

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
PROCESSOS E TECNOLOGIAS

A INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS DE PROCESSAMENTO E DE
DIFERENTES TIPOS DE NANOCARGAS NAS PROPRIEDADES DOS
COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO

Leandro Soares de Lima

Caxias do Sul, 2015

Leandro Soares de Lima

**A INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS DE PROCESSAMENTO E DE
DIFERENTES TIPOS DE NANOCARGAS NAS PROPRIEDADES DOS
COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO**

Dissertação apresentada no Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção de grau de mestre em Engenharia de Processos, orientado por Prof. Dr. Ademir José Zattera e co-orientado por Prof.^a Dr.^a Laura Berasain Gonella.

Caxias do Sul, 2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
UCS - BICE - Processamento Técnico

L732i Lima, Leandro Soares de, 1983-
A influência das variáveis de processamento e de diferentes tipos de nanocargas nas propriedades dos compósitos de polipropileno / Leandro Soares de Lima. – 2015.
77 f. : il. ; 30 cm

Apresenta bibliografia.
Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias, 2015.
Orientador: Prof. Dr. Ademir José Zattera ; coorientador: Profa. Dra. Laura Berasain Gonella.

1. Polipropileno. 2. Nanocompósitos (Materiais). 3. Materiais - Testes. I. Título.

CDU 2. ed.: 678.742.3

Índice para o catálogo sistemático:

- | | |
|-------------------------------|----------------|
| 1. Polipropileno | 678.742.3 |
| 2. Nanocompósitos (Materiais) | 678.03-022.532 |
| 3. Materiais - Testes | 620.1 |

Catalogação na fonte elaborada pela bibliotecária
Ana Guimarães Pereira – CRB 10/1460

A INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS DE PROCESSAMENTO E DE
DIFERENTES TIPOS DE NANOCARGAS NAS PROPRIEDADES DOS
COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO.”

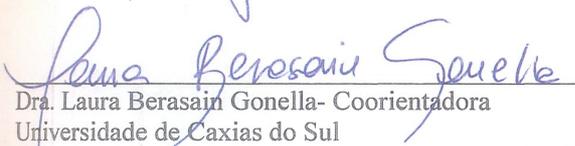
Leandro Soares de Lima

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos e Tecnologias, Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos e Produtos Industriais.

Caxias do Sul, 29 de abril de 2015.

Banca Examinadora:


Dr. Ademir José Zattera - Orientador
Universidade de Caxias do Sul


Dr. Laura Berasain Gonella - Coorientadora
Universidade de Caxias do Sul


Dr. Ana Maria Coulon Grisa
Universidade de Caxias do Sul


Dr. Lisete Cristine Scienza
Universidade Federal do Rio Grande do Sul


Dr. Venina dos Santos
Universidade de Caxias do Sul

“Não cruze os braços diante de uma dificuldade, pois o maior homem do mundo morreu de braços abertos!”

Bob Marley

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, professor Dr. Ademir José Zattera pela oportunidade concedida e pelo apoio em todos os momentos.

À Dr. Laura Berasain Gonella pela co-orientação, pelos ensinamentos, pelo auxílio na construção desse trabalho e pela paciência.

Às bolsistas Janaina Junges e Gabriela Antonioli que ajudaram na construção deste trabalho, no processamento dos compósitos e na condução das análises.

Aos meus pais, Jorge e Claudete, e minha irmã Luana pelo apoio incondicional.

À minha companheira Paula pela paciência, por suportar minhas alterações de humor e por propiciar os meus melhores momentos nesses anos.

Aos meus amigos que compreenderam a minha ausência em diversos momentos.

Aos técnicos do LPOL Jorge Gomes e Damiani Büdke pelo auxílio nas etapas de processamento e realização das análises.

À Eng^a Química Paula Tibola Bertuoli pelo auxílio na elaboração dos gráficos de reologia e DMTA.

À Tabone Ind. e Com. de Plástico pelo financiamento e pelo apoio durante todo esse período.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	14
2. OBJETIVOS.....	16
2.1 Objetivo Geral	16
2.2 Objetivos Específicos	16
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
3.1 Polipropileno	17
3.2. Nanocargas	20
3.3. Compósitos e Nanocompósitos Poliméricos	25
3.4. Nanocompósitos de Polipropileno.....	28
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	32
4.1. Materiais	32
4.2. Métodos	33
4.2.1. Processamento dos Compósitos	33
4.3. Técnicas de Caracterização	36
4.3.1. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	36
4.3.2. Difração de Raios-X	36
4.3.3. Ensaio Mecânicos	37
4.3.4. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	37
4.3.5. Índice de Fluidez	38
4.3.6. Análise Reológica.....	38
4.3.7. Análise Termodinâmico-Mecânico (DMTA).....	39
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1. Efeito do Tipo de Nanocarga e da Incorporação do Agente Compatibilizante Utilizado nos Compósitos de PP.....	40
5.1.1. Propriedades Mecânicas	40
5.1.2. Análise de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	44
5.2 Efeito do tipo de Configuração da Rosca (L/D) e de Nanocargas nos Compósitos de PP/PP-g-MA	48
5.2.1. Análise Morfológica.....	48
5.2.2. Propriedades Mecânicas	54
5.2.3. Análise de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	55
5.2.4. Análise Reológica.....	57

5.2.5. Propriedade Dinâmico-Mecânica	63
6. CONCLUSÃO.....	68
REFERÊNCIAS	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades mecânicas e térmicas do PP H503 da Ficha Técnica da Braskem S.A.	33
Tabela 2: Formulação dos compósitos.	36
Tabela 3: Comportamento térmico do PP e dos compósitos de PP.....	47
Tabela 4: Resultados de Xc obidos por DSC do PP puro e dos compósitos de PP-g-AM.	58
Tabela 5: Temperatura de transição vítrea do PP e dos compósitos de PP.	68

LISTA DE FIGURAS

Figura 1:Taticidade do polipropileno (CANEVAROLO, 2006).....	19
Figura 2: Imagem de microscópio ótico de luz polarizada em amostra de PP (FERREIRA <i>et al.</i> , 2013).	20
Figura 3: Imagem de microscópio ótico de luz polarizada em amostra de nanocompósito de PP com 2% m/m de nanotubos de carbono (FERREIRA <i>et al.</i> , 2013)	21
Figura 4: Estrutura química do CaCO ₃ (EL-SHEIKH <i>et al.</i> , 2013).	22
Figura 5: Imagem da distribuição granulométrica do CaCO ₃ (a) precipitado e o (b) natural (MELO, 2010)	23
Figura 6:Estrutura da montmorilonita natural (KOMATSU <i>et al.</i> , 2014).....	24
Figura 7: Estrutura da MMT modificada organicamente com sais de amônio quaternário (GONELLA, 2007).	25
Figura 8:MMT Cloisite 15A (a) e MMT Cloisite 30B (b) (ROUSSEAU <i>et al.</i> , 2011,ESLAMI-FARSANI <i>et al.</i> , 2014).	25
Figura 9: Tipos de estruturas dos nanocompósitos (a) microcompósito, (b) nanocompósito intercalado e (c) nanocompósito esfoliado (KOMATSU <i>et al.</i> , 2014). ..	26
Figura 10: Modelo de rosca utilizado na preparação de nanocompósitos de PP (MODESTI <i>et al.</i> , 2005).....	30
Figura 11: Micrografia eletrônica de varredura da dispersão da MMT modificada organicamente em matriz de polipropileno nos diferentes estágios do processo de extrusão dupla rosca (DOMENECH <i>et al.</i> , 2013).....	31
Figura 12: Perfil de rosca (L/D 32) utilizado na obtenção de compósitos com as temperaturas respectivas das zonas 1 a 8, e a temperatura da matriz 190°C.....	34
Figura 13: Perfil de rosca (L/D 46) utilizado na obtenção de compósitos com as temperaturas respectivas das zonas 1 a 8, e a temperatura da matriz 180°C.....	35
Figura14: Módulo elástico de flexão do PP puro e dos compósitos de PP.	41
Figura15: Resistência a flexão do PP puro e dos compósitos de PP.	43
Figura16: Módulo elástico de tração do PP Puro e dos compósitos de PP.	44
Figura17: Resistência máxima a tração do PP puro e dos compósitos de PP.	45
Figura18: Grau de cristalinidade do PP puro e dos compósitos de PP.....	48
Figura 19: Imagem de MET dos compósitos (a) 32PP-g-AM/10%CaCO ₃ , (b) 46PP-g- AM/10%CaCO ₃ e c) 46PP-g-AM/10%CaCO ₃ (3x).....	49

Figura 20: Imagem de MET dos compósitos (a) 32PP-g-AM/10%MMT-Na ⁺ , (b) 46PP-g-AM/10%MMT-Na ⁺ e c) 46PP-g-AM/10%MMT-Na ⁺ (3x).	50
Figura 21: Imagem de MET dos compósitos a)32PP-g-AM/10%MMT-15A, b) 46PP-g-AM/10%MMT-15A e c) 46PP-g-AM/10%MMT-15A (3x).	51
Figura 22: Sobreposição dos difratogramas de raios-X do PP puro e dos compósitos 32PP-g-AM/10% CaCO ₃ , 46PP-g-AM/10% CaCO ₃ e46PP-g-AM/10% CaCO ₃ (3x)....	52
Figura 23: Sobreposição dos difratogramas de raios-X da argila MMT-Na ⁺ e dos compósitos 32PP-g-AM/10%MMT-Na ⁺ , 46PP-g-AM/10%MMT- Na ⁺ e 46PP-g-AM/10%MMT- Na ⁺ (3x).....	53
Figura 24: Sobreposição dos difratogramas de raios-X da argila MMT-15 e dos compósitos 32PP-g-AM/10%MMT-15A, 46PP-g-AM/10%MMT-15A e 46PP-g-AM/10%MMT-15A (3x).....	54
Figura 25: Resistência à flexão do PP puro e dos compósitos sob diferentes condições de processamento.....	55
Figura 26: Resistência à tração do PP puro e dos compósitos sob condições de processamento diferentes.....	56
Figura 27:Índice de fluidez do PP puro e dos compósitos sob condições de processamento diferentes.....	58
Figura 28: Viscosidade complexa PP/MMT-15A.	60
Figura 29: Viscosidade complexa PP/CaCO ₃	61
Figura 30: Viscosidade complexa PP/MMT-Na ⁺	62
Figura 31: Viscosidade complexa dos compósitos processados com L/D 32.	63
Figura 32:Curvas de DMA do PP e dos compósitos 32PP-g-AM/10% CaCO ₃ , 46PP-g-AM/10% CaCO ₃ e 46PP-g-AM/10% CaCO ₃ (3x).	65
Figura 33: Curvas de DMA do PP e dos compósitos 32PP-g-AM/10% MMT-Na ⁺ , 46PP-g-AM/10% MMT-Na ⁺ e 46PP-g-AM/10% MMT-Na ⁺ (3x).....	66
Figura 34: Curvas DMA do PP e dos compósitos 32PP-g-AM/10% MMT-15A, 46PP-g-AM/10% MMT-15Ae 46PP-g-AM/10% MMT-15A (3x).	67

LISTA DE EQUAÇÕES

Lei de Bragg (Equação 1).....	38
Grau de Cristalinidade (Equação 2)	38
Tempo de Cristalização (Equação 3).....	39

SIGLAS, TERMOS E ABREVIACOES

PP: Polipropileno

MMT: Montmorilonita

MMT-Na⁺: Montmorilonita Natural

MMT-15A: Montmorilonita modificada organicamente (Cloisite 15A)

MMT-30B: Montmorilonita modificada organicamente (Cloisite 30B)

CACO₃: Carbonato de Cálcio

CACO₃-AE: Carbonato de Cálcio tratado com ácido esteárico

L/D: Razão entre o comprimento e diâmetro da rosca

e/L: Razão entre a espessura e o comprimento da partícula (Razão de aspecto)

ASTM: *American Society for Testing and Materials*

HDT: Temperatura de Deflexão Térmica

M₂(HT)₂N⁺: Modificador orgânico da MMT-15A

(EtOH)₂M₁T₁N⁺: Modificador orgânico da MMT-30B

RPM: rotações por minuto

MET: Micrografia Eletrônica de Transmissão

DSC: Calorimetria Diferencial de Varredura

T_m: Temperatura de Fusão

T_c: Temperatura de Cristalização

t_c: Tempo de Cristalização

T_g: Temperatura de Transição Vítrea

ΔH_m: Variação da Temperatura de Fusão

X_c: Grau de Cristalinidade

DMA: Análise Termodinâmico-mecânica

Tan δ: Fator de Perda Mecânica

RESUMO

Neste trabalho foi realizado uma avaliação das propriedades térmicas e mecânicas dos compósitos de PP/PP-g-AM com 5% e 10% m/m das nanocargas MMT-Na⁺, MMT-15A, MMT-30B, CaCO₃ e CaCO₃-AE, preparados em extrusora de dupla rosca co-rotante com configuração de L/D 32 para elencar três nanocargas com melhor desempenho nestas propriedades. Posteriormente foram processados compósitos de PP/PP-g-AM com 10% m/m das nanocargas MMT-Na⁺, MMT-15A e CaCO₃ com a configuração de L/D 46 processadas uma e três vezes para avaliar a influência do processamento nas propriedades mecânicas, térmicas, morfológicas, reológicas e termomecânicas. Nos compósitos de PP com nanocargas preparados com L/D 32, os resultados demonstraram que a adição do agente compatibilizante PP-g-AM provoca alterações nas propriedades mecânicas, indicando que os compósitos de PP compatibilizados apresentaram resultados superiores nestas propriedades em relação aos compósitos de PP não compatibilizados. Nos compósitos de PP com as nanocargas MMT-Na⁺, MMT-15A e o CaCO₃ preparados na configuração L/D 32 apresentaram os resultados mais significativos nas análises das propriedades mecânicas e térmicas quando incorporadas em 10% m/m ao PP/PP-g-AM, sendo utilizadas para análise da variação das condições de processamento. Posteriormente foi realizado o estudo do efeito do tipo de configuração da rosca (L/D 46) e de nanocarga nos compósitos de PP/PP-g-AM. Estes compósitos foram caracterizados pelas suas propriedades mecânicas, propriedades térmicas, morfologia, reológicas e termomecânicas. A análise das propriedades mecânicas dos compósitos processados com a configuração L/D 46 uma e três vezes apresentou uma redução nas propriedades mecânicas em comparação com os compósitos processados com configuração L/D 32, ficando com valores próximos ao do PP puro. Este resultado indicou que a variação da configuração L/D no processamento proporcionou a degradação da matriz polimérica, evidenciada nos ensaios de reologia, onde houve um aumento da fluidez dos compósitos e uma redução na viscosidade complexa. As análises de MET mostraram que a argila MMT-15A incorporada de 10% m/m ao PP/PP-g-AM apresentou formação de tactóides intercalados e fase esfoliada no processamento com L/D 32. A análise das propriedades discutidas neste trabalho indicou que a argila MMT-15A apresenta a melhor adesão e dispersão na matriz de polipropileno.

Palavras-chave: Polipropileno; Montmorilonita; Carbonato de Cálcio; Anidrido Maleico; Nanocompósitos Poliméricos; Processamento.

ABSTRACT

In this work an evaluation of the thermal and mechanical properties of PP/PP-g-MA composites with 5 and 10 wt% of MMT-Na⁺, MMT-15A, MMT-30B, CaCO₃ and CaCO₃-AE nanofillers was performed. Composites were prepared in a co-rotating, double-screw extruder configured at L/D ratio 32 to specify three nanofillers of best performance. Thereafter PP/PP-g-MA composites with 10 wt% of MMT-Na⁺, MMT-15A and CaCO₃ nanofillers at L/D ratio 46 were processed one and three times in order to evaluate the influence of processing on the mechanical, thermal, morphological, rheological and thermo-mechanical properties. For PP nanocomposites with nanofillers prepared at L/D ratio 32, results demonstrate that the addition of the compatibilizing agent PP-g-MA changes the mechanical properties, indicating that for these properties, the results obtained for the compatibilized PP composites are improved in relation to those obtained for the non-compatibilized samples. PP composites with MMT-Na⁺, MMT-15A and CaCO₃ nanofillers prepared at L/D ratio 32 configuration had the most relevant results obtained for mechanical and thermal properties when these nanofillers were incorporated in the amount of 10% m/m to PP/PP-g-MA, so they were used in the analysis of the variation of the processing conditions. The effect of the screw configuration L/D ratio 46 and of nanofiller in PP/PP-g-MA composites was also studied. These composites were characterized by their mechanical, thermal, morphological, rheological and thermo-mechanical properties. Analysis of the mechanical properties of the composites processed at L/D 46 ratio one and three times showed to reduced values when compared to the composites processed at the configuration L/D 32 the figures being close to those of neat PP. These data reveals that by varying the L/D ratio configuration during processing the polymer matrix is degraded, as evidenced by rheology tests, a flow increase and reduction in complex viscosity being observed in the composites. TEM analyses have shown that 10 wt% MMT-15A clay incorporated to PP/PP-g-MA formed intercalated tactoids and exfoliated phase during processing at L/D ratio 32. Analysis of the properties discussed in this work indicated that MMT-15A clay has the best adhesion and dispersion in the polypropylene matrix.

Keywords: Polypropylene; Montmorillonite, Calcium Carbonate; Maleic Anhydride; Polymer Nanocomposites; Processing.

1. INTRODUÇÃO

A indústria utiliza uma série de produtos em poli(cloreto de vinila), poli(acrilonitrila-*co*-butadieno-*co*-estireno) e poliestireno alto impacto (HIPS) para aplicação em peças de acabamento. Nos últimos anos houve uma crescente utilização de polipropileno (PP) em substituição a estes polímeros. Na aplicação de chapas extrusadas para se obter um melhor acabamento é necessário que o material polimérico seja usinado. O atrito gerado durante esse processo pode ocasionar imperfeições no acabamento do produto final. As propriedades mecânicas e térmicas do PP acentuam este problema em comparação com os demais polímeros citados, promovendo um acabamento inadequado. A adição de nanocargas na matriz proporciona uma maior estabilidade térmica do material e melhora nas propriedades mecânicas, podendo obter um melhor acabamento das peças.

Juntamente com o avanço tecnológico surge o interesse em desenvolver novos métodos de processamento e novas estruturas de produto. O polipropileno é um polímero de grande interesse comercial. Paralelamente ao crescimento do PP ocorre um avanço de pesquisas envolvendo nanocompósitos de PP que utilizam nanocargas como montmorilonita (MMT), carbonato de cálcio e micas (MODESTI *et al.*, 2005; SVOBODA *et al.*, 2012).

As nanocargas atuam de maneira diferenciada se comparadas às cargas convencionais, pois são incorporadas à matriz em quantidade mássica inferior quando comparada às cargas convencionais. Estas têm como função iniciar o processo de cristalização, agindo como agentes nucleantes, acelerando o processo, reduzindo o tamanho dos cristais formados e controlando as propriedades do polímero (ROUSSEAU *et al.*, 2011).

Pesquisas foram realizadas com proporções que variam de 1% a 10% m/m das nanocargas adicionadas ao polipropileno, mas em sua maioria os melhores resultados de propriedades mecânicas e térmicas foram encontrados na faixa de 5% m/m (MODESTI *et al.*, 2005; AVELLA *et al.*, 2006; ROHLMANN *et al.*, 2008).

As velocidades de processamento por extrusão geram diferentes graus de dispersão das cargas na matriz polimérica. O aumento da velocidade de processamento nos nanocompósitos de PP/MMT promove um aumento do percentual de nanocompósito esfoliado, obtendo um nanocompósito a base de polipropileno com

propriedades térmicas e mecânicas diferenciadas em relação ao compósito convencional (MODESTI *et al.*, 2005; DOMENECH *et al.*, 2013; BARBAS *et al.*, 2013).

Com o intuito de melhorar as propriedades do PP foi desenvolvido neste trabalho um estudo com o objetivo de preparar compósitos de PP com diversas nanocargas: a montmorilonita natural (MMT-Na⁺), a montmorilonita modificada organicamente (MMT-15A) e a montmorilonita modificada organicamente (MMT-30B), e os carbonatos de cálcio com tratamento superficial (CaCO₃-AE) e sem tratamento CaCO₃, em extrusora dupla rosca com L/D 32 e L/D 46, avaliando a viabilidade do uso destas nanocargas para o desenvolvimento de novos produtos.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Avaliar a influência da condição de processamento (razão L/D) e tempo de residência por múltiplos processamentos, utilizando teores de diferentes nanocargas em uma matriz de polipropileno preparados com carbonatos de cálcio (sem e com tratamento), montmorilonitas (MMT) natural e modificada quimicamente nas propriedades térmicas, mecânicas, morfológicas e reológicas.

