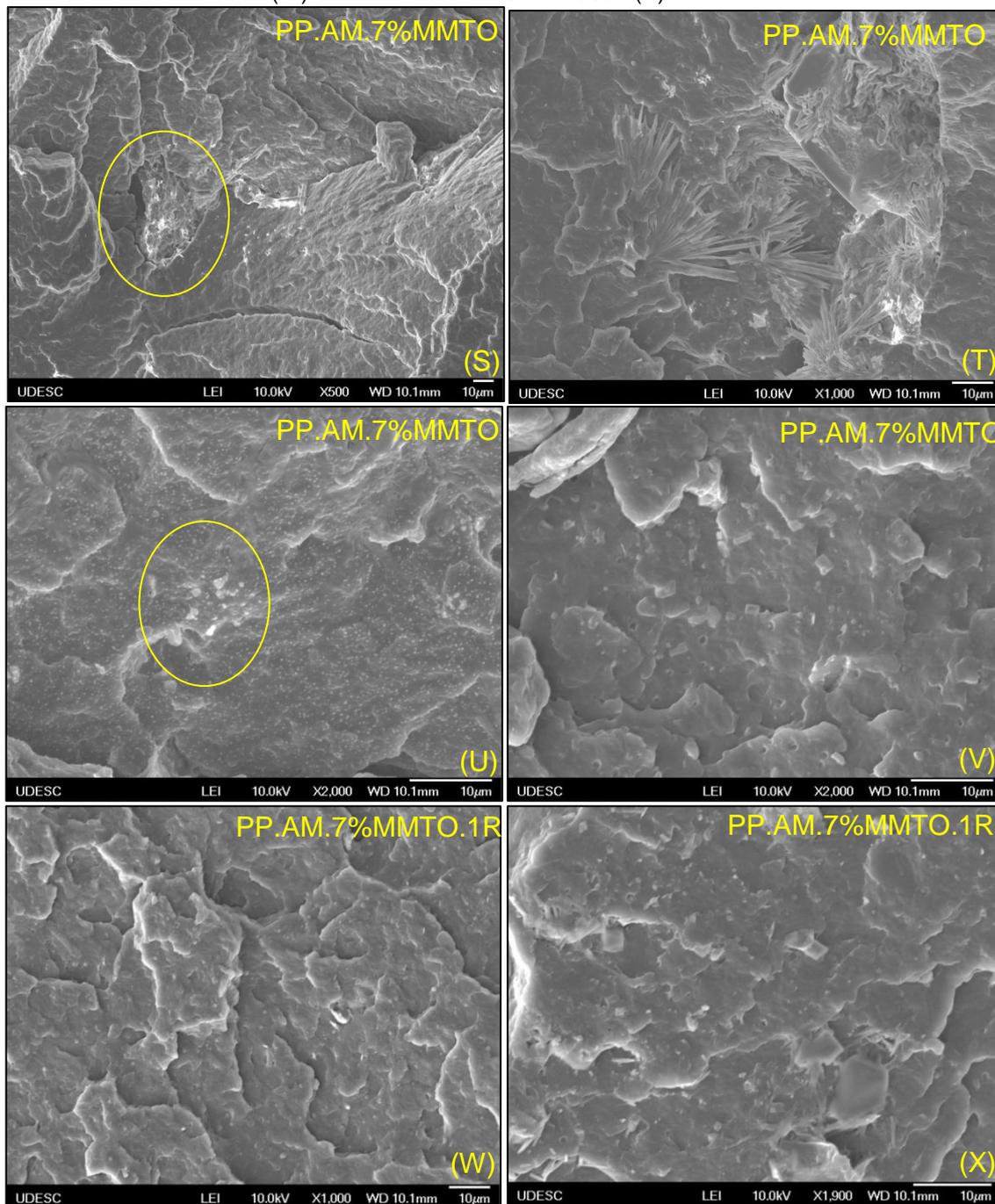
Nas micrografias da Figura 14, com concentração de 2 e 5% do MMTO em sua forma primária (PP.AM.2%MMTO e PP.AM.5%MMTO) e com uma aproximação de 500x vezes foi possível identificar a presença da nanoargila na forma de pontos mais claros (brancos), nas imagens (M) e (O) e indicada por setas nas imagens (N) e (P). Esses aglomerados de MMTO das imagens (M), (O) e (Q) circutados em

amarelo são semelhantes à formulação de PP.AM.1%MMTO.4R apresentada na Figura 13, porém com maior número de locais espalhados na superfície pelo fato dos percentuais serem duas e cinco vezes maior que a formulação contendo 1% de nanoargila. Com aumento de 2000x nas duas concentrações, percebeu-se nas imagens (N), (P) e (R) melhor presença dos aglomerados.

As micrografias da Figura (Q) e (R) da formulação contendo 5% de nanoargila reprocessada uma vez (PP.AM.5%MMTO.1R) apresentam resultados semelhantes a sua forma primária.

A Figura 15 apresenta as micrografias com diferentes aumentos obtidas por MEV da superfície de fratura retiradas logo após o ensaio de tração dos corpos de prova contendo 7% de nanoargila (PP.AM.7%MMTO) e sua formulação reprocessada (PP.AM.7%MMTO.1R).

Figura 15 - Micrografias de superfície de fratura dos corpos de prova: PP.AM.7%MMTO 500x (S), PP.AM.7%MMTO 1000x (T), PP.AM.7%MMTO 2000x (U), PP.AM.7%MMTO 2000x (V), PP.AM.7%MMTO.1R 1000x (W) e PP.AM.7%MMTO.1R 1900x (X).



Fonte: do autor, 2017.

Nas micrografias da Figura 15, com concentração de 7% de MMTO na sua forma primária (PP.AM.7%MMTO), na imagem (S) com aproximação de 500x, identificou-se a presença da nanoargila com maior facilidade devido o seu alto percentual. Aproximando a região circulada na imagem (S), foi possível obter as imagens (T), (U) e (V), onde (U) destacou-se por apresentar pontos de aglomerados

de nanoargila e uma superfície com dispersão uniforme, por praticamente toda a imagem. Na imagem (T) foi possível identificar estruturas diferentes. Strapasson (2004) afirma que pelo PP ser muito sensível a condições de resfriamento e por ser um polímero muito cristalino, quando resfriado lentamente pode dar origem a materiais frágeis, devido ao favorecimento do crescimento de esferulitos.

As micrografias da formulação contendo 7% de nanoargila reprocessada uma vez (PP.AM.7%MMTO.1R) apresentam resultados semelhantes a sua forma primária.

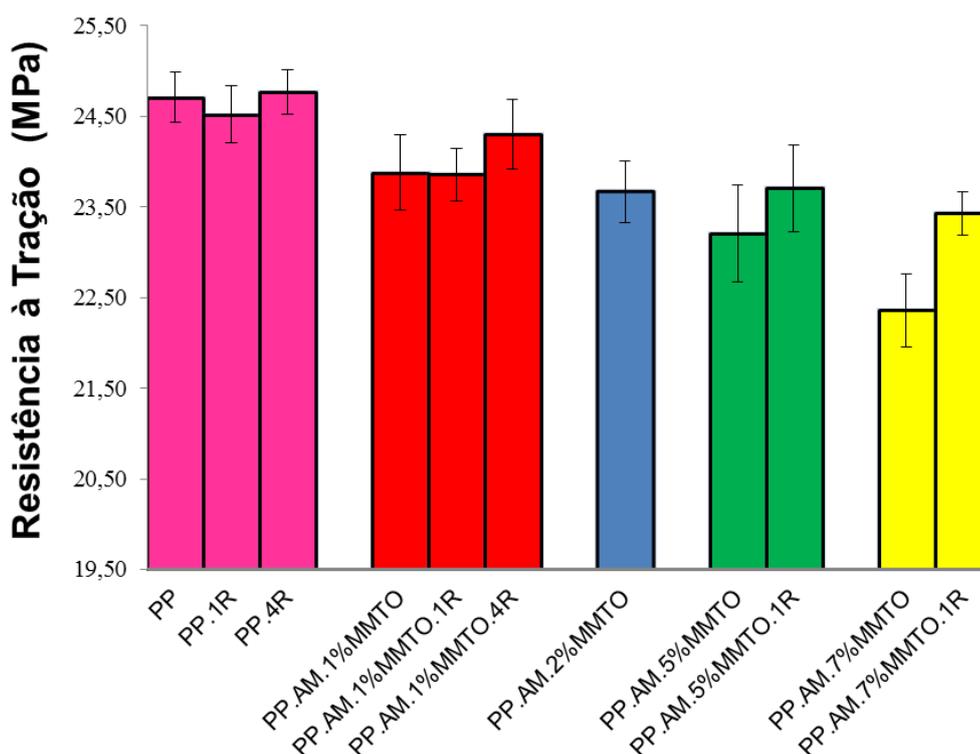
4.2.2 Ensaio mecânico sob tração

As propriedades mecânicas para todas as formulações obtidas foram analisadas pelo ensaio de tração.

