

OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO EMPREGANDO DIFERENTES ARGILAS OU FIBRAS CELULÓSICAS

Ana Karina Macedo Garces

Dissertação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, submetida ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros, sob orientação da Professora Maria de Fátima Vieira Marques.

Rio de Janeiro

2009

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Dissertação de Mestrado:

Obtenção de Nanocompósitos de Polipropileno Empregando Diferentes Argilas ou Fibras Celulósicas

Autora: Ana Karina Macedo Garces

Orientadora: Maria de Fátima Vieira Marques

Data da defesa: 17 de Fevereiro de 2009

Aprovada por:

Professora Maria de Fátima Vieira Marques, DSc
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ
Orientadora/Presidente da Banca Examinadora

Professora Marisa Cristina Guimarães Rocha, DSc
IPRJ/UERJ

Professora Dilma Alves Costa, DSc
IT/DEQ-UFRRJ

Professor Ricardo Cunha Michel, DSc
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ

Rio de Janeiro
2009

FICHA CATALOGRÁFICA

Garces, Ana Karina Macedo.

Obtenção de Nanocompósitos de Polipropileno Empregando Diferentes Argilas ou Fibras Celulósicas / Ana Karina Macedo Garces - Rio de Janeiro, 2009.
xiii. 90f.il.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA, 2009.

Orientadora: Maria de Fátima Vieira Marques.

1. Polipropileno. 2. Nanocompósitos. 3. Argilas. 4. Fibras. I. Marques, Maria de Fátima Vieira (Orient.). II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano. III. Título.

Esta Dissertação de Mestrado foi desenvolvida nos Laboratórios do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio Janeiro.

“A sabedoria é a essência da conquista. É iniciada nos sonhos, desenvolvida na coragem, eternizada no tempo”.

Bruno Dobicz

Dedico esta Dissertação à minha mãe Mary Lourdes, por ser minha referência, pelo amor, incentivo, dedicação e apoio em todos os momentos da minha vida, e a minha tia Ivone pelo incentivo e carinho.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela minha vida e a oportunidade de conhecer e conviver com pessoas especiais, as quais citarei abaixo:

À Professora Doutora Maria de Fátima Vieira Marques pelo seu apoio, incentivo, orientação, amizade e acima de tudo por ter acreditado em mim. Obrigada!

Aos meus tios Edivaldo, Ivone e ao meu primo Bruno pelo apoio e carinho, fundamentais nesses últimos dois anos. Obrigada por tudo!

A toda minha família em especial, minha mãe Mary, ao meu padrasto Nélio, aos meus irmãos Ademir, Marcelo, Mara e Nádyá, pelo amor, incentivo e apoio em todos os momentos da minha vida. Amo vocês!

Às amigas Jaciene Cardoso e Socorro Garreto, que sempre estiveram ao meu lado incentivando-me nessa difícil caminhada, porém inesquecível conquista.

Aos amigos do Laboratório, Micheli, Renata, Francisco, Luanda, Andréa, Jéferson, Sabrina, Renato, Kamilla, Patricia Libório, Renata Cardoso, Gleice, Rafaela, Ana Luiza e Wallace pela ajuda, amizade e momentos de muitas alegrias.

Em especial as amigas, Amanda, Juliana e Lidiane pela amizade e ajuda dentro do laboratório, a Mônica e Patrícia Reis pela ajuda na realização das análises de TGA. Muito obrigada!

Ao estagiário Paulo Roberto pela ajuda no preparo das amostras utilizadas nesta pesquisa.

À Márcia Benzi pelas análises de FTIR.

Enfim, a todos que de alguma forma contribuíram para a realização desta pesquisa.

Resumo da Dissertação apresentada ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (MSc), em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

***OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO EMPREGANDO
DIFERENTES ARGILAS OU FIBRAS CELULÓSICAS***

Ana Karina Macedo Garces

Orientador: Maria de Fátima Vieira Marques

Modificações químicas foram realizadas em diferentes argilas e fibras celulósicas, através de três tipos diferentes de reagentes químicos, a fim de tornar esses materiais mais compatíveis com o polipropileno. A influência do tratamento químico foi avaliada por meio das análises de difratometria de raios X (XRD), espectrometria de absorção no infravermelho (FTIR) e análise termogravimétrica (TGA). As argilas e fibras modificadas foram misturadas ao polipropileno comercial em câmara de mistura Brabender a 175 °C/10 min., com adição de antioxidante. Além das análises de XRD, TGA, as misturas obtidas foram caracterizadas por análise reológica e microscopia óptica. Observou-se nas análises de difratometria de raios X de algumas argilas o deslocamento do pico de intensidade para menores valores de 2θ e de TGA, aumento da temperatura de degradação do PP, indicando assim que alguns tratamentos químicos realizados, possivelmente, levaram a formação de nanocompósitos de PP. A presença dos grupamentos funcionais característicos nas cargas estudadas foram detectadas por FTIR, mostrando bandas de absorção relativas aos grupos químicos usados para sua modificação. Apesar da modificação observada, a análise de XRD para algumas misturas não se mostrou sensível para indicar o tipo de dispersão na matriz polimérica.

Abstract of the Thesis presented to Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano of Universidade Federal do Rio de Janeiro, as partial fulfillment of the requirement for the degree of Master in Science (MSc), in Polymer Science and Technology of polymers.

POLYPROPYLENE NANOCOMPOSITES USING DIFFERENT CLAYS OR CELLULOSE FIBRES

Ana Karina Macedo Garces

Thesis Supervisor: Maria de Fátima Vieira Marques

Chemical modifications have been performed on different clays and cellulose fibers, using three diverse types of chemical substances, in order to be converted into more compatible materials with polypropylene. The influence of the chemical treatment was evaluated through analyses of X ray diffractometry (XRD), infrared absorption spectrometry (FTIR) and thermogravimetry (TGA). The modified clays and fibers were mixed with commercial polypropylene in a Brabender mixture chamber at 175°C/10 min., with antioxidant addition. Beside XRD and TGA analyses, the obtained mixtures were characterized by rheological measurements and optical microscopy. It was observed in the XRD analyses the displacement of the characteristic intensity peak of the clays to lower values of 2θ , and through TGA, the increase of the degradation temperature of PP, indicating that some chemical treatments possibly lead to the formation of PP nanocomposites. The presence of characteristic functional groups in the studied fillers was detected by FTIR, showing absorption bands of the used chemicals for their modification. Regardless of the observed modifications, the XRD analysis of some mixtures was not enough sensible to indicate the type of dispersion in the polymer matrix.

Parte desta Dissertação de Mestrado foi apresentada no seguinte Congresso:

VII Encontro Anual da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais – 28/09 a 02/10/2008 – Guarujá – SP – Brasil.

Título do trabalho: **Polypropylene nanocomposite obtained with different nanofillers.**

SUMÁRIO

1- INTRODUÇÃO	1
2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1-CARGAS NANOMÉTRICAS	3
2.1.1-Argila	3
2.1.2- Mica	5
2.1.3 - Vermiculita	8
2.1.4 - Celulose	9
2.1.5 - Serragem de madeira	10
2.2 - MODIFICAÇÕES QUÍMICA DAS CARGAS	11
2.3 - NANOCOMPÓSITOS	13
2.3.1 - Morfologia dos Nanocompósitos	15
2.3.2 - Propriedades térmicas dos nanocompósitos	16
2.3.3 - Aplicações de Nanocompósitos	17
2.4 - PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS NO ESTADO FUNDIDO	20
2.5 - CARACTERIZAÇÕES DOS NANOCOMPÓSITOS	21
2.5.1- Difratometria de Raios X (XRD)	21
2.5.2 - Análise Termogravimétrica (TGA)	23
2.5.3 - Análise Reológica	24
3 - OBJETIVOS	25
4 - METODOLOGIA	25
5 - MATERIAIS E MÉTODOS	26
5.1 - MATERIAIS	26
5.2 - EQUIPAMENTOS	27

5.3 - TÉCNICAS UTILIZADAS	28
5.3.1-Tratamento Químico das cargas	28
5.3.2 - Caracterizações das cargas modificadas	29
5.3.2.1- Difratometria de raios X (XRD)	29
5.3.3.2 - Análise Termogravimétrica (TGA) das cargas tratadas	30
5.3.2.3 - Espectrometria de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	31
5.3.3 - Obtenção e caracterizações de Nanocompósitos de PP/cargas modificadas por Intercalação no fundido	31
5.3.3.1 - Difratometria de raios X (XRD)	31
5.3.3.2 - Análise Termogravimétrica (TGA)	31
5.3.3.3 - Análise de Reologia	31
5.3.3.4 - Microscopia Óptica	32
6- RESULTADOS E DISCUSSÕES	32
6.1- DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (XRD) DAS CARGAS MODIFICADAS	32
6.2 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) DAS CARGAS MODIFICADAS	40
6.3 - ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	49
6.4 - OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÕES DE NANOCOMPÓSITOS DE PP/CARGAS MODIFICADAS POR INTERCALAÇÃO NO FUNDIDO	52
6.4.1- Difratometria de raios X (XRD)	54
6.4.2 - Análise reológica	62
6.4.3 - Análise Termogravimétrica (TGA)	67
6.4.4 - Microscopia Óptica	69

7- CONCLUSÕES	72
8 - SUGESTÕES	73
9 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74
10 - ANEXOS	83

1- INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos (PNC's) é o mais recente passo evolucionário na tecnologia de polímeros, pois oferece um atrativo potencial para a diversificação de aplicações de materiais poliméricos convencionais. Entre as poliolefinas, o polipropileno (PP) possui um grande potencial para a preparação de compósitos e nanocompósitos, uma vez que pode ser processado por tecnologias convencionais como moldagem por injeção e extrusão. As propriedades do PP quando reforçado por micro e nanocargas dão origem a compósitos com alta rigidez e tenacidade. O PP é um polímero muito utilizado na indústria automobilística e, assim, o nanocompósito de polipropileno-nanocarga, tal como nanoargila, é um material bastante atrativo por apresentar propriedades físicas, térmicas, mecânicas e reológicas superiores [1].

Para o desenvolvimento de nanocompósitos é preciso conhecer o tipo da nanocarga, o tipo de polímero a ser empregado, aliando esses fatores a um eficiente processamento do material, de forma a se conseguir uma boa dispersão da nanocarga na matriz polimérica.

Os nanocompósitos poliméricos com argilas podem apresentar uma estrutura intercalada, onde as cadeias poliméricas encontram-se entre as lamelas da argila, e uma estrutura esfoliada, onde a argila encontra-se completamente dispersa na matriz polimérica. Podem ser obtidos por polimerização *in situ*, em solução ou por mistura no estado fundido. Este último é considerado por alguns autores [2] o método mais fácil para a preparação de nanocompósitos, já que técnicas convencionais de processamento (extrusão e injeção) desses materiais poliméricos podem ser empregadas para tal finalidade.

Muitos fatores afetam a formação de nanocompósitos de polímero-argila por meio de mistura no fundido, que incluem: arquitetura molecular da superfície da intercamada de silicato modificado; concentração de compatibilizante; processo de cisalhamento e temperatura; presença de aditivos e tipo de polímero e sua massa molar [3].

Entretanto, para o desenvolvimento da nanotecnologia de polímero-argila, existem grandes dificuldades tais como a falta de compreensão dos mecanismos do reforço e a falta de organoargilas termicamente estáveis. As organoargilas comercialmente mais disponíveis são produzidas pela troca de cátions das galerias da argila por sais de amônio quaternário de cadeia longa, que podem degradar em temperaturas tão baixas quanto 170 °C [4].

Embora muitos surfactantes termicamente estáveis tenham sido identificados, como os sais de fosfônio, estes surfactantes são demasiadamente dispendiosos para o uso comercial. As novas iniciativas estão movendo-se para a modificação direta de argilas hidrofílicas usando polímeros e oligômeros multifuncionais para produzir organoargilas estáveis termicamente para nanocompósitos de polímero-argila [4].

Algumas propriedades do PP, tais como tenacidade moderada e barreira a gases relativamente baixa, impedem a sua aplicação em muitos campos. Por isso, nanocompósitos de PP/argila com propriedades melhoradas são especialmente desejáveis e podem tornar destes materiais uma nova família de polímeros de alta performance. No entanto, a literatura tem mostrado que é difícil preparar nanocompósito de PP/argila com morfologia esfoliada devido à incompatibilidade entre o PP hidrofóbico e a argila hidrofílica, sendo necessário um pré-tratamento na argila sódica. Como mencionado, normalmente são utilizados íons alquilamônio ou compostos orgânicos reativos para se produzir uma organoargila, porém, segundo alguns autores [5,6], os íons alquilamônios podem degradar durante o processamento do polipropileno.