2.2. Objetivos Específicos

- Preparar compósitos de PP com 5% e 10% m/m das nanocargas MMT Natural (MMT-Na⁺), MMT Cloisite 15A (MMT-15A) e MMT Cloisite 30B (MMT-30B), Carbonato de Cálcio (CaCO₃) e Carbonato de Cálcio tratado com ácido esteárico (CaCO₃-AE) compatibilizadas com PP graftizado com 6% m/m de anidrido maleico (PP-g-AM) e não compatibilizado em extrusora dupla-rosca co-rotante com L/D 32;
- Avaliar as propriedades térmicas e mecânicas dos compósitos de PP processados com L/D 32 em função da concentração de massa de nanocarga e da presença de agente compatibilizante (PP-g-AM);
- Preparar compósitos de PP com 10% m/m das nanocargas MMT Natural (MMT-Na⁺), MMT Cloisite 15A (MMT-15A) e Carbonato de Cálcio (CaCO₃) compatibilizadas com PP graftizado com 6% m/m de anidrido maleico (PP-g-AM) em extrusora dupla-rosca co-rotante com L/D 46;
- Avaliar o efeito do tipo de configuração (L/D 32 e L/D 46) nas propriedades morfológicas, térmicas, mecânicas, reológicas e dinâmico-mecânicas dos compósitos de PP.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Polipropileno

O polipropileno (PP) é um termoplástico com grande aplicação na indústria nos mais variados segmentos, por apresentar boa processabilidade e combinação de propriedades térmicas, mecânicas, resistência química e outras. Entre as aplicações pode-se evidenciar algumas devido a suas propriedades, como por apresentar boa resistência química, no qual o polipropileno é utilizado pela indústria na fabricação de cordas navais, de tubulações para vasta gama de produtos químicos, de embalagem de tintas e de solventes, entre outros (SELVAKUMAR *et al.*, 2010; DÍEZ-PASCUAL e NAFFAKH, 2013; WU *et al.*, 2013).

As propriedades térmicas e mecânicas do PP permitem sua utilização em condições de temperatura elevada (100°C), como utensílios domésticos para forno micro-ondas, e sua atoxidade garante contato direto com alimentos sem alterar as condições do mesmo ou afetar a saúde humana (DÍEZ-PASCUAL e NAFFAKH, 2013; PAPAGEORGIOU *et al.*, 2012). Além disso, o PP é um polímero de baixo custo, baixa massa específica (0,905 g.cm⁻¹) e fácil reciclagem, aumentando a competitividade dos produtos que o tem como base (WU *et al.*, 2013; HUAN *et al.*, 2013).

O polipropileno foi sintetizado pela primeira vez em 1955 com a utilização de catalisadores estereoespecíficos, que proporcionam maior controle da posição de cada unidade monomérica durante a polimerização, conhecidos como catalisadores Ziegler-Natta. Este processo é utilizado até os dias atuais na produção do polipropileno, por garantir produtos com massa molar constante, que pode variar de 80.000 a 500.000 g.mol⁻¹, dependendo da aplicação e maior estereorregularidade de cadeia, condição determinante para as propriedades finais do polímero devido a influência da taticidade na sua cristalização (CANEVAROLO, 2006).

A taticidade dos polímeros é dividida em três tipos (Figura 1) de acordo com a ordem e o posicionamento do grupo lateral, sendo o polipropileno isotático o de maior aplicação na indústria por apresentar maior grau de cristalinidade e melhores propriedades mecânicas e térmicas (CANEVAROLO, 2006).

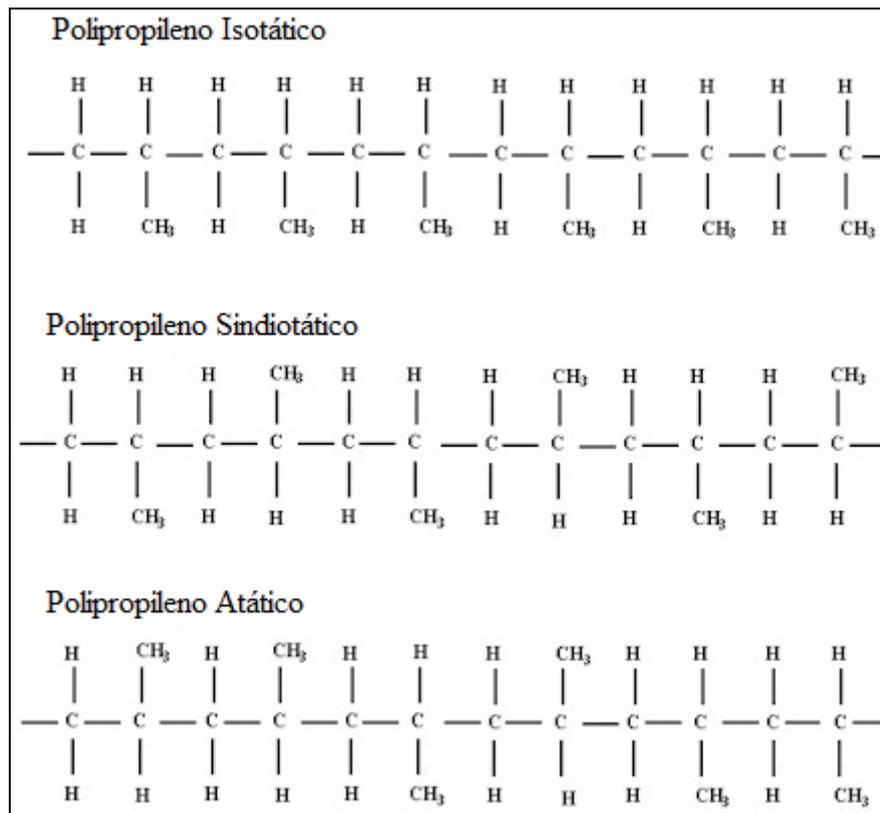


Figura 1: Taticidade do polipropileno (CANEVAROLO, 2006).

- Polipropileno Isotático: os grupos laterais estão ordenados do mesmo lado na cadeia principal. Esta ordenação garante ao polímero maior estereorregularidade, propiciando a formação de fase cristalina que no polipropileno isotático está entre 50% e 80%;
- Polipropileno Sindiotático: os grupos laterais estão ordenados alternadamente na cadeia principal. Essa alternância causa um impedimento estérico, reduzindo a formação de fase cristalina;
- Polipropileno Atático: os grupos laterais estão ordenados aleatoriamente na cadeia principal. Ocorre como um subproduto na polimerização do polipropileno. É amorfo, apresentando baixas propriedades térmicas e mecânicas.

Durante o processamento do polipropileno em sua fase de cristalização as macromoléculas do polímero se dobram, formando empacotamentos denominados esferulitos, cujo tamanho e proporção depende da cinética de cristalização, ou seja a velocidade de resfriamento a que é submetido. Os esferulitos são formados a partir de um ponto inicial que pode ser causado por um núcleo ou partícula adicionada ao PP, e seu crescimento é influenciado pela presença do esferulito vizinho, formando uma interface plana como visto na Figura 2 (FERREIRA *et al.*, 2013). As propriedades mecânicas do PP são diretamente influenciadas pela relação entre a fase cristalina e a amorfa (AVELLA *et al.*, 2006).

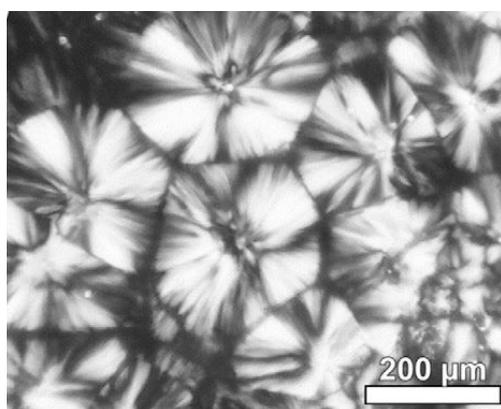


Figura 2: Imagem de microscópio óptico de luz polarizada em amostra de PP (FERREIRA *et al.*, 2013).

A dimensão do esferulito formado tem influência nas propriedades mecânicas do PP, onde esferulitos grandes tornam-no mais frágil (YIPING *et al.*, 2005). Apesar do PP apresentar boas propriedades mecânicas, muitos estudos visam controlar a cristalização do polímero, utilizando diferentes nanocargas como agentes nucleantes, proporcionando melhora nas propriedades térmicas e mecânicas do PP (ZHANG *et al.*, 2008a; WANG *et al.*, 2013).

Para modificar as propriedades mecânicas dos polímeros, cargas minerais são adicionadas ao PP na indústria. As cargas utilizadas são talco, mica, carbonato de cálcio, sílica com teores de incorporação na faixa de 20 a 40% m/m, promovendo o aumento da massa específica dos compósitos e melhora nas suas propriedades mecânicas. Entretanto, em compósitos utilizando nanocargas, o teor de carga para atingir as mesmas propriedades mecânicas é da ordem de 2 a 10% m/m, devido a sua alta razão de aspecto (e/L - espessura dividida pela largura) muito baixa, aumentando

sua área superficial (ROUSSEAU *et al.*, 2011; ESLAMI-FARSANI *et al.*, 2014). As nanocargas estão substituindo as cargas convencionais para solucionar esse problema, pois o seu tamanho de partícula faz com que a mesma atue como agente nucleante e não como carga de preenchimento, interferindo na formação dos esferulitos, tornando-os menores e em maior número como visto na Figura 3 (DAI *et al.*, 2013a; XU *et al.*, 2014; TABATABAEI *et al.*, 2014). Assim os nanocompósitos apresentam resultados com melhora das propriedades mecânicas e de barreira, estabilidade térmica do polímero (ROUSSEAU *et al.*, 2011; AVELLA *et al.*, 2006; DIAGNE *et al.*, 2005).

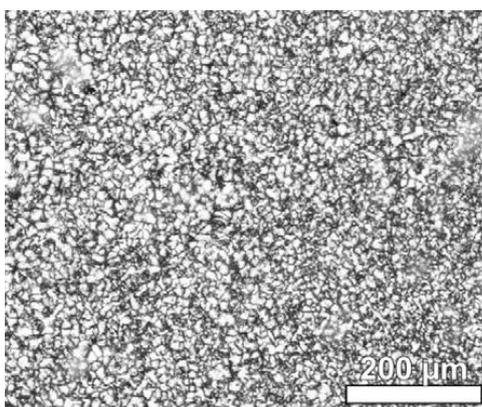


Figura 3: Imagem de microscópio óptico de luz polarizado em amostra de nanocompósito de PP com 2% m/m de nanotubos de carbono (FERREIRA *et al.*, 2013)

3.2. Nanocargas

As nanocargas são partículas incorporadas ao material polimérico com uma das dimensões inferior a 100 nm. Entre as mais pesquisadas estão a MMT, o CaCO_3 e os nanotubos de carbono (MODESTI *et al.*, 2005; AVELLA *et al.*, 2006; HUANG e RODRIGUE, 2014).

O carbonato de cálcio (CaCO_3) é um mineral que apresenta uma variada aplicação industrial, sendo encontrado em materiais de construção civil, produtos alimentícios, pasta de dente, papéis, plásticos, tintas e cerâmicas. A calcita é a fase mais estável do carbonato de cálcio em temperatura e ambiente e pressões atmosféricas normais, e por consequência a mais encontrada comercialmente, enquanto a aragonita e a vaterita são polimorfos meta estáveis, que facilmente se transformam na calcita. Apresenta em sua forma natural um sistema cristalino hexagonal com cristais

romboédricos quando precipitado em partículas de tamanho nanométrico (EL-SHEIKH *et al.*, 2013; DU *et al.*, 2013).

A Figura 4 apresenta a estrutura química do carbonato de cálcio, composto pelo ion cálcio ligado a um carbonato.

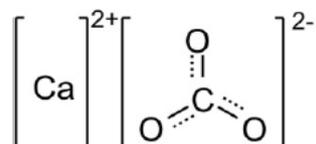


Figura 4: Estrutura química do CaCO₃ (EL-SHEIKH *et al.*, 2013).

A forma de obtenção do CaCO₃ proporciona dois produtos distintos: o carbonato de cálcio natural e o precipitado. Na produção do CaCO₃ natural, o mineral é retirado da natureza e o produto adquire a granulometria adequada (forma de pó) para a devida aplicação por meio do processo de moagem. Para melhor refino do produto, o CaCO₃ natural pode passar por processos de fabricação mais complexos, incluindo mecanismos de separação e clarificação, sistema de flotação, tratamento químico e flutuação (EL-SHEIKH *et al.*, 2013; MELO, 2010).

O CaCO₃ precipitado é comumente produzido pelo método da carbonatação, onde o CaO é dissolvido em água a temperatura e agitação constante formando a cal hidratada (Ca(OH)₂), que em reação com dióxido de carbono (CO₂) forma o CaCO₃ precipitado. Esse processo propicia a formação de um CaCO₃ de alta pureza, além de oferecer maior controle na formação dos cristais e tamanho de grãos, possibilitando a obtenção de partículas de dimensões nanométricas (inferiores a 100 nm) (EL-SHEIKH *et al.*, 2013; MELO, 2010). A Figura 5a apresenta uma imagem do CaCO₃ produzido por precipitação, onde é possível observar uma granulometria uniforme com partículas com dimensões inferiores e a Figura 5b apresenta o CaCO₃ obtido por moagem com granulometria variada (MELO, 2010).

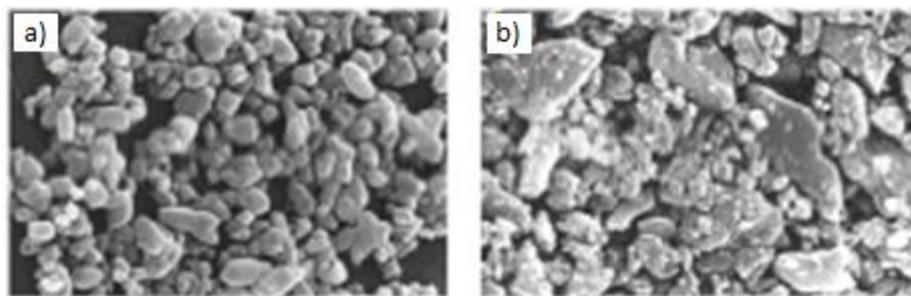


Figura 5: Imagem da distribuição granulométrica do CaCO_3 (a) precipitado e o (b) natural (MELO, 2010)

O CaCO_3 apresenta alta energia superficial, fazendo com que as partículas se aglomerem. Para reduzir a formação de aglomerados diversas substâncias são utilizadas como tratamento superficial do CaCO_3 . Como o ácido láurico, o ácido esteárico, agentes de acoplamento de silanos e polietileno glicol (EL-SHEIKH *et al.*, 2013; DU *et al.*, 2013). Além disso, nanopartículas de CaCO_3 juntamente com a incorporação de ácido pimélico estão sendo utilizados para intensificar a formação de fase b-nucleada no polipropileno (PAVLIDOU e PAPASPYRIDES, 2008).

A montmorilonita (MMT) é o principal componente da rocha bentonita, pertencente à classe dos filossilicatos. É uma nanocarga composta de silicato de alumínio, magnésio e sódio hidratado e é um material inorgânico, o que dificulta sua utilização com as poliolefinas, porém pode ser modificada quimicamente com adição de um composto orgânico, alterando a sua estrutura para melhorar a compatibilização com polímeros orgânicos (ROUSSEAU *et al.*, 2011; RAY e OKAMOTO, 2003; KOMATSU *et al.*, 2014).

A estrutura cristalina da MMT é ordenada em camadas e possui estruturas lamelares empilhadas, com um espaçamento entre as estruturas denominado galerias. A altura das galerias é influenciada pelo elemento químico presente, sendo um dos pontos que difere entre as formas de tratamento (RAY e OKAMOTO, 2003; KOMATSU *et al.*, 2014).

A MMT natural é composta por duas folhas, uma tetraédrica de sílica e uma octaédrica de alumina, que possuem oxigênios em comum, sendo estes os responsáveis pela união de ambas as folhas formando a camada. Entre as estruturas existem íons de cálcio ou de sódio, sendo na forma natural da argila o elemento responsável pela dimensão das galerias (Figura 6) (KOMATSU *et al.*, 2014).

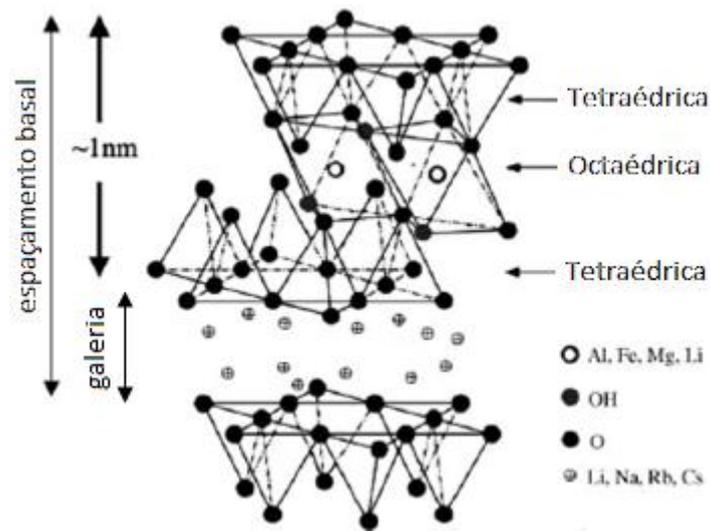


Figura 6: Estrutura da montmorilonita natural (KOMATSU *et al.*, 2014).

Para melhorar a interação entre a matriz polimérica e a nanocarga, a MMT é modificada organicamente com adição de surfactantes catiônicos, como sais de amônios quaternários, que contém alquila ou alquilfosfônio ou cloreto de N-cetil piridina (HE *et al.*, 2010). Estes sais orgânicos apresentam maior afinidade química com o polímero, aumentam o espaçamento das galerias, facilitando a difusão do polímero entre as lamelas da MMT como visto na Figura 7, que apresenta a argila MMT modificada com um sal quaternário (ROHLMANN *et al.*, 2008; RAY e OKAMOTO, 2003; GONELLA, 2007).

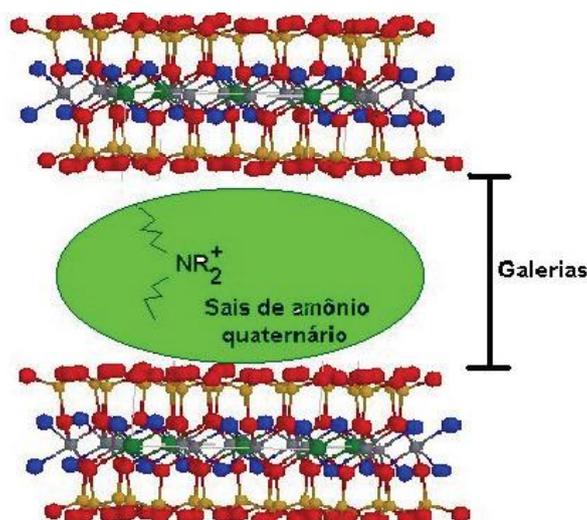


Figura 7: Estrutura da MMT modificada organicamente com sais de amônio quaternário (GONELLA, 2007).

Entre os sais amônios quaternários utilizados na modificação das argilas montmorilonitas, pode-se citar o 2M2HT, usado na MMT conhecida comercialmente como Cloisite 15A onde M corresponde ao grupo metila, e HT aos grupamentos graxos hidrogenados visualizado na Figura 8a, e o modificador MT2EtOH utilizado na MMT conhecida comercialmente como Cloisite 30B, onde M é o grupamento metila, T é um grupamento graxo e EtOH corresponde ao grupamento hidróxietila, melhor visualizado na Figura 8b (ROUSSEAUX *et al.*, 2011, ESLAMI-FARSANI *et al.*, 2014).

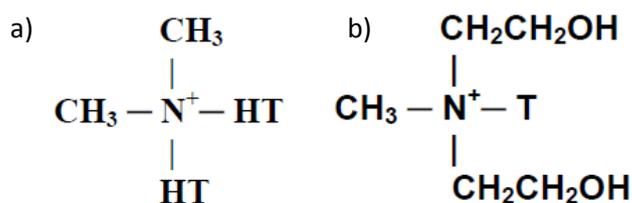


Figura 8: MMT Cloisite 15A (a) e MMT Cloisite 30B (b) (ROUSSEAUX *et al.*, 2011, ESLAMI-FARSANI *et al.*, 2014).

Os nanocompósitos de PP, polietileno e poliamida preparados com MMT modificada apresentam boas propriedades de barreira a gases, à umidade e aos hidrocarbonetos, promovendo melhoria nas propriedades mecânicas e estabilidade térmica (ROUSSEAUX *et al.*, 2011).

Pesquisadores colocam outros fatores com influência direta nas propriedades finais do compósito, como o tamanho das partículas, granulometria e forma das partículas, as propriedades mecânicas da partícula, o processo de incorporação utilizado, a adesão entre partícula e polímero, que será influenciado pelo compatibilizante ou agente de acoplamento utilizado, e as propriedades do polímero (RAY e OKAMOTO, 2003; KOMATSU *et al.*, 2014).

A Figura 9 apresenta as diferentes morfologias da argila MMT nos nanocompósitos (KOMATSU *et al.*, 2014).