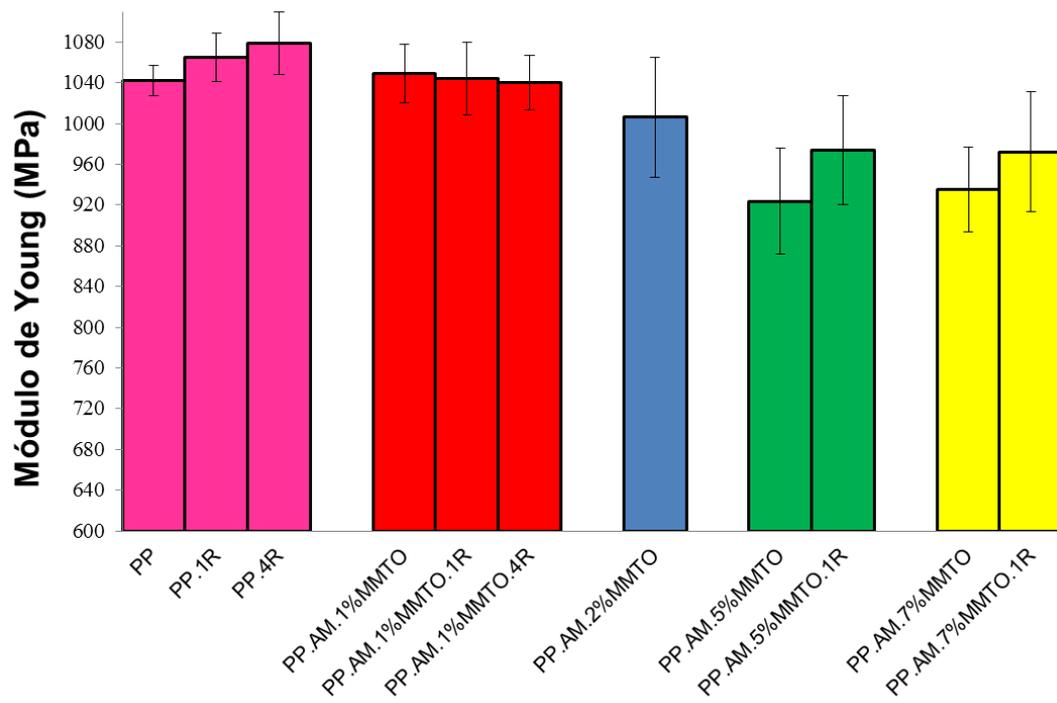
A Figura 16 apresenta os gráficos da resistência à tração, módulo de Young e alongamento na ruptura respectivamente e a Tabela 4 apresenta os valores referentes ao teste de tração para as suas propriedades.

Figura 16 - Gráfico dos resultados do ensaio de tração para as amostras PP, PP.1R, PP.4R, PP.AM.1%MMTO, PP.AM.1%MMTO.1R, PP.AM.1%MMTO.4R, PP.AM.2%MMTO, PP.AM.5%MMTO, PP.AM.5%MMTO.1R, PP.AM.7%MMTO, PP.AM.7%MMTO.1R: a) resistência à tração; b) módulo de Young; c) alongamento na ruptura

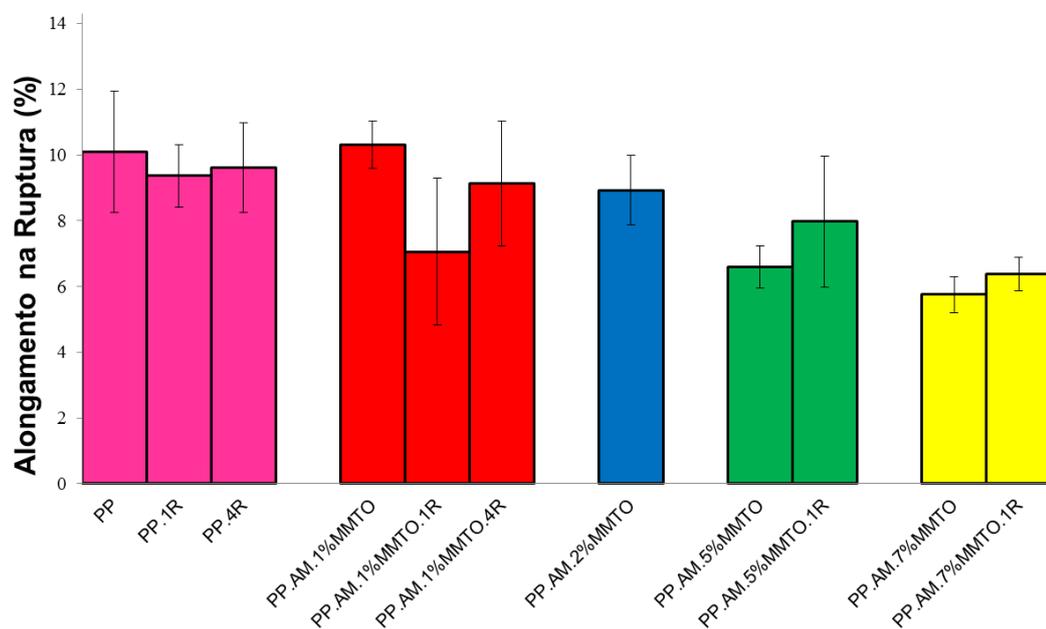
a)



b)



c)



Fonte: do autor, 2017.

Tabela 4 - Resultados dos ensaios de tração das formulações PP, PP.1R, PP.4R, PP.AM.1%MMTO, PP.AM.1%MMTO.1R, PP.AM.1%MMTO.4R, PP.AM.2%MMTO, PP.AM.5%MMTO, PP.AM.5%MMTO.1R, PP.AM.7%MMTO, PP.AM.7%MMTO.1R

Amostras	Resistência à tração (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)
PP	24,71 ± 0,3	1042 ± 15	10,10 ± 1,9
PP.1R	24,52 ± 0,3	1065 ± 24	9,37 ± 0,9
PP.4R	24,77 ± 0,2	1079 ± 31	9,62 ± 1,4
PP.AM.1%MMTO	23,88 ± 0,4	1049 ± 29	10,31 ± 0,7
PP.AM.1%MMTO.1R	23,86 ± 0,3	1044 ± 36	7,10 ± 2,2
PP.AM.1%MMTO.4R	24,30 ± 0,4	1040 ± 27	9,13 ± 1,9
PP.AM.2%MMTO	23,67 ± 0,3	1006 ± 59	8,93 ± 1,0
PP.AM.5%MMTO	23,21 ± 0,5	923,50 ± 52	6,59 ± 0,7
PP.AM.5%MMTO.1R	23,71 ± 0,5	973,80 ± 53	7,98 ± 2,0
PP.AM.7%MMTO	22,36 ± 0,4	935 ± 42	5,75 ± 0,6
PP.AM.7%MMTO.1R	23,43 ± 0,2	972 ± 59	6,38 ± 0,5

Fonte: do autor, 2017.

As propriedades mecânicas podem sofrer variações e influência devido a alguns fatores, tais como: condição de preparo das amostras e de como foram analisadas, massa molar e grau de cristalinidade. Para os nanocompósitos, além dos fatores citados, a interação polímero-nanoargila (GONELLA, 2007). Além desses fatores, Strapasson (2004) relata outros fatores que influenciam e podem estar ligados ao tipo de equipamento utilizado e seus parâmetros, como: a velocidade e a pressão de injeção, o perfil de temperatura utilizado, a orientação molecular induzida e a temperatura de resfriamento do molde.

Analisando a Figura 16a com auxílio dos valores da Tabela 4, a resistência à tração para o PP comparada com suas formas reprocessadas PP.1R e PP.4R, as variações foram de -0,20 e 0,10 MPa ou -0,8 e 0,2 % respectivamente, indicando que não sofreram variações significativas. Os valores encontrados de resistência à tração estão dentro da margem de erro, permitindo afirmar que não houve perda ou aumento da propriedade.

Para módulo de Young (Figura 16b), comparando o PP com as formulações reprocessadas PP.1R e PP.4R, as variações foram de 23 e 37 MPa ou 2,2 e 3,6 %, respectivamente.

Para o alongamento de ruptura (Figura 16c), comparando as mesmas formulações obteve-se variações de -0,7 e -0,5 %, respectivamente, apresentando o mesmo comportamento que a resistência à tração e módulo de Young. Apesar de

alguns valores aparentemente serem maiores, pode ser comprovado estatisticamente com o erro de desvio padrão que os resultados não sofreram mudanças significativas. Os resultados encontrados nesse estudo estão em acordo aos encontrados na literatura nos estudos de Barros (2013) e Strapasson (2004). Strapasson estudou os efeitos de degradação do PP para sete ciclos. Babetto e Canevarolo (2000) relatam em seu estudo que a ação do processo de reciclagem onde o PP foi submetido não agrediu a ponto de provocar alterações significativas na propriedade, pois a cisão de cadeia depende da massa molecular e da força de degradação do PP.

Analisando a resistência à tração (Figura 16a), o módulo de Young (Figura 16b) e o alongamento na ruptura (Figura 16c) para as formulações contendo nanoargila nas suas formas primárias (PP.AM.1%MMTO, PP.AM.2%MMTO, PP.AM.5%MMTO e PP.AM.7%MMTO) com auxílio da Tabela 4 e comparadas em relação ao PP. Para a propriedade de resistência à tração, as formulações citadas apresentaram as seguintes variações - 0,80, -1,00, -1,50 e -2,40 Mpa ou de -3,40, -4,20, -6,10 e -9,50 %, respectivamente. Foi possível identificar uma tendência de menor resistência à tração com o aumento gradativo do percentual de nanoargila incorporado, onde a formulação PP.AM.7%MMTO apresentou o pior desempenho, cerca de 9,5% inferior ao PP. Comparando o PP com a formulação contendo 1% de nanoargila reprocessada uma vez (PP.AM.1%MMTO.1R), a resistência a tração apresentou valor inferior ao PP -0,90 MPa ou -3,4 %, porém, de pouca significância, já em relação a sua forma primária (PP.AM.1%MMTO) a variação foi de -0,1 Mpa ou -0,1 %, indicando que estatisticamente permaneceu constante. Essa variação pode ser explicada pelas imagens de MEV, onde verificou-se que não houve uma boa dispersão da nanoargila na matriz polimérica, ocasionando aglomerados. Esses resultados foram análogos aos encontrados pelos pesquisadores Lima (2015), Zehetmeyer (2012), Morelli (2009), Modesti *et al.*, (2005) e Waschburguer (2006).