Tendo em vista a dificuldade em preparar nanocompósitos de polipropileno, esta Dissertação trata da avaliação de novos tratamentos em argilas, tais como bentonita, mica e vermiculita, assim como em fibras de celulose e serragem de madeira, na tentativa de se obter nanocompósitos de polipropileno.

2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1- CARGAS NANOMÉTRICAS

Nanocargas são cargas ou aditivos com tamanho de partícula na escala nanométrica, onde pelo menos uma das dimensões deve ser menor do que 100 nm [7].

As nanocargas possuem capacidade de reforço de matrizes poliméricas superior à de agentes de reforço tradicionais (partículas e fibras), mesmo em baixas concentrações de material inorgânico. Alguns produtos, como nanocompósitos de polímeros que incorporam nanopartículas de óxidos metálicos ou de argila, já podem ser encontrados no mercado, embora sem a conotação de um produto de nanotecnologia.

Um dos sistemas bastante promissores compreende a mistura de polímero com argila, como a montmorilonita (MMT), que é constituída de pilhas de camadas de silicato com espessura nanométrica. A MMT tem capacidade de ser expandida ou delaminada por moléculas orgânicas, sob condições apropriadas. O espaçamento entre as camadas da MMT, normalmente na ordem de 1 nm, pode ser aumentado através da troca de cátions como Na^+ ou Ca^{2+} , em geral por tratamento com sais de amônio quaternário. Este tratamento permite a modificação das superfícies e aumenta o espaçamento entre as camadas, favorecendo a intercalação com o polímero. Este tipo de troca iônica é importante, pois a bentonita, mineral que contém a montmorilonita, em seu estado natural é hidrofílica, portanto, quando presente em compostos poliméricos apolares ou hidrofóbicos é incompatível, o que torna necessário o tratamento orgânico para promover maior interação entre a nanocarga e o polímero, permitindo assim melhor dispersão [7].

2.1.1 - Argila

As mais interessantes nanocargas incluem as argilas em camadas, tais como silicatos naturais ou sintéticos; nanofibras, como a nanofibra celulósica; nanotubos de carbono etc. Entre os nano-reforços estudados, a nanoargila tem atraído muito

interesse devido ao baixo custo, disponibilidade, e estrutura não isométrica a qual é uma consequência da alta razão de aspecto (relação entre comprimento/espessura, $L/h > 300$), que pode maximizar o efeito do reforço em termos das propriedades mecânicas, térmicas e de barreira do material final. Para alcançar o melhoramento mencionado, é essencial que ocorra uma boa dispersão da nanoargila na matriz do polímero e uma boa adesão na interface. Como a camada de argila é hidrofílica, não existe fácil compatibilização com o polímero, especialmente para matrizes hidrofóbicas como as poliolefinas [8].

O grupo de pesquisa da empresa japonesa Toyota [9] conseguiu a primeira preparação bem sucedida do híbrido Nylon 6/argila, onde dispersaram a argila na matriz polimérica obtendo uma boa esfoliação, o que foi devido às fortes interações através de ligação de hidrogênio entre as cadeias polares do polímero e a argila organicamente modificada.

Nanocompósitos de polímero/argila podem ser termoplásticos, termorrígidos ou elastômeros reforçados com pequenas concentrações ($< 5\%$ em peso) de nanopartículas, preferencialmente com elevada razão de aspecto [10]. Os PNC's representam uma alternativa radical aos polímeros convencionais para a indústria de plásticos. A Figura 1 mostra uma micrografia de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) de um nanocompósito contendo camadas de silicato.

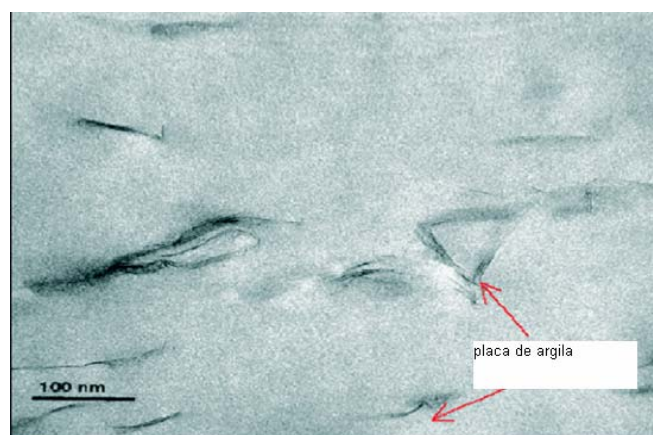


Figura 1- Micrografia de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) de nanocompósito polímero/camada de silicato obtido em extrusora de dupla-rosca [10]

A argila geralmente mais usada para preparar nanocompósito é a do grupo das esmectitas, tal como a montmorilonita (MMT), que pode ser esfoliada em camadas altamente anisométricas. Tal mineral tem sido usado freqüentemente para preparar nanocompósitos, onde seus cátions inorgânicos (NaC) são trocados geralmente por íons orgânicos para originar a organo-montmorilonita [10].

A MMT pertence ao grupo dos filossilicatos 2:1, cujas placas (camadas estruturais) são caracterizadas por estruturas constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica e por uma folha central octaédrica de alumina, que são unidas entre si por átomos de oxigênio que são comuns a ambas as folhas [11].

As bentonitas possuem diversas aplicações industriais, e uma aplicação de destaque é a obtenção de argilas organofílicas para o emprego em nanocompósitos poliméricos. Isso se deve às excelentes propriedades provenientes do argilomineral montmorilonita, como pequena dimensão dos cristais que proporcionam uma elevada área específica, podendo chegar a 80 m²/g; capacidade de inchamento que pode atingir 20 vezes o volume inicial quando em contato com a água; capacidade de sorção; resistência à temperatura e solventes, elevada capacidade de troca de cátions, entre 80 a 150 meq/100 g de argila [11,12]. Essas características fazem com que a intercalação de compostos orgânicos utilizados no processo de organofilização da bentonita ou da montmorilonita propriamente dita seja relativamente rápida e eficaz.

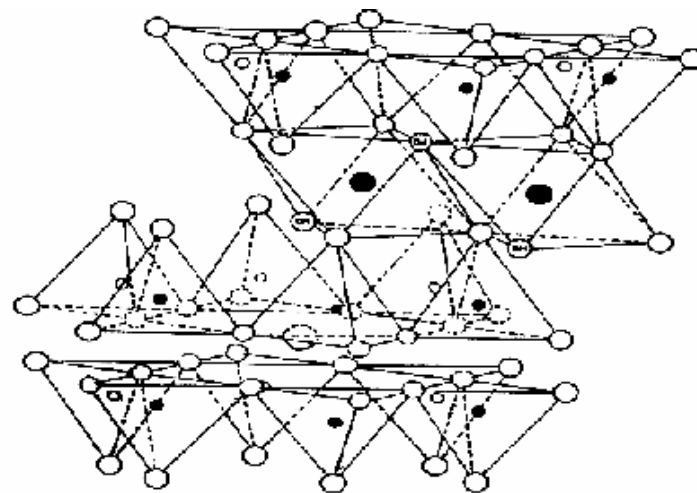
Entre os nanomateriais utilizados na preparação de nanocompósitos, 70% do volume utilizado é de argilas organofílicas, também conhecidas como organoargilas, que são obtidas a partir de bentonitas [8].

2.1.2 - Mica

A mica é o nome de um grupo de minerais do tipo filossilicato de fórmula química generalizada $KM (AlSi_3O_{10})(OH)_2$, onde M pode ser Al, Fe, Mg ou a combinação destes metais [13]. Quimicamente, as micas são silicatos de alumínio e de potássio (ou, raramente, sódio) com grupamento hidroxila ou com flúor e usualmente magnésio, ferro e lítio [14].

As micas cristalizam no sistema monoclinico e os cristais são usualmente tubulares, com os planos basais bem desenvolvidos. As micas são, em geral, moles e de densidade relativa comparativamente baixa e caracterizam-se por uma clivagem laminar fácil e perfeita. A perfeita clivagem basal é consequência de sua estrutura atômica em camadas [13,14].

A mica muscovita é do tipo aluminossilicato 2:1, idealmente $\text{KA}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH}_2)$, sendo um constituinte normal de rochas magmáticas, especialmente os granitos. Ocorre, também, nas rochas sedimentares como lâminas finíssimas que se depositam concomitantemente com o quartzo, o feldspato e os argilo-minerais [14]. A estrutura da mica muscovita é mostrada na Figura 2.



- - Oxigênio
- ⊗ - Hidroxila
- - Alumínio
- - Potássio
- - Silício

Figura 2 - Estrutura da mica muscovita [15]

A muscovita é rica em alumínio, podendo ser apresentada em muitas cores, como branca, cinza e até verde. A flogopita é rica em magnésio, e a biotita em magnésio e ferro. Ambas são mais escuras do que a muscovita [13,16].

Estes minerais são constituídos por estrutura laminar tetraédrica de silício e oxigênio (camadas de siloxano Si_2O_5) em conjunto com camadas de alumínio e hidroxila, dispostas em forma octaédrica entre duas camadas de siloxano. Estas unidades de três camadas estão fracamente ligadas através de cátions, como o de potássio [16].

A mica vem sendo utilizada como carga em termoplásticos e termorrígidos. A adição de mica em polímeros permitirá a obtenção de artefatos claros e, além do bom desempenho mecânico, outras propriedades características da mica como boa resistência térmica e elétrica justificam seu uso [17,18].

Entre os compósitos termoplásticos que utilizam a mica, o polipropileno é o mais estudado. Com a dureza e a resistência térmica conseguida pela adição da mica, esses compósitos podem substituir peças metálicas com economia e melhor desempenho na indústria automobilística [15].

As propriedades mecânicas de termoplásticos carregados com mica têm sido comparadas com aqueles usando fibra de vidro, oferecendo melhores resultados [26], assim como utensílios para forno de microondas, onde compósitos de poli(metilpenteno)-mica garantem a transparência, baixa deformação e aumentam a dureza e a temperatura de deflexão [15].

A literatura relata que a mica aumenta a densidade de ligações cruzadas, e as propriedades mecânicas estáticas e dinâmicas em polibutadieno linear [19]; aumenta o desempenho mecânico em SBR [20] e pode ser usada na obtenção de composições brancas para pneus [21].

Muller e colaboradores [22] relatam que, em compósitos de poli(dimetilsiloxano) (PDMS)-mica, o efeito reforçante aumenta consideravelmente com o aumento da razão de aspecto das partículas de mica. O aumento das propriedades elétricas também é demonstrado pela adição de mica como carga [23].

De modo geral, a mica é considerada como uma carga semi-reforçadora, devido à dificuldade da distribuição e/ou dispersão desta carga em uma matriz orgânica [24], necessitando sofrer algum tipo de tratamento para aumentar o desempenho

mecânico das composições. Debnath [25] mostrou que a incorporação de mica em SBR melhora as propriedades físicas dos compósitos, quando é utilizado o tratamento com silano.

2.1.3 - Vermiculita

A vermiculita, $(Mg, Fe)_3 [(Si, Al)_4 O_{10}] [OH]_2 4H_2O$, é um silicato hidratado de magnésio, alumínio e ferro com uma estrutura micáceo-lamelar e clivagem basal. O termo vermiculita é utilizado também para designar comercialmente um grupo de minerais micáceos constituído por cerca de dezenove variedades de silicatos hidratados de magnésio e alumínio, com ferro e outros elementos [26].

Suas propriedades de superfície, somadas aos elevados valores de área superficial específica, porosidade e carga superficial (negativa) fazem da vermiculita um material adequado para o uso como adsorvente ou como carregador. A sua capacidade de troca iônica é estimada em valores na faixa entre 100 e 130 meq/100 g. Sua baixa elasticidade, baixa densidade e elevadas capacidades de adsorção e absorção permitem que a vermiculita seja também usada na composição de materiais para embalagens de uma variedade de produtos industrializados [26].

Na Tabela 1 encontram-se, respectivamente e de forma ilustrativa, uma comparação entre composições químicas médias de vermiculitas comerciais e brasileiras.