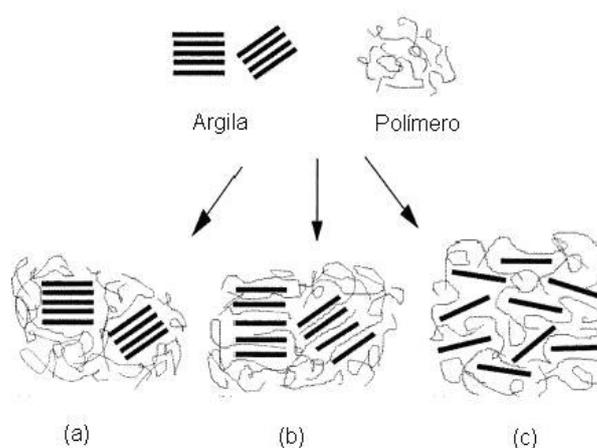


Figura 9: Tipos de estruturas dos nanocompósitos (a) microcompósito, (b) nanocompósito intercalado e (c) nanocompósito esfoliado (KOMATSU *et al.*, 2014).

O microcompósito de fase separadas (imiscível) tem baixa interação interfacial entre a argila e o polímero, podendo ser causada pela incompatibilidade entre as fases matriz e dispersa, ou por deficiência de processo. O nanocompósito intercalado ocorre quando a dispersão é parcial. No nanocompósito esfoliado ocorre a interação entre argila e polímero, e a argila está totalmente dispersa na matriz polimérica (RAY e OKAMOTO, 2003).

3.3. Compósitos e Nanocompósitos Poliméricos

Os compósitos poliméricos são uma classe de materiais que surgiram para ampliar as aplicações finais dos polímeros e para redução de custo. Apresentam duas ou

mais fases heterogêneas, sendo a matriz polimérica, que compõem a maior proporção da mistura e a fase dispersa composta pela carga adicionada. A matriz polimérica é responsável pela base das propriedades (térmicas, mecânicas, etc.) do compósito, e a carga é incorporada para elevar essas propriedades (LIN *et al.*, 2011; JIANG *et al.*, 2013).

O resultado da incorporação de uma carga na matriz polimérica depende de diversos fatores, como a classe de partícula a ser incorporada, a granulometria e geometria, teor de carga incorporada, interação química entre a carga e a matriz polimérica, e outros (RAY e OKAMOTO, 2003; KOMATSU *et al.*, 2014). Devido a baixa polaridade do PP é necessário utilizar agentes compatibilizantes polares para promover melhor adesão entre a matriz polimérica e a partícula que também auxilia na dispersão das partículas no polímero (ARDANUY *et al.*, 2008). O PP graftizado com anidrido maleico é o compatibilizante mais utilizado comercialmente e em pesquisas, porém um crescente estudo com novos compatibilizantes vem obtendo bons resultados na adesão e dispersão das partículas, como PP graftizado com poli(etil-glicol) (PP-g-PEG) ente outros como o poli(óxido de etileno) (ZHU *et al.*, 2014b).

Nos compósitos a concentração de carga incorporada a matriz polimérica é na faixa de 20% a 40% m/m. O alto teor de incorporação gera algumas limitações e problemas nos compósitos, como dificuldade de processamento e desgaste de equipamento. Zhu *et al.* (2014c) avaliaram a incorporação de 25% de CaCO₃ com tamanho de partícula em escala micrométrica ao polipropileno, concluindo que o alto teor de partícula e a formação de pontos aglomerados geraram pontos concentração de tensões que ocasionaram na redução nas propriedades mecânicas do compósito. Majid *et al.* (2011) ao incorporar 15% de nanopartículas ao PP encontraram o mesmo resultado pela formação de aglomerados, que geraram pontos de fratura.

Com isso muitos estudos estão sendo realizados com a incorporação de partículas em dimensões nanométricas, que conseguem atingir propriedades superiores aos dos compósitos com cargas convencionais com uma concentração inferior de aplicação (1% a 10% m/m) (ESLAMI-FARSANI *et al.*, 2014; FIORENTINO *et al.*, 2013; JAIN *et al.*, 2005).

Assim como os compósitos, os nanocompósitos poliméricos são uma classe de materiais formada por duas fases. A fase de maior percentual do nanocompósito é a matriz polimérica, responsável pelas propriedades iniciais e a fase nanométrica é composta por nanopartículas ou nanocargas com uma das dimensões em escala

nanométrica (<100 nm), que são adicionadas em baixos percentuais e alteram a morfologia do polímero e suas propriedades (JAIN *et al.*, 2005; DAI *et al.*, 2013b).

As nanocargas mais utilizadas por pesquisadores são as argilas montmorilonitas naturais e modificadas organicamente (organofílicas), carbonato de cálcio (CaCO₃), nanotubos de carbono e mica. As nanopartículas são incorporadas à matriz polimérica com a função de cargas reforçantes e agentes nucleantes, tendo como característica a alteração da cinética de cristalização do polímero, da morfologia, das propriedades térmicas e mecânicas. As nanocargas geram aumento da área superficial, e atuam como agente nucleante alterando a cinética de cristalização do nanocompósito. Essa característica faz com que a aplicação de nanocarga seja de no máximo 10% m/m, não interferindo significativamente na massa específica do produto final e promovendo propriedades mecânicas superiores as do polímero puro (ROUSSEAU *et al.*, 2011; RAY e OKAMOTO, 2003; KOMATSU *et al.*, 2014).

As nanopartículas de CaCO₃ e da argila montmorilonita (MMT) incorporadas ao polímero podem melhorar as propriedades de barreira, mecânicas e a estabilidade térmicas do PP (SEOA *et al.*, 2000; YUAN *et al.*, 2006; SZKUDLAREK *et al.*, 2013). Li *et al.* (2014) utilizaram 2% m/m de grafeno em escala nanométrica em processamento de extrusão em multicamadas de PMMA/PMMA aumentou o módulo de elasticidade em 2,18 vezes em comparação ao PMMA puro.

Nagasawa *et al.* (2005) utilizaram PP com incorporação de agente nucleante sorbitol, entre outros, onde concluíram que os agentes nucleantes atuam no aumento da densidade de nucleação dos esferulitos formados, melhorando as propriedades mecânicas do PP, sendo este o mesmo efeito desejado com a incorporação de nanocargas. Além disso, outros pesquisadores colocam que o aumento da tenacidade pela influência das nanocargas amplia a gama de aplicações dos nanocompósitos, e é mais um diferencial deste em relação aos compósitos convencionais, que reduzem a resistência ao impacto (DAI *et al.*, 2013a; DESHMUKH e JOSHI, 2014).

Segundo Omar *et al.* (2013), além da concentração de partícula e da natureza química, o tamanho de partícula tem forte influência nas propriedades mecânicas finais do compósito, onde tamanhos maiores de partícula resultam em compósitos com maior rigidez, e por consequência mais frágil por gerar pontos de fratura. Em contrapartida, tamanhos menores de partícula aumentam a resistência à flexão do compósito.

Razavi-Nouri *et al.* (2009) ao incorporar 2% m/m de nanotubos de carbono, evidenciaram um aumento na densidade de esferulitos formados com diminuição no seu

dimensional em comparação ao PP puro evidenciando esta característica das nanopartículas em alterar as propriedades da matriz polimérica influenciando na cristalização do polímero. Assim, as partículas em escala nanométrica incorporadas a uma matriz polimérica alteram as suas propriedades de maneira mais eficiente que as cargas convencionais, como analisado por Yadong *et al.* (2014) que incorporaram 1% de MMT modificada organicamente ao PP-g-AM elevando as propriedades mecânicas do compósito, bem como Pistor *et al.* (2014) que adicionaram 10% m/m de MMT ao EVA, alcançando um aumento significativo nas propriedades mecânicas e estabilidade térmica;

Deshmukh & Joshi (2014) analisaram as propriedades mecânicas do compósito de PVC incorporados de óxido de grafeno (3% m/m), encontrando resultados superiores aos obtidos com o PVC puro.

3.4. Nanocompósitos de Polipropileno

As principais morfologias de nanocompósitos estudadas são os nanocompósitos intercalados, que apresentam melhores resultados nas propriedades mecânicas e os nanocompósitos esfoliados, que apresentam melhores resultados em propriedade de barreira (ROUSSEAU *et al.*, 2011). Segundo Dudic *et al.* (2004) entre os fatores que interferem nos resultados finais de incorporação da nanocarga estão dois fatores importantes: a interação polímero-nanocarga e a interação nanocarga-nanocarga, onde a interação polímero-nanocarga deve ser mais forte que a interação nanocarga-nanocarga, propiciando uma melhor dispersão das partículas na matriz polimérica.

A funcionalização ou grafitização do polipropileno é comumente utilizada para elevar a compatibilidade entre o polímero e a partícula a ser incorporada. A modificação mais difundida entre pesquisadores é a grafitização por anidrido maleico em processo de extrusão reativa (MODESTI *et al.*, 2005; AVELLA *et al.*, 2006).

Estudos realizados por Modesti *et al.* (2005) verificaram que a incorporação de até o máximo de 10% m/m de MMT modificada organicamente e de nanopartículas de CaCO_3 (AVELLA *et al.*, 2006) no PP/PP-g-AM aumentaram as propriedades mecânicas e estabilidade térmica dos nanocompósitos em relação ao PP puro. As cargas reforçantes têm o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas do PP e reduzir o custo do produto. As condições de processamento influenciam nas propriedades finais do nanocompósito. As velocidades de rotação maiores durante o processamento geram

um aumento na razão de aspecto (e/L), possibilitando um aumento da dispersão da nanocarga na matriz polimérica, produzindo nanocompósitos intercalados ou esfoliados (ESLAMI-FARSANI *et al.*, 2014; DUDIC *et al.*, 2004; QUARESIMIN *et al.*, 2012).

A Figura 10 apresenta o perfil de uma extrusora de dupla-rosca com elementos de cisalhamento em três posições utilizados na preparação de nanocompósitos de PP, que promovem uma melhor dispersão da nanocarga (MODESTI *et al.*, 2005).



Figura 10: Modelo de rosca utilizado na preparação de nanocompósitos de PP (MODESTI *et al.*, 2005).

Segundo Modesti *et al.* (2005), o processamento do nanocompósito tem influência direta nas propriedades finais do mesmo, propondo que o aumento do cisalhamento é mais importante do que o aumento do tempo de residência. Isso ocorreu com a utilização de velocidade elevada com perfil de temperatura baixo, causando elevação da tensão de cisalhamento. A influência do processamento sobre a dispersão da MMT na matriz de polipropileno ocorre no primeiro estágio da extrusora, durante a fase de fusão. Nos demais estágios não há diminuição das partículas de aglomerados, ou seja, durante a fusão do PP os aglomerados de MMT são dispersados, como observado na Figura 11 (DOMENECH *et al.*, 2013).

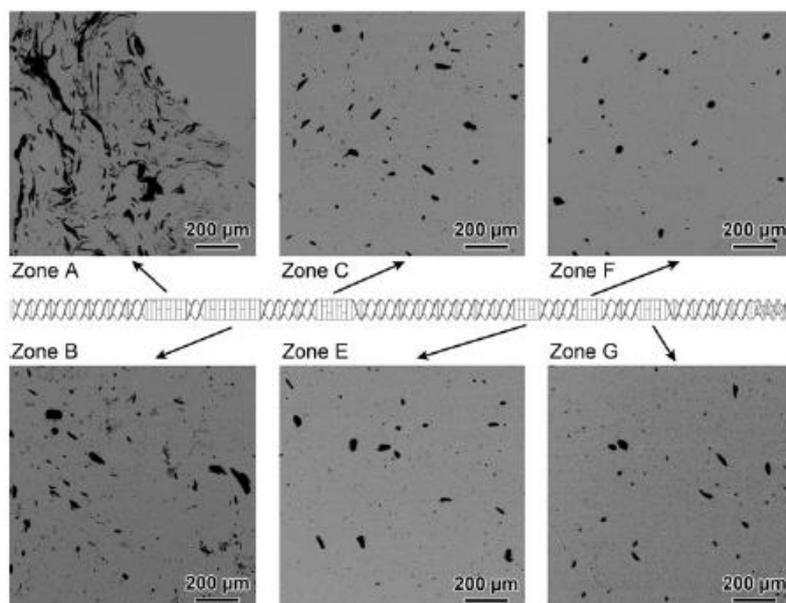


Figura 11: Micrografia eletrônica de varredura da dispersão da MMT modificada organicamente em matriz de polipropileno nos diferentes estágios do processo de extrusão dupla rosca (DOMENECH *et al.*, 2013).

Zhu *et al.* (2011a) incorporaram de 1% a 5% m/m de MMT modificada a matriz de PP com e sem agente compatibilizante anidrido maleico (PP-g-AM) em extrusora dupla rosca com L/D 40 com rotação de 200 rpm, e observaram que aumentou significativamente as propriedades mecânicas com a incorporação de 5% m/m ao PP. Isso ocorre quando os nanocompósitos formam fases intercaladas e esfoliadas, auxiliando no empacotamento das cadeias de PP durante a cristalização e elevando a densidade de nucleação de esferulitos (DAI *et al.*, 2013a; STAN *et al.*, 2014). Hao *et al.* (2010a) afirmaram que a incorporação de baixos teores (2% m/m) de nanopartículas de Si_3N_4 ao PP atuam como agente de nucleação, reduz a energia de ativação na cristalização, acelerando o processo de cristalização. O mesmo resultado foi encontrado por Zhang *et al.* (2008b) com adição de baixos teores (<2% m/m) de CaCO_3 em escala nanométrica, que atua como agente de nucleação aumentando a T_c .

Outras linhas de pesquisa estão sendo realizadas na avaliação da degradação dos nanocompósitos durante o processo de extrusão através das propriedades mecânicas e da reologia (SAW *et al.*, 2015; HAO *et al.*, 2011b). Saw *et al.* (2015) incorporaram Kaolin, de 5% a 20% m/m ao polipropileno, e perceberam uma redução nas propriedades mecânicas em comparação ao PP puro, resultado este explicado pela degradação da matriz polimérica.

Tochacek & Jancar (2012) avaliaram a degradação por cisão de cadeia ocasionada por múltiplas extrusões, onde a degradação dos compósitos foi evidenciada pelo aumento da fluidez e pela redução da viscosidade complexa. Wang e Huang (2013) colocam que a cisão de cadeia provocada pela degradação da matriz polimérica causa uma redução na viscosidade complexa em baixas frequências. A incorporação de nanocarga com boa adesão a matriz polimérica aumenta a viscosidade complexa, assim quando a matriz sofre degradação a nanocarga reduz os efeitos causados pela cisão de cadeia amenizando o aumento da viscosidade (SILVANO *et al.*, 2013).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção são apresentados os materiais, os métodos de obtenção e de caracterização dos compósitos de PP.

4.1. Materiais

O polipropileno H503 utilizado na composição das amostras foi fornecido pela Braskem S.A. É um homopolímero isotático com índice de fluidez de 3,5 g/10min (ASTM D-1238L 230 °C/2,16 Kg) e apresenta as seguintes propriedades de acordo com ficha técnica enviada pelo fornecedor (Tabela 1).

Tabela 1. Propriedades mecânicas e térmicas do PP H503 da Ficha Técnica da Braskem S.A.

Propriedade	Método ASTM	Valores
Densidade(23°C)	D-792A	0,905 g/cm ³
Módulo de Flexão	D-790	1,47 GPa
Resistência a Tração no Escoamento	D-638	35 MPa
Alongamento no Escoamento	D-638	12 %
Temperatura de Deflexão Térmica (HDT) a 1820kPa	D-648	55 °C
Temperatura de Deflexão Térmica (HDT) a 455kPa	D-648	92 °C
Temp. de Amolecimento Vicat - 1kg	D-1525	155 °C

O polipropileno graftizado com anidrido maleico (PP-g-AM) 1% m/m foi fornecido pela Chemtura Indústria Química do Brasil Ltda.

O carbonato de cálcio natural (CaCO₃) e o carbonato de cálcio tratado com ácido esteárico (CaCO₃+AE) foram fornecidas pela Lagos Indústria Química. Ambos com tamanho de partícula na faixa de 30 a 40 nm.

A MMT-Na⁺ fornecida pela Southern Clay Products apresenta distância interplanar d₀₀₁ de 1,32 nm. A argila Cloisite 15A (MMT-15A) fornecida pela Southern Clay Products foi modificada com concentração de 125 meq/g de argila com o sal amônio quaternário M₂(HT)₂N⁺, e apresenta distância interplanar d₀₀₁ de 3,20 nm onde M corresponde ao grupo metila, e HT aos grupamentos graxos hidrogenados. A argila Cloisite 30B (MMT-30B) fornecidas pela Southern Clay Products foi modificada com concentração de 90 meq/g de argila com o sal amônio quaternário (EtOH)₂M1T1N⁺, e

apresenta distância interplanar d_{001} de 1,89 nm onde M é o grupamento metila, T é um grupamento graxo e EtOH corresponde ao grupamento hidróxi etila. As argilas MMT apresentam distribuição de partículas com tamanho de: 10% inferior a 2 μm , 50% inferior a 6 μm e 90 % inferior a 13 μm .

4.2. Métodos

4.2.1. Processamento dos compósitos

O processamento dos compósitos de PP com a adição de MMT sódica, de MMTs modificadas quimicamente, de CaCO_3 com ácido esteárico e de CaCO_3 natural foram realizados no Laboratório de Polímeros da UCS (LPol) em duas configurações de rosca L/D 32 e L/D 46.

O PP, PP-g-AM e as nanocargas inicialmente foram secos em estufa da marca Quimis, modelo Q-317M por 8 horas a 60°C de acordo com literatura (PISTOR *et al.*, 2014).

Os compósitos de PP foram processados em extrusora dupla-rosca co-rotante da marca MH modelo COR-20-32-LAB, com L/D de 32 e diâmetro de 20 mm com perfil de temperatura: 115 °C, 130 °C, 160 °C, 165 °C, 180 °C, 170 °C, 180 °C, 180 °C e 190 °C. As Figuras 12 e 13 ilustram os perfis de roscas utilizados nos processamentos dos compósitos. A velocidade de rotação para o processamento foi de 400 rpm, com alimentação controlada de entrada em dosador volumétrico com rotação de 10 rpm e vazão de entrada de 34 g/min, conforme literatura (MODESTI *et al.*, 2005; OMAR *et al.*, 2013).

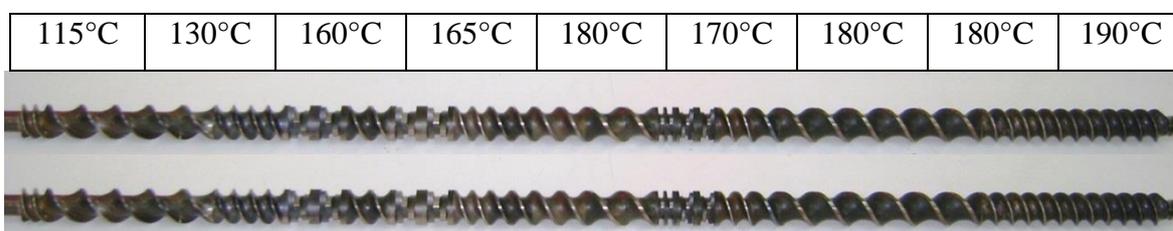


Figura 12: Perfil de rosca (L/D 32) utilizado na obtenção de compósitos com as temperaturas respectivas das zonas 1 a 8, e a temperatura da matriz 190°C.

Posteriormente foram avaliados resultados dos compósitos em relação as propriedades morfológicas, mecânicas e térmicas e foram escolhidas três amostras. Foram preparados novos compósitos na mesma extrusora, porém com o L/D 46 com o intuito de avaliar o efeito da configuração L/D 46 (visto na Figura 13) da dupla-rosca nas propriedades dos compósitos, sendo obtidos compósitos com um processamento e três processamentos na extrusora. A velocidade de rotação para o processamento foi de 400 rpm, com alimentação controlada de entrada em dosador volumétrico com rotação de 10 rpm e vazão de entrada de 34 g/min, conforme literatura (MODESTI *et al.*, 2005; OMAR *et al.*, 2013).



Figura 13: Perfil de rosca (L/D 46) utilizado na obtenção de compósitos com as temperaturas respectivas das zonas 1 a 9, e a temperatura da matriz 180°C.

A formulação dos compósitos de PP extrusados encontra-se na Tabela 2. Foram preparados compósitos de PP com 5% m/m e 10% m/m de nanocargas, compósitos de PP com 6% de agente compatibilizante (PP-g-AM) com 5% m/m e 10% m/m das nanocargas.

Tabela 2: Formulação dos compósitos.