As formulações PP.AM.1%MMTO.4R, PP.AM.5%MMTO.1R e PP.AM.7%MMTO.1R apresentaram valores superiores de resistência à tração em relação a sua formulação primária (PP.AM.1%MMTO, PP.AM.5%MMTO e PP.AM.7%MMTO), sendo os valores 0,40, 0,50 e 1,10 Mpa ou 1,80, 2,20 e 4,80 % respectivamente. Esse comportamento pode estar atrelado ao reprocessamento (moer/injetar). Esses reprocessos podem ter melhorado um pouco a dispersão, mas

continuam apresentando valores inferiores ao PP. Nas imagens de MEV foi possível visualizar grandes aglomerados de nanoargila.

As propriedades de módulo de Young e alongamento de ruptura para as formulações contendo nanoargila apresentaram comportamento semelhante ao de resistência à tração.

Comparando o PP com as formulações primárias (PP.AM.1%MMTO, PP.AM.2%MMTO, PP.AM.5%MMTO, PP.AM.7%MMTO), os valores para o módulo de Young apresentaram as seguintes variações 7, -36, -118,5 e -107 MPa, e comparando as formulações reprocessadas PP.AM.1%MMTO.1R, PP.AM.1%MMTO.4R, PP.AM.5%MMTO.1R e PP.AM.7%MMTO.1R com suas respectivas formulações primárias, o módulo de Young apresentou as seguintes variações -5, -9, 20 e 37 MPa. Analisando os resultados, grande parte das formulações primárias apresentaram valores inferiores ao PP, já as formulações PP.AM.5%MMTO.1R e PP.AM.7%MMTO.1R, tiveram seus valores superiores a sua forma primária, porém com valores muito abaixo ao PP. Essa redução no módulo de Young é explicada por Bohn (2015), onde está atribuída à formação de aglomerados, devido à má dispersão da nanoargila na matriz polimérica, apresentadas nas micrografias obtidas por MEV anteriormente.

Para a propriedade de alongamento de ruptura, comparou-se o PP com todas as formulações contendo nanoargila (PP.AM.1%MMTO, PP.AM.1%MMTO.1R, PP.AM.1%MMTO.4R, PP.AM.2%MMTO, PP.AM.5%MMTO, PP.AM.5%MMTO.1R, PP.AM.7%MMTO e PP.AM.7%MMTO.1R), e obteve-se as seguintes variações 0,21, -3,00, -0,97, -1,17, -3,51, -2,12, -4,35 e -3,72 %, respectivamente. Analisando os resultados das formulações primárias, percebeu-se que com o aumento do percentual de nanoargila incorporado, o alongamento de ruptura apresentou uma diminuição na propriedade. Já, as para as formulações reprocessadas PP.AM.1%MMTO.4R, PP.AM.5%MMTO.1R e PP.AM.7%MMTO.1R, os valores são superiores a sua forma primária, porém, inferior ao PP.

Dos trabalhos disponíveis na literatura sobre nanocompósitos de matrizes olefinicas (polipropileno), observou-se que a compatibilidade em termos de adesão interfacial polímero/nanoargila ainda é um desafio em aberto, fato comprovado pela pouca influência do argilo-mineral nas propriedades mecânicas destes materiais, assim como na dificuldade para se obter um bom nível de esfoliação do argilo-mineral (MORELLI; RUVOLLO FILHO, 2010).

4.2.3 Análise termogravimétrica (TGA)

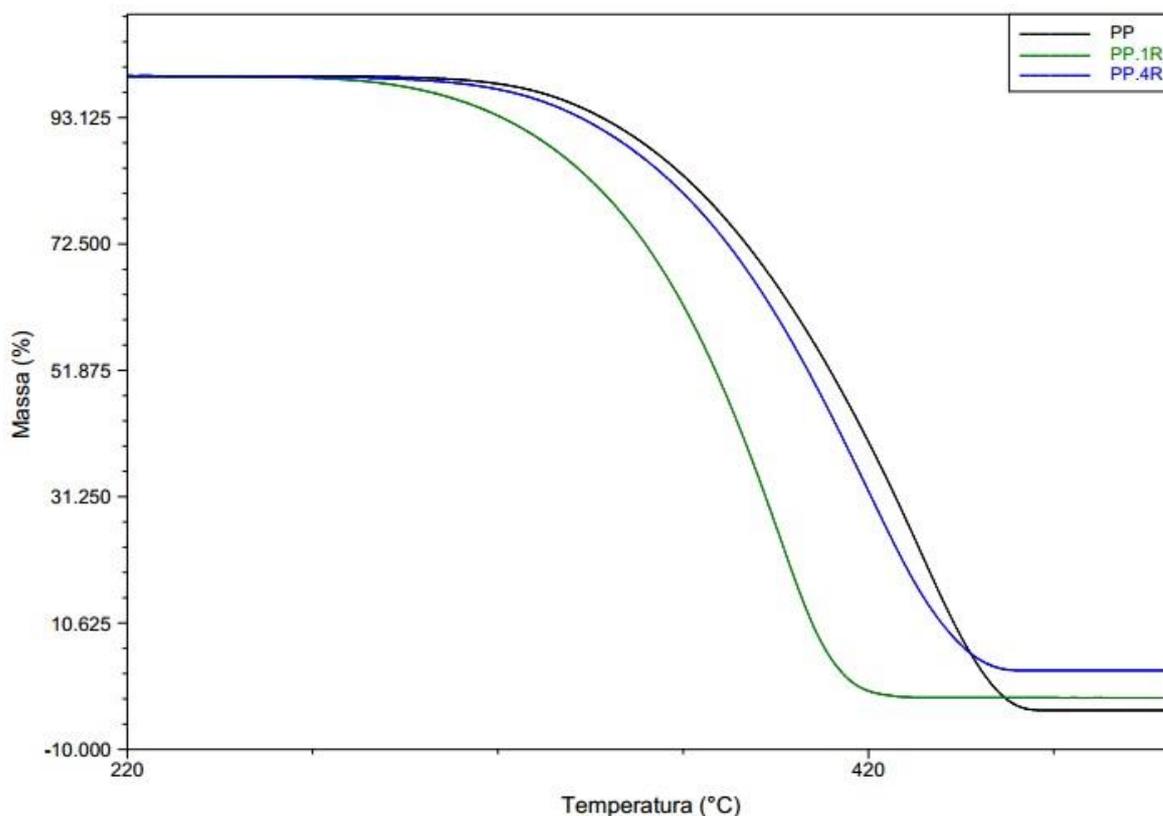
A estabilidade térmica de um material pode ser estudada pela TGA, onde a perda de massa da amostra, devido à volatilização dos materiais, é monitorada em função de uma rampa de temperatura (PEIXOTO, 2012).

Devido a grande quantidade de amostras, para melhor representação e discussão dos resultados, as curvas termogravimétricas (curvas TG) e as curvas da primeira derivada termogravimétrica (curvas de DTG) foram divididas em dois blocos: as formulações que não contém nanoargila e as formulações que contém.

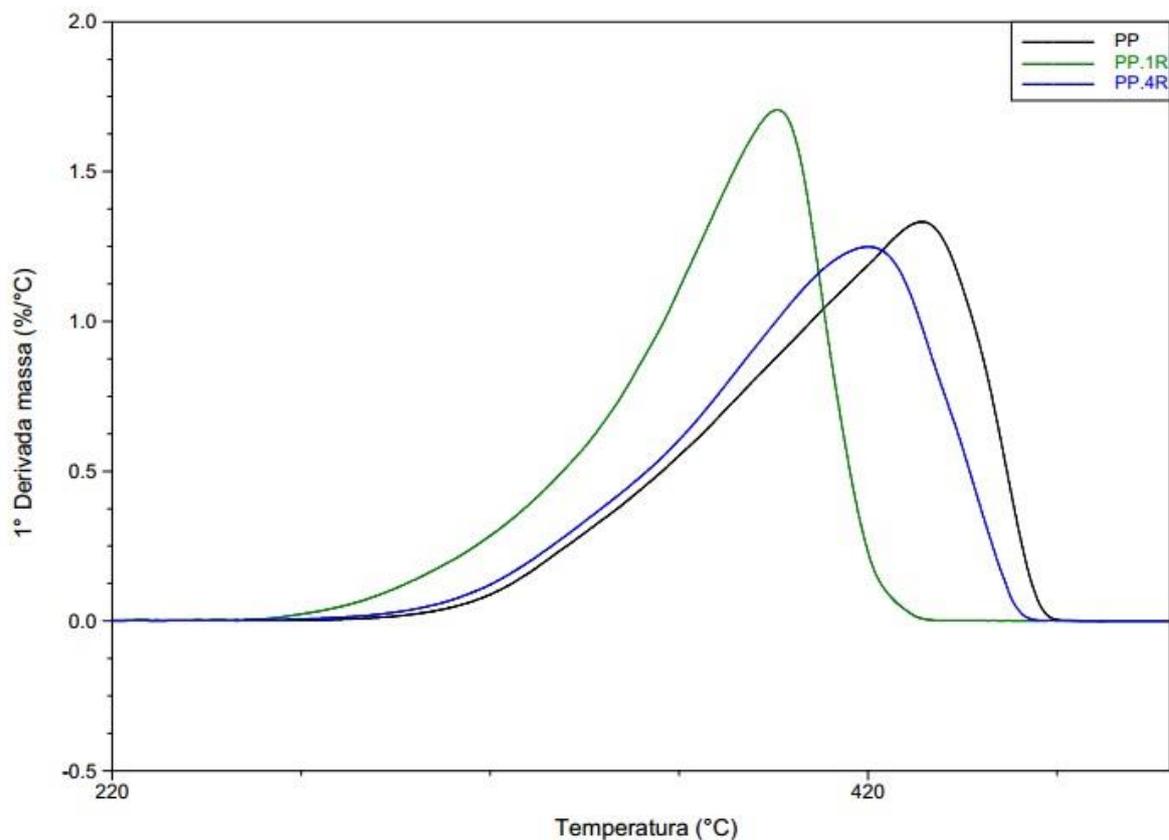
A Figura 17a ilustra as curvas TG e a Figura 17b as curvas DTG para as amostras do primeiro bloco (PP, PP.1R e PP.4R). As temperaturas de degradação (T_{onset}) foram determinadas a partir das curvas TG, enquanto as temperaturas máximas de degradação ($T_{máx}$) foram obtidas por meio das curvas DTG. Os valores de T_{onset} e $T_{máx}$ para os dois blocos podem ser visualizados na Tabela 5.