Tabela 1- Composição química (%) de vermiculitas comerciais e brasileiras [26]

Composto	Santa Luzia (PB)	Sancrelândia (GO)	Massapê (PI)
SiO ₂	42,8	40,4	45,10
MgO	19,9	18,3	23,60
Al ₂ O ₃	6,8	13,0	10,20
Fe ₂ O ₃	6,7	8,5	5,80
K ₂ O	4,6	3,7	0,50
Na ₂ O	1,0	2,5	0,10
CaO	0,56	1,4	3,60
MnO	0,11	0,12	-
TiO ₂	0,86	1,0	0,70
NiO	0,29	0,21	-
BaO	-	-	0,20
Cr ₂ O ₃	0,45	0,31	-
H ₂ O (total)	15,80	10,40	10,20
Total	99,87	100,00	100,00

A vermiculita, particularmente, é um mineral hidratado, que pode resultar da alteração de uma mica, mais comumente a biotita. Possui uma faixa de composições, que depende da composição da mica que a originou, da variação química durante o intemperismo e da troca iônica durante o processo de formação [26].

2.1.4 - Celulose

A celulose é um agregado de microfibrilas que se encontram estabilizadas lateralmente por ligações de hidrogênio. Dependendo de sua origem, os diâmetros das microfibrilas variam de 2-20 nm. Estas microfibrilas da celulose contêm regiões amorfas, que agem como defeitos estruturais e são responsáveis pela divisão transversal das microfibrilas em microcristais, sob hidrólise ácida [27].

Usar cristais de celulose como agente de reforço nos nanocompósitos tem numerosas vantagens, tais como: é um material de fonte renovável e abundante, trata-se de um biopolímero, possui baixa densidade, aumenta a degradabilidade do material polimérico na matriz, entre outras [27].

A celulose é o polímero renovável mais abundante do mundo e é encontrada em paredes celulares de plantas e podem ser sintetizadas por algumas bactérias. Entretanto, os inconvenientes de se usar a celulose é que seus cristalitos têm que ser isolados, e a incorporação dos cristalitos em uma matriz polimérica envolve geralmente problemas no controle do nível de dispersão [28]. A Figura 3 mostra uma micrografia de microscopia eletrônica de varredura (SEM) das fibras de celulose separadas por hidrólise ácida.

Estudos na literatura [27] estão sendo realizados para tentar separar cuidadosamente os nanocristais da celulose das regiões amorfas por hidrólise ácida, uma vez que as regiões amorfas são degradadas mais rapidamente.

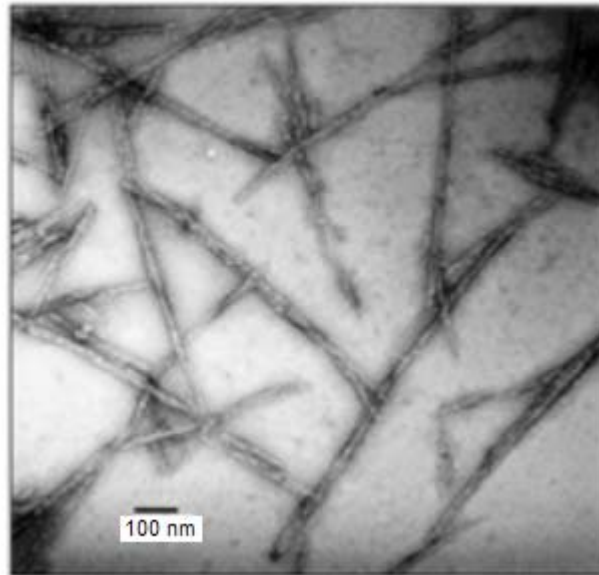


Figura 3. Micrografia eletrônica de varredura de *whisker* da celulose obtida por hidrólise ácida da célula bacteriana [27]

Uma limitação para o uso de cristais da celulose como reforço é sua incompatibilidade com a matriz termoplástica tipicamente mais hidrofóbica [28]. Assim, para melhorar a compatibilidade com matrizes poliolefinicas na obtenção de compósitos e nanocompósitos, há necessidade de se fazer um tratamento químico a fim de torná-la organofílica.

2.1.5 - Serragem de madeira

O efeito da incorporação de fibras naturais lignocelulósicas, como madeira, nas propriedades do polipropileno tem sido objeto de estudos extensivos. Considerações sobre processo, compatibilização e propriedades têm sido abordadas por inúmeros autores [29,30]. O caráter polar da celulose requer a compatibilização do sistema através da incorporação dos chamados agentes de acoplamento ou de adesão interfacial. A escolha de agentes compatibilizantes para promover uma melhor adesão interfacial entre o reforço celulósico e a matriz polimérica poliolefinica deve seguir alguns critérios básicos: inicialmente o compatibilizante ou agente de acoplamento, em contato com a superfície do reforço, deve interagir fortemente com as fibras através de ligações covalentes fortes ou interações secundárias do tipo ácido-base ou ligações de hidrogênio. Isto implica que uma quantidade suficiente de

grupos funcionais deve estar presente no compatibilizante, que possibilite a reação com as hidroxilas da celulose. Alguns autores [31,32] relacionam o tratamento superficial da fibra como forma de otimização do processo de compatibilização.

A Figura 4 mostra um modelo provável da reação de celulose com o polipropileno-g-anidrido maleico (PP-MAH).

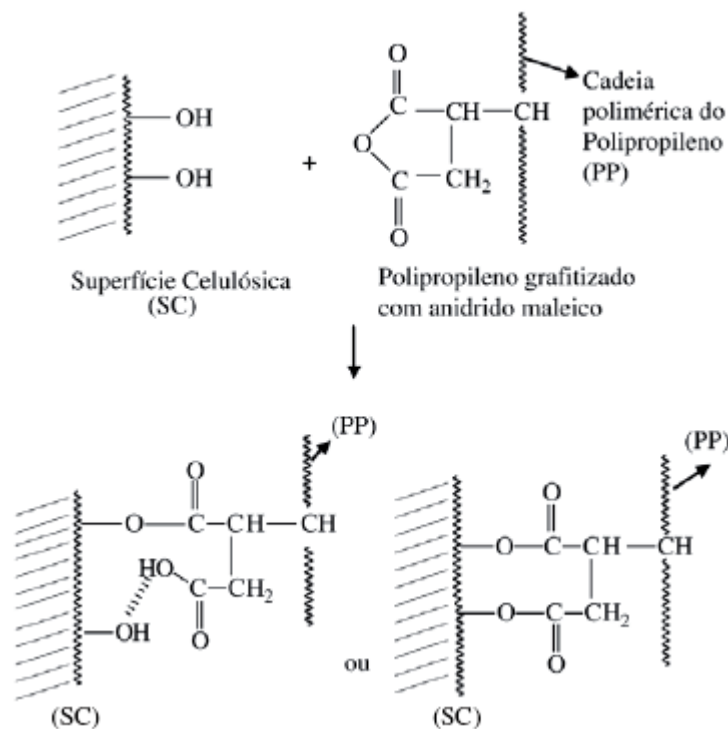


Figura 4 – Modelo da reação de celulose com o polipropileno-g-anidrido maleico (PP-MAH) [29 -31,33 - 38]

Além dos aspectos químicos ligados à compatibilização da fibra com a matriz, o desempenho do compósito ainda depende das características do reforço, ou seja, da distribuição granulométrica ou razão de aspecto; tamanho e distribuição de tamanho de partículas, área superficial, natureza química da superfície, entre outras [39].

2.2 - MODIFICAÇÃO QUÍMICA DAS CARGAS

Para obter argilas compatíveis com as matrizes poliméricas, as mesmas devem ser modificadas para se tornarem organofílicas. Geralmente, isto pode ser realizado

através de reação de troca iônica dos cátions trocáveis, presentes na superfície e no espaço interlamelar dos argilominerais, por cátions surfactantes do tipo alquilamônio primário, secundário, terciário ou quaternário [40,41]. As argilas modificadas desta maneira são conhecidas como organoargilas. Quando as argilas organofílicas são incorporadas ao polímero, o caráter de reforço que as partículas da argila exercem deve-se às restrições da mobilidade das cadeias poliméricas em contato com as partículas da argila. Dessa forma, obtem-se melhoria nas propriedades dos nanocompósitos tais como: resistência à tração, compressão e fratura. Os aumentos do módulo de Young têm sido relacionados com a dispersão; o grau de delaminação; o fator de forma da argila; e as interações interfaciais polímero-argila [42]. As propriedades térmicas, ópticas, de inflamabilidade e de resistência a solventes também são melhoradas pela incorporação da argila ao polímero. A maior estabilidade térmica está relacionada com a diminuição da difusão das moléculas de oxigênio para o interior do nanocompósito devido à barreira formada pelas partículas da argila. Assim, sem o oxigênio, principal fator na deterioração do polímero, o nanocompósito é mais resistente à degradação oxidativa [4].

Como mencionado anteriormente, a maioria dos polímeros são hidrofóbicos e incompatíveis com as argilas hidrofílicas. Sendo assim, o pré-tratamento das argilas e/ou dos polímeros é necessário. Os métodos usualmente mais conhecidos para a modificação da argila são o uso de aminoácidos, sal de amônio orgânico, ou tetra fosfônio orgânico, para converter a superfície da argila de hidrofílica a organofílica. Em polímeros sem nenhum grupo funcional polar, tal como o PP, é comum aplicar as técnicas de graftização de grupos funcionais polares nas cadeias do polímero ou de adicionar polímeros graftizados durante o processamento. Como exemplo, o PP graftizado com anidrido maleico é muito usado para produzir diretamente nanocompósitos de argila-PP. Atualmente usa-se também uma mistura de PP, PP-anidrido maleico, e organoargila graftizada [4].

As forças dipolares ou de van der Waals entre as camadas do silicato resultam na absorção fácil das moléculas hidrofílicas e na habilidade de expandir perpendicularmente essas camadas. Isto conduz à separação de camadas individuais da argila [4].

A Figura 5 representa a troca entre os cátions na superfície da camada da argila e o sal de alquilamônio. Essa troca deve permitir à obtenção de argila organofílica [43].

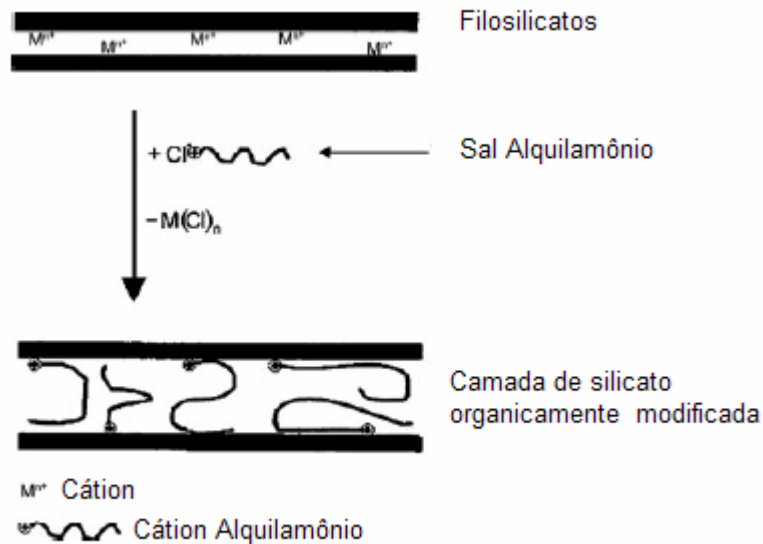


Figura 5 - Obtenção de organoargila [43]

2.3 - NANOCOMPÓSITOS

Nanocompósitos são uma classe de compósitos derivados de partículas ultrafinas com tamanhos na ordem de até 100 nanômetros, que são homoganeamente dispersas na matriz polimérica [44].

Devido ao tamanho nanométrico da unidade estrutural (partícula, grão ou fibra) e da sua distribuição na matriz, a adesão interfacial é maximizada e os nanocompósitos, com isso, exibem propriedades mecânicas, térmicas, ópticas e físico-químicas superiores aos compósitos convencionais [44,45]. Além disso, a preparação de nanocompósitos de matriz polimérica permite, em muitos casos, encontrar um compromisso entre baixo custo, devido à utilização de menor quantidade de carga e elevado nível de desempenho, que pode resultar da sinergia entre os componentes [46].

Os silicatos em camadas, freqüentemente usados em nanocompósitos, pertencem à família conhecida como filossilicatos 2:1. Seus cristais consistem de camadas bidimensionais onde a camada central octaédrica de alumina e magnésio é ligada a duas sílicas exteriores, tetraedrais, pelas extremidades, de forma que os íons oxigênio da camada octaédrica também façam parte da camada tetraédrica. A espessura da camada é cerca de 1 nm, e as dimensões laterais dessas camadas podem variar de 300 Å a vários microns, podendo até ser maiores, dependendo do silicato em particular. As camadas se organizam para formar pilhas, com um intervalo regular entre elas chamado de intercamadas ou galerias. A substituição dentro das camadas (por exemplo, Al^{3+} substituído por Mg^{2+} ou por Fe^{3+} ; Mg^{2+} substituído por Li^+) gera cargas negativas que são contrabalanceadas por cátions alcalinos ou alcalino terrosos situados nas intercamadas. Como as forças que mantêm as pilhas unidas são relativamente fracas (forças de van der Waals), a intercalação de moléculas pequenas nas camadas é possível [45].