Amostra	L/D	PP	PP-g-AM	Nanocarga
PP	32	100%	---	---
32PP/5%MMT-Na ⁺	32	95%	---	5%MMT-Na ⁺
32PP/5%MMT-15A	32	95%	---	5%MMT-15A
32PP/5%MMT-30B	32	95%	---	5%MMT-30B
32PP/5%CaCO ₃	32	95%	---	5%CaCO ₃
32PP/5%CaCO ₃ +AE	32	95%	---	5%CaCO ₃ +AE
32PP/10%MMT-Na ⁺	32	90%	---	10%MMT-Na ⁺
32PP/10%MMT-15A	32	90%	---	10%MMT-15A
32PP/10%MMT-30B	32	90%	---	10%MMT-30B
32PP/10%CaCO ₃	32	90%	---	10%CaCO ₃
32PP/10%CaCO ₃ +AE	32	90%	---	10%CaCO ₃ +AE
32PP-g-AM/5%MMT-Na ⁺	32	89,30%	5,70%	5%MMT-Na ⁺
32PP-g-AM/5%MMT-15A	32	89,30%	5,70%	5%MMT-15A
32PP-g-AM/5%MMT-30B	32	89,30%	5,70%	5%MMT-30B
32PP-g-AM/5%CaCO ₃	32	89,30%	5,70%	5%CaCO ₃
32PP-g-AM/5%CaCO ₃ +AE	32	89,30%	5,70%	5%CaCO ₃ +AE
32PP-g-AM/10%MMT-Na ⁺	32	84,60%	5,40%	10%MMT-Na ⁺
32PP-g-AM/10%MMT-15A	32	84,60%	5,40%	10%MMT-15A
32PP-g-AM/10%MMT-30B	32	84,60%	5,40%	10%MMT-30B
32PP-g-AM/10%CaCO ₃	32	84,60%	5,40%	10%CaCO ₃
32PP-g-AM/10%CaCO ₃ +AE	32	84,60%	5,40%	10%CaCO ₃ +AE
46PP-g-AM/10%MMT-Na ⁺	46	84,60%	5,40%	10%MMT-Na ⁺
46PP-g-AM/10%MMT-15A	46	84,60%	5,40%	10%MMT-15A
46PP-g-AM/10%CaCO ₃	46	84,60%	5,40%	10%CaCO ₃
46(3x)PP-g-AM/10%MMT-Na ⁺	46(3x)	84,60%	5,40%	10%MMT-Na ⁺
46(3x)PP-g-AM/10%MMT-15A	46(3x)	84,60%	5,40%	10%MMT-15A
46(3x)PP-g-AM/10%CaCO ₃	46(3x)	84,60%	5,40%	10%CaCO ₃

4.3. Técnicas de Caracterização

Para a caracterização do PP e dos compósitos foram preparados corpos de prova em injetora Himaco modelo LHS 150 de acordo com norma ASTM D3641.

4.3.1. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Os compósitos caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram preparados a partir dos corpos de prova de injeção e as amostras analisadas nesta técnica foram os compósitos de PP/PP-g-AM com 10% m/m de CaCO_3 , de MMT- Na^+ e de MMT-15A com as configurações L/D 32, L/D 46 com um processamento e L/D 46 com três processamentos consecutivos. As amostras foram produzidas através de cortes ultrafinos (~100 nm) nos corpos de prova injetados em câmara criogênica, utilizando navalhas de diamante em um crioultramicrotomo Leica EM UC6 a -80°C . As micrografias foram obtidas com um microscópio eletrônico de transmissão, marca Jeol 2010 STEM, com tensão de aceleração de 120 kV.

4.3.2. Difração de Raios-X

As amostras das nanocargas foram analisadas na forma de pó e as amostras do PP puro e dos seus compósitos na forma de filmes. As medidas de difração de raios-X utilizaram radiação $\text{Cu K}\alpha$ com comprimento de onda de $1,541\text{\AA}$, 40 kV e 30 mA, em equipamento da marca Shimadzu modelo XRD-6000. As condições de análise foram de ângulo inicial (2θ) igual de 1° a 12° nas argilas MMT- Na^+ , MMT-15A, MMT-30B e nos seus respectivos compósitos de PP com passo de $0,05^\circ$ e tempo de coleta a cada 5 s. Para os carbonatos CaCO_3 e $\text{CaCO}_3\text{-AE}$ e seus respectivos compósitos, para o PP puro, as medidas foram realizadas no intervalo de 1° a 40° com passo de $0,05^\circ$ e tempo de coleta a cada 5 s.

Com os valores dos picos característicos das argilas é possível calcular a distância interplanar dentre as camadas das argilas através da Lei de Bragg (Equação 1) (SVOBODA *et al.*, 2012).

$$d = \frac{\lambda \cdot n}{2 \cdot \text{sen}\theta} \quad (1)$$

Onde λ é o comprimento de onda da radiação dos raios-X, n é a ordem da difração, e θ é o ângulo de difração.

4.3.3. Ensaios Mecânicos

Os ensaios mecânicos dos corpos de prova do PP e dos compósitos de PP foram analisados pelos testes de resistência à tração e flexão, realizados em um equipamento de ensaios universais, marca EMIC, modelo DL 2000, conforme norma ASTM D638 e ASTM D790, respectivamente. O teste de resistência à tração foi realizado com uma velocidade de 50 mm.min⁻¹ e célula de carga de 200 kgf. O teste de resistência à flexão foi realizado com uma velocidade de 1,5 mm.min⁻¹ e célula de carga de 100 kgf.

4.3.4. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

O PP e os compósitos foram avaliados por ensaio de calorimetria diferencial de varredura (DSC) em um equipamento DSC 50 da Shimadzu (ASTM D-3418-08) que fornece valores de temperatura de fusão (T_m), de cristalização (T_c) e da entalpia de fusão (ΔH_m) das amostras. Os experimentos foram realizados em um equipamento DSC com amostras contendo 7 mg com taxa constante de aquecimento e de resfriamento de 10°C.min⁻¹. As amostras foram submetidas, sob atmosfera de nitrogênio, ao 1º aquecimento até 200°C, mantendo nesta temperatura por 5 minutos. Após, a amostra foi resfriada até 25 °C na mesma taxa. Posteriormente, o ciclo foi repetido.

O grau de cristalinidade foi calculado com a utilização da Equação 2 (YADONG *et al.*, 2014):

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{w \cdot \Delta H_m^0} \cdot 100 \quad (2)$$

Sendo que o X_c é o grau de cristalinidade em %, o teor de cristais formados, ΔH_m é a entalpia de fusão do polímero em $J.g^{-1}$, obtido através da área do pico endotérmico; ΔH_m^0 é a entalpia de fusão do PP com 100% de cristalinidade, que corresponde a $209 J.g^{-1}$ (DAI *et al.*, 2013a) e w é a fração m/m de PP no compósito.

O tempo de cristalização foi calculado utilizando a Equação 3:

$$t_c = \frac{|T_o - T_e|}{\phi} \quad (3)$$

Onde T_o é a temperatura inicial de cristalização e T_e é a temperatura final de cristalização e ϕ é a taxa de resfriamento (SZKUDLAREK *et al.*, 2013).

4.3.5. Índice de Fluidez

O índice de fluidez do PP puro e dos compósitos de PP/PP-g-AM com 10% m/m de $CaCO_3$, MMT- Na^+ e MMT-15A nos processamentos com L/D 32, L/D 46 com um processamento e L/D 46 com três processamentos consecutivos foi realizado em equipamento da marca Kayeness, modelo D4001HV. A temperatura de ensaio foi de $230^\circ C$ e foi utilizada uma carga com massa de 2,16 kg.

4.3.6. Análise Reológica

A análise reológica do PP puro e dos compósitos de PP/PP-g-AM com 10% m/m de $CaCO_3$, MMT- Na^+ e MMT-15A nos processamentos com L/D 32, L/D 46 com um processamento e L/D 46 com três processamentos consecutivos foram realizadas em um reômetro de placas paralelas da marca Anton Paar, modelo Physica MCR301. A temperatura de ensaio foi de $180^\circ C$ com uma faixa de frequência de 0,01 a $100 rad.s^{-1}$.

4.3.7. Análise Termodinâmico-mecânico (DMTA)

A análise de DMTA do PP puro e dos compósitos de PP/PP-g-AM com 10% m/m de CaCO₃, MMT-Na⁺ e MMT-15A nos processamentos com L/D 32, L/D 46 com um processamento e L/D 46 com três processamentos consecutivos foram realizadas em equipamento da marca Anton Paar, Modelo Physica MCR301. As amostras foram resfriadas a -80 °C e posteriormente aquecidas a 150 °C com taxa de 5 °C.min⁻¹.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram realizados os processamentos de compósitos de PP não compatibilizados e compatibilizados, utilizando-se como agente compatibilizante o PP modificado com anidrido maleico (PP/PP-g-AM). Os compósitos não compatibilizados e os compósitos compatibilizados foram preparados com 5% e 10% m/m das nanocargas MMT- Na^+ , MMT-15A, MMT-30B, CaCO_3 e CaCO_3 -AE. O PP e seus compósitos foram processados em extrusora de dupla rosca com L/D 32.

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados das análises para a caracterização destes compósitos.

5.1. Efeito do tipo de nanocarga e da incorporação do agente compatibilizante utilizado nos compósitos de PP

5.1.1. Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas do PP e dos seus compósitos de PP foram avaliadas a partir dos ensaios de tração e flexão. A Figura 14 apresenta os resultados do módulo elástico de flexão do PP puro e dos compósitos.

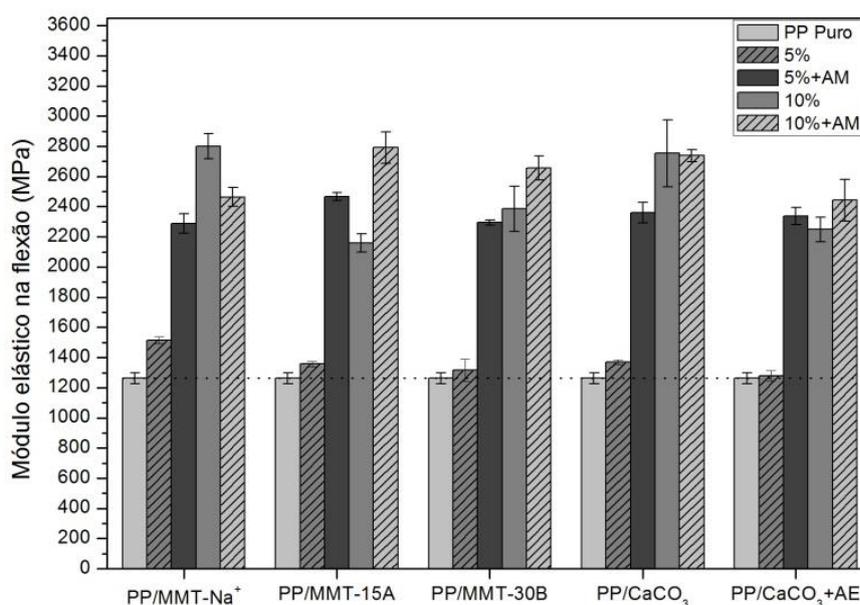


Figura 14: Módulo elástico de flexão do PP puro e dos compósitos de PP.

Através da análise da Figura 14 é possível observar um aumento do módulo elástico de flexão nos compósitos de PP contendo diferentes nanocargas, exceto para os compósitos de PP com 5% m/m de CaCO_3 +AE e de MMT-30B.

A adição de 5% m/m das nanocargas ao PP gerou um aumento insignificante dessa propriedade. 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. Este resultado está condizente com a literatura, Rousseaux *et al.* (2011) preparam compósitos de PP com nanocargas de MMT com a utilização de PP-g-AM como compatibilizante através de processamento por extrusão em dupla-rosca co-rotante, evidenciando que o compatibilizante melhora a adesão entre o polipropileno e as partículas.

Os compósitos de PP/PP-g-AM contendo 5% m/m de argila MMT-15A apresentaram os resultados de maior módulo elástico de flexão, que pode ser atribuído a soma de dois fatores. Como visto no parágrafo anterior, o compatibilizante (PP-g-AM) interfere na dispersão das partículas, elevando o módulo de flexão. Esta constatação somada a presença do modificador orgânico na argila MMT-15A, que tem boa compatibilidade com o PP-g-AM, apresentando boa adesão entre a MMT-15A e o PP ou seja, a melhora nas propriedades mecânicas pode ser favorecida pelo aumento da distância entre as folhas, que propicia a formação de fase intercalada e esfoliada proporcionada pelo compatibilizante PP-g-AM, e pela compatibilidade do modificador orgânico presente na argila MMT-15A com o PP que resulta em uma maior adesão na interface da nanocarga na matriz do PP. Modesti *et al.* (2005) apontam que a incorporação de PP-g-AM melhora a difusão do polipropileno entre as lamelas da argila, aumentando a formação de fases esfoliadas e intercaladas, que apresentam um incremento nas propriedades mecânicas.

Os compósitos de PP contendo 10% m/m de nanocargas apresentaram aumento significativo do módulo elástico de flexão em relação ao PP puro e aos compósitos de PP com 5% m/m das nanocargas. Esse comportamento ocorre em função da diminuição do movimento molecular, devido à presença das nanocargas. As cargas rígidas são naturalmente resistentes a esforços por apresentarem elevados módulos, sendo esse um dos motivos responsáveis pela melhora das propriedades mecânicas dos polímeros. Além disso, quanto maior for a adesão entre a partícula e o polímero, maior será o seu efeito sobre as propriedades mecânicas do compósito (RAY e OKAMOTO, 2003).

Nos compósitos de PP contendo 10% m/m de cargas, a MMT- Na^+ e o CaCO_3 apresentaram o aumento mais significativo do módulo elástico de flexão. Por outro lado, quando foi utilizado o compatibilizante PP-g-AM houve alteração neste comportamento, ou seja, a carga MMT-15A contendo 10% m/m apresentou melhor resultado, como já havia ocorrido nos compósitos contendo 5% m/m de carga e confirmando a maior compatibilidade desta em comparação com as demais. Os resultados estão coerentes com a literatura (MODESTI *et al.*, 2005; ROUSSEAU *et al.*, 2011; DOMENECH *et al.*, 2013), onde a adição de 5% m/m de MMT-15A e com agente compatibilizante no PP apresenta resultado superior ao de compósito de PP sem agente compatibilizante nesta mesma carga.

Os compósitos de PP com CaCO_3 -AE não promoveram o aumento nas propriedades de módulo elástico de flexão em comparação aos compósitos de PP com CaCO_3 contendo os mesmos teores aplicados. Isso ocorre pois o ácido esteárico atua como auxiliar de fluxo no processamento e evita que as suas partículas tendam a se aglomerar (AVELLA *et al.*, 2006). Contudo, observa-se que não houve melhora na adesão interfacial entre as partículas e o PP, pois não houve acréscimo nas propriedades mecânicas.

A Figura 15 apresenta os resultados de Resistência a flexão do PP puro e dos compósitos de PP no processamento utilizando configuração de rosca com L/D 32.

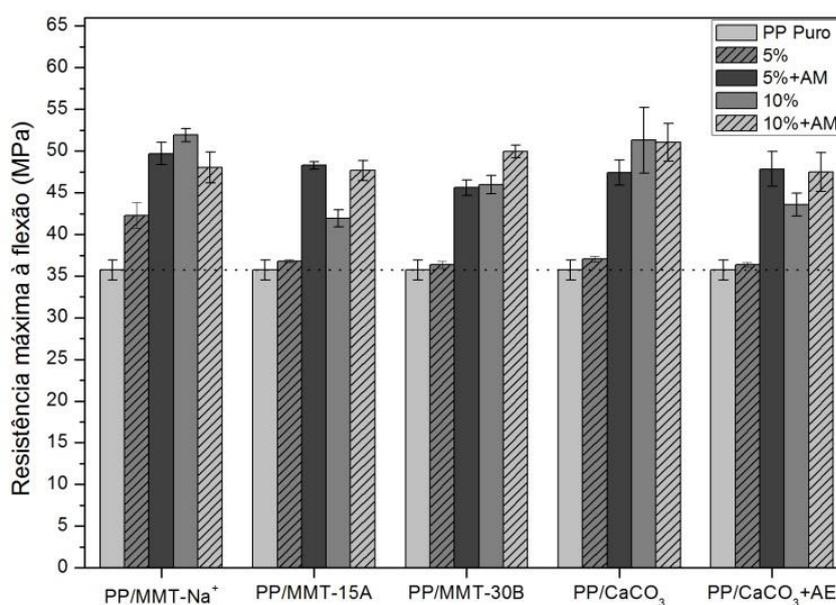


Figura 15: Resistência a flexão do PP puro e dos compósitos de PP.

Os compósitos contendo 5% m/m com todas nanocargas não apresentaram melhora significativa nesta propriedade em relação ao PP puro. Entretanto, com o aumento da concentração de carga de 5 % para 10% m/m nota-se que a resistência à flexão é melhorada significativamente em relação ao PP puro e aos compósitos de PP contendo 5% m/m em todas as nanocargas. Através dos resultados obtidos para os compósitos de PP contendo PP-g-AM é evidenciado um aumento na compatibilidade entre as cargas incorporadas e o polipropileno.

A Figura16 apresenta os resultados do módulo elástico de tração do PP puro e dos compósitos de PP no processamento utilizando configuração de rosca com L/D 32.

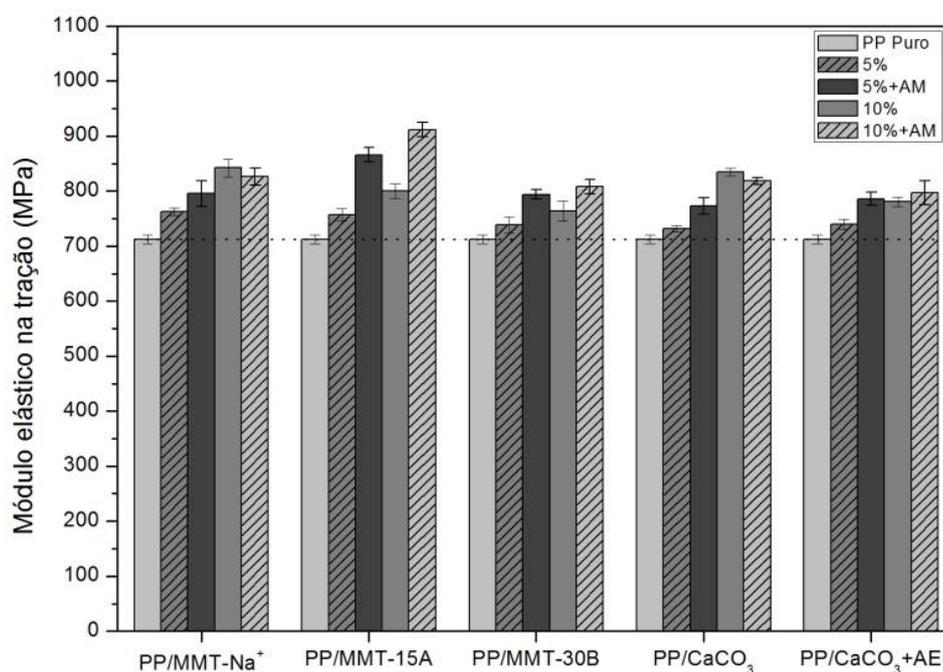


Figura 16: Módulo elástico de tração do PP Puro e dos compósitos de PP.

É possível observar na Figura16 um comportamento semelhante de módulo elástico de tração com o módulo de flexão discutido anteriormente, porém com alterações menos expressivas. Esta propriedade evidencia a maior compatibilidade da argila 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 Figura 17 apresenta os resultados resistência máxima a tração do PP puro e dos compósitos de PP no processamento utilizando configuração de rosca com L/D 32.

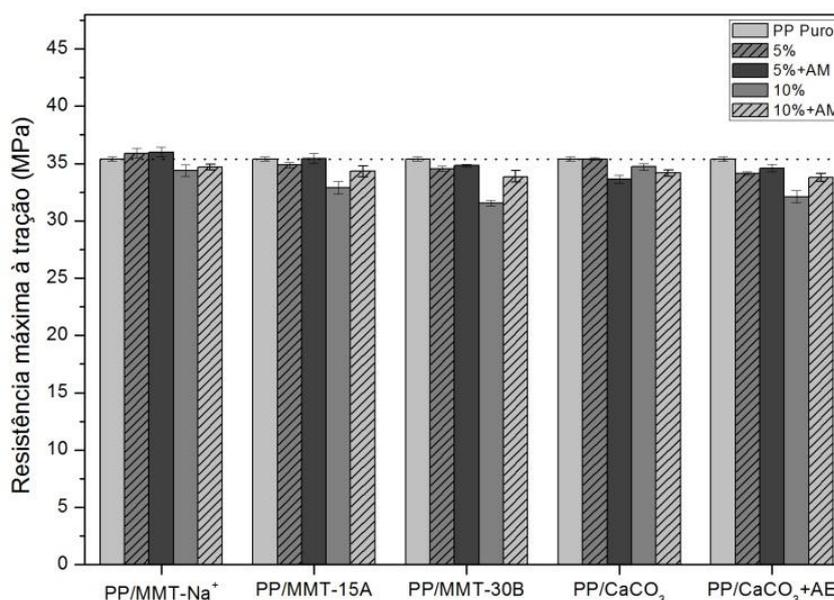


Figura 17: Resistência máxima a tração do PP puro e dos compósitos de PP.

É observado na Figura 17 que a adição de diferentes cargas não provoca alterações significativas desta propriedade em relação ao PP puro. É possível observar uma tendência dos compósitos em apresentar menor resistência à tração em relação ao PP puro, estando estes resultados coerentes com a literatura que encontram resultados análogos (MODESTI *et al.*, 2005).