Figura 17 – Curvas de TGA para as amostras PP, PP.1R e PP.4R a) curvas TG; b) curvas DTG.

a)



b)



Fonte: do autor, 2017.

Tabela 5 - Dados da T_{onset} e $T_{\text{máx}}$ obtidos das curvas de TGA para as amostras PP, PP.1R, PP.4R, PP.AM.1%MMTO, PP.AM.1%MMTO.1R, PP.AM.1%MMTO.4R, PP.AM.2%MMTO, PP.AM.5%MMTO, PP.AM.5%MMTO.1R, PP.AM.7%MMTO e PP.AM.7%MMTO.1R

Amostras	T_{onset} (°C)	$T_{\text{máx}}$ (°C)
PP	378,0	434,4
PP.1R	353,9	395,9
PP.4R	368,3	420,1
PP.AM.1%MMTO	371,5	426,3
PP.AM.1%MMTO.1R	362,9	408,2
PP.AM.1%MMTO.4R	363,2	412,8
PP.AM.2%MMTO	442,6	457,7
PP.AM.5%MMTO	432,6	451,8
PP.AM.5%MMTO.1R	365,2	412,3
PP.AM.7%MMTO	437,4	454,4
PP.AM.7%MMTO.1R	380,7	431,4

Fonte: do autor, 2017.

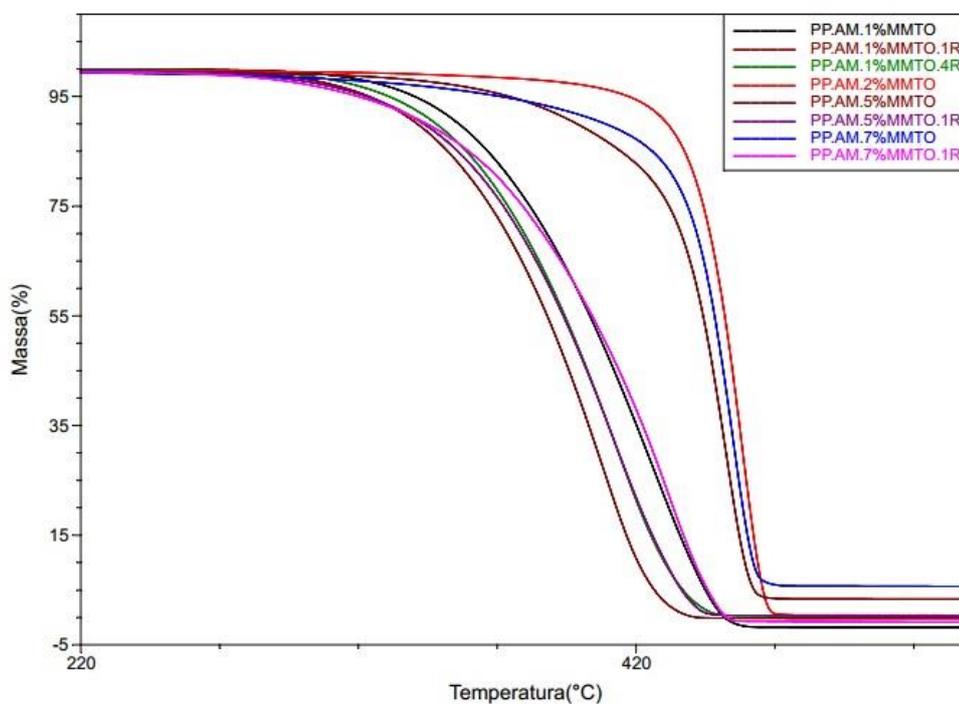
As curvas termogravimétricas da Figura 17a para todas as formulações demonstram apenas um estágio de perda de massa e que aproximadamente 100%

da massa foi consumida. Os resultados mostram que a formulação PP apresentou a T_{onset} igual a 378,0 °C e $T_{\text{máx}}$ de 434,4 °C. Segundo Rabello (2000) a temperatura de degradação para o PP é de 380,0 °C, muito próxima da encontrada nesse estudo. Analisando e comparando o PP com as formulações reprocessadas PP.1R e PP.4R, ficou nítido que o PP é mais estável termicamente, pois as formulações reprocessadas apresentaram uma queda de 24,1 e 9,7 °C na T_{onset} , respectivamente. Essa diminuição na temperatura pode estar relacionada ao processo de reciclagem do material (moagem e injeção). Zehetmeyer (2012) explica que em seu estudo de comparação entre o PP puro com o PP extrudado, que essa menor estabilidade térmica pode ter ocorrido provavelmente pela extrusão, com a cisão das cadeias poliméricas. Para Babetto e Canevarolo (2000), nos múltiplos reprocessamentos de extrusão, o material é exposto às condições de altas temperaturas e taxas de cisalhamento, as quais causam degradação, ocorrendo à combinação de degradação térmica, mecânica e química. Strapasson (2004) obteve resultados com baixas variações de T_{onset} para reciclagem do PP, confirmando que o PP pode ser utilizado para a produção de produtos de qualidade sem comprometimento das suas propriedades mecânicas e de resistência térmica até pelo menos três ciclos de extrusão. O mesmo fato pode ser aplicado a esse estudo que reciclou o material por quatro vezes pelo método de injeção e moagem.

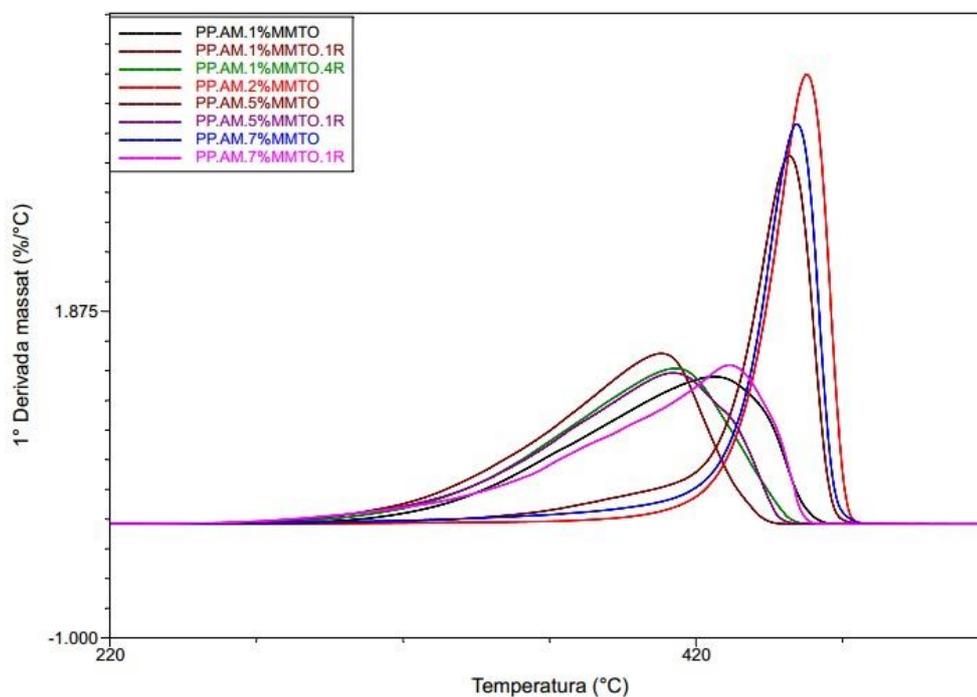
A Figura 18a ilustra as curvas TG e a Figura 18b as curvas DTG para as amostras do segundo bloco para as seguintes formulações contendo diferentes percentuais de nanoargila: PP.AM.1%MMTO, PP.AM.1%MMTO.1R, PP.AM.1%MMTO.4R, PP.AM.2%MMTO, PP.AM.5%MMTO, PP.AM.5%MMTO.1R, PP.AM.7%MMTO e PP.AM.7%MMTO.1R. Os valores de T_{onset} e $T_{\text{máx}}$ para as formulações estão representadas na Tabela 5.

Figura 18 – Curvas de TGA para as amostras PP.AM.1%MMTO, PP.AM.1%MMTO.1R, PP.AM.1%MMTO.4R, PP.AM.2%MMTO, PP.AM.5%MMTO, PP.AM.5%MMTO.1R, PP.AM.7%MMTO e PP.AM.7%MMTO.1R a) curvas TG; b) curvas DTG.

a)



b)



Fonte: do autor, 2017.

As curvas termogravimétricas da Figura 18a para todas as formulações mostraram apenas um estágio de perda de massa e que aproximadamente 100% da massa foi consumida.

Com a adição de 1% de nanoargila (PP.AM.1%MMTO) ocorreu uma queda de 6,50 °C ou 1,7 % na T_{onset} em relação ao PP. Entretanto, a partir da adição de 2% de nanoargila houve o aumento da resistência térmica para todas as composições em relação ao PP, com destaque para a formulação com concentração de 2% de nanoargila (PP.AM.2%MMTO), que obteve um aumento na T_{onset} de 64,66°C ou 17%. Para Botelho, Wiebeck e Valenzuela-Diaz (2011) esse aumento pode ser atribuído à afinidade da argila organofílica com o polímero, ou seja, uma interação entre as lamelas da argila com a estrutura polimérica. Zehetmeyer (2012) complementa que uma barreira de proteção foi formada pela argila quando migrada para a superfície, bloqueando a liberação de gases a partir da decomposição. Morelli (2009) obteve o aumento da estabilidade térmica com a adição de apenas 1,5% de nanoargila e alcançou resultados inferiores quando adicionado 2,5 e 7,5% comparado ao PP extrudado. A autora afirma que nesse resultado há um maior número de unidades carbônicas do modificador da argila organofílica que degradam em temperaturas mais baixas que a da matriz.