Diversos polímeros estão sendo empregados como matrizes na preparação de nanocompósitos polímero/argila. O polipropileno (PP) é um dos polímeros mais usados pois exibe uma atrativa combinação de baixo custo e grande versatilidade em termos de propriedades, aplicações e reciclagem [47]. Contudo, este polímero não possui nenhum grupo polar em sua cadeia que possa interagir com grupos polares presentes nas superfícies das argilas usadas como cargas. A ausência de polaridade no PP dificulta a interação e intercalação das cadeias poliméricas entre as lamelas da argila.

São vários os estudos reportados na literatura tratando de nanocompósitos polipropileno/bentonita [48,49]. Nestes estudos, o PP usado é quase sempre modificado com anidrido maleico, pois de acordo com Lebaron & Koh [50,51], a baixa polaridade do PP torna difícil a esfoliação e a dispersão homogênea das camadas de silicato, a nível nanométrico, na matriz polimérica. Isto é principalmente devido ao fato de que as camadas de silicato têm grupos hidroxilas polares e são compatíveis apenas com polímeros contendo grupos funcionais polares. Entretanto, o aumento da quantidade de cadeias alquílicas fixadas na argila resulta em camadas com cadeias alifáticas mais espessas e assim as superfícies das camadas das

bentonitas podem se tornar mais apolares e resultar na maior interação entre bentonita e polipropileno.

2.3.1 - Morfologia dos Nanocompósitos

Em geral, os PNC's podem ser classificados quanto à sua morfologia em dois tipos diferentes: intercalado e esfoliado ou delaminado [52,53].

A Figura 6 mostra que no microcompósito, as partículas do nanoreforço encontram-se aglomeradas com separação entre as fases. Isto ocorre quando há incompatibilidade entre matriz/carga. As propriedades deste material serão semelhantes às de um compósito convencional. No nanocompósito do tipo intercalado, as cadeias do polímero são introduzidas entre as camadas da argila, formando uma estrutura multicamada bem ordenada, que apresenta propriedades superiores à de um compósito convencional. Em relação ao tipo de morfologia esfoliada, ocorre completa dispersão da argila na matriz do polímero. Esta estrutura é a desejada para os nanocompósitos, pois há o contato de todas as partículas da carga com a matriz, o que confere melhores propriedades ao material.

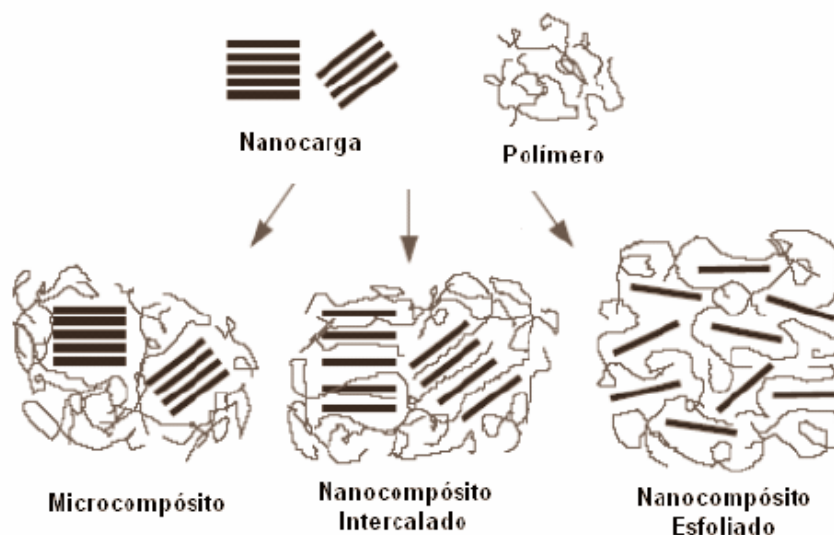


Figura 6 - Morfologias dos compósitos polímero/argila [52]

2.3.2 - Propriedades térmicas dos nanocompósitos

As Figuras 7(a) e (b) apresentam as curvas de termogravimetria (TG) do PE puro e dos sistemas PE/MMT (polietileno/montmorilonita); PE/C-OMMT(montmorilonita modificada com sal de Cetremide); PE/D-OMMT(montmorilonita modificada com sal de Dodigen); PE/G-OMMT(montmorilonita modificada com sal de Genamin) e PE/P-OMMT(montmorilonita modificada com sal de Propagen), com 3% em peso de argila, em atmosferas de ar e nitrogênio, respectivamente [54].

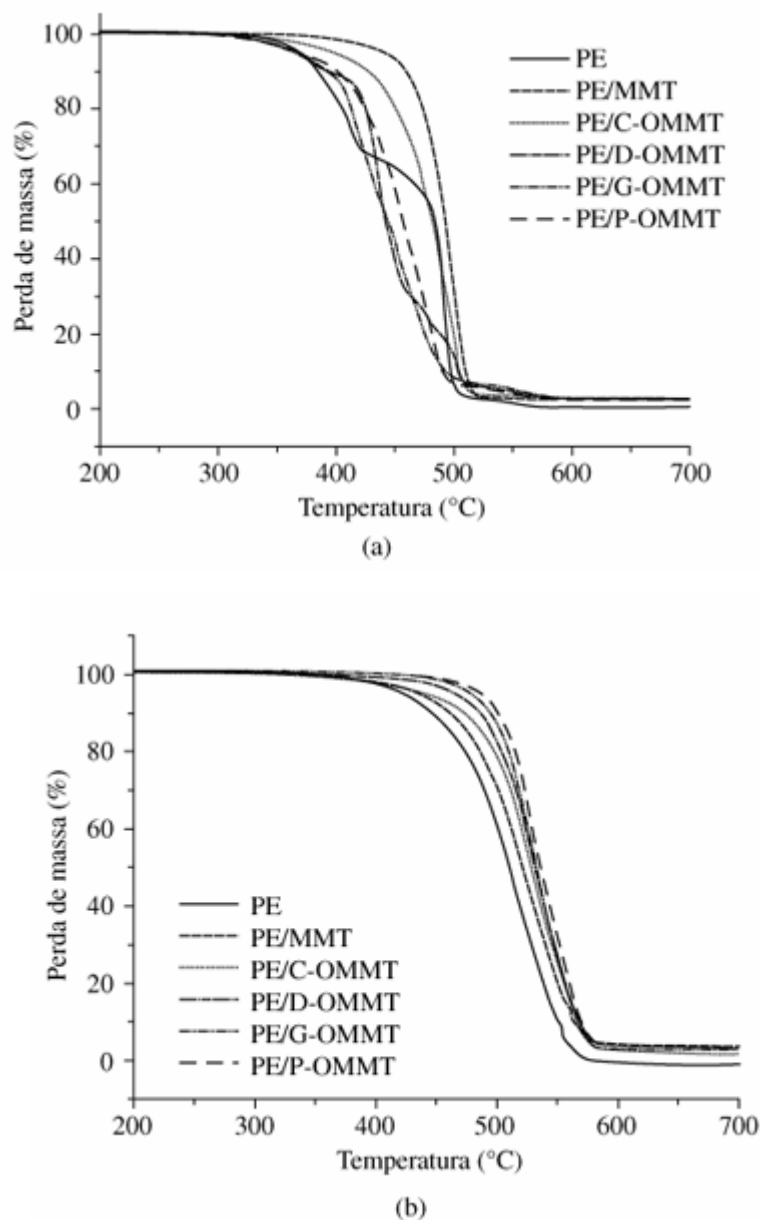


Figura 7 (a) e (b) - Curva de análise termogravimétrica do PE puro e dos sistemas PE/3% em peso de argila. a) atmosfera de ar; e b) atmosfera de N₂ [54]

Quando a análise foi conduzida em ambiente oxidativo, os sistemas contendo a argila modificada com os sais apresentam estabilidade térmica inferior ao sistema PE/MMT. As temperaturas de início de decomposição foram de aproximadamente 334, 286, 277, 257, e 254 °C para PE/MMT, PE/C-OMMT, PE/D-OMMT, PE/G-OMMT e PE/P-OMMT, respectivamente. Vale salientar que as temperaturas mencionadas estão bem acima da temperatura de processamento da matriz utilizada.

Em atmosfera inerte, o polietileno puro apresentou estabilidade térmica inferior aos demais sistemas. Observa-se que a estabilidade térmica é melhorada com a presença da argila organofílica e que aparentemente, os nanocompósitos com argilas modificadas com os sais Dodigen (D-OMMT) e Genamin (G-OMMT) são mais estáveis do que os outros sistemas. Os picos das curvas das derivadas (dTG) com relação à temperatura máxima de decomposição são de aproximadamente 520, 554, 527, 527 e 526 °C para PE/MMT, PE/G-OMMT, PE/C-OMMT, PE/D-OMMT e PE/P-OMMT, respectivamente, quando comparado ao valor apresentado para a matriz de PE, de 515 °C. Esse resultado pode ser atribuído ao efeito de barreira de proteção da argila no polímero, fazendo com que sua estabilidade térmica seja melhorada [54].

Zhao *et al* [55], em estudos com nanocompósitos PE/argila, concluíram que a argila organofílica tem duas funções antagônicas na estabilidade térmica dos nanocompósitos polímero/argila: uma, é o efeito de barreira exercido pela argila, que pode melhorar a estabilidade térmica e a outra é o efeito catalítico da argila, que pode provocar a degradação da matriz polimérica, diminuindo a estabilidade térmica.

2.3.3 - Aplicações de Nanocompósitos

Atualmente, os compósitos poliméricos são largamente usados na indústria automobilística. Contudo, tais compósitos são fabricados acrescentando grande quantidade de micropartículas e aditivos na matriz polimérica, além de estabilizante térmico, aditivos para aumentar a resistência química e a resistência à chama. Portanto, uma melhoria no seu desempenho ocorre com o aumento da densidade do material, o que leva à baixa eficiência em relação ao consumo de combustível. Em

contraste, os nanocompósitos poliméricos possuem alto desempenho com redução significativa de peso em comparação aos microcompósitos, encontrando aplicações na indústria de transporte tais como automotiva e aeroespacial (Figura 8) [56].

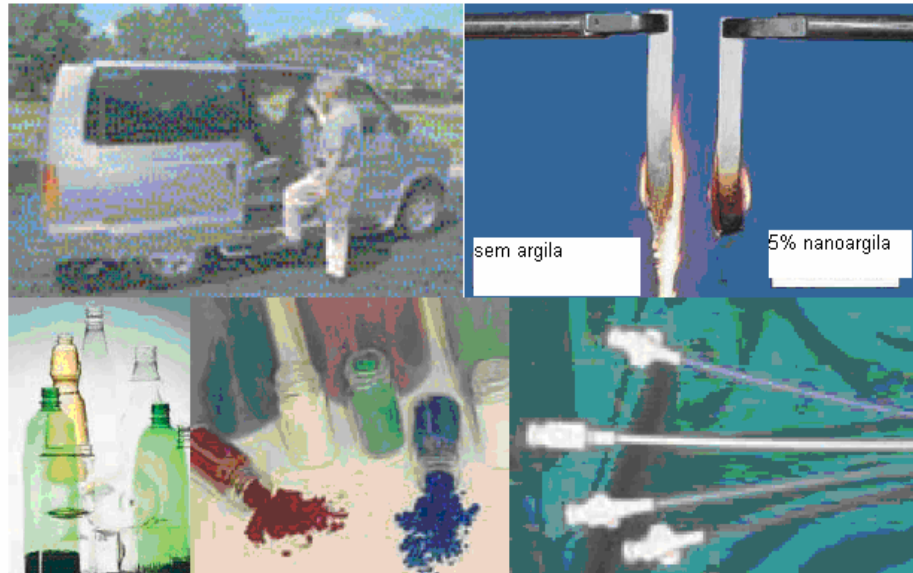


Figura 8 - Produtos comercializados como nanocompósitos polímero/argila [56]

O primeiro produto comercial baseado em nanocompósito de polímero/argila foi a correia do motor de automóvel, constituída de Nylon 6/argila, desenvolvida pela Toyota Motors no início de 1990. Esse material exibe boa rigidez, excelente estabilidade térmica e também diminuição de peso em mais de 25%, devido à pequena quantidade de argila usada. Além do Nylon 6, outras matrizes poliméricas também vêm sendo usadas para obtenção de nanocompósitos para diversas aplicações, tais como capa de motores, tanques reservatórios para óleo e mangueiras de combustível na indústria automotiva. Isto é devido ao aumento notável na temperatura de deflexão térmica (HDT) e a melhorias nas propriedades de barreira, juntamente com o aumento das propriedades mecânicas desses materiais [56].