5.1.2. Análise de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A Tabela 3 apresenta os dados referentes ao ensaio de DSC, onde é observado que o PP apresenta um evento exotérmico de temperatura de cristalização (T_c) de 120 °C. Os compósitos de PP com 5% m/m de cargas apresentam T_c na faixa de 118 °C a 122 °C, indicando que o efeito deste teor de incorporação e do tipo de carga não afetou significativamente no efeito nucleante na cristalização do PP. Os compósitos de PP com 10% m/m de MMT-Na⁺ e CaCO₃-AE apresentam T_c de 119,6°C e 120,8°C, respectivamente. Estes valores são similares ao valor do PP. Os compósitos de PP com 10% m/m de MMT-30B e de CaCO₃ apresentaram valores de T_c de 132,2°C e 127,8°C respectivamente. Entretanto, os t_c destes compósitos obtiveram um decréscimo pouco significativo. O compósito de PP com MMT-15 apresentou o valor de T_c de 199,2 °C, porém obteve um valor de t_c de 1,2 min. Esse comportamento indica que ocorreu uma

nucleação proporcionada pela boa dispersão da argila com formação de fase esfoliada, juntamente com a boa compatibilidade propiciada pelo modificador orgânico presente na argila MMT-15A, porém a alta concentração de argila impediu o crescimento dos núcleos formados, não obtendo uma redução significativa do tempo de cristalização (ESLAMI-FARSANI *et al.*, 2014).

A incorporação do PP-g-AM no PP com 5% m/m da argila MMT-Na⁺ e do CaCO₃ no PP promoveu a elevação da T_c, com valores de 125,4 °C e de 127,9 °C, respectivamente. Para os compósitos de PP/PP-g-AM com 10% m/m de incorporação das nanocargas, apenas os carbonatos de cálcio (CaCO₃ e CaCO₃-AE) apresentara alteração significativa de T_c em relação ao PP puro com valores de 130,9 °C e 127,3 °C, respectivamente. Este comportamento indica que nessas nanocargas, o compatibilizante (PP-g-AM) propiciou com que a cristalização iniciasse em temperaturas mais elevadas. Pesquisadores avaliaram a cinética de cristalização do PP compatibilizado com PP-g-AM, concluindo que o anidrido maleico reduz a energia de ativação favorecendo o aumento na T_c do polímero (YUAN *et al.*, 2006).

Os valores obtidos do tempo de cristalização (tc) indicam que a incorporação das nanocargas ao PP/PP-g-AM em teores de 5% e 10% m/m não teve influência na cinética de cristalização do PP. Estudos relatam que a incorporação de teores inferior a 5% m/m de nanocargas na matriz polimérica de PP com auxílio de um agente compatibilizante interfere na cinética de cristalização do polipropileno, podendo ser observado pelo aumento da T_c e redução da tc relação ao PP puro, confirmando que a nanocarga atua como um agente de nucleação (FERREIRA *et al.*, 2013; SAW *et al.*, 2015). Em contrapartida, altos teores aplicados de carga atuam como agentes de reforço e inibem a nucleação, pois reduzem a mobilidade das cadeias (FERREIRA *et al.*, 2013).

Tabela 3: Comportamento térmico do PP e dos compósitos de PP.

Amostra	T _m (°C)	T _c (°C)	t _c (min)
PP	169,6	120,5	1,5
32PP/5%MMT-Na ⁺	169,7	119,5	1,4
32PP/5%MMT-15A	167,3	118,3	1,3
32PP/5%MMT-30B	168,5	120,6	1,2
32PP/5%CaCO ₃	167,3	120,4	1,2
32PP/5%CaCO ₃ +AE	169,8	122,1	1,2
32PP/10%MMT-Na ⁺	174,2	119,6	1,3
32PP/10%MMT-15A	169,0	199,2	1,2
32PP/10%MMT-30B	168,9	132,2	1,3
32PP/10%CaCO ₃	168,4	127,8	1,4
32PP/10%CaCO ₃ +AE	169,3	120,8	1,2
32PP-g-AM/5%MMT-Na ⁺	169,4	125,4	1,3
32PP-g-AM/5%MMT-15A	168,8	119,2	1,2
32PP-g-AM/5%MMT-30B	175,0	120,4	1,3
32PP-g-AM/5%CaCO ₃	169,6	127,9	1,9
32PP-g-AM/5%CaCO ₃ +AE	172,4	121,0	1,3
32PP-g-AM/10%MMT-Na ⁺	169,6	122,1	1,3
32PP-g-AM/10%MMT-15A	167,6	120,7	1,4
32PP-g-AM/10%MMT-30B	169,6	121,6	1,3
32PP-g-AM/10%CaCO ₃	169,5	130,9	1,3
32PP-g-AM/10%CaCO ₃ +AE	168,4	127,3	1,3

A Figura 18 apresenta o grau de cristalinidade do PP puro e dos compósitos de PP compatibilizadas com PP-g-AM e não compatibilizadas. É possível observar uma redução no grau de cristalinidade na maioria dos compósitos em relação ao PP puro. Os compósitos de PP com 5% de nanocargas apresentaram resultados de grau de cristalinidade inferiores ao PP puro, provavelmente devido a presença de cargas, que dificultam o processo de cristalização do PP. Os compósitos de PP com 5% m/m de MMT-15A e os compósitos de PP/PP-g-AM com 5% e 10% m/m de MMT-15A apresentaram redução do grau de cristalinidade, porém houve um aumento das propriedades mecânicas, no qual esse comportamento pode ser atribuído a forte interação da MMT-15A com o agente compatibilizante e a matriz polimérica. Esses

resultados estão condizentes com a literatura, onde Stan *et al.* (2014) observaram que a incorporação de altos teores, na faixa de 5% a 10% m/m, de nanotubos de carbono reduz o grau de cristalinidade do PP, pois favorece a formação de fase intercalada e aglomerados, reduzindo a mobilidade de cadeia e interferindo no empacotamento das moléculas, o que interfere na formação dos esferulitos.

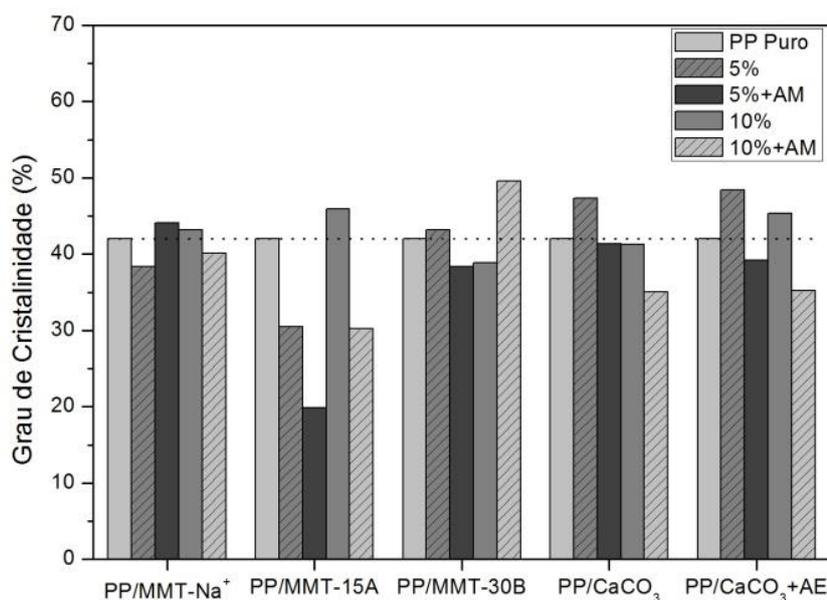


Figura 18: Grau de cristalinidade do PP puro e dos compósitos de PP.

A Tabela 3 apresenta os valores das temperaturas de fusão (T_m) para os compósitos de PP e o PP puro. É possível observar que não houve alteração significativa desta propriedade na maioria dos compósitos, ficando em uma faixa de temperatura de 167 °C a 172 °C. Este mesmo comportamento foi evidenciado por Pavlidou & Papaspyrides (2008) que incorporaram CaCO_3 ao PP, sem alteração significativa da temperatura de fusão. Os compósitos 32PP/10%MMT- Na^+ e 32PP-g-AM/5%MMT-30B apresentaram resultados de 174 °C e 175 °C, respectivamente.

O efeito nucleante das nanocargas foi avaliado pelos resultados do tempo total de cristalização (t_c) e da temperatura de cristalização (T_c) das amostras. Para o cálculo do t_c foi utilizada a Equação 3, que foi descrita na secção 4.3.4. O aumento da T_c e o decréscimo do t_c são indícios característicos da nucleação dos cristais do polímero pela nanocarga (YUAN *et al.*, 2006).

5.2. Efeito do tipo de Configuração da Rosca (L/D) e de nanocargas nos compósitos de PP/PP-g-MA

A partir da análise dos resultados mecânicos e térmicos obtidos no processamento dos compósitos de PP com as nanocargas com L/D 32 foram escolhidos os compósitos que obtiveram os melhores resultados. Os selecionados foram os compósitos de PP/PP-g-AM com 10% m/m de MMT-Na⁺, MMT-15A e CaCO₃ com o intuito de avaliar a influência do processamento em extrusora dupla rosca com uma configuração de rosca com L/D 46 com um e com três processamentos nas propriedades morfológicas, mecânicas, térmicas, reológicas e dinâmico-mecânicos dos compósitos.

5.2.1. Análise morfológica

A Figura 19 apresenta as imagens de MET dos compósitos 32PP-g-AM/10%CaCO₃, 46PP-g-AM/10%CaCO₃ e 46PP-g-AM/10%CaCO₃ (3x).

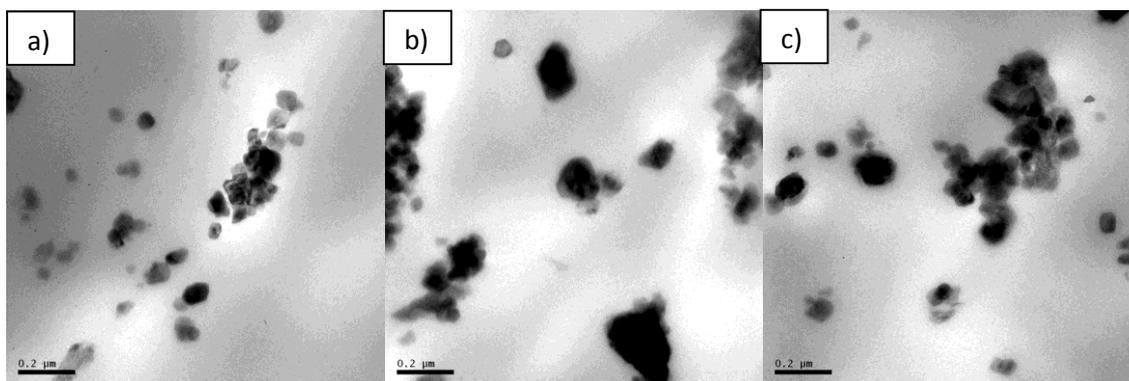


Figura 19: Imagem de MET dos compósitos a) 32PP-g-AM/10%CaCO₃, b) 46PP-g-AM/10%CaCO₃ e c) 46PP-g-AM/10%CaCO₃ (3x).

Na Figura 19a é possível observar que a dispersão das partículas de CaCO₃ é homogênea no PP, com geometria esférica e com dimensões nanométricas para configuração de processamento com L/D 32. Na Figura 19b é possível observar uma baixa dispersão das nanocargas de CaCO₃ no PP, demonstrando que o aumento do L/D de 32 para 46 não apresentou melhora na dispersão das partículas e promoveu que estas aglomerassem na matriz polimérica. Quando o compósito de PP com CaCO₃ foi reprocessado 3 vezes na extrusora com L/D 46 é possível observar uma melhor dispersão das partículas de CaCO₃ no PP em comparação com o compósito de PP obtido

com um processamento com L/D46. Entretanto, este apresentou dispersão menos homogênea em comparação ao compósito 32PP-g-AM/10%CaCO₃. Estes resultados estão coerentes com a literatura, onde pesquisadores apontam que a quebra dos aglomerados de partícula ocorre na fase de fusão do polímero, nos primeiros passos da rosca, ou seja, aumento do L/D não resulta em uma melhor dispersão da carga. Com o reprocessamento das amostras, ocorre uma melhor dispersão das cargas, pois o compósito é submetido novamente ao cisalhamento durante a fusão do polímero (DOMENECH *et al.*, 2013; BARBAS *et al.*, 2013).

A Figura 20 apresenta as imagens de MET dos compósitos de PP preparados com a argila MMT-Na⁺: 32PP-g-AM/10%MMT-Na⁺, 46PP-g-AM/10%MMT-Na⁺ e 46PP-g-AM/10%MMT-Na⁺ (3x).

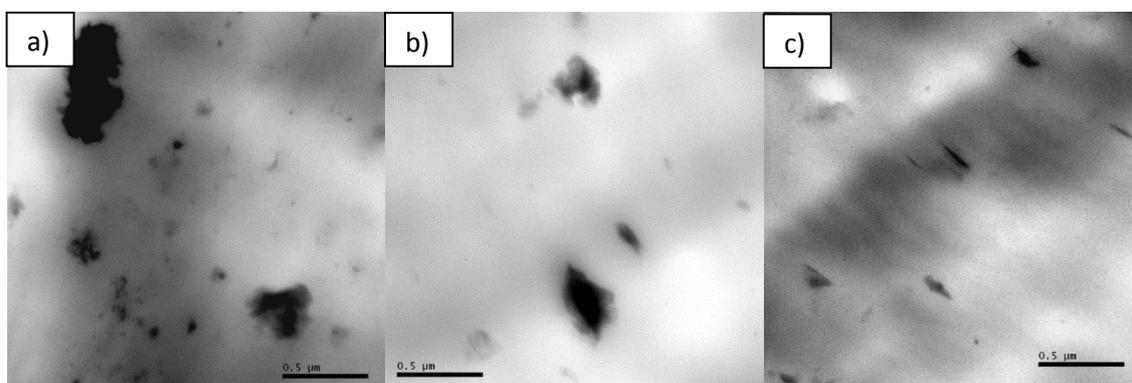


Figura 20: Imagem de MET dos compósitos a) 32PP-g-AM/10%MMT-Na⁺, b) 46PP-g-AM/10%MMT-Na⁺ e c) 46PP-g-AM/10%MMT-Na⁺ (3x).

É possível observar na Figura 20 que a morfologia do compósito foi de estrutura mista com folhas aglomeradas e algumas intercaladas, indicando uma baixa dispersão da argila na matriz de polipropileno nessa condição de processamento com L/D32. O aumento do L/D da rosca não alterou a dispersão da argila no PP, como é possível observar na Figura 20b. No entanto, na Figura 20c nota-se que o processamento por três vezes do compósito há uma melhora na dispersão da argila no PP com a formação de regiões esfoliadas e intercaladas. Observa-se que a influência do processamento na dispersão da nanocarga no PP ocorre pois o cisalhamento durante o reprocessamento promoveu a quebra dos aglomerados de MMT-Na⁺ evidenciado na Figura 20c. Estes resultados estão de acordo com Domenech *et al.* (2013) e Barbas *et al.* (2013) que atribuem aos primeiros passos da extrusora, durante a fase de fusão do polímero, a quebra dos aglomerados de argila formando tactóides intercalados. A

esfoliação dos tactóides formados ocorre pelo cisalhamento nos passos subsequentes da rosca.

A Figura 21 apresenta as imagens de MET dos compósitos de PP preparados com a argila MMT-15A: 32PP-g-AM/10%MMT-15A, 46PP-g-AM/10%MMT-15A e 46PP-g-AM/10%MMT-15A (3x).

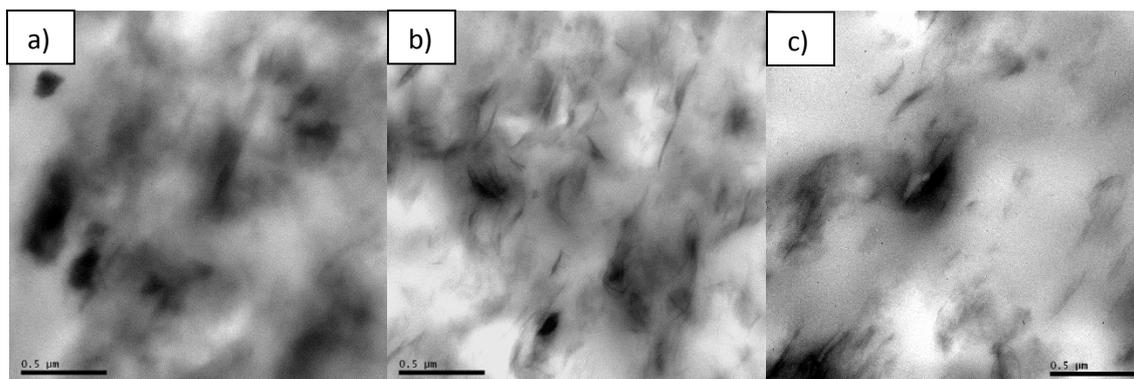


Figura 21: Imagem de MET dos compósitos a)32PP-g-AM/10%MMT-15A, b) 46PP-g-AM/10%MMT-15A e c) 46PP-g-AM/10%MMT-15A (3x).

Nas Figuras 21a e 21b observa-se uma boa homogeneidade na dispersão da argila no PP, apresentando a formação de morfologia mista com folhas aglomeradas, intercaladas e esfoliadas nas condições de processamento com L/D 32 e L/D 46. Este comportamento de morfologia mista é explicado pela compatibilidade da argila MMT-15A com o PP (ESLAMI-FARSANI *et al.*, 2014). Com relação ao processamento de três vezes no L/D46 houve formação de tactóides em relação ao processamento com L/D 46 (uma única vez) e com L/D 32, devido ao fato de que pode ter ocorrido degradação do modificador orgânico presente na argila, gerando empacotamento das lamelas de argila e propiciando a formação de aglomerados (ROUSSEAU *et al.*, 2011; ROHLMANN *et al.*, 2008).

A Figura 22 apresenta a sobreposição dos difratogramas de raios-X do CaCO_3 e dos compósitos 32PP-g-AM/10% CaCO_3 , 46PP-g-AM/10% CaCO_3 e 46PP-g-AM/10% CaCO_3 (3x).

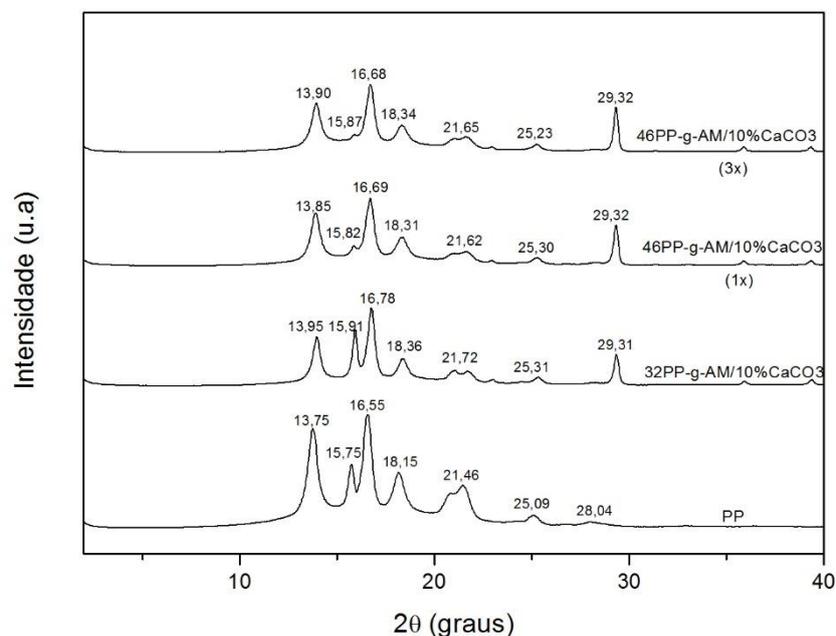


Figura 22: Sobreposição dos difratogramas de raios-X do PP puro e dos compósitos 32PP-g-AM/10% CaCO₃, 46PP-g-AM/10% CaCO₃e46PP-g-AM/10% CaCO₃ (3x).

Na sobreposição dos difratogramas de raios-X dos compósitos de PP com CaCO₃ é possível observar um aumento na intensidade do pico característico de β -nucleação na faixa de 15° a 16° para o compósito de PP processado em configuração de L/D 32 em comparação com o PP puro. O pico reduz significativamente nos compósitos processados com configuração L/D 46 uma e três vezes. Segundo Zhang *et al.* (2008a), a fase β -nucleada é intensificada com adição de aditivos específicos, sendo que estudos recentes colocam o carbonato de cálcio em escala nanométrica como auxiliares na formação dessa fase cristalina. O polipropileno com intensificação da forma cristalina β -nucleada apresenta um aumento na tenacidade e ductilidade em relação ao PP puro e aos compósitos de PP com predominância de fase α -nucleada (ZHANG *et al.*, 2008a; ZHANG *et al.*, 2008b).

A Figura 23 apresenta a sobreposição dos difratogramas de raios-X da argila MMT-Na⁺ e dos compósitos 32PP-g-AM/10%MMT-Na⁺, 46PP-g-AM/10%MMT-Na⁺ e 46PP-g-AM/10%MMT-Na⁺ (3x).