Para as formulações PP.AM.5%MMTO e PP.AM.7%MMTO, houve um aumento da estabilidade térmica em relação ao PP de T_{onset} de 54,65 e 59,45°C respectivamente, mas uma queda em relação a formulação PP.AM.2%MMTO. Para Peixoto (2012) essa diminuição ocorreu por ser empregado elevadas quantidades de MMTO, já que o excesso de carga aumenta a tendência de aglomeração, fato este comprovado pelas imagens realizadas por MEV nas Figuras 14 e 15. Zhao et al. (2003) conclui que a MMTO apresenta dois tipos de efeitos na matriz polimérica referente à estabilidade térmica: positivamente age como uma barreira elevando a resistência térmica e o efeito catalítico da argila podendo provocar a degradação da matriz e diminuindo a estabilidade térmica.

Comparando as formulações reprocessadas (PP.AM.1%.MMTO.1R, PP.AM.1%.MMTO.4R, PP.AM.5%MMTO.1R e PP.AM.7%MMTO.1R) com suas formulações primárias (PP.AM.1%MMTO, PP.AM.5%MMTO e PP.AM.7%MMTO), os valores da temperatura inicial de degradação são inferiores a 8,54°C, 8,31°C, 67,42°C e 56,73°C, respectivamente, indicando que após o processo mecânico de reprocessamento elas sofrem modificações estruturais que interferem na estabilidade térmica do polímero, apresentando uma diminuição na temperatura de resistência térmica do material. Apenas a formulação PP.AM.7%MMTO.1R apresentou temperatura de degradação superior ao PP, em torno de 2,72°C. As

demais amostras reprocessadas apresentaram valores inferiores. Esse efeito foi explicado anteriormente nos estudos de Babetto e Canevarolo (2000), Zehetmeyer (2012) e Strapasson (2004), mas Dintcheva, Jilov e La Mantia (1997) explicam que de modo geral o reprocessamento (reciclagem) por se tratar de um processo de fusão pode originar degradação oxidativa e termomecânica do polímero, resultando na modificação da estrutura molecular do polímero e ocasionando uma deterioração subsequente das propriedades mecânicas, térmicas e ópticas, alterando a taxa de transmissão de gás, resultando na menor estabilidade térmica.

4.2.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Com a finalidade de verificar a influência da adição da nanoargila e da reciclagem nas propriedades térmicas da matriz polimérica de PP, a temperatura de fusão T_m e o grau de cristalinidade (α_c) foram determinados a partir de análises de DSC. A entalpia de fusão (ΔH_m), correspondente à área do pico endotérmico no segundo aquecimento, foi utilizada no cálculo do grau de cristalinidade, por meio da razão de $\Delta H_m/\Delta H_m^*$ multiplicada por 100, onde ΔH_m é a entalpia de fusão do PP obtida por DSC e ΔH_m^* é a entalpia de fusão para o PP 100% cristalino. O α_c foi determinado utilizando o valor de ΔH_m^* padrão de 165,3 J.g⁻¹, considerando o PP 100 % cristalino (CANEVAROLO JÚNIOR, 2006).

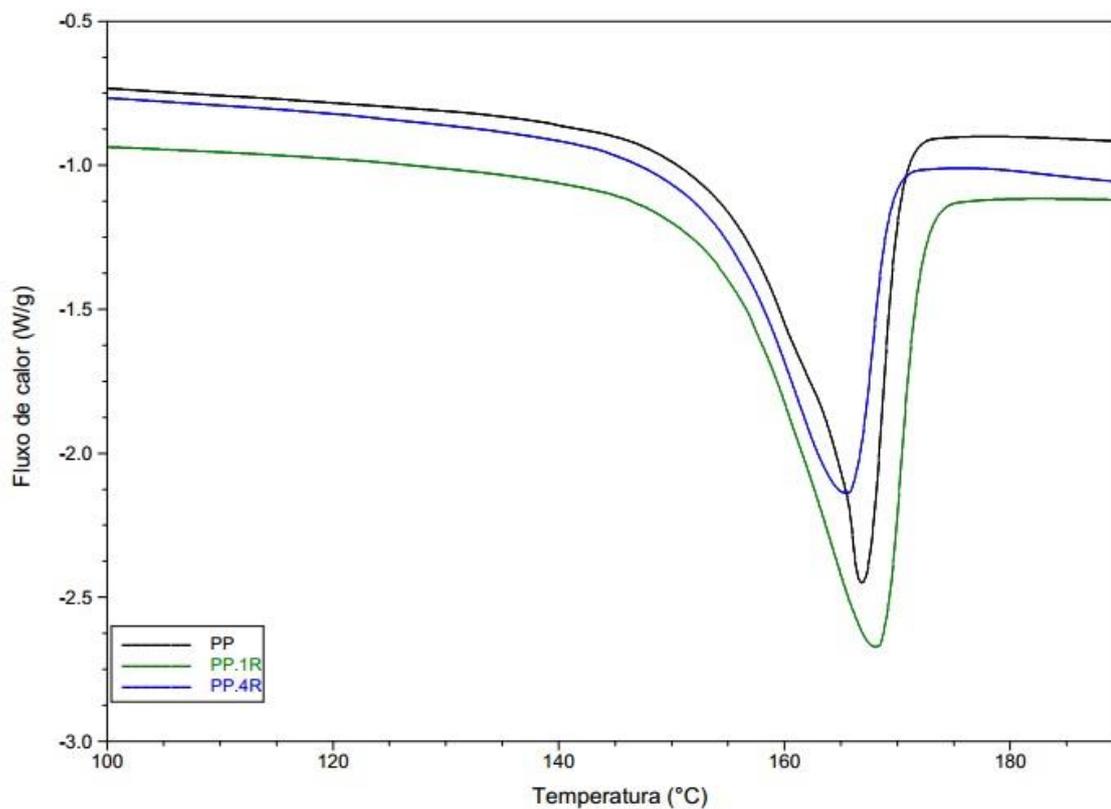
A Figura 19a apresenta as curvas do segundo aquecimento para a formulação de PP e suas formas recicladas (PP, PP.1R e PP.4R) e a Figura 19b apresenta as curvas para as formulações contendo nanoargila na forma primária e suas formulações reprocessadas (PP.AM.1%MMTO, PP.AM.1%MMTO.1R, PP.AM.1%MMTO.4R, PP.AM.2%MMTO, PP.AM.5%MMTO, PP.AM.5%MMTO.1R, PP.AM.7%MMTO e PP.AM.7%MMTO.1R).

A Tabela 6 apresenta os resultados referentes à T_{m2} (°C), T_c (°C), ΔH_m (J/g) e α_c (%), durante o aquecimento aos quais foram submetidas às amostras de nanocompósitos.

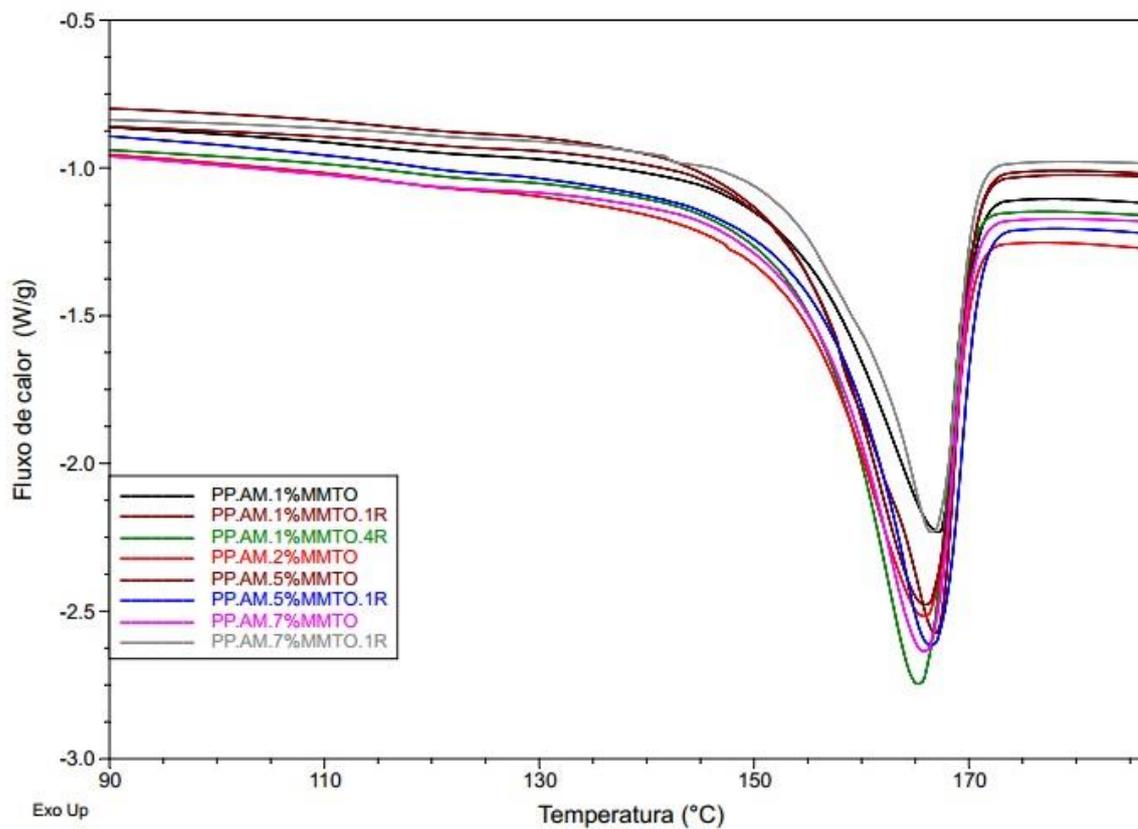
Em todas as curvas pode-se observar a presença de apenas um pico endotérmico para todas as amostras analisadas.