Além de Nylon 6, um nanocompósito termoplástico de polipropileno com concentração tão pequena quanto 2,5% p/p de argila, é empregado pela General Motors em uma peça externa de automóvel. Assim, acredita-se que nanocompósitos de polímeros podem ser utilizados como materiais de engenharia em várias partes internas e externas de veículos, tais como protetor de espelho, maçanetas e partes

do capô. A vantagem do menor peso dos nanocompósitos poliméricos pode ser significativa, levando à proteção do meio ambiente e facilidade na reciclagem de materiais [56].

A excelente propriedade de barreira dos materiais híbridos polímero/argila resulta em aumento considerável no prazo de validade para muitos tipos de embalagens de alimentos. Entretanto, a transparência óptica de filmes de nanocompósitos poliméricos é geralmente semelhante a do polímero puro, o que é impossível nos compósitos convencionais de polímeros. Portanto, as vantagens destas propriedades tornam esses materiais aceitáveis para a indústria de embalagens como filmes e recipientes de bebidas, cereais, suco de fruta e produtos laticínios [57]. A empresa Bayer AG [56] recentemente desenvolveu uma nova classe de filmes plásticos para embalagens de alimentos, que são constituídos de nanocompósitos de Nylon 6/argila esfoliada.

Por outro lado, quantidades enormes e uma grande variedade de plásticos usados atualmente são produzidos principalmente a partir de matérias-primas de combustíveis fósseis, em particular poliestireno, poliolefinas e poli (cloreto de vinila), são consumidos e descartados no meio ambiente. Estes plásticos, como não degradam espontaneamente, são tratados por incineração, o que resulta em grande quantidade de dióxido de carbono ou mesmo gases tóxicos. Portanto, verifica-se uma necessidade no desenvolvimento de materiais que não envolvam o uso de componentes tóxicos. Devido às características atraentes dos nanocompósitos de polímero/silicato em camadas, uma grande variedade de possíveis aplicações é sugerida [58]; tais como nos setores:

- Automotivo (tanque de gás, pára-choques, partes internas externas);
- Construção (edifícios e estruturas de painéis);
- Elétrico e eletrônico (componentes elétricos);
- Embalagem para alimentos (recipientes e filmes);
- Aeroespacial (resistência à chama e componentes de alto desempenho).

Segundo Silbergliitt [58], existem dois caminhos ou possíveis tendências para a aplicação de nanocompósitos: no primeiro caminho, de alto crescimento, os materiais de nanocompósitos serão aplicados de uma forma generalizada em vários produtos na sociedade; e em outro caminho, de baixo crescimento, com o uso de nanocompósitos conduzindo a melhorias em áreas de especialidades tecnológicas.

2.4 - PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS NO ESTADO FUNDIDO

Na técnica a partir do fundido, nenhum solvente é utilizado e o silicato é misturado juntamente com a matriz do polímero no estado fundido, de forma a otimizar as interações polímero-argila. Um polímero termoplástico é mecanicamente misturado com uma argila organofílica. A mistura é aquecida a uma temperatura elevada acima da temperatura de fusão, as cadeias do polímero são intercaladas ou esfoliadas, para então formarem nanocompósitos [6] (Figura 9). Durante a intercalação o polímero perde entropia conformacional. A força motriz proposta é uma contribuição entálpica das interações polímero-argila durante as etapas de mistura e aquecimento.

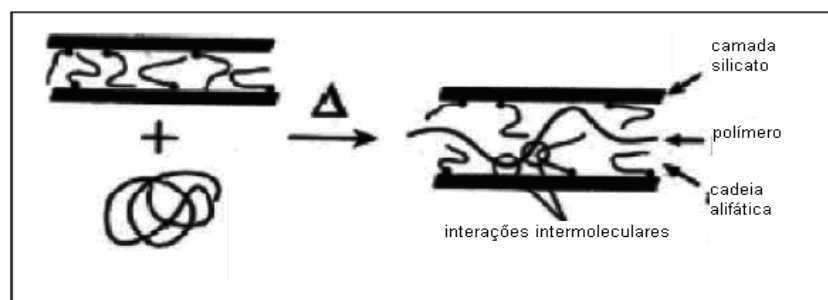


Figura 9 - Diagrama esquemático que descreve o processo da intercalação do polímero fundido e camada do silicato [52]

O preparo de nanocompósito de poliolefina /argila pode ocorrer através da introdução de um agente compatibilizante combinando a polaridade entre a superfície hidrofílica da argila e a hidrofóbica do polímero [59].

Um estudo adicional [60] mostrou que a diminuição de grupos hidrofílicos na superfície da argila pode melhorar a intercalação do polietileno em suas intercamadas. Muitos estudos avaliam a preparação de nanocompósitos de polipropileno (PP)/argila por intercalação no fundido [61,62].

Kojima e colaboradores [9] foram os primeiros a aplicar a técnica de preparação de nanocompósito no estado fundido usando o Nylon 6 e a argila organofílica octadecilamônio/MMT. O pesquisador observou, pelo método de TEM, uma estrutura esfoliada com concentração de MMT menor que 5% p/p. Empregando um teor de carga de 4,2% p/p MMT, foi observado um aumento na resistência à tensão de 68,2 para 91,3 MPa, sendo que o módulo de tração também aumentou de 3,0 para 4,1 GPa e a temperatura de deflexão térmica aumentou de 62° C para 112° C.

2.5 - CARACTERIZAÇÕES DOS NANOCOMPÓSITOS

2.5.1- Difratomia de raios X (XRD)

Estudo na literatura [63] com poliolefinas como PP e PE, mostra que o híbrido polietileno/organo-montmorilonita (PE/OM) apresentou pouca dispersão e o uso de compatibilizante como o anidrido maleico graftizado foi necessário para conseguir uma boa esfoliação. O efeito de tal compatibilizante foi observado em nanocompósitos de PE/argila e PP/argila. Geralmente, os compatibilizantes contendo grupos de anidrido maleico (MA) interagem com o agente de inchamento na OMMT, facilitando as moléculas do polímero a penetrarem na intercamada da argila. A Figura 10 mostra os resultados das análises de difratometria de raios X (XRD) dos compósitos pré-intercalados (PIC) e dos nanocompósitos de PE/argila e PP/argila. O pico de difração em torno de 2,7° (que corresponde a uma distância interlamelar de 3,3 nm) nos compósitos com PP-g-MA apareceu em menor valor de 2 θ em comparação com o compósito contendo PE-g-MA, cujo pico de difração ocorreu em 3,2° (2,8 nm). Os autores concluíram que o compatibilizante PP-g-MA teve melhor desempenho em expandir as intercamadas da argila. Além disso, é possível que o PE-g-MA tenha extraído material orgânico da intercamada, obtendo uma distância ligeiramente menor que a intercamada da OMMT organofílica.

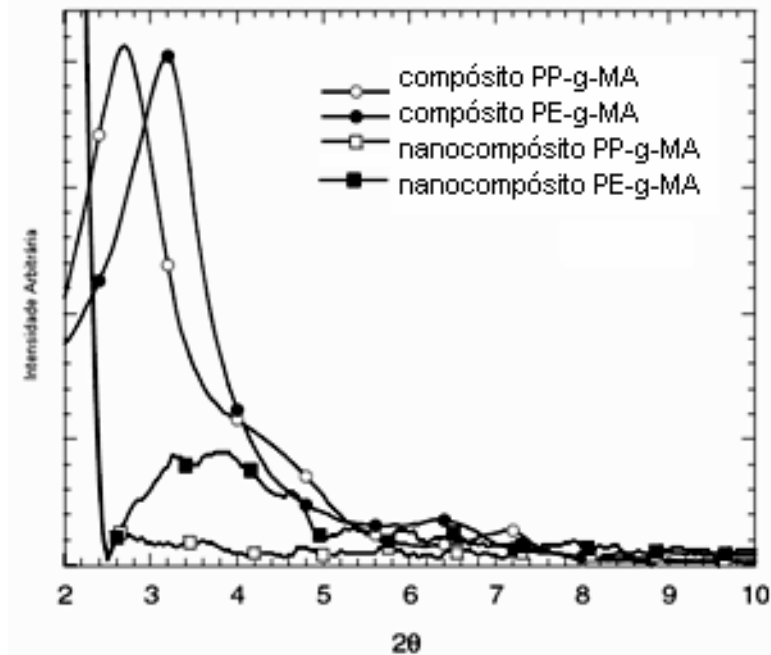


Figura 10 - Padrões de XRD de PIC e nanocompósito (PE/argila e PP/argila) [2]

A Figura 11 mostra os perfis de XRD da argila montmorilonita (mmt), da montmorilonita organofílica (ommt), e da montmorilonita organofílica modificada com agente compatibilizante (mommt).

A curva (a) mostra um único pico em aproximadamente em $7,8^\circ$, correspondendo a um espaçamento basal de 1,2 nm, e a curva (b) mostra um pico em aproximadamente 4° (1,96 nm de espaçamento basal). Dois picos aparecem na curva c, aproximadamente em $2,6^\circ$ e em $4,5^\circ$, correspondendo a um espaço basal de 3,2 e de 1,8 nm, respectivamente. Considerando que há dois componentes na organoargila, um dos componentes facilita a expansão com o agente compatibilizante e o outro reage com o agente e extrai o organomaterial das intercamadas. Assim o primeiro torna o espaço interlamelar maior e o último o torna menor que aquele da organoargila [64].

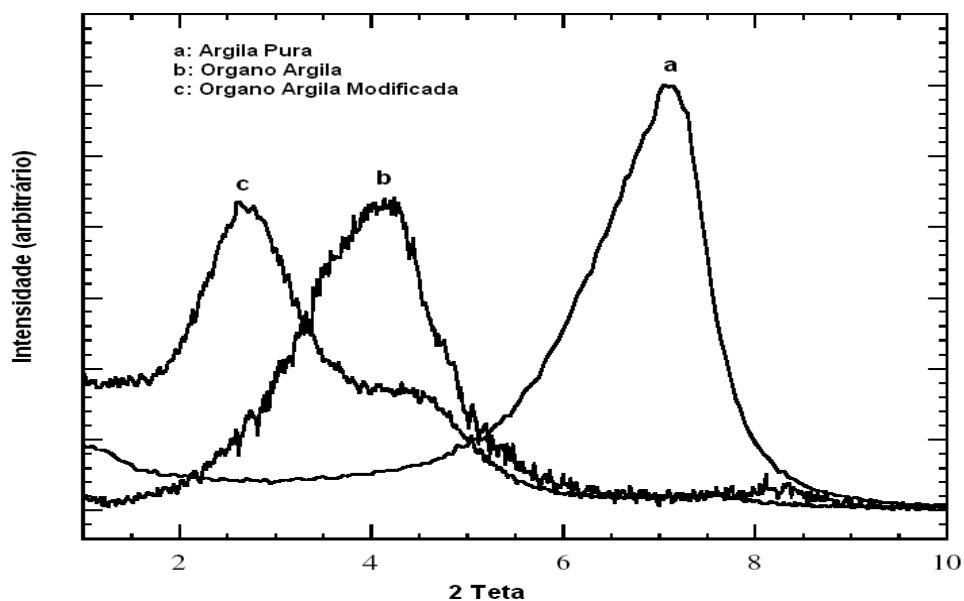


Figura 11 – Perfis de XRD da argila [64]

2.5.2 - Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica do HDPE e dos nanocompósitos de PE/argila foi avaliada pela técnica de análise termogravimétrica em diferentes teores de argila (2, 5, 10 e 15% p/p), bem como por sua derivada (DTG), cujas curvas são mostradas na Figura 12. A argila foi modificada com o sal octadecil dimetil amônio, representado por (JS). No estágio inicial da degradação (antes de 400 °C) ocorre perda de massa. Os nanocompósitos de PE puro degradam mais rapidamente que o PE/argila (os resíduos de PE e do nanocompósito contendo 5% de argila (PE/JS) em 400 °C foram de 0,8% e 3%, respectivamente). As temperaturas iniciais de degradação do PE puro e dos nanocompósitos com diferentes teores de argila, PE/JS2; PE/JS5; PE/JS10; PE/JS15 foram: 428,0; 461,5; 453,5; 450,5 e 451,0 °C, respectivamente [55].