O difratograma da argila MMT-Na⁺ tem um pico alargado em $2\theta = 8,11^\circ$. Nota-se que para os compósitos é possível observar que houve deslocamento do pico

característico da MMT- Na^+ para ângulos menores, indicando presença de fase intercalada. O aumento do cisalhamento promovido pela alteração do processamento proposto com o aumento do L/D e pelo reprocessamento do compósito ocasionou aumento do espaçamento basal da argila MMT- Na^+ corroborando com os resultados vistos nas imagens de MET nas Figuras 20 a-c, onde é perceptível um aumento de morfologia com tactóides, intercalados e esfoliada, principalmente quando reprocessado três vezes no L/D 46.

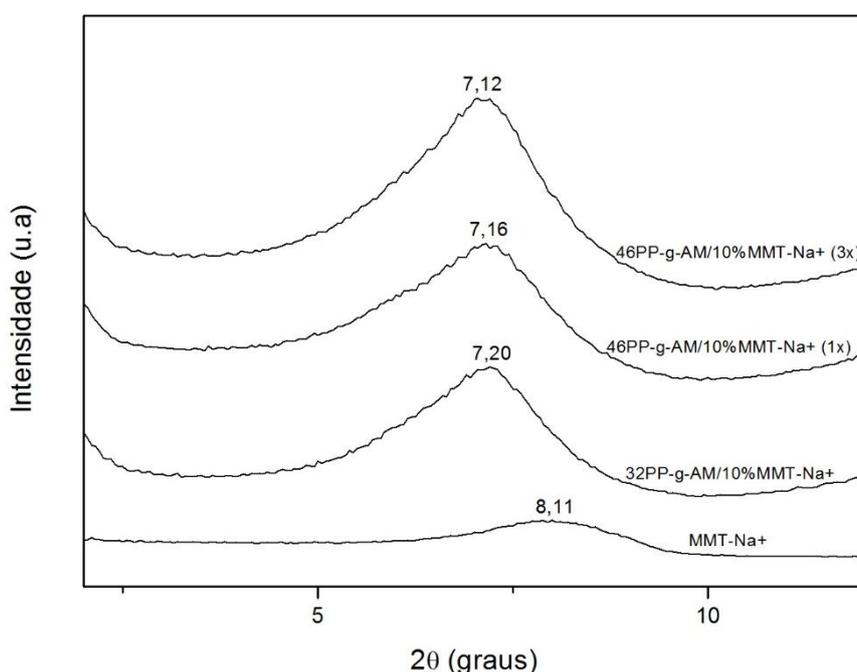


Figura 23: Sobreposição dos difratogramas de raios-X da argila MMT- Na^+ e dos compósitos 32PP-g-AM/10%MMT- Na^+ , 46PP-g-AM/10%MMT- Na^+ e 46PP-g-AM/10%MMT- Na^+ (3x)

A Figura 24 apresenta a sobreposição dos difratogramas dos compósitos 32PP-g-AM/10%MMT-15A, 46PP-g-AM/10%MMT-15A e 46PP-g-AM/10%MMT-15A (3x) em comparação com a argila MMT-15A.

A argila MMT-15A tem um pico máximo em $2\theta = 2,72^\circ$ com $d = 3,54$ nm e outro pico máximo em $2\theta = 6,9^\circ$ com $d = 1,31$ nm. O pico em $6,9^\circ$ sugere que uma pequena porcentagem do Na^+ não foi substituída pelo sal de amônio quaternário. Observa-se que há um deslocamento dos picos característicos da argila para ângulos maiores, indicando que não houve esfoliação ou intercalação das partículas de MMT-15 incorporadas ao PP. Rousseaux D.J. *et al.* (2011) propõem que este comportamento

ocorre devido à degradação de parte do modificador orgânico presente na argila MMT-15A, forçando o empacotamento da argila. Este resultado está coerente com as imagens de MET (discutidas na seção 5.2.1), onde foi observado um aumento de aglomerados no compósito reprocessado três vezes (21c).

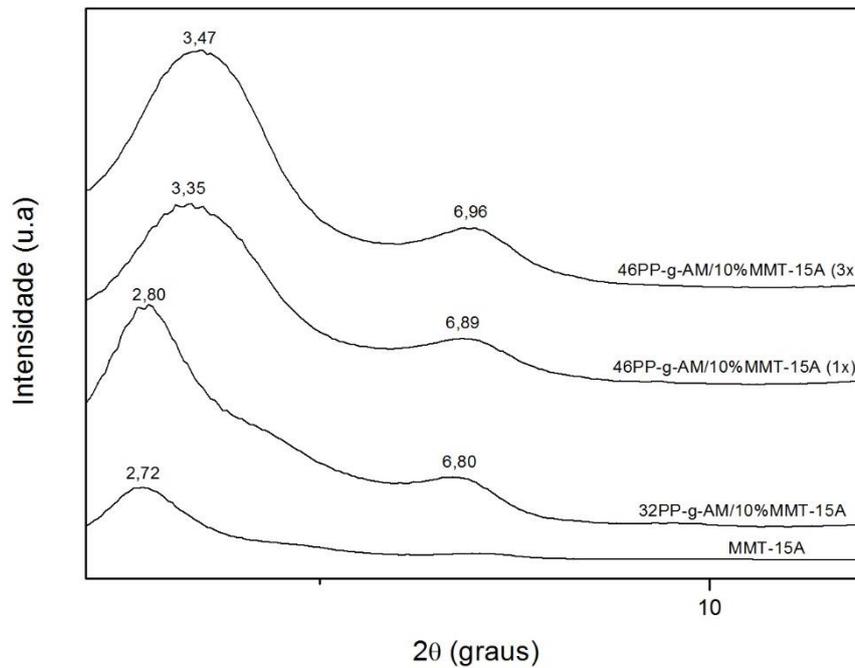


Figura 24: Sobreposição dos difratogramas de raios-X da argila MMT-15 e dos compósitos 32PP-g-AM/10%MMT-15A, 46PP-g-AM/10%MMT-15A e 46PP-g-AM/10%MMT-15A (3x).

5.2.2. Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas do PP puro e dos compósitos de PP processados no L/D 32 e no L/D 46 processados uma e três vezes foram avaliados através dos resultados das Figuras 25 e 26.

Na Figura 25 são apresentados os gráficos comparativos da resistência à flexão do PP puro em comparação com os compósitos de PP-g-AM incorporados de 10% m/m com as cargas MMT- Na^+ , MMT-15A e CaCO_3 no processamento com L/D32, L/D 46 processado uma vez e L/D 46 processados 3 vezes.

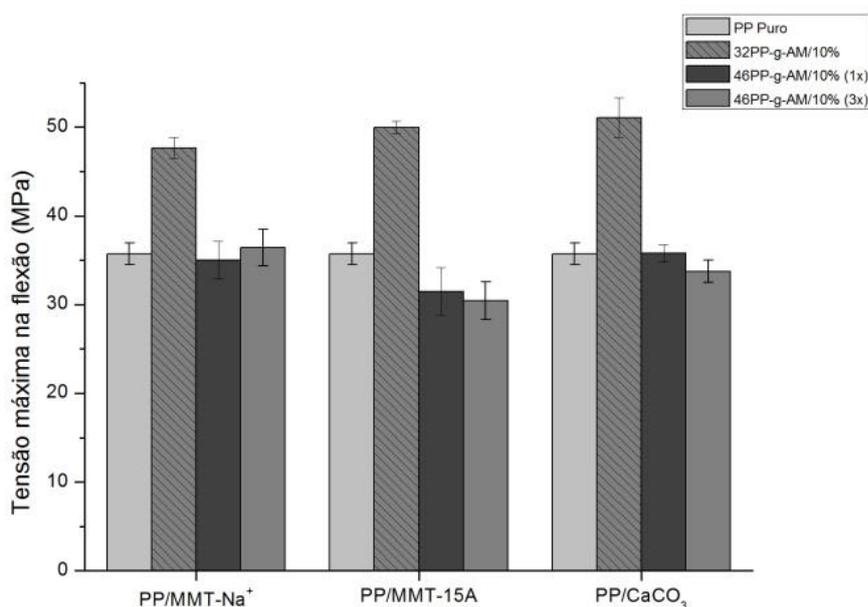


Figura 25: Resistência à flexão do PP puro e dos compósitos sob diferentes condições de processamento.

É observado na Figura 25 que o processamento utilizando a configuração de rosca L/D 46 gerou decréscimo desta propriedade mecânica em comparação aos compósitos de PP processados com L/D 32. Esta diminuição da propriedade pode ser ocasionada por uma possível degradação do polipropileno. Este resultado condiz com a literatura, onde Tochacek & Jancar (2012) relacionaram a diminuição das propriedades mecânicas com a degradação do polímero por alto cisalhamento.

A Figura 26 apresenta os resultados de resistência à tração do PP puro e dos compósitos sob diferentes processamentos.

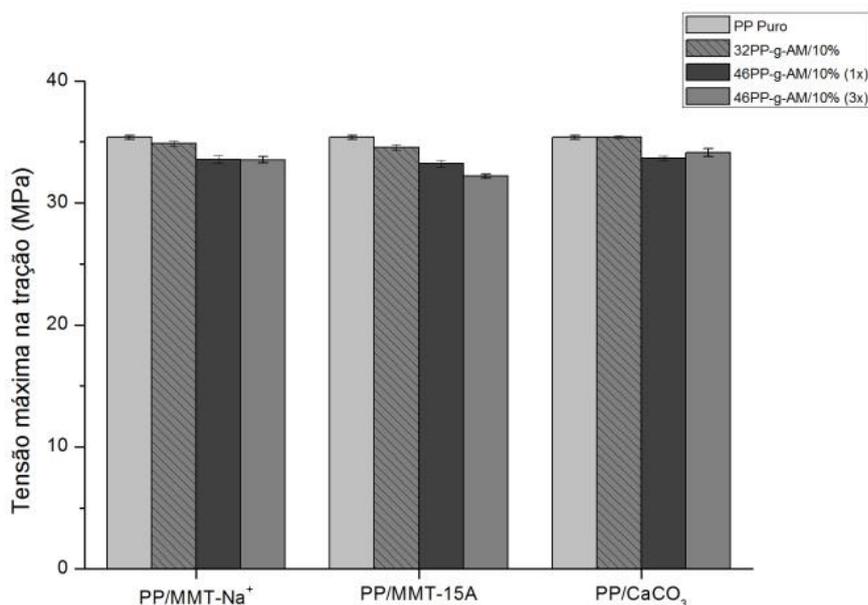


Figura 26: Resistência à Tração do PP puro e dos compósitos sob condições de processamento diferentes.

É observado na Figura 26 uma diminuição da resistência máxima a tração dos compósitos de PP processados com L/D 46 em relação ao compósito de PP processado com L/D 32 e ao PP puro em todas as nanocargas, evidenciando uma redução nesta propriedade dos compósitos possivelmente ocasionado pela degradação da matriz polimérica. Esse comportamento foi estudado por Silvano *et al.* (2013) que correlacionam a diminuição de propriedade mecânica com a cisão de cadeia promovida pela degradação do polipropileno.

5.2.3. Análise de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A Tabela 4 apresenta os dados de comportamento térmico dos compósitos de PP com diferentes nanocargas, onde é possível observar uma redução do grau de cristalinidade na maioria dos compósitos. Esse resultado está de acordo com a literatura, onde Stan *et al.* (2014) e Hao *et al.* (2011b) afirmam que a utilização de nanocarga em teores acima de 1% m/m pode inibir a formação de fase cristalina por reduzir a

mobilidade das cadeias. Os compósitos de argila MMT-15A apresentaram a maior redução no grau de cristalinidade, sendo que a 32PP-g-AM/10%MMT-15A e 46PP-g-AM/10%MMT-15A apresentaram uma redução próxima entre elas e o compósito 46PP-g-AM/10%MMT-15A (3x) apresentou a maior redução no grau de cristalinidade. Este resultado está condizente com a literatura, onde Stan *et al.* (2014) afirmam que altos teores de carga aumentam o número de núcleos de esferulitos, porém reduzem o grau de cristalinidade e Silvano *et al.* (2013) que afirmam que o aumento da dispersão da argila na matriz polimérica eleva a inibição do movimento de cadeia durante a etapa de cristalização, reduzindo o X_c . O mesmo efeito pode ser observado em menor escala nos compósitos incorporados com a argila MMT- Na^+ , também motivado pela dispersão das partículas em processos com alto cisalhamento.

O CaCO_3 por sua geometria e natureza química não apresenta o mesmo comportamento das argilas, tendo a cristalinidade uma reação oposta a encontrada nas argilas. Foi observado um aumento do X_c dos compósitos com a incorporação das cargas ao PP no processamento de L/D 46, demonstrando que as mesmas apresentam propriedade de nucleação e não interferem na mobilidade da cadeia do polipropileno. A menor dispersão observada nos compósitos produzidos no processamento de L/D 32 com incorporação do CaCO_3 em comparação aos preparados com L/D 46 ocasionou um grau de cristalinidade mais baixo. Este resultado está condizente com a literatura, onde Stan *et al.* (2014) encontraram resultados semelhantes devido ao número e tamanho de esferulitos formados, onde uma maior dispersão da carga gera um aumento de núcleos e redução do seu tamanho, enquanto cargas que formam aglomerados reduzem o grau de cristalinidade, sendo maior a redução com o aumento do teor aplicado.

Tabela 4: Resultados de Xc obtidos por DSC do PP puro e dos compósitos de PP-g-AM.

Amostra	Xc
PP	54,9
32PP-g-AM/10%MMT-Na ⁺	47,5
32PP-g-AM/10%MMT-15A	37,0
32PP-g-AM/10%CaCO ₃	45,9
46PP-g-AM/10%MMT-Na ⁺	42,4
46PP-g-AM/10%MMT-15A	34,0
46PP-g-AM/10%CaCO ₃	56,2
46PP-g-AM/10%MMT-Na ⁺	39,9
46PP-g-AM/10%MMT-15A	17,4
46PP-g-AM/10%CaCO ₃	65,9

5.2.4. Análise Reológica

A Figura 27 apresenta o índice de fluidez do PP puro, dos compósitos de PP com L/D 32, L/D 46 e L/D 46 (3x).

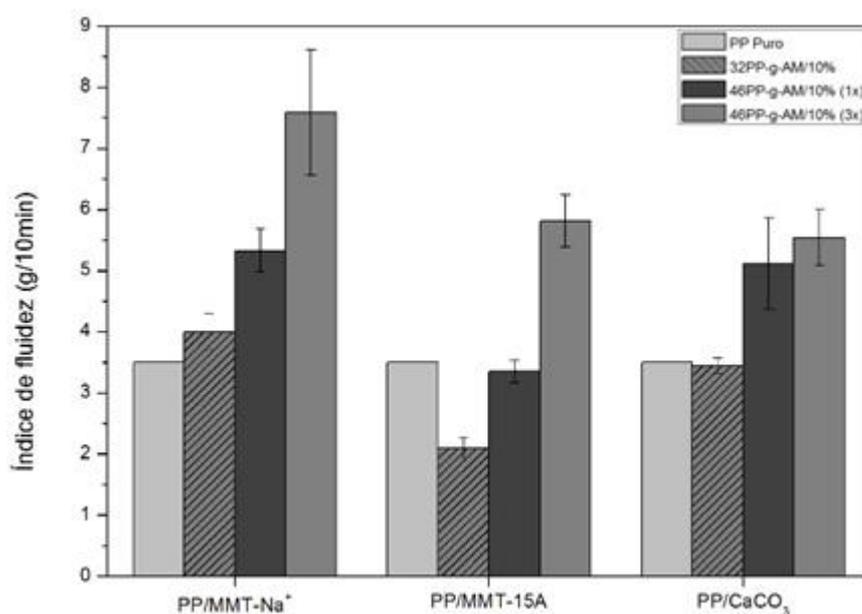


Figura 27: Índice de fluidez do PP puro e dos compósitos sob condições de processamento diferentes.

É possível observar nos compósitos de PP produzidos com a argila MMT-15A com processamento de L/D 32 uma redução na fluidez do compósito em relação ao PP puro. Esse comportamento ocorre pela redução da mobilidade de cadeia ocasionada pela

presença da argila, aliada a boa compatibilidade entre a nanocarga e o PP. Este resultado está condizente com a literatura, onde Silvano *et al.* (2013) concluem que a boa afinidade da argila com o polipropileno aliada a uma boa dispersão acarreta na redução da mobilidade de cadeia que pode ser evidenciada através da redução do índice de fluidez. Os compósitos de PP processados em L/D 46 apresentaram aumento na fluidez do material, indicando que houve degradação no processamento utilizado, bem como no reprocessamento do compósito. O polipropileno quando degradado sofre redução na massa molecular média, interferindo na reologia do material, onde estudos encontraram relação entre a massa molar ponderal média e o índice de fluidez, concluindo que com a redução da massa molar ponderal média ocorre um aumento do índice de fluidez (TOCHACEK e JANCAR, 2012).

Os compósitos de PP com MMT-Na⁺ preparados no processamento de L/D 32 não apresentou redução no índice de fluidez em relação ao PP puro, sugerindo que a mesma não apresentou boa compatibilidade com a matriz polimérica e baixa dispersão no PP. Quando a argila MMT-Na⁺ foi processada na condição de L/D 46 houve um aumento do índice de fluidez. Esse comportamento é semelhante ao ocorrido no processamento do compósito de PP utilizando a argila MMT-15A, indicando que houve degradação da matriz polimérica.

Os compósitos processados com a incorporação do CaCO₃ apresentaram comportamento semelhante aos processados com MMT-Na⁺, que pode ser explicado pela sua baixa dispersão na matriz polimérica, propiciando a formação de aglomerados e agindo como carga convencional. Resultados semelhantes foram encontrados por pesquisadores que incorporaram 2%, 5% e 8% m/m de nanotubos de carbono ao PP, e perceberam que altos teores de aplicação (8% m/m) de nanotubos favoreceram a formação de aglomerados aumentando a sua fluidez em comparação aos compósitos com incorporação de 2% e 5% m/m (JIANG *et al.*, 2013).

A Figura 28 apresenta a viscosidade complexa para os compósitos de PP/PP-g-AM com a argila MMT-15A nos processamentos de L/D 32, de L/D 46 e de L/D 46 (3x).

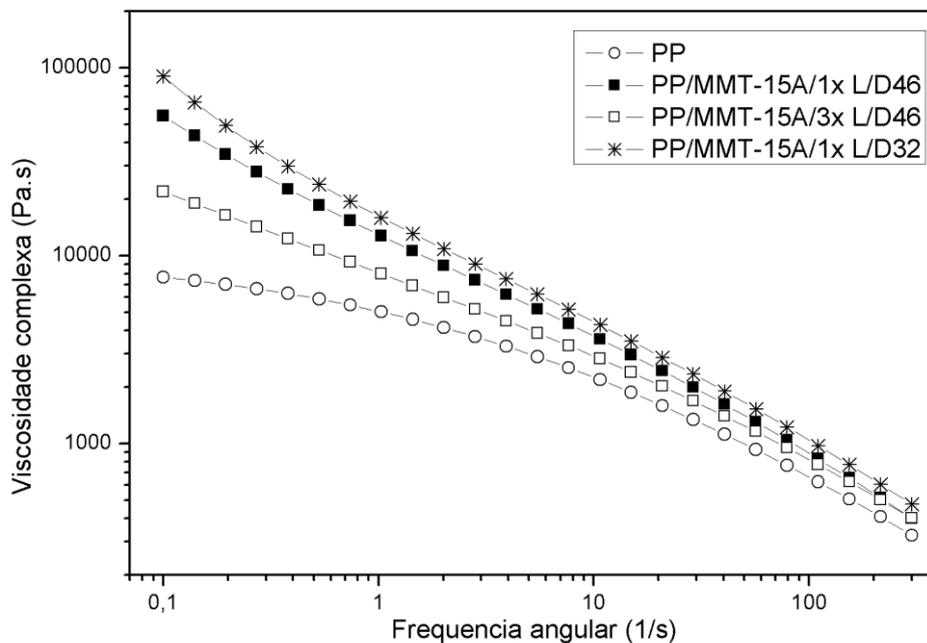


Figura 28: Viscosidade complexa PP/MMT-15A.

É possível observar um aumento da viscosidade complexa nos compósitos de PP/PP-g-AM contendo a argila MMT-15A em comparação com o PP puro a baixas frequências angulares. Isso se deve a boa dispersão e interação entre a MMT-15A e o PP. Resultado semelhante foi encontrado por pesquisadores que corroboram com o resultado encontrado, afirmando que quando ocorre interação favorável entre a matriz polimérica e a partícula, ocorre um aumento significativo na viscosidade complexa do compósito a baixas frequências (SILVANO *et al.*, 2013).

É possível observar através da Figura 28, uma redução da viscosidade complexa em baixas frequências nos compósitos processados com L/D 46 e L/D 46 3x em comparação ao processado com L/D32, isso se deve a possível degradação da matriz polimérica ocasionado pelo aumento do cisalhamento e tempo de residência. O compósito processado 3x apresentou o menor resultado em comparação aos demais compósitos processados com a incorporação da argila MMT-15A, ficando com valores de viscosidade complexa em baixas frequências superiores ao do PP puro, podendo afirmar que houve uma maior degradação com a alteração da configuração de rosca e com o reprocessamento. Pesquisadores vinculam a redução da viscosidade complexa em baixas frequências com a degradação da matriz polimérica, explicando a redução desta propriedade com o aumento do cisalhamento e do tempo de residência.