Figura 19 – Curvas de DSC para as formulações a) PP, PP.1R e PP.4R b) PP.AM.1%MMTO, PP.AM.1%MMTO.1R, PP.AM.1%MMTO.4R, PP.AM.2%MMTO, PP.AM.5%MMTO, PP.AM.5%MMTO.1R, PP.AM.7%MMTO e PP.AM.7%MMTO.1R

a)



b)



Fonte: do autor, 2017.

Tabela 6 - Dados da análise DSC das formulações PP, PP.1R, PP.4R, PP.AM.1%MMTO, PP.AM.1%MMTO.1R, PP.AM.1%MMTO.4R, PP.AM.2%MMTO, PP.AM.5%MMTO, PP.AM.5%MMTO.1R, PP.AM.7%MMTO e PP.AM.7%MMTO.1R

Amostra	T _{m2} (°C)	T _c (°C)	ΔH _m (J/g)	αc (%)
PP	166,9	101,0	88,1	53,3
PP.1R	168,1	101,2	109,0	65,9
PP.4R	165,5	103,6	76,4	46,2
PP.AM.1%MMTO	167,1	98,6	76,3 [#]	46,2
PP.AM.1%MMTO.1R	166,9	99,9	101,7 [#]	61,5
PP.AM.1%MMTO.4R	165,3	98,9	101,1 [#]	61,2
PP.AM.2%MMTO	165,7	98,8	90,6 [#]	54,8
PP.AM.5%MMTO	165,9	99,8	110,3 [#]	66,7
PP.AM.5%MMTO.1R	166,4	100,0	95,7 [#]	57,9
PP.AM.7%MMTO	165,8	99,1	102,2 [#]	61,8
PP.AM.7%MMTO.1R	166,5	102,3	82,8 [#]	50,1

[#]ΔH_m (J/g) – Corrigido para a fração mássica da nanoargila
 Fonte: do autor, 2017.

Para todas as amostras analisadas, verificou-se com auxílio dos valores da Tabela 6 que a T_{m2} não apresentou alterações significativas, contendo ou não percentuais de MMTO, sendo primária ou reprocessada, quando comparadas ao PP. A presença da nanoargila parece não interferir nas forças intermoleculares das cadeias do polímero.

A temperatura de fusão para o PP encontrada foi de 166,9 °C, valor esse em acordo com o que é sugerido pela literatura de Mano (2004), Zehetmeyer (2012) e com o valor fornecido pelo fabricante, sendo esses valores 165,0 °C, 169,0 °C e 164,0 °C, respectivamente.

Com relação às amostras recicladas de PP, Strapasson (2004) e Arostegui *et al.* (2008) explicam que a temperatura de fusão diminui à medida que o número de reprocessos aumentam, devido a alteração da massa molecular do PP. Porém, nesse estudo, a temperatura de fusão não apresentou variações significativas pelo fato do material não ter sofrido degradação no seu reprocessamento por moagem/injeção a ponto de alterar essa propriedade.

Analisando a temperatura de cristalização do PP e comparando com as formulações PP.1R e PP.4R, obteve-se um aumento de 0,20 e 2,60 °C respectivamente, valores esses dentro da margem dos erros experimentais, mostrando que a T_c não sofreu variações significativas. Quando comparado o PP com as formulações contendo nanoargila na forma primária ou reprocessada

(PP.AM.1%MMTO, PP.AM.1%MMTO.1R, PP.AM.1%MMTO.4R, PP.AM.2%MMTO, PP.AM.5%MMTO, PP.AM.5%MMTO.1R, PP.AM.7%MMTO e PP.AM.7%MMTO.1R), os resultados obtidos foram -2,40, -1,10, -2,10, -2,20, -1,20, -1,00, -1,90 e 1,30 °C respectivamente. Foi possível observar que não houve variação significativa também na temperatura de cristalização, quando adicionado os percentuais de nanoargila para todas as formulações citadas anteriormente, sendo primária ou reprocessada. Para Waschburguer (2006), a nanoargila não apresentou efeito de nucleação na cristalização do PP, devido à má dispersão na matriz polimérica, podendo ser atribuído ao equipamento usado no processamento. Fato esse comprovado por MEV, onde foram encontrados aglomerados de nanoargila. A T_c para o PP foi de 101,09 °C, e está em acordo com que o fabricante indica que é de 102,0°C.

Analisando o grau de cristalinidade do PP e comparando com as formulações contendo nanoargila na forma primária, a amostra com 1% (PP.AM.1%MMTO) apresentou uma queda de 53,30 para 46,20 % em sua cristalinidade, no entanto, quando adicionado 2% (PP.AM.2%MMTO), a cristalinidade aumentou de 53,30 para 54,8% em relação ao PP e de 46,20 para 54,80 % em relação a formulação PP.AM.1%MMTO. O melhor resultado obtido de cristalinidade foi com a formulação PP.AM.5%MMTO, onde seu α_c foi de 66,70%. A amostra contendo 7% (PP.AM.7%MMTO), de nanoargila possui a cristalinidade de 61,80 % maior que o PP que é de 53,3 %, porém menor que a amostra contendo 5%(PP.AM.5%MMTO).

Com relação às formulações reprocessadas PP.1R, PP.AM.1%MMTO.1R, PP.AM.1%MMTO.4R e PP.AM.5%MMTO.1R, o grau de cristalinidade foi de 65,90, 61,50, 61,20 e 57,90 %, respectivamente. Os valores obtidos são superiores a suas formas primárias e também em relação ao PP. Para as duas formulações PP.AM.7%MMTO.1R e PP.4R, o grau de cristalinidade foi inferior com relação ao PP, onde foram de 50,10 e 46,20 % e também a suas formas primárias.

O aumento da cristalinidade para os materiais reprocessados pode ter sido causado pela cisão molar durante a reciclagem (moagem e injeção), o que provoca uma redução da massa molecular, aumentando a mobilidade das cadeias poliméricas que podem se orientar e aumentar a predisposição para cristalinização (MARTINS; DE PAOLI, 2002).

CONCLUSÃO

A partir dos ensaios realizados nesse estudo foi possível obter e reciclar nanocompósitos de PP com diferentes concentrações de MMTO, através da homogeneização manual da nanoargila em pó e processamento em uma injetora de rosca simples. Com isso, avaliou-se a influência do teor de nanoargila nas propriedades morfológicas, mecânicas e térmicas dos nanocompósitos de PP/MMTO, bem como analisou-se a influência da reciclagem nas propriedades desses compósitos reciclados.

As micrografias das amostras da superfície realizadas por MEV para os nanocompósitos obtidos revelaram que não houve uma boa dispersão da nanoargila na matriz polimérica de PP, resultando em aglomerados observados nas superfícies das fraturas analisadas que, em geral, apresentaram-se frágeis. Encontrou-se nanoargila a partir de formulações contendo 1%. Devido aos aumentos de escala do microscópio ser na ordem de micrometros, não foi possível definir o tipo de estrutura obtida (intercalada ou esfoliada).

Por meio de ensaios mecânicos de tração, observou-se que as formulações de PP não apresentaram alterações nas propriedades de resistência a tração, módulo de Young e alongamento de ruptura quando foram reprocessadas até o quarto ciclo, demonstrando que a reciclagem de 100% do material poderá garantir produtos finais de qualidade. A adição de nanoargila não apresentou ganhos nas propriedades mecânicas analisadas, pois os valores de resistência a tração ($24,71 \pm 0,28$ MPa), módulo de Young ($1042 \pm 15,18$ Mpa) e alongamento de ruptura ($10,10 \pm 1,84$ %) do PP reduziram gradativamente com o aumento do percentual da MMTO (1, 2, 5 e 7%).

As análises de TGA mostraram que o processo de reciclagem do PP diminui a estabilidade térmica do material. A incorporação de nanoargila a partir de 2% elevou consideravelmente a estabilidade térmica das formulações se comparado ao PP, sendo a formulação contendo 2% de MMTO a que apresentou melhor resultado, elevando a estabilidade térmica em $64,66^\circ$ C. Para as formulações reprocessadas contendo nanoargila, os resultados são inferiores as suas formas primárias, mas superiores ainda ao PP.

Por meio de DSC verificou-se que para todas as formulações estudadas não houve modificação da temperatura de fusão.

Os resultados de resistência à tração e alongamento de ruptura encontrados nesse trabalho obtiveram resultados semelhantes aos estudos que utilizaram os materiais em forma de masterbatch e extrusora de rosca dupla para o processamento. As análises térmicas indicaram um aumento na estabilidade térmica do material e um aumento no grau de cristalização para maioria das formulações contendo nanoargila, reprocessadas ou não, mostrando que o método utilizado não afetou essas propriedades. Como melhor resultado obtido analisando as propriedades de todas as formulações, a PP.AM.2%MMTO, apresentando 2,80 % de aumento no grau de cristalinidade e 16,93 % de aumento na temperatura de fusão.

Como forma de obter resultados mais precisos e diminuir as variáveis comparativas, sugere-se a utilização ou a formação de masterbatch com nanoargila já incorporada e anidrido maleico, ao invés de nanoargila em pó e anidrido maleico na forma individual. Recomenda-se, ainda, a homogeneização do material por agitador magnético e a realização dos testes de RMN e DRX para comprovar o tipo de estrutura formada.

Em suma, a incorporação de nanoargila na matriz polimérica de PP precisa ter continuidade nos estudos, pois a grande maioria das literaturas apresentam dificuldades em melhorar as propriedades mecânicas de resistência à tração e alongamento de ruptura.

REFERÊNCIAS

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 6023: Informação e documentação: referências. Rio de Janeiro, 2002.