Com carregamento crescente de argila, as temperaturas iniciais de degradação aumentaram. As curvas de temperatura de decomposição máxima obtidas por DTG para o PE puro e PE/JS2 PE/JS5; PE/JS10; PE/JS15, foram: 484, 492, 491, 484, e 479 °C, respectivamente.

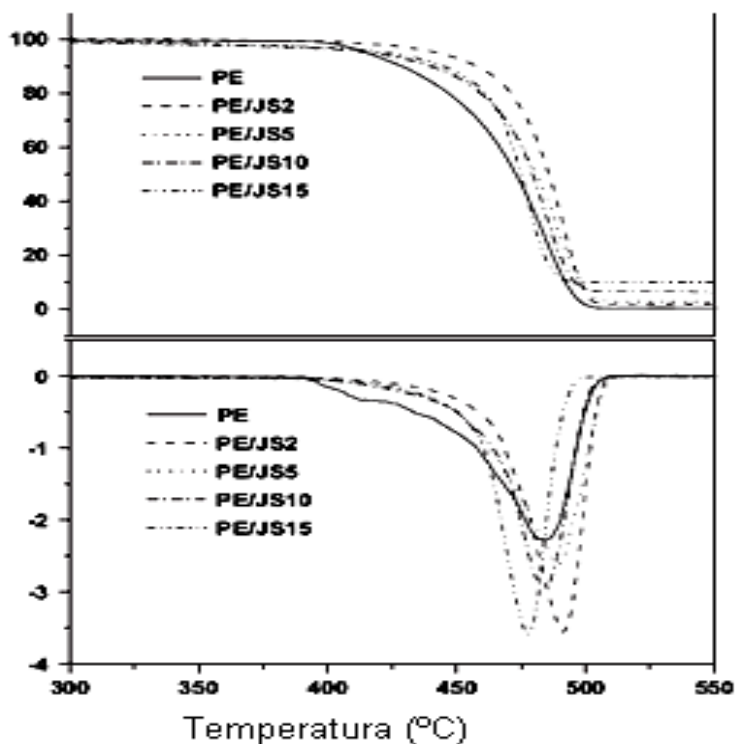


Figura 12- Curvas de TGA e DTG do PE e dos nanocompósitos de PE/argila em tmosfera de nitrogênio. Cátion orgânico octadecil dimetil amônio (JS) [55]

2.5.3 - Análise Reológica

Reologia é a ciência que estuda o fluxo e a deformação da matéria, isto é, deformações provocadas em um material, que pode estar no estado sólido, líquido ou gasoso, devido a uma tensão aplicada [65].

Análise das propriedades reológicas sob baixas taxas de cisalhamento, realizada em reometria rotacional, permite determinar o módulo de perda (G''), e de armazenamento (G'), verificar a existência ou não de miscibilidade em sistemas poliméricos no estado fundido, entre outras propriedades [66].

O comportamento de fluxo de materiais poliméricos no estado fundido, em geral, pode ser descrito pela Lei das Potências, onde a viscosidade não é constante com a variação da taxa de cisalhamento, como nos fluidos Newtonianos [67,68].

Os materiais poliméricos geralmente apresentam comportamentos de sólidos elásticos e líquidos viscosos, o que permite correlacionar o comportamento viscoelástico. Portanto o conhecimento do comportamento de um material em equipamentos de transformação é tão importante quanto o controle de parâmetros como massa molar, grau de ramificações e outros fatores que influenciam o fluxo destes materiais [69-71].

As propriedades de fluxo de fluidos viscoelásticos são dependentes da temperatura, da taxa de deformação e do tempo de observação. Dentre as propriedades reológicas, a viscosidade é um dos parâmetros mais utilizados no estudo do comportamento dos materiais poliméricos durante o processamento, uma vez que a maioria dos processos de transformação ocorre em fluxos cisalhantes [69,72].

3 - OBJETIVOS

A presente Dissertação de Mestrado teve como objetivos:

- Realizar diferentes tratamentos químicos em cargas distintas a fim de torná-las organofílicas;
- Preparar nanocompósitos de PP com essas cargas modificadas;
- Determinar o grau de intercalação das cargas tratadas na matriz de PP;
- Avaliar os nanocompósitos obtidos quanto as suas principais características, verificando a influência dos tratamentos realizados na modificação química das cargas.

4 - METODOLOGIA

Esta Dissertação foi dividida em duas etapas. Inicialmente foram realizados tratamentos químicos com diferentes cargas: argila sódica (Argel 55), mica, vermiculita, fibras de celulose e serragem de madeira. O primeiro tratamento nas cargas foi com o reagente trietilalumínio (TEA), seguido do álcool de cadeia longa,

álcool estearílico. Outro tipo de tratamento foi utilizando o diclorodimetilsilano, seguido do álcool estearílico. Na argila Argel 55 também foi realizado o tratamento com tetracloreto de silício (SiCl_4) e álcool estearílico, assim como o tratamento com SiCl_4 e polibutadieno líquido hidroxilado. Essas cargas modificadas foram avaliadas por análises de XRD, TGA e FTIR.

Na segunda etapa preparou-se nanocompósitos por mistura no fundido, através de uma câmara de mistura e utilizando um PP comercial. Os materiais obtidos foram caracterizados por XRD, TGA, análise reológica e microscopia óptica.

5 - MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta Dissertação serão descritos separadamente os produtos químicos, os equipamentos e as técnicas utilizadas.

5.1 - MATERIAIS

- **Ácido clorídrico**, procedência: Vetec, 37% p/p, grau de pureza: PA, usado como recebido.
- **Álcool Estearílico** - procedência: Spectrum Chemical MFG. Corp, usado como recebido.
- **Argel 55 (argila sódica)** - procedência: Boa Vista - Paraíba, Brasil, Bentonit União Nordeste S.A., usada como recebida.
- **Celulose** - fibra de curauá, procedência: Pematec Triangel do Brasil, utilizada após moagem.
- **Diclorodimetilsilano** - Aldrich, colocado em peneira molecular 3A e atmosfera inerte.
- **Etanol** - procedência: Pring, grau de pureza: comercial, usado como recebido.
- **Hexano** - origem: Petroflex, utilizado após contato em peneira molecular e borbulhado pelo menos 1 hora com nitrogênio seco.
- **Irganox 1010** - procedência: Ciba-Geigy Química S.A, São Paulo, Brasil, usado como recebido.

- **Nitrogênio** - origem: White Martins Gases Industriais S.A., purificado por passagem através de colunas de peneira molecular ativada e catalisador de cobre.
- **Mica** - procedência: Brasilminas Indústria e Comércio Ltda, tipo muscovita, pó branco.
- **Polibutadieno Líquido Hidroxilado (PBLH)** - procedência: Petroflex, São Paulo, Brasil, usado como recebido.
- **Polipropileno comercial** - procedência: Suzano Petroquímica KM6100, usado como recebido.
- **Serragem de madeira (cedro)** - procedência: São Paulo, usado após moagem.
- **Tetracloro de Silício (SiCl₄)** – procedência: Merck, usado como recebido.
- **Trietilalumínio (TEA)** - procedência: Crompton Corp. Alemanha e Akzo Nobel, EUA, grau de pureza para síntese, utilizado após diluição para 1M.
- **Vermiculita** - procedência: Goiás, usada após moagem.

5.2 – EQUIPAMENTOS

Os equipamentos utilizados nesta Dissertação pertencem ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, UFRJ.

- Brabender Mix, modelo 30/50 E.
- Difractômetro de raios X - Rigaku, modelo Miniflex.
- Espectrômetro de absorção na região do infravermelho (FTIR) – Varian Excalibur 3100 FT-IR.
- Microscópio Óptico, SZH10 Research Stereo – Olympus.
- Moinho IKA A11 basic.
- Prensa Carver com aquecimento, Carver model B & C, NS 34000-623, Carver Laboratory Press.
- Reômetro AR (Advanced Rheometer) 2000 – TA Instruments
- Unidade de secagem de gases.

5.3 - TÉCNICAS UTILIZADAS

Toda a vidraria utilizada para a preparação da modificação química das cargas foi previamente seca a 120°C e resfriada sob atmosfera inerte de nitrogênio. Para a modificação das cargas e sua manipulação utilizou-se a técnica em Schlenk.

5.3.1-Tratamento Químico das cargas

❖ TEA e álcool estearílico

Em frasco Schlenk, previamente seco e sob atmosfera de nitrogênio, pesaram-se 5 g de argila (Argel 55) e, em seguida, adicionaram-se 30 ml de hexano, mantendo-se por 24 horas a fim de ocorrer inchamento da argila sob agitação magnética e temperatura ambiente. A seguir adicionou-se 29 mL da solução de TEA 1M e manteve-se a reação por 4 horas nas mesmas condições. Em seguida esperou-se decantar, retirando-se o sobrenadante e lavou-se 3 vezes com hexano (30 mL) a fim de retirar possíveis resíduos. Adicionou-se então solução de álcool estearílico (4,59 g em 50 mL de hexano) a 60°C sob agitação magnética, deixando por 16 horas. Em seguida esperou-se decantar e lavou-se 3 vezes com hexano (30 mL). Secou-se a argila tratada sob nitrogênio.

Realizou-se o mesmo procedimento para o tratamento químico da vermiculita, mica e fibras de serragem de madeira e celulose.

❖ diclorodimetilsilano e álcool estearílico

O mesmo tratamento anterior foi realizado na argila Argel 55, sendo que substituiu-se o reagente TEA por diclorodimetilsilano. Adicionaram-se 2 mL de diclorodimetilsilano, nas mesmas condições anteriores. Após a lavagem com hexano, adicionou-se solução de álcool estearílico. Após 16 h de reação lavou-se 3 vezes com hexano e secou-se a argila tratada sob nitrogênio.

Realizou-se o mesmo procedimento para o tratamento químico da vermiculita, mica, serragem de madeira e celulose.

❖ Tetracloreto de silício e álcool estearílico

O mesmo procedimento anterior foi realizado na argila Argel 55, tendo-se substituído o silano por SiCl_4 . Adicionaram-se 2 mL do tetracloreto de silício nas mesmas condições anteriores. Após a lavagem com hexano, adicionou-se solução de álcool estearílico. Após 16 h de reação lavou-se 3 vezes com hexano e secou-se a argila tratada sob nitrogênio.

❖ Tetracloreto de silício e PBLH

Tratamento idêntico ao anterior foi também realizado na Argel 55, onde adicionaram-se 2mL de tetracloreto de silício nas mesmas condições, e em seguida, adicionou-se 8 mL de PBLH sob agitação magnética. Após 16 horas, lavou-se 3 vezes com hexano (30 mL). Secou-se a argila tratada sob nitrogênio

5.3.2 Caracterizações das cargas modificadas

5.3.2.1- Difractometria de raios X

As cargas tratadas foram caracterizadas por difratometria de raios X. A técnica é a mais indicada para a verificação das fases cristalinas de diversos materiais, pois na maior parte dos sólidos, os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X [73]. Foram realizadas réplicas das análises e as amostras estavam na forma de pó.

O aparelho utilizado foi o difratômetro de raios X, trabalhando com uma diferença de potencial no tubo de 30 kV e corrente elétrica de 15 mA. A varredura foi realizada na faixa de 2θ de 2° a 40° , com velocidade do goniômetro de $0,05^\circ/\text{min}$. A radiação utilizada foi a de $\text{Cu}_{K\alpha}$ de $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$.

Quando um feixe de radiação X monocromática é direcionado em um material cristalino, os fenômenos de reflexão ou difração de raios X ocorrem em vários ângulos em relação ao feixe primário. A relação entre o comprimento de onda da

radiação X, o ângulo de difração e a distância entre os planos atômicos das redes cristalinas é dada pela equação de Bragg (equação 1). Por esta equação é possível determinar a distância interplanar do material cristalino. As distâncias interplanares dependem da geometria das unidades cristalinas, enquanto que as intensidades dos raios difratados dependem dos átomos e de suas posições nas unidades cristalinas [73].

$$d = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad \text{Equação (1)}$$

onde:

θ : ângulo de difração (°);

λ : comprimento de onda de raios X incidentes (cm⁻¹);

d : distância interplanar (Å).

5.3.3.2 - Análise termogravimétrica (TGA) das cargas tratadas

As análises foram realizadas em equipamento TA. As massas das amostras analisadas ficaram em torno de 10 mg, e foram aquecidas na faixa da temperatura ambiente até 700°C, em atmosfera inerte, com taxa de aquecimento de 10°C/min.