Porém, os resultados de viscosidade complexa em baixas frequências dos compósitos processados com a argila MMT-15A apresentam valores superiores ao do PP puro, indicando que mesmo com a degradação da matriz polimérica a boa adesão entre a argila MMT-15A e o PP, aliada a boa dispersão da mesma, garantiram um aumento dessa propriedade. Este resultado está de acordo com a literatura, onde Silvano *et al.* (2013) incorporaram MMT-15A ao PP-g-AM para avaliar a degradação do compósito sob múltiplas extrusões, evidenciando que a argila em questão minimizou os efeitos da degradação da matriz polimérica na viscosidade complexa do compósito, apresentando boa dispersão e adesão com a matriz polimérica.

A Figura 29 apresenta a viscosidade complexa dos compósitos de PP/PP-g-AM com CaCO_3 nas três condições de processamento propostos em comparação com o PP puro.

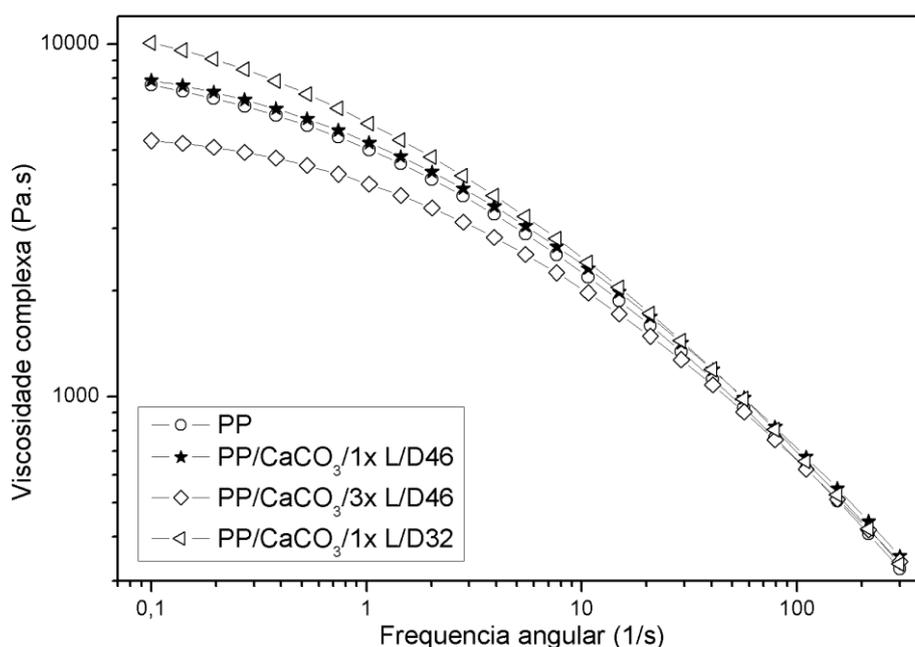


Figura 29: Viscosidade complexa PP/ CaCO_3

Os compósitos de PP/PP-g-AM com carbonato de cálcio apresentaram comportamento semelhante ao do PP puro em baixa frequência no compósito processado com L/D 46 (1x) e uma viscosidade complexa inferior em baixas frequências no compósito processamento L/D 46 (3x). A redução da viscosidade complexa pode estar relacionada a degradação do polipropileno no processamento, como descrito por Silvano *et al.* (2013) que relacionam a redução da viscosidade

complexa do polímero a uma redução da massa molar ponderal média, ocasionada pela quebra de cadeia por degradação. O compósito de PP/PP-g-AM com CaCO_3 preparado na condição de processamento com configuração L/D 32 apresentou resultado superior aos valores encontrados para a viscosidade complexa do PP puro em baixas frequências. Este comportamento está condizente com a literatura, onde Silvano *et al.* (2013) afirmam que os acréscimos de cargas elevam os valores de viscosidade complexa em baixas frequências por reduzirem a mobilidade de cadeia do polímero.

A viscosidade complexa dos compósitos de PP/PP-g-AM com a argila MMT- Na^+ nos três processamentos propostos é vista na Figura 30.

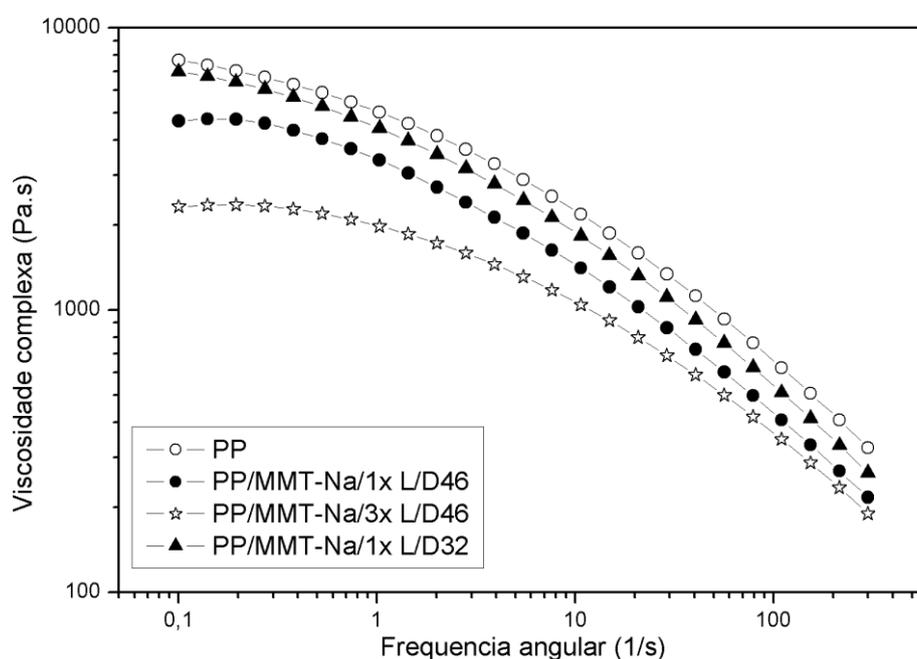


Figura 30: Viscosidade complexa PP/MMT- Na^+ .

É possível observar na Figura 30 que os resultados de viscosidade complexa a baixas frequências são inferiores aos valores encontrados para o PP puro. Esse comportamento é um indício de baixa interação da argila MMT- Na^+ com a matriz do polipropileno, estando condizente com a literatura, onde Silvano *et al.* (2013) afirmam que o aumento da viscosidade do compósito é ocasionado pela boa adesão entre a carga e a matriz polimérica aliada a uma boa dispersão.

A Figura 31 apresenta um comparativo entre as viscosidades complexas dos compósitos de PP/PP-g-AM contendo 10% m/m de MMT-15A, MMT- Na^+ e CaCO_3 em extrusora dupla-rosca L/D 32.

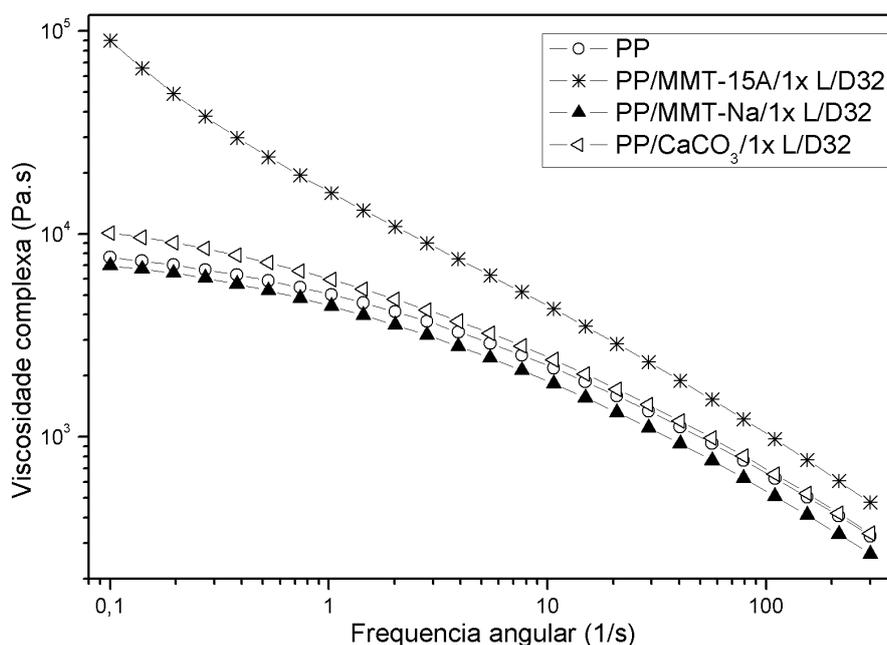


Figura 31: Viscosidade complexa dos compósitos processados com L/D 32.

É possível observar na Figura 31 um aumento significativo da viscosidade complexa em baixas frequências no compósito de PP produzido com MMT-15A, indicando que a argila em questão apresenta uma melhor dispersão ou maior adesão com o PP em comparação com as demais. Estes resultados são corroborados com a literatura, onde Rousseaux *et al.* (2011) propuseram que a incorporação da argila aumenta a viscosidade complexa do polímero em função de sua maior compatibilidade com o polipropileno.

O aumento da viscosidade complexa do compósito de PP contendo 10% m/m da argila MMT-15A corrobora com os resultados discutidos na seção 5.1 com processamento utilizando L/D 32, onde a incorporação elevou as propriedades mecânicas do PP mesmo com uma redução significativa do grau de cristalinidade. Ou seja, o aumento das propriedades mecânicas é explicado pela boa adesão interfacial existente entre a MMT-15A e o PP e não pela nucleação induzida através da formação de fase esfoliada que proporcionaria uma elevação das propriedades mecânicas pela melhor dispersão e homogeneidade dos esferulitos formados.

5.2.5. Propriedade Dinâmico-mecânica

Para analisar as respostas dinâmico-mecânicas do PP pura e com a incorporação das diferentes cargas, variando a configuração de processamento L/D e o reprocessamento do material, foram realizados ensaios de DMA, onde foi analisado o fator de perda mecânica ($\tan \delta$).

Nas Figuras 33 a 35 são apresentados os resultados de fator de perda mecânica ($\tan \delta$) dos compósitos e do PP puro, avaliados sob os diferentes processamentos, onde é observado um evento referente à temperatura de transição vítrea, ou seja, a temperatura na qual as cadeias de PP presentes na fase amorfa começam a ter mobilidade. A incorporação de cargas ao polipropileno tem influência direta na mobilidade de cadeia, alterando a transição vítrea (T_g) dos compósitos de PP em relação ao PP puro. O resultado de T_g pode ser utilizado em comparativo de uma mesma aplicação de carga, onde pode ser observado que uma maior esfoliação gera um maior aumento da T_g (RAY e OKAMOTO, 2003).

A Figura 32 apresenta o fator de perda mecânica dos compósitos de Carbonato avaliados sob os três processamentos.

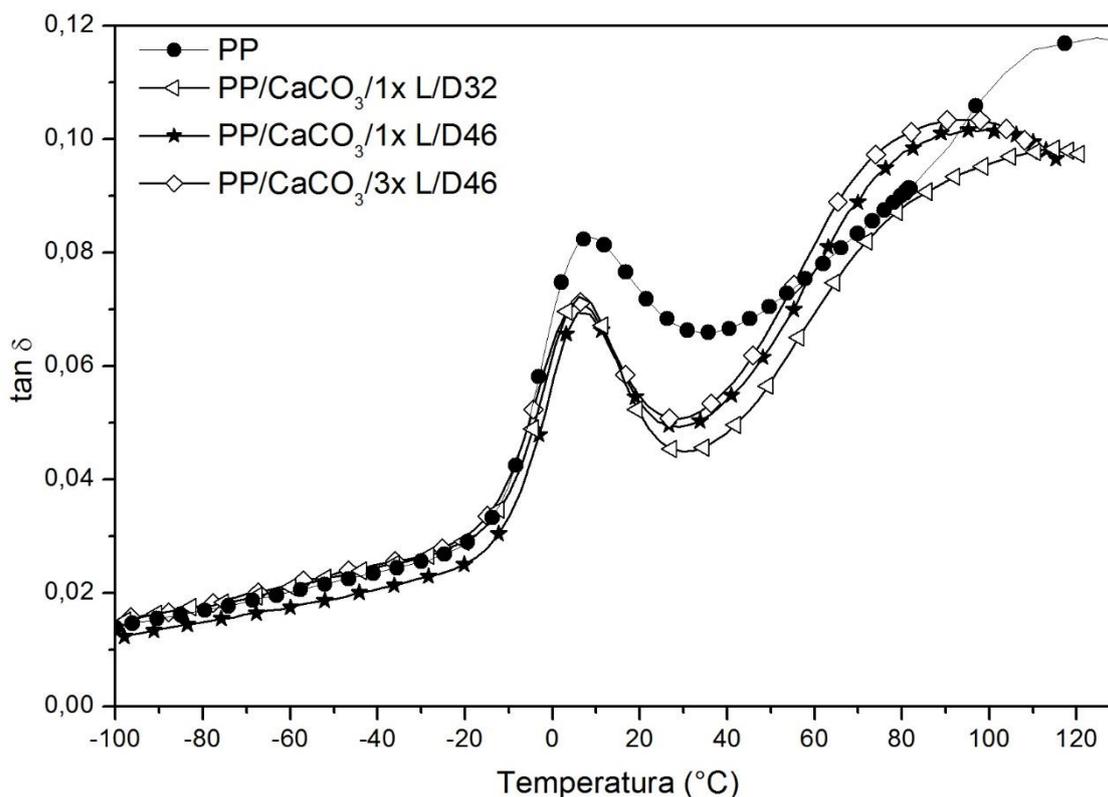


Figura 32: Curvas de DMA do PP e dos compostos 32PP-g-AM/10% CaCO₃, 46PP-g-AM/10% CaCO₃ e 46PP-g-AM/10% CaCO₃ (3x).

É possível observar na Figura 32 uma redução significativa do tan δ durante a fase de transição vítrea nos compostos de PP em comparação ao PP puro, não havendo alteração significativa entre os diferentes processamentos nesse ponto. Isso pode ser atribuído a redução de fase amorfa pela incorporação da carga, e pela redução da mobilidade de cadeia que a carga infere ao composto. Com isso podemos propor que a incorporação do carbonato tornou a fase amorfa do PP mais rígida. Este resultado está condizente com a literatura, onde Majid *et al.* (2011) incorporaram 5%, 10% e 15% m/m de óxido de zinco em escala nanométrica ao PP, evidenciando um aumento da rigidez do composto com redução do pico de tan δ em relação ao PP puro.

A Figura 33 apresenta o tan δ do PP puro e dos compostos de PP incorporados com argila MMT-Na⁺ nos três processamentos propostos.

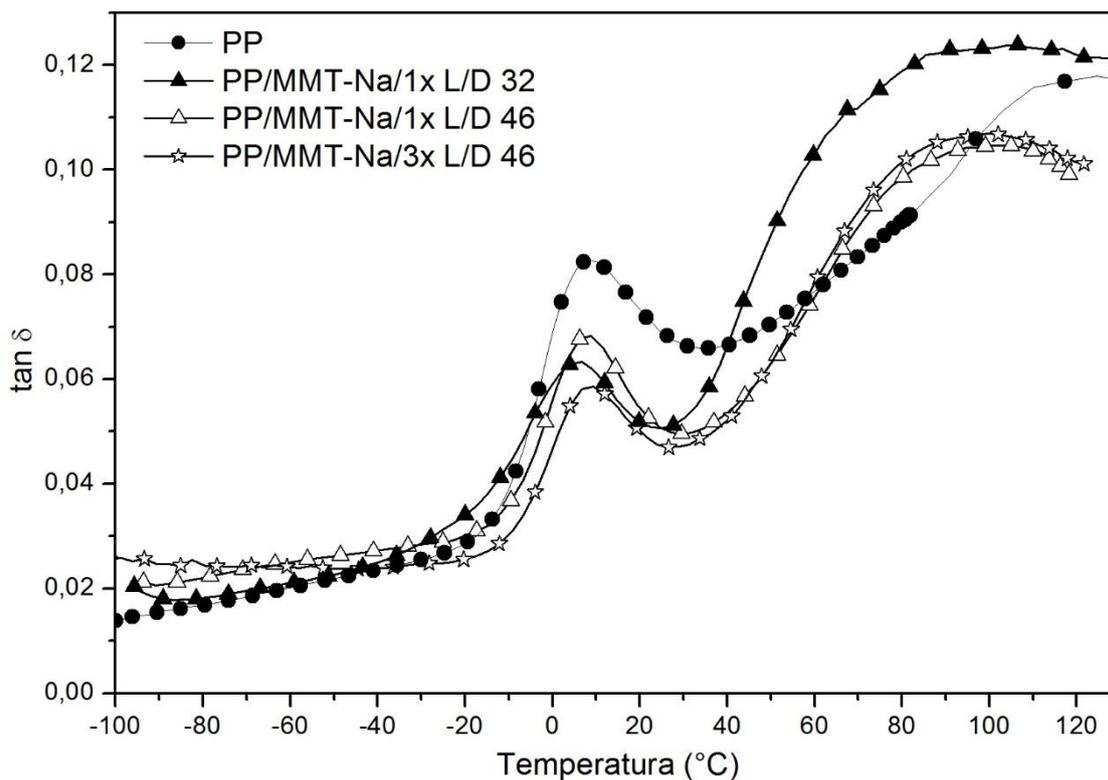


Figura 33: Curvas de DMA do PP e dos compósitos 32PP-g-AM/10% MMT-Na⁺, 46PP-g-AM/10% MMT-Na⁺ e 46PP-g-AM/10% MMT-Na⁺ (3x).

Observando a curva de $\tan \delta$ abaixo da fase de transição vítrea na Figura 33, é possível ressaltar um leve aumento do fator de perda mecânica nos compósitos em relação ao PP puro. Isso se deve a maior rigidez da carga em relação ao PP. Esse comportamento é inverso durante a fase de relaxação β , ou transição vítrea. Esse comportamento foi observado por outros pesquisadores que atribuem a esse comportamento a menor mobilidade de cadeia imposta pela incorporação da carga (Majid *et al.*, 2011).

A Figura 34 apresenta os resultados do fator de perda mecânica para o PP puro e os compósitos de PP incorporados com a argila MMT-15A sob os três processamentos propostos.

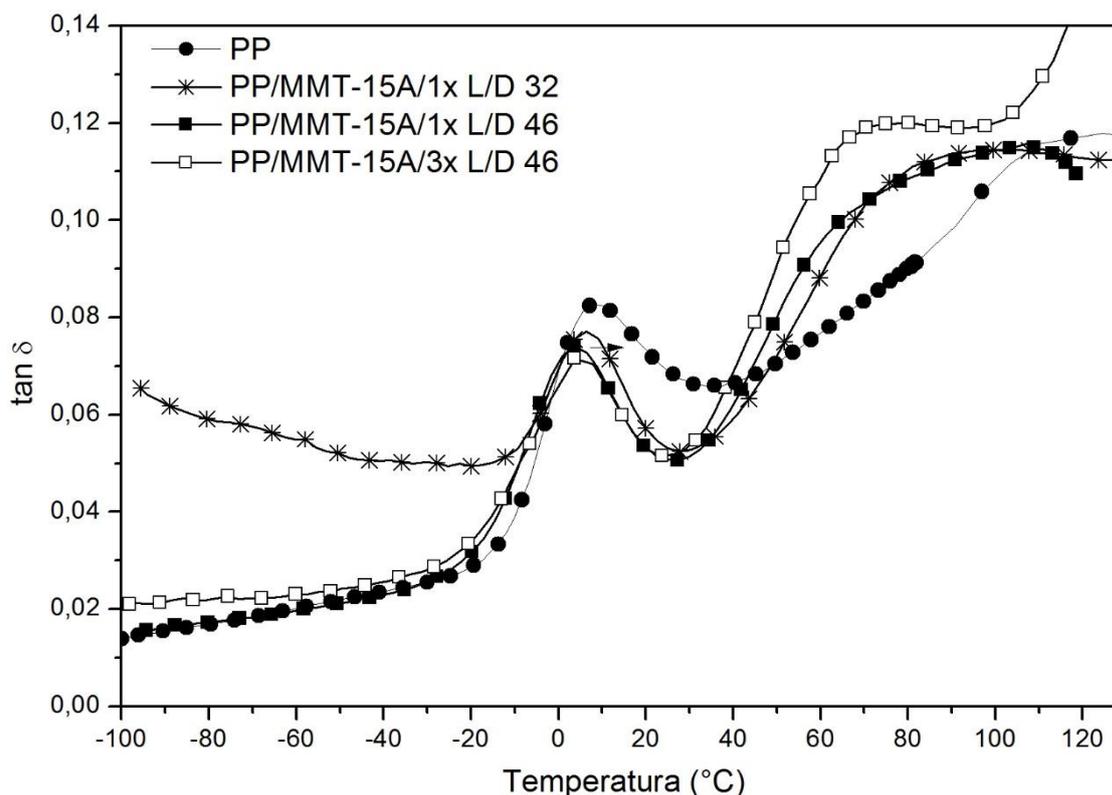


Figura 34: Curvas DMA do PP e dos compósitos 32PP-g-AM/10% MMT-15A, 46PP-g-AM/10% MMT-15Ae 46PP-g-AM/10% MMT-15A (3x).