_____. **NBR 10520**: informação e documentação: citações em documentos. Rio de Janeiro, 2002.

_____. **NBR 14724**: informação e documentação: trabalhos acadêmicos: apresentação. Rio de Janeiro, 2011. 13 p.

ALBUQUERQUE, J.A.C. **Planeta plástico**: tudo o que você precisa saber sobre plásticos. Porto Alegre: Sagra Luzzatto, 2000.

ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering**, v.28, p. 1-63, 2000.

ALVES, S.T. *et al.* Efeito do co-intercalante cis-13-docosenamida na morfologia e propriedades mecânicas de compósitos polipropileno/argila organofílica. **Revista Polímeros**, v.23, n.5, 2013, p. 672-677.

ANADÃO, P.; WIEBECK, H.; DIAZ-VALENZUELA, F. R. Panorama da pesquisa acadêmica brasileira em nanocompósitos polímero/argila e tendências do futuro. **Revista Polímeros**, v. 21, n.5, 2011, p. 443-452.

ANDRADE, C.T. *et al.* **Dicionário de polímeros**. Rio de Janeiro: Interciência, 2001. 116 p.

AOUADA, F. A.; MATTOSO, L. H. C.; LONGO, E. **Emprego de nanoargila como reforço mecânico em nanocompósitos biodegradáveis**. In: 35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ).

ARDANUY, M. *et al.* Non-isothermal crystallization kinetics and activity of filler in polypropylene/mg–al layered double hydroxide nanocomposites. **Thermochimica Acta**, v. 479, p. 45–52, 2008.

ARAÚJO, J. F. de. **Estudo de propriedades mecânicas do polipropileno moldado por injeção em insertos de resinas**. 2010. Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

ARAÚJO, A. R. A. *et al.* Desenvolvimento de filmes de nanocompósitos polipropileno/argila organofílica para embalagens. **Revista Polímeros**, v. 22, n.3, p. 238-244, 2012.

AROSTEGUI, A. *et al.* Characterization of recycling induced degradation based on fracture mechanics approach. In: Hebert W. Moeller (Org.). **Progress in Polymer Degradation and Stability Research**. New York, United States, p.33-68, 2008.

ASSIS, L. M. *et al.* Características de nanopartículas e potenciais aplicações em alimentos. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v.15, n. 2, p. 99-109, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE MATERIAIS COMPÓSITOS. **Compósitos I: materiais, processos, aplicações, desempenhos e tendências**. São Paulo: Abmaco, 623 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE PLÁSTICO – ABIPLAST. Perfil 2015 da Indústria Brasileira de Transformação de Material plástico. Disponível em: <http://file.abiplast.org.br/download/2016/perfil_2015_ok.pdf>. Acesso em: 11 de maio de 2015.

ASTM D-618. “Standard Practice for Conditioning Plastics for Testing”, 2008.

ASTM D-638-99. “Standard test method for tensile properties of plastics”, v.08.01, 2000.

AYRES, E.; ORÉFICE, R. L. Nanocompósitos derivados de dispersões aquosas de poliuretano e argila: influência da argila na e propriedades mecânicas. **Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.17, n.4, p. 339-345, 2007.

BABETTO, A. C.; CANEVAROLO, S. V. Degradação de polipropileno durante múltiplas extrusões. **Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10, n.2, p. 90-99, 2000.

BARROS, N. G. **Propriedades do material polimérico obtido da reciclagem de embalagens multicamadas**. 2013. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.

BATALIOTTI, M. D. **Avaliação da degradação do polipropileno sob múltiplas extrusões com e sem antioxidante**. 2016. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia de Materiais) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, UFTPR, Londrina, 2016.

BISCHOFF, E. **Avaliação das propriedades finais de nanocompósitos de polipropileno com argilas organofílicas obtidos por intercalação em solução**. 2010. Trabalho de Conclusão de Curso (Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Porto Alegre, 2010.

BISCHOFF, E. *et al.* Estudo da dispersão de argila organofílicas em nanocompósitos de polipropileno obtidos pelo método em solução com auxílio de ultrassom. **Polímeros**, v.23, n.6, p. 832-838, 2013.

BLASS, A. **Processamento de Polímeros**. Florianópolis: UFSC, 1998, 2º ed.

BRAGA, F. C. F.; OLIVEIRA, M. G; FURTADO, C. R. G. Influência do teor de polipropileno modificado com anidrido maleico nas propriedades do nanocompósitos PP/EPDM/argila organofílica. **Revista Polímeros**, v. 22, n.3, p. 267-272, 2012.

BRAGANÇA, F.C. **Nanocompósitos poliméricos com argila preparados a partir de dispersões aquosas: efeito dos contra-íons e auto adesão.** 2008. Tese (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

BOESEL, L. F. **Nanocompósitos de Poli (teraftalato de etileno) e Argila.** 2001. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, Brasil, 2001.

BOHN, S. **Influência da adição de plastificantes na dispersão de nanoargila em matriz poli (cloreto de vinila).** 2015. 140 p. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2015.

BORSCHIVER, S. *et al.* Patenteamento em nanotecnologia: estudo do setor de materiais poliméricos nanoestruturados. **Revista Polímeros**, v.15, p. 255-258, 2005.

BOTELHO, K.T; H. WIEBECK, H.; VALENZUELA-DIAZ, F.R. Estudo das propriedades térmicas e mecânicas de nanocompósitos, formados a partir de argilas organofílicas e polímeros biodegradáveis. In: 55º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 2011, Porto de Galinhas, PE. **Anais... 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica.**

CÁCERES, C. A.; CANEVAROLO, S. V. Degradação do polipropileno durante a extrusão e a geração de compostos orgânicos voláteis. **Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, n.1, p. 79-84, 2009.

CALLISTER JR., W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma Introdução.** 5º Ed., Rio de Janeiro: LTC, 2002.

CANEVAROLO JÚNIOR, S.V. **Técnicas de caracterização de polímeros.** São Paulo: Artliber, 2003. 448 p.

CANEVAROLO JÚNIOR, S.V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros.** São Paulo: Artliber Editora, 2. ed., 2006.

CARVALHO, C. A. **Avaliação da Reciclagem de Poliuretano como carga no processo de Injeção.** 2008. Dissertação (Mestrado) - Universidade Região de Joinville, Joinville, 2008.

COELHO, C. P. D. **Obtenção e caracterização de nanocompósitos de poliestireno e argilas esmectíticas.** 2008. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade São Paulo, Engenharia de Materiais, São Paulo, 2008.

COELHO, A.C.V.; SANTOS, P.S.; SANTOS, H.S. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão. **Química Nova**, v.30, n.5, p.1282 -1294, 2007.

CORDEBELLO, F. S. Polímeros do Futuro – Tendências e Oportunidades: Palestras Técnicas (II). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.12, n.4, 2002.

DAL CASTEL, C. **Estudo comparativo na obtenção de nanocompósitos de polipropileno/montmorilonita utilizando diferentes rotas de síntese.** 2012. Tese (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

DA LUZ, J. F.; LENZ, D. M. Compósitos de polipropileno virgem e reprocessado com fibra de curauá obtidos por injeção. **Revista de Iniciação Científica da ULBRA - 2011.**

DINTCHEVA, N. T.; JILOV, N.; LA MANTIA, F. P. Recycling of plastics from packaging. **Polymer Degradation and Stability**, v.57, p. 191-203, 1997.

DOS SANTOS, F.A. **Estudo de misturas de HDPE e serragem de cedro para obtenção de madeira plástica.** 2008. Dissertação (Mestrado) em Ciência e Tecnologia de Polímeros, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.

DOS SANTOS, K.S. **Avaliação das propriedades finais dos nanocompósitos de polipropileno com diferentes argilas organofílicas.** 2007. Dissertação (Mestrado) em Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, 2007.

ESTEVES, A. C. C.; TIMMONS, A. B.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. **Química Nova**, v. 27, n.5, p.798-806, 2004.

FERMINO, D. M. **Propriedades mecânicas e térmicas de nanocompósitos híbrido de polipropileno com adição de argila e celulose proveniente de papel descartado.** 2015. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

FERNANDES, B. L.; DOMINGUES, A. J. Caracterização mecânica de polipropileno reciclado a indústria mecânica. **Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.17, n.2, p. 85-87, 2007.

FORNES, T. D. et al. Evaluation of Methods for Stiffness Predictions of Polymer/Clay Nanocomposites. **Polymer**, v.42, p. 9929-9940, 2001.

FORTUNATO, E.; RANIERO, L. **As metas da nanotecnologia: aplicações e implicações.** 2005. Dissertação (Mestrado) - Centro de Investigação de Materiais - Departamento de Ciência dos Materiais, Universidade Nova de Lisboa, 2005.

GIROTO, A. **Compósitos de polipropileno reforçados com partículas de quartzo: efeito de agentes compatibilizantes nas propriedades mecânicas.** 2016. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, 2016. GONÇALVES, M. (org.) et al. **Fazendo pesquisa: do projeto à comunicação científica.** 4. ed. Joinville: Univille, 2014.

GRAEFF, C (org.). **Nanotecnologia: ciência e engenharia.** São Paulo: Cultura Acadêmica, 2012.

GONELLA, L. B. **Nanocompósitos de poliamida 6 com montmorilonitas e xisto**. 2007. Tese (Doutorado) em Ciências dos Materiais - Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2007.

GUIMARÃES, T.R.; MORALES, A.R.; PAIVA, L.B. **Nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita**: caracterização estrutural, morfológica e de opacidade. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA, 2006.

HUNTER *et al.* Nanocomposite Background, Phase I study, dispersion Mechanism. Presentation at Antec, 2000.

INSTITUTO DE MACROMOLÉCULAS PROFESSORA ELOISA MANO – IMA. Universidade Federal do Rio de Janeiro.

INSTITUTO SÓCIO-AMBIENTAL DOS PLÁSTICOS – PLASTIVIDA. Monitoramento dos índices de reciclagem mecânica de plástico no Brasil (IRmp).