Através dos dados das curvas termogravimétricas, é possível obter a temperatura de decomposição *onset* (T_{onset}) e a $T_{\text{máx}}$ (temperatura máxima de degradação), determinada pela derivada da curva (dTGA). A T_{onset} que é definida como o início extrapolado do evento térmico, e que corresponde ao ponto de interseção da linha base extrapolada, antes do evento, com a tangente à curva produzida no seu intervalo, de modo que a reta passe pelo ponto de inflexão. Na prática, a T_{onset} é usada com o propósito de comparação, visto que ela é mais fácil de ser determinada do que a temperatura T_i , definida como a temperatura na qual se inicia o processo de decomposição térmica com a liberação de componente volátil [74].

5.3.2.3 - Espectrometria de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica foi empregada para a determinação qualitativa de grupos funcionais característicos das cargas originais e com diferentes tratamentos químicos, utilizando acessório ATR (*Attenuated Total Reflectance*). Foram realizadas 100 varreduras utilizando resolução de 4 cm^{-1} .

5.3.3 - Obtenção e caracterizações de nanocompósitos de PP/cargas modificadas por intercalação no fundido

As cargas tratadas foram misturadas ao PP comercial em câmara de mistura Brabender com rotor do tipo roller e capacidade de 55 cm^3 a 175 °C com velocidade de 60 rpm por 10 minutos, na proporção 44 g de PP comercial e 1,1 g e 2,2 g de carga previamente tratada, de forma a obter 2,5% e 5% p/p, respectivamente, de carga na matriz e 0,02% do antioxidante Irganox 1010.

5.3.3.1- Difractometria de raios X (XRD)

As amostras analisadas estavam na forma de filme. Para determinar o grau de intercalação das cargas tratadas na matriz polimérica (PP), foi utilizado o difratômetro de raios X marca Rigaku nas condições idênticas das análises das amostras de cargas modificadas.

5.3.3.2 - Análise termogravimétrica (TGA)

As misturas obtidas foram analisadas em equipamento TA em condições idênticas às das cargas modificadas.

5.3.3.3 - Análise de Reologia

O comportamento reológico dos compósitos de PP/carga obtidos foi estimado por meio da interpretação dos dados fornecidos pelo reômetro de placas paralelas.

Na reometria de placas paralelas, a medida das propriedades reológicas é realizada a partir da imposição de um fluxo de arraste pela oscilação da placa superior com uma velocidade angular w_0 . A amostra polimérica fica situada entre as duas superfícies. Esse tipo de reômetro é utilizado para medir viscosidade a baixas taxas de cisalhamento ($<100 \text{ s}^{-1}$), permitindo possivelmente correlacionar à dispersão da argila na matriz. Além disso, as propriedades reológicas são obtidas em regime de cisalhamento oscilatório/dinâmico, ou seja, a tensão (ou deformação) de cisalhamento varia com a frequência (tempo). A amplitude da tensão ou deformação de cisalhamento deverá ser pequena para assegurar que as medidas ficarão dentro do regime de viscoelasticidade linear (G' , G'' e η^*). Assim, uma limitação deste tipo de reometria é não possibilitar medidas a médias e altas taxas de cisalhamento, características dos processos de transformação de polímeros [75,76].

As análises foram realizadas em Reômetro AR (Advanced Rheometer) 2000, com geometria placa-placa no modo oscilatório. As condições de análises foram: 190 °C, sob atmosfera inerte, empregando-se faixa de frequência de 10^{-2} até 10^2 rad/s.

5.3.3.4 - Microscopia Óptica

A técnica de microscopia óptica foi utilizada para analisar a morfologia dos compósitos de polipropileno, isto é, o grau da homogeneidade da bentonita na matriz de PP. Foram preparados filmes das diferentes misturas para posterior fotomicrografia com a utilização de microscópio óptico Olympus BX50 acoplado a uma câmera fotográfica. Utilizou-se objetiva de 2x com aumento de 3 vezes e luz de fundo para as misturas e para o PP puro.

6- RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 - DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (XRD) DAS CARGAS MODIFICADAS

As cargas originais, assim como as modificadas, foram caracterizadas por XRD. As Figuras 13 a 21 mostram os difratogramas dos materiais obtidos após diferentes tratamentos químicos com as argilas estudadas, assim como com a fibra de celulose e serragem de madeira.

Comparando os difratogramas de raios X da Figura 13, observa-se que a argila original, bentonita sódica (Argel 55), apresenta pico de intensidade característica em $2\theta = 9,4^\circ$, cuja distância interplanar é de $9,4 \text{ \AA}$ ($0,94 \text{ nm}$). Entretanto, esta mesma argila, após tratamento químico com solução de TEA e posteriormente com álcool estearílico, possui pico deslocado para $2\theta = 9,8^\circ$ apresentando uma distância interplanar de $9,8 \text{ \AA}$ ($0,98 \text{ nm}$), o que indica um pequeno aumento no espaçamento basal entre as camadas da argila original. Vale salientar que as modificações químicas da bentonita levaram ao alargamento no pico de difração na região abaixo de 10° , com difrações desde ângulos $2\theta = 3^\circ$. Isto caracteriza que existem empilhamentos de lâminas de argila com diferentes espaçamentos interlamelares.

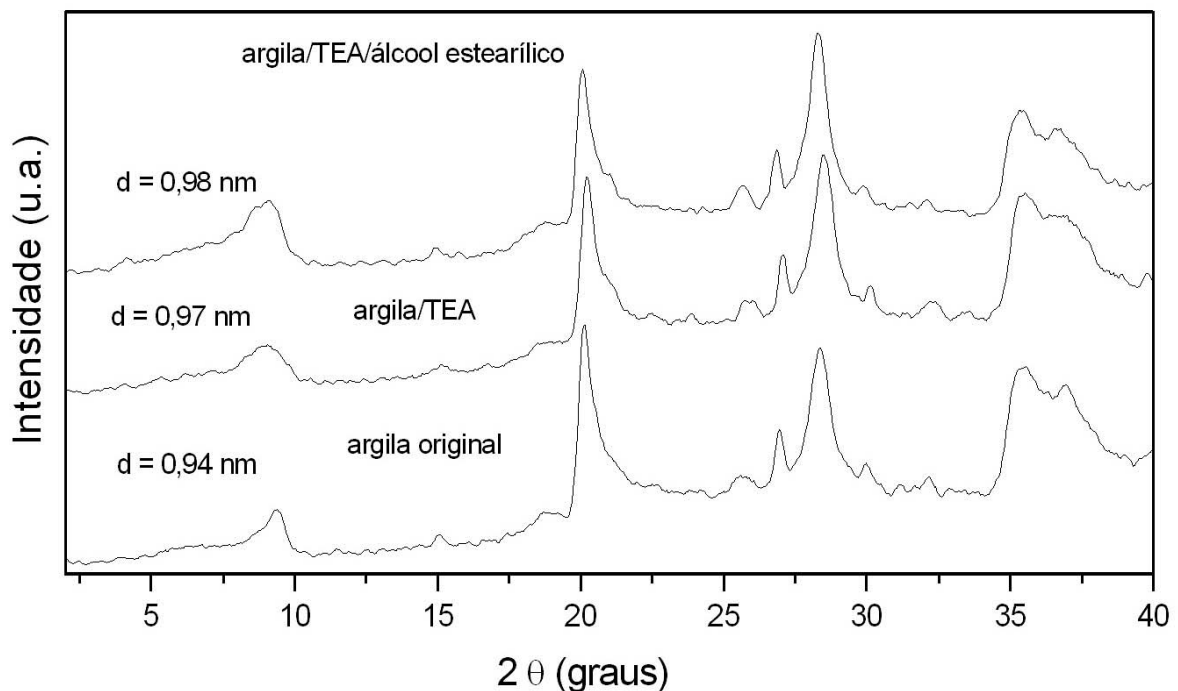


Figura 13 - Difratogramas de raios X da argila bentonítica original e das bentonitas tratadas quimicamente (argila/TEA) e (argila/TEA/álcool estearílico)

Nota-se ainda que no tratamento químico com o TEA/ álcool estearílico, o pico característico da bentonita mostrou-se mais alargado em comparação à bentonita original, o que indica que houve modificação da sua estrutura cristalina.

A Figura 14 apresenta os XRD da argila tratada com diclorodimetilsilano/álcool estearílico.

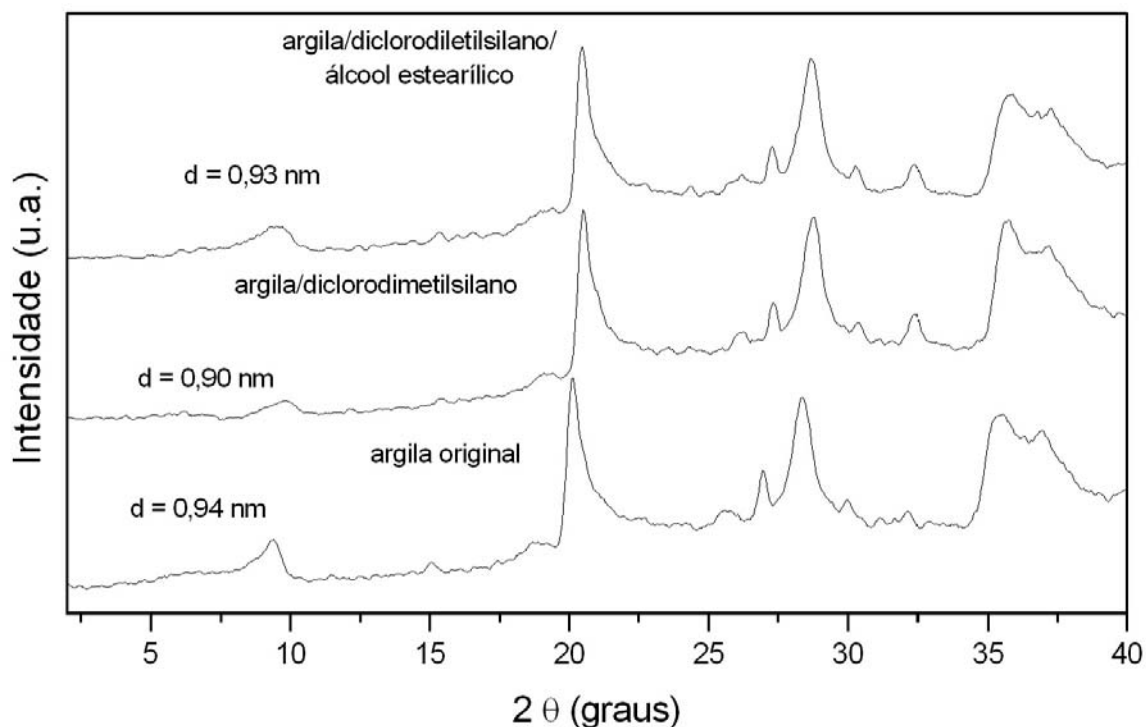


Figura 14 - Difratoigramas de raios X da argila bentonítica original e das bentonitas tratadas quimicamente (argila/diclorodimetilsilano) e (argila/ diclorodimetilsilano/ álcool estearílico)

A bentonita tratada com o silano apresentou uma pequena diminuição na distância interplanar em relação à bentonita pura ($d = 0,90 \text{ nm}$), que volta a aumentar com a introdução do álcool estearílico, para $2\theta = 9,5^\circ$ ($9,3 \text{ \AA} = 0,93 \text{ nm}$). Provavelmente a diminuição do espaço interplanar ocorreu devido à reação do silano com os grupos OH contidos no interior das lamelas da bentonita. Por outro lado, a introdução do álcool de cadeia longa provocou pequeno aumento dessa distância.

Observa-se ainda um alargamento e diminuição das intensidades das reflexões na região entre $2\theta = 9^\circ$ e 10° , das bentonitas tratadas, mostrando que ocorreu mudança no empilhamento das lamelas da bentonita original.

A seguir são apresentados os resultados de XRD da bentonita tratada com SiCl_4 /álcool estearílico ou polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH).