Através da análise da Figura 35 é possível observar que, em relação as demais cargas adicionadas ao PP, esta foi a que apresentou a menor redução do pico de transição vítrea em relação ao PP puro. Esse comportamento pode ser explicado pelas análises de DSC, onde esses compósitos apresentaram a maior redução da fase cristalina. Analisando a fase amorfa abaixo da T_g , é possível observar uma elevação acentuada do $\tan \delta$ no compósito de PP-g-AM com incorporação da argila MMT-15A no processamento L/D 32. Esse comportamento é ocasionado pela boa dispersão da argila MMT-15A, corroborando com os resultados observados nas imagens de MET deste mesmo compósito. A boa interação entre a argila MMT-15A e o PP observado nos resultados anteriores pode ser visto através do aumento da rigidez do compósito em temperaturas a baixo da T_g , comparado ao PP puro.

A Tabela 5 apresenta os resultados de T_g do PP puro e dos seus compósitos nas três cargas incorporadas e nos três processamentos aplicados.

Tabela 5: Temperatura de transição vítrea do PP e dos compósitos de PP.

Amostra	Tg (°C)
PP puro	3,05
PP/CaCO ₃ /1x L/D32	6,05
PP/CaCO ₃ /1x L/D46	5,8
PP/CaCO ₃ /3x L/D46	6,45
PP/MMT-15A/1x L/D 32	6,4
PP/MMT-15A/1x L/D 46	3,7
PP/MMT-15A/3x L/D 46	3,7
PP/MMT-Na/1x L/D 32	6,65
PP/MMT-Na/1x L/D 46	8,85
PP/MMT-Na/3x L/D 46	9,3

É possível observar na Tabela 5 um aumento significativo da temperatura de transição vítrea com a incorporação de carga. Isso ocorre pois a incorporação de carga ao polipropileno reduz a mobilidade de cadeia da fase amorfa. Esse comportamento não é evidenciado nos compósitos preparados com a argila MMT-15A no processamento utilizando L/D 46 e no reprocessamento do compósito, onde a sua Tg é próximo ao valor encontrado no PP puro. Esse comportamento pode ser atribuído a redução significativa da fase cristalina, e por consequência aumento da fase amorfa.

6. CONCLUSÕES

Com base nos estudos realizados e nos resultados apresentados para os compósitos de PP e PP/PP-g-AM incorporados com 5% e 10% m/m com as nanocargas MMT-Na⁺, MMT-15A, MMT-30B, CaCO₃ e CaCO₃-AE processados na configuração de L/D 32 conclui-se:

- A incorporação de 5% de todas nanocargas ao PP não apresentou aumento significativo nas propriedades mecânicas;
- A incorporação de 10% m/m de todas nanocargas ao PP, 5% e 10% m/m ao PP/PP-g-AM apresentaram elevação significativa nas propriedades mecânicas;
- A análise das propriedades térmicas não apresentou uma tendência com relação ao comportamento das diferentes cargas utilizadas, com ou sem o compatibilizante PP-g-AM, com exceção da argila MMT-15A, que apresentou uma redução significativa no grau de cristalinidade;
- As argilas MMT-Na⁺, MMT-15A e o CaCO₃ incorporados em 10% m/m nos compósitos de PP/PP-g-AM apresentaram os resultados mais significativos na análise das propriedades mecânicas para se avaliar a influência do processamento.

Com base nos estudos realizados e nos resultados apresentados para os compósitos de PP/PP-g-AM com 10% m/m das nanocargas MMT-Na⁺, MMT-15A e CaCO₃ processados um e três vezes na configuração de L/D 46 em comparação aos compósitos de PP/PP-g-AM com 10% m/m de MMT-Na⁺, MMT-15A e CaCO₃ processados na configuração de L/D 32 conclui-se:

- Na análise de MET, os compósitos de PP/PP-g-AM com MMT-Na⁺ e CaCO₃ não apresentaram melhora na dispersão das partículas com a alteração da configuração L/D 32 para L/D 46, obtendo melhor dispersão nos compósitos processados por 3 vezes. O compósito de PP/PP-g-AM com MMT-15A apresentou boa dispersão (fase esfoliada e tactóides intercalados) na configuração L/D 32 e L/D 46, formando morfologia de aglomerados processados por 3 vezes na configuração L/D 46;

- Os difratogramas de raios-X das argilas não evidenciaram a formação de fase esfoliada;
- O aumento do tempo de residência favoreceu a degradação dos compósitos processados com L/D 46 uma e três vezes. A degradação foi evidenciada com redução significativa das propriedades mecânicas quando comparado a mesma formulação processada na configuração de L/D 32;
- A análise térmica mostrou uma redução no grau de cristalinidade nos compósitos de PP/PP-g-AM com as argilas 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;
- O aumento do índice de fluidez e a redução na viscosidade complexa corroborou com os resultados das propriedades mecânicas, indicando a degradação da matriz polimérica (PP) nos compósitos processados na configuração de L/D 46, sendo acentuada quando processada 3 vezes;
- O fator de perda mecânica ($\tan \delta$) mostrou um aumento da Tg nos compósitos em comparação ao PP puro;
- Os resultados apresentados para a argila MMT-15A indicam que ela apresenta a melhor adesão com o polipropileno em comparação com as demais nanocargas testadas. Pois foi possível observar através dos resultados de MET uma melhor dispersão na matriz polimérica, o que explica a redução do grau de cristalinidade nos seus compósitos sem perda de propriedade mecânica. Apresentou uma redução no índice de fluidez quando processada na configuração L/D 32 em comparação com o PP puro, e um aumento na viscosidade complexa;
- A degradação observada no processamento dos compósitos utilizando a configuração de L/D 46 pode ter sido acentuada pela alta concentração de carga incorporada.

REFERÊNCIAS

ARDANUY, M.; VELASCO, J.I.; REALINHO, V.; ARENCÓN, D.; MARTÍNEZ, A.B. Non-isothermal crystallization kinetics and activity of filler in polypropylene/Mg–Al layered double hydroxide nanocomposites. **Thermochimica Acta**, v. 479, p. 45–52, 2008.

AVELLA, M.; COSCO, S.; DI LORENZO, M.L.; DI PACE, E.; ERRICO, M.E.; GENTILE, G. Nucleation activity of nanosized CaCO₃ on crystallization of isotactic polypropylene, in dependence on crystal modification, particle shape, and coating. **European Polymer Journal**, v. 42, p. 1548–1557, 2006.

BARBAS, J.M.; MACHADO, A.V.; COVAS, J.A. Evolution of dispersion along the extruder during the manufacture of polymer–organoclay nanocomposites. **Chemical Engineering Science**, v. 98, p. 77–87, 2013.

CANEVAROLO, S. V. *Ciência dos Polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros*, Editora Artliber, 2006.

DAI, X.; ZHANG, Z.; WANG, C.; DING, Q.; JIANG, J.; MAI, K. Nucleation effect of montmorillonite with b-nucleating surface on polymorphous of melt-crystallized isotactic polypropylene nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 89, p. 38–43, 2013.

DAI, X.; ZHANG, Z.; WANG, C.; DING, Q.; JIANG, J.; MAI, K.A. Novel montmorillonite with b-nucleating surface for enhancing b-crystallization of isotactic polypropylene. **Composites: Part A**, v. 49, p. 1–8, 2013.

DESHMUKH, K.; JOSHI, G.M. Thermo-mechanical properties of poly (vinyl chloride)/graphene oxide as high performance nanocomposites. **Polymer Testing**, v. 34, p. 211–219, 2014.

DIAGNE, M.; GUEYEA, M.; VIDALB, L.; TIDJANI, A. Thermal stability and fire retardant performance of photo-oxidized nanocomposites of polypropylene-graft-maleic anhydride/Clay. **Polymer Degradation and Stability**, v. 89, p. 418–426, 2005.

DÍEZ-PASCUAL, A. M.; NAFFAKH, M. Mechanical and thermal behaviour of isotactic polypropylene reinforced with inorganic fullerene-like WS₂ nanoparticles: Effect of filler loading and temperature. **Materials Chemistry and Physics**, v. 141, p. 979-989, 2013.

DOMENECH, T.; PEUVREL-DISDIER, E.; VERGNES, B. The importance of specific mechanical energy during twin screw extrusion of organoclay based polypropylene nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 75, p. 7–14, 2013.

DU, L.; WANG, Y.; LUO, G. In situ preparation of hydrophobic CaCO₃ nanoparticles in a gas–liquid microdispersion process. *Particuology*, v. 11, p. 421–427, 2013.

DUDIC, D.; DJOKOVIC, V.; KOSTOSKI, D. The high temperature secondary crystallisation of aged isotactic polypropylene. **Polymer Testing**, v. 23, p. 621–627, 2004.

EL-SHEIKH, S.M.; EL-SHERBINY, S.; BARHOUM, A.; DENG, Y. Effects of cationic surfactant during the precipitation of calcium carbonate nano-particles on their size, morphology, and other characteristics. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 422, p. 44–49, 2013.

ESLAMI-FARSANI, R.; KHALILI, M. R.; HEDAYATNASAB, Z.; SOLEIMANI, N. Influence of thermal conditions on the tensile properties of basalt fiber reinforced polypropylene–clay nanocomposites. **Materials and Design**, v. 53, p. 540–549, 2014.

FERREIRA, C.I.; DAL CASTEL, C.; OVIEDO, M.A.S.; MAULER, R.S. Isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of polypropylene/exfoliated graphite nanocomposites. **Thermochimica Acta**, v. 553, p. 40–48, 2013.

FIorentino, B.; Fulchiron, R.; Duchet-Rumeau, J.; Bounor-Legaré, V.; Majesté, J.C. Controlled shear-induced molecular orientation and crystallization in polypropylene/talc microcomposites e Effects of the talc nature. **Polymer**, v. 54, p. 2764-2775, 2013.

GONELLA, L.B. Nanocompósitos de Poliamida 6 com Montmorilonitas e Xisto. 2007. 162f. Dissertação (Doutorado em Ciências dos Materiais) – Universidade de Caxias do Sul, 2007.

HAO, W.; LI, W.; YANG, W.; SHEN, L. Effect of Silicon Nitride Nanoparticles on the Crystallization Behavior of Polypropylene. **Polymer Testing**, v.30, p. 527–533, 2011.

HAO, W.; YANG, W.; CAI, H.; HUANG, Y. Non-isothermal crystallization kinetics of polypropylene/silicon nitride nanocomposites. **Polymer Testing**, v.29, p. 527-533, 2010.

HE, A.; WANG, L.; YAO, W.; HUANG, B.; WANG, D.; HAN, C.C. Structural design of imidazolium and its application in PP/montmorillonite nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, p. 651-655, 2010.

HUAN, Q.; ZHU, S.; MA, Y.; ZHANG, J.; ZHANG, S.; FENG, X.; HAN, K.; YU, M. Markedly improving mechanical properties for isotactic polypropylene with large-size spherulites by pressure-induced flow processing. **Polymer**, v. 54, p. 1177-1183, 2013.

HUANG, J.; RODRIGUE, D. The effect of carbon nanotube orientation and content on the mechanical properties of polypropylene based composites. **Materials and Design**, v. 55, p. 653–663, 2014.

JAIN, S.; GOOSSENS, H.; DUIN, M.V.; LEMSTRA, P. Effect of in situ prepared silica nano-particles on non-isothermal crystallization of polypropylene. **Polymer**, v. 46, p. 8805–8818, 2005.

JIANG, J.; LI, G.; LIU, H.; DING, Q.; MAI K. Preparation and b-crystallization of zeolite filled isotactic polypropylene composites. **Composites: Part A**, v. 45, p. 88–94, 2013.

KOMATSU, L.G.H.; OLIANI, W.L.; LUGAO, A.B.; PARRA, D.F. Environmental ageing of irradiated polypropylene/montmorillonite nanocomposites obtained in molten state. **Radiation physics and Chemistry**, v. 97, p. 233–238, 2014.

LI, X.; MCKENNA, G.B.; MIQUELARD-GARNIER, G.; GUINAULT, A.; SOLLOGOUB, C.; REGNIER, G.; ROZANSKI, A. Forced assembly by multilayer coextrusion to create oriented graphene reinforced polymer nanocomposites. **Polymer**, v. 55, p. 248-257, 2014.

LIN, Y.; CHEN, H.; CHAN, C.M.; WU, J. Nucleating effect of calcium stearate coated CaCO₃ nanoparticles on polypropylene. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 354, p. 570–576, 2011.

MAJID, M.; HASSAN, E.; DAVOUD, A.; SAMAN, M. A study on the effect of nano-ZnO on rheological and dynamic mechanical properties of polypropylene: Experiments and models. **Composites: Part B**, v. 42, p. 2038–2046, 2011.

MELO, G. J. M. Optimização e desenvolvimento de processos numa empresa produtora de carbonato de cálcio. 2010. 133f. Dissertação (Mestrado em Química Tecnológica) - Universidade de Lisboa, 2010.

MODESTI, M.; LORENZETTI, A.; BOM, D.; BESCO, S. Effect of processing conditions on morphology and mechanical properties of compatibilized polypropylene nanocomposites. **Polymer**, v.46, p. 10237–10245, 2005.

NAGASAWA, S.; FUJIMORI, A.; MASUKO, T.; IGUCHI, M. Crystallisation of polypropylene containing nucleators. **Polymer**, v. 46, p. 5241–5250, 2005.

OMAR, M.F.; AKIL, H.M.; AHMAD, Z.A. Particle size – Dependent on the static and dynamic compression properties of polypropylene/silica composites. **Materials and Design**, v. 45, p. 539–547, 2013.

PAPAGEORGIU, D. G.; D. N.; BIKIARIS, B; KONSTANTINOS, C. Crystallization and melting of propylene–ethylene random copolymers. Comogeneous nucleation and b-nucleating agents. **Thermochimica Acta**, v. 49, p. 1577-1590, 2012.

PAVLIDOU, S.; PAPASPYRIDES, C.D. A review on polymer–layered silicate nanocomposites. **Progress in Polymer Science**, v. 33, p. 1119–1198, 2008.

PISTOR, V.; LIZOT, A.; FIORIO, R.; ZATTERA, A.J. Influence of physical interaction between organoclay and poly(ethylene-co-vinyl acetate) matrix and effect of clay content on rheological melt state. **Polymer**, v. 51, p. 5165-5171, 2010.

QUARESIMIN, M.; SALVIATO, M.; ZAPPALORTO, M. Strategies for the assessment of nanocomposite mechanical properties. **Composites: Part B**, v. 43, p. 2290–2297, 2012.

RAY, S.S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science.**, v. 28, p. 1539–1641, 2003.

RAZAVI-NOURI, M.; GHORBANZADEH-AHANGARI, M.; FERREIDON, A.; JAHANSHAHI, M. Effect of carbon nanotubes content on crystallization kinetics and morphology of polypropylene. **Polymer Testing**, V. 28, P. 46–52, 2009.

ROHLMANN, C. O.; HORST, M. F.; QUINZANI, L. M.; FAILLA, M. F. Comparative analysis of nanocomposites based on polypropylene and different montmorillonites. **European Polymer Journal**, v. 44, p. 2749–2760, 2008.

ROUSSEAU, D.J.; SALLEM-IDRISSI, N.; BAUDOUIN, A., DEVAUX, J.; GODARD, P.; MARCHAND-BRYNAERT, J.; SCLAVONS, M. Water-assisted extrusion of polypropylene/clay nanocomposites: A comprehensive study. **Polymer**, v. 52, p. 443-451, 2011.

SAW, L.T.; LAN, D.N.U.; RAHIM, N.A.A.; KAHAR, A.W.M.; CAO XUAN VIET. Processing degradation of polypropylene-ethylene copolymer-kaolin composites by a twin-screw extruder. **Polymer Degradation and Stability**, v. 111, p. 32-37, 2015.

SELVAKUMAR, V.; PALANIKUMAR, K.; PALANIVELU, K. Studies on Mechanical Characterization of Polypropylene/Na⁺-MMT Nanocomposites. **Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering**, v. 9, n.8, p. 671-681, 2010.

SEOA, Y.; KIMA, J.; KIMA, K.U.; KIMB, Y.C. Study of the crystallization behaviors of polypropylene and maleic anhydride grafted polypropylene. **Polymer**, v. 41, p. 2639–2646, 2000.

SILVANO, J.R.; RODRIGUES, S.A.; MARINI, J.; BRETAS, R.E.S.; CANEVAROLO, S.V.; CARVALHO, B.M.; PINHEIRO, L.A. Effect of reprocessing and clay concentration on the degradation of polypropylene/montmorillonite nanocomposites during twin screw extrusion. **Polymer Degradation and Stability**. v. 98, p. 801-808, 2013.

STAN, F.; SANDU, L.I.; FETECAU, C. Effect of processing parameters and strain rate on mechanical properties of carbon nanotube-filled polypropylene nanocomposites. **Composites: Part B**, v. 59, p. 109–122, 2014.

SVOBODA,P.; TRIVEDI,K.;SVOBODOVA,D.; KOLOMAZNIK,K.; INOUE,T. Influence of supercritical CO₂ and initial melting temperature on crystallization of polypropylene/organoclay nanocompósito. **Polymer Testing**, v.31, p. 444-454, 2012.

SZKUDLAREK, E.; PIORKOWSKA, E.; BOYER, S.A.E.; HAUDIN, J.M.; GADZINOWSKA, K. Nonisothermal shear-induced crystallization of polypropylene-based composite materials with montmorillonite. **European Polymer Journal**, v. 49, p. 2109–2119, 2013.

TABATABAEI, A.; BARZEGARI, M. R.;NOFAR, M.;PARK,C. B. In-situ visualization of polypropylene crystallization during extrusion. **Polymer Testing**, v. 33, p. 57–63, 2014.

TOCHACEK, J.; JANCAR, J. Processing degradation index (PDI) – A quantitative measure of processing stability of polypropylene. **Polymer Testing**, v. 31, p. 1115–1120, 2012.

WANG, B.; HUANG, H.X. Effects of halloysite nanotube orientation on crystallization and thermal stability of polypropylene nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, p. 1601-1608, 2013.

WANG, C.; ZHANG,Z.; DING, Q.; JIANG, J.; LI, G.; MAI, K. -Crystallization of isotactic polypropylene in the presence of -nucleating agent and different crystallinity poly(ethylene terephthalate). **Thermochimica Acta**, v. 559, p. 17– 22, 2013.

WU, H.; LI, X.; CHEN, J.; SHAO, L.; HUANG, T.; SHI, Y.; WANG Y. Reinforcement and toughening of polypropylene/organic montmorillonite nanocomposite using b-nucleating agent and annealing. **Composites: Part B**, v. 44, p. 439–445, 2013.

XU,T.; WANG, Y.; HE, D.; XU, Y.; LI, Q.; SHEN,C. Nucleation effect of layered metal phosphonate on crystallization of isotactic polypropylene. **Polymer Testing**, V. 34, P. 131–139, 2014.

YADONG, L.V.; HUANG, Y.; KONG, M.; YANG, J.; YANG, Q.; LI G. Creep lifetime prediction of polypropylene/clay nanocomposites based on a critical failure stain criterion. **Composites Science and Technology**, V. 96, P. 71–79, 2014.

YIPING, H.; GUANGMEI, C.; ZHEN, Y.; HONGWU, L.; YONG; W. Non-isothermal crystallization behavior of polypropylene with nucleating agents and nano-calcium carbonate. **European Polymer Journal**, v. 41, p. 2753–2760, 2005.

YUAN, Q.; AWATE, S.; MISRA, R.D.K. Nonisothermal crystallization behavior of polypropylene–clay nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 42, p. 1994–2003, 2006.

ZHANG, Z.; TAO, Y.; YANG, Z.; MAI, K. Preparation and characteristics of nano-CaCO₃ supported b-nucleating agent of polypropylene. **European Polymer Journal**, v.44, p. 1955–1961, 2008.

ZHANG, Z.; WANG, C.; YANG, Z.; CHEN, C.; MAI, K. Crystallization behavior and melting characteristics of PP nucleated by a novel supported b-nucleating agent. **Polymer**, v. 49, p. 5137–5145, 2008.

ZHU, S.; CHEN, J.; LI, H.; CAO, Y.; YANG, Y.; FENG, Z. Preparation and properties of montmorillonite / poly(ethylene-glycol) grafted polypropylene / polypropylene nanocomposites. **Applied Clay Science**, v. 87, p. 303–310, 2014.

ZHU, S.; CHEN, J.; ZUO, Y.; LI, H.; CAO, Y. Montmorillonite/polypropylene nanocomposites: Mechanical properties, crystallization and rheological behaviors. **Applied Clay Science**, v. 52, p. 171–178, 2011.

ZHU, Y.D.; ALLEN, G.C.; JONES, P.G.; ADAMS, J.M.; GITTINS, D.I.; HEARD, P.J.; SKUSE, D.R. Dispersion characterisation of CaCO₃ particles in PP/CaCO₃ composites. **Composites: Part A**, v. 60, p. 38–43, 2014.