KAW, A. K. **Mechanics of composite materials**. 2. ed. Florida: Taylor & Francis Group, 2006.

KOMATSU, L.G.H. *et al.* Environmental ageing of irradiated polypropylene/montmorillonite nanocomposites obtained in molten state. **Radiation physics and Chemistry**, v.97, p. 233–238, 2014.

KOMATSU, L.G.H. *et al.* Nanocompósitos de polipropileno (HMSP)/argila montmorilonita: avaliação das propriedades térmicas e mecânicas. In: 21º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT), 21, 2014, Cuiabá, MT, Brasil. **Anal eletrônico**...Cuiabá, 2014.

LÍBANO, E. V. D. G.; VISCONTE, L. Y.; PACHECO, E. A. V. Propriedades térmicas de compósitos de polipropileno e bentonita organofílica. **Revista Polímeros**, v.22, n.5, p. 430-435, 2012.

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

LEE, H.; WU, S.; JENG, R. Effects of sulfonated polyol on the properties of the resultant aqueous polyurethane dispersions. **Colloids and surfaces a: physicochemistry engineers aspects**, v. 276, p. 176-185, 2006.

LEVY NETO, F.; PARDINI, L.C. **Compósitos estruturais**: ciência e tecnologia. 1. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2006. 313 p.

LIMA, L. S. **A influência das variáveis de processamento e de diferentes tipos de nanocargas nas propriedades dos compósitos de polipropileno**. 2015. Dissertação (Mestrado) em Engenharia de Processos - Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2015.

MANO, E. B. **Introdução a Polímeros**. São Paulo: Edgard Blücher, 2004.

MANO, E. B. **Polímeros Como Materiais de Engenharia**. São Paulo: Edgard Blücher, 1996.

MARTINS, M. H; DE PAOLI, M. A. Polypropylene compounding with post-consumer material: II. Reprocessing. **Polymer Degradation and Stability**, 78, p. 491-495, 2002.

MASSON, T. J.; AGNELLI, J. A. M. Desenvolvimento e reciclagem do polipropileno modificado pela presença de talco. **Revista Mackenzie de Engenharia e Computação**, ISSN 1518-7470, ano 1, n. 1, 2000. p. 67-79.

MAZUR, L. P. **Preparação e caracterização de nanocompósitos de poli (L- ácido láctico) e diferentes argilas organofílicas**. 2012. Dissertação (Mestrado) em Engenharia de Processos - Universidade da Região de Joinville (UNIVILLE), Joinville, 2012.

MELO, C.P.; PIMENTA, M. Nanociências e nanotecnologia. **Revista Parcerias Estratégicas**, v. 9, 2004.

MICHAELI, W. *et al.* **Tecnologia dos Plásticos**. São Paulo: Edgard Blücher, 2000. 205 p.

MODESTI, M. *et al.* Effect of processing conditions on morphology and mechanical properties of compatibilized polypropylene nanocomposites. **Polymer**, v.46, p.10237-10255, 2005.

MORELLI, F. C. **Nanocompósito de PP/PP-g-AM/argila organofílica: processamento, propriedades mecânicas, termomecânicas e de permeação de gás**. 2009. Dissertação (Mestrado) Universidade de São Carlos, São Carlos, 2009.

MORELLI, F. C.; RUVOLO FILHO, A. Nanocompósitos de polipropileno e argila organofílica: difração de raio x, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e permeação ao vapor d'água. **Polímeros**, v. 20, n. 2, p. 121-125, 2010.

MONTENEGRO, R. S.P *et al.* **A situação atual e futura da indústria de polipropileno**. São Paulo, 1996.

MYLLA, A.Y.F. **Influência do resfriamento na qualidade de peças termoplásticas moldadas por injeção com estudo de caso em sistemas CAE**. 1998. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, UFSC, Florianópolis, 1998.

NETO, J. C. M.; QUEIROGA, S. L. M.; LONA, L.M.F. Produção e caracterização por análise térmica dinâmico-mecânica (ATDM) de nanocompósitos. **Revista INNOVER**, v.1, n.4, 2014.

NEVES, A. F. *et al.* Avaliação das propriedades de peças injetadas com polipropileno e nanoargila em um molde híbrido. In: VI CONGRESSO BRASILEIRO

DE ENGENHARIA DE FABRICAÇÃO, 6, 2011, Caxias do Sul. **Anais...Caxias do Sul.**

OLIVEIRA, C. F. P. **Melhoria da resistência no estado fundido do polipropileno através da adição de nanoargila.** 2010. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, São Paulo, 2010.

OLIVEIRA JÚNIOR, A. R. **Obtenção de nanocompósitos polipropileno argila compatibilizados com organossilanos.** 2006. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, UNICAMP, Campinas, 2006.

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

PAIVA, L. B. de. **Estudo das propriedades de nanocompósitos de polipropileno/polipropileno graftizado com anidrido maleico e montmorilonita organofílica.** 2005. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Instituto de Química, área de Concentração Ciência e Tecnologia de Materiais, Campinas, 2005.

PAIVA, L. B. de; MORALES, A. R. Propriedades mecânicas de nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita organofílica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 16, n. 2, 2006. p. 136-140.

PATRÍCIO, A. C. L. *et al.* Preparação e caracterização de argila brasileira utilizando sal quaternário de amônio. In: 5º CONGRESSO NORTE-NORDESTE, DE QUÍMICA. Campina Grande, Natal, 2013. **Anais...** Campina Grande, 2013.

PEIXOTO, L. S. **Preparação de compósitos e nanocompósitos poliméricos *in situ*.** 2012. 234 p. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, 2012.

PIATTI, T. M.; RODRIGUES, R. A. F. **Plásticos:** características, usos, produção e impactos ambientais. Maceió: EDUFAL, 2005. 51 p.

PRADO, B.R. **Síntese e caracterização de nanocompósitos de PMMA/MMTO via polimerização *in situ* assistida por ultrassom.** 2015. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 2015.

RABELLO, M. S. **Aditivos de Polímeros.** São Paulo: Artliber, 2000.

RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/Layered silicate nanocomposite: a review from preparation to process-ing. **Progress in Polymer Science**, 28, p.1539-1641, 2003.

RODOLFO JR, A.; NUNES, L, R.; ORMANJI, W. **Tecnologia do PVC.** 2. ed. São Paulo: Proeditores, 2000.

RODRIGUES, A. W. *et al.* Desenvolvimento de nanocompósitos polipropileno/argila bentonita brasileira: I tratamento da argila e influência de compatibilizantes polares nas propriedades mecânicas. **Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n.3, p. 219-227, 2007.

RORABACHER, D.B. Statistical treatment for rejection of deviant values: critical values of Dixon's "Q" parameter and related subrange ratios at the 95% confidence level. **Anais...Chem.**, 1991, 63 (2), p. 139–146.

ROZ, A. L. *et al.* **Nanociência e Nanotecnologia: princípios e aplicações**. 1. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2015.

SANTOS, F. A. dos. **Estudo de misturas de HDPE e serragem de cedro para obtenção de madeira plástica**. 2008. Dissertação (Mestrado) em Ciência e Tecnologia de Polímeros - Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA), Rio de Janeiro, 2008.

SILVA, H. P. da. **Comportamento mecânico de compósitos de fibra de vidro/epoxy nano-reforçados**. 2014. Tese (Doutorado) Engenharia Mecânica na Especialidade em Construção Mecânica - Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Coimbra, 2014.

SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, ISSN 1809-8797, v.3.2, p. 26-35, 2008.

SILVANO, J. R. **Estudo da degradação de nanocompósitos de polipropileno com argila montmorilonita após múltiplos reprocessos**. 2012. Dissertação (Mestrado) em Engenharia e Ciência de Materiais - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2012.

SILVANO, J. R. *et al.* Estudo da degradação de misturas de polipropileno/argila organofílica durante o reprocesso na extrusão. In: 11º Congresso Brasileiro de Polímeros, 11, 2011, Campos do Jordão, São Paulo. **Anais...São Paulo**, 2011. p. 3062-3068.

SOUZA SANTOS, P. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher, v. 2, 1992.

SPINACÉ, M. A. S.; DE PAOLI, M. A. A tecnologia da reciclagem de polímeros. **Química Nova**, v. 28, n.1, p. 65-72, 2005.

STRAPASSON, R. **Valorização do polipropileno através de sua mistura e reciclagem**. 2004. Dissertação (Mestrado) em Engenharia Mecânica - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica na Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba, 2004.

THOSTENSON, E.T.; LI, C.; CHOU, T. Nanocomposites in context. **Composites Science and Technology**, 65, 2005. p. 491–516.

VENTURA, A.M.F.M. Os compósitos e a sua aplicação na reabilitação de estruturas metálicas. **Ciência & Tecnologia dos Materiais**. 2009, vol. 21, n.º 3/4, p. 10-19.

VOSSEN, C. A. **Nanocompósitos de ABS/PA e argilas organofílicas**. 2009. Dissertação (Mestrado) em Engenharia - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2009.

WASCHBURGUER, M. R. **Compósito de polipropileno com nanocarga**. 2006. Dissertação (Mestrado) em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 2006.

ZHAO, Z. et al. Effects of surfactant loadings on the dispersion of clays in maleated polypropylene. **Langmuir**, 2003, 19:7157-59.

ZANIN, M.; MANCINI, S.D. **Resíduos Plásticos e Reciclagem: aspectos gerais e tecnologia**. São Carlos: EDUFSCAR, 2004.

ZANINI, A. E. **Purificação e organofilização de argilas bentonitas para uso em nanocompósitos poliméricos**. 2008. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2008.

ZEHETMEYER, G. **Nanocompósitos de polipropileno/montmorilonita: avaliação das propriedades e sua aplicação como embalagens de alimentos**. 2012. Dissertação (Mestrado) em Ciências dos Materiais - Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 2012.