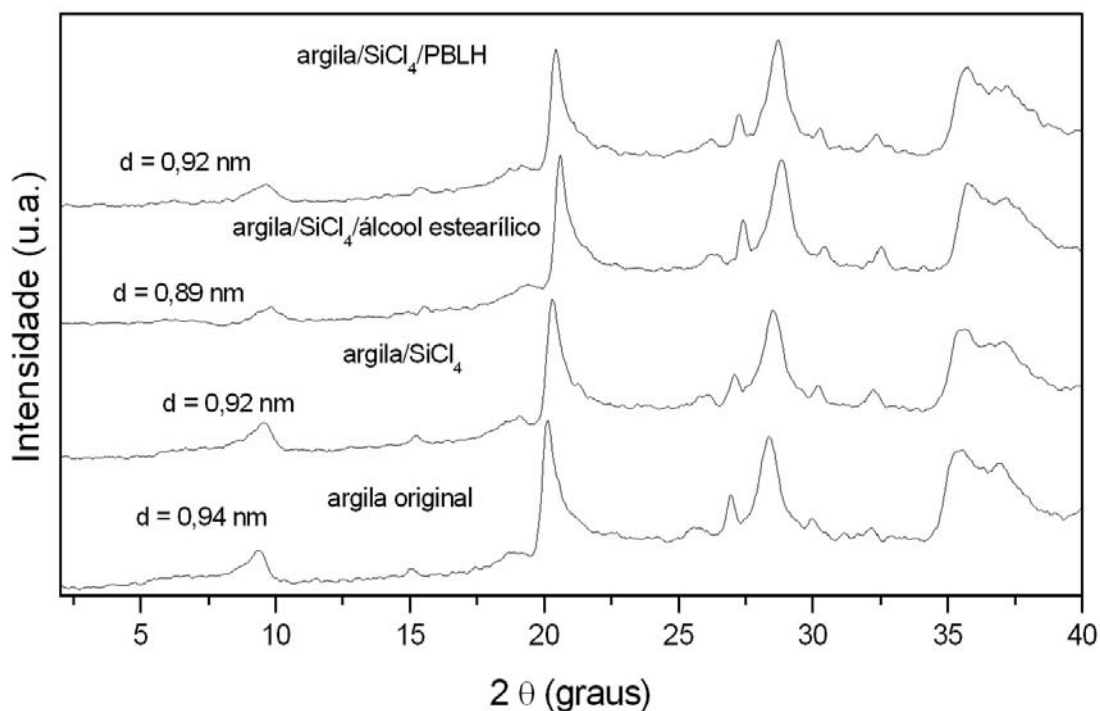


Figura 15 - Difratoigramas de raios X da argila bentonítica original e das bentonitas tratadas quimicamente: (argila/SiCl₄); (argila/SiCl₄/ álcool estearílico); (argila/SiCl₄/PBLH)

Através da Figura 15, é possível observar que as bentonitas tratadas respectivamente com SiCl₄ e SiCl₄/álcool estearílico, apresentaram picos de intensidade em ângulos maiores que o da bentonita pura, sendo assim ocorreu uma diminuição nas distâncias entre as camadas da bentonita. Contudo, especialmente nesta última, as difrações tornaram-se mais alargadas e menos intensas. Por outro lado, tratando-se a bentonita com SiCl₄/PBLH, não houve aumento do seu espaçamento basal em relação à argila/SiCl₄, podendo indicar que o PBLH não penetrou nas intercamadas da bentonita.

A seguir são apresentados os resultados de XRD da mica original e modificada (Figura 16).

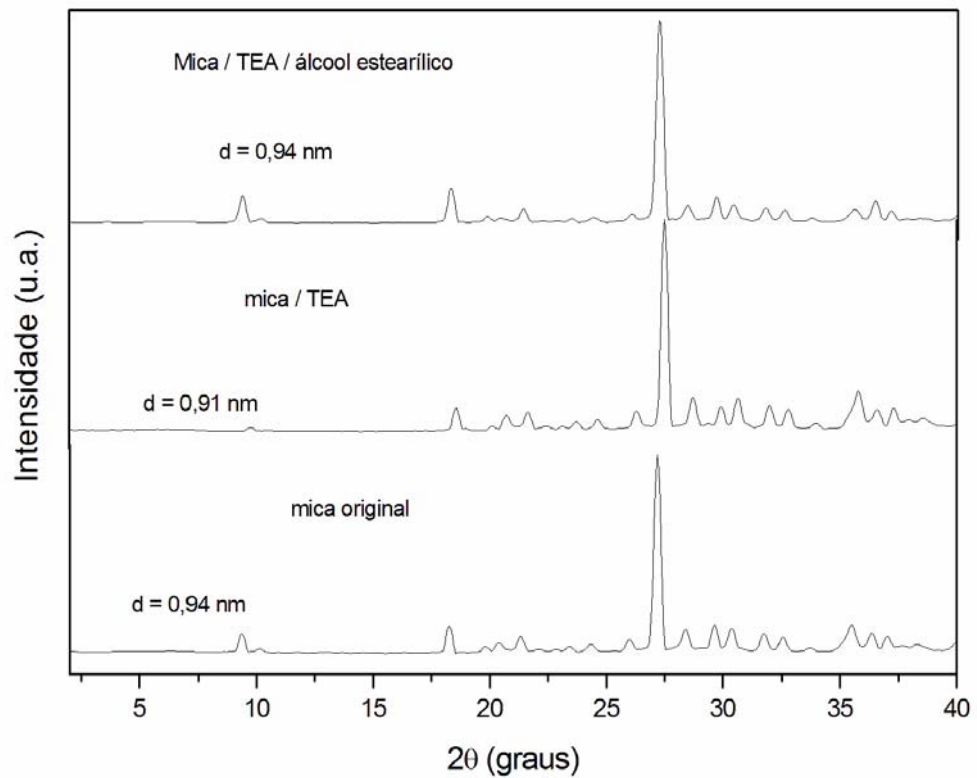


Figura 16 - Difrátogramas de raios X da mica original e das tratadas quimicamente (mica/TEA) e (mica/ TEA / álcool estearílico)

A Figura 16 mostra que a mica original possui pico de intensidade em $2\theta = 9,35^\circ$ cuja distância interplanar é de $9,4 \text{ \AA}$ (0,94 nm) e, após tratada com solução de TEA e álcool estearílico, praticamente não apresentou nenhuma modificação em relação à mica pura.

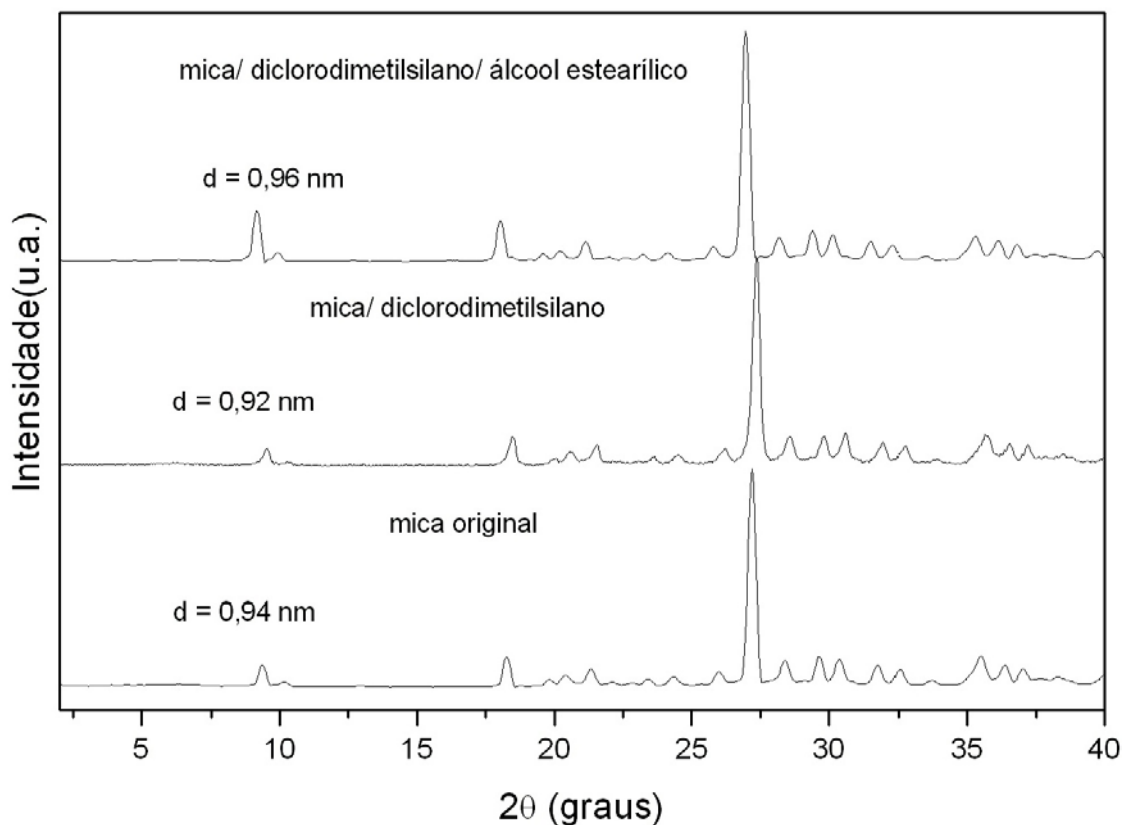


Figura 17 - Difratomogramas de raios X da mica original e das tratadas quimicamente (mica/diclorodimetilsilano) e (mica/ diclorodimetilsilano/álcool estearílico)

Comparando os difratogramas de raios X da Figura 17, nota-se que após o tratamento químico com solução de diclorodimetilsilano e, posteriormente, com álcool estearílico, não houve deslocamento do pico relativo à mica original, o que indica que os tratamentos, aparentemente não levaram a um aumento no espaçamento basal entre as camadas da mica.

Em seguida, são apresentados os difratogramas da modificação química realizada com a vermiculita (Figuras 18 e 19).

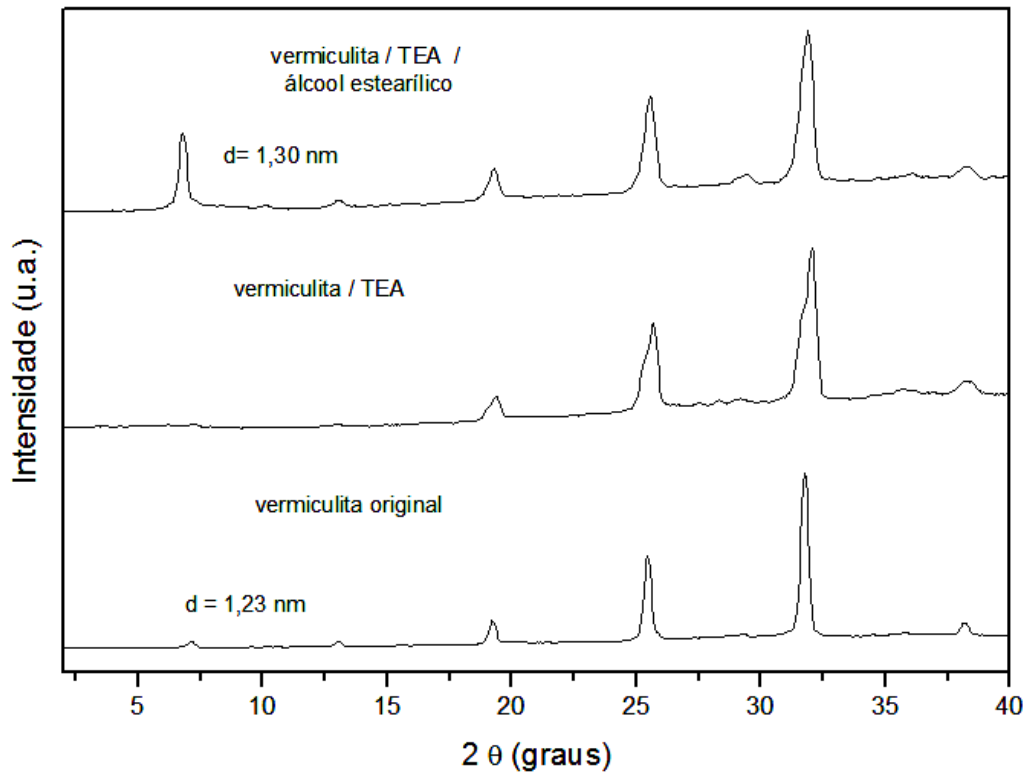


Figura 18- Difratomogramas de raios X da vermiculita original e das vermiculitas tratadas quimicamente (vermiculita/TEA) e (vermiculita/ TEA / álcool estearílico)

A Figura 18 mostra que a vermiculita pura apresenta pico de intensidade característico em $2\theta = 7,1^\circ$ cuja distância interplanar é de 1,23 nm, entretanto esta mesma vermiculita, após tratamento químico com solução de TEA e posteriormente com álcool estearílico, possui um deslocamento do pico para $2\theta = 6,8^\circ$, apresentando uma distância interplanar de 1,30 nm, o que indica um aumento no espaçamento basal entre as camadas da vermiculita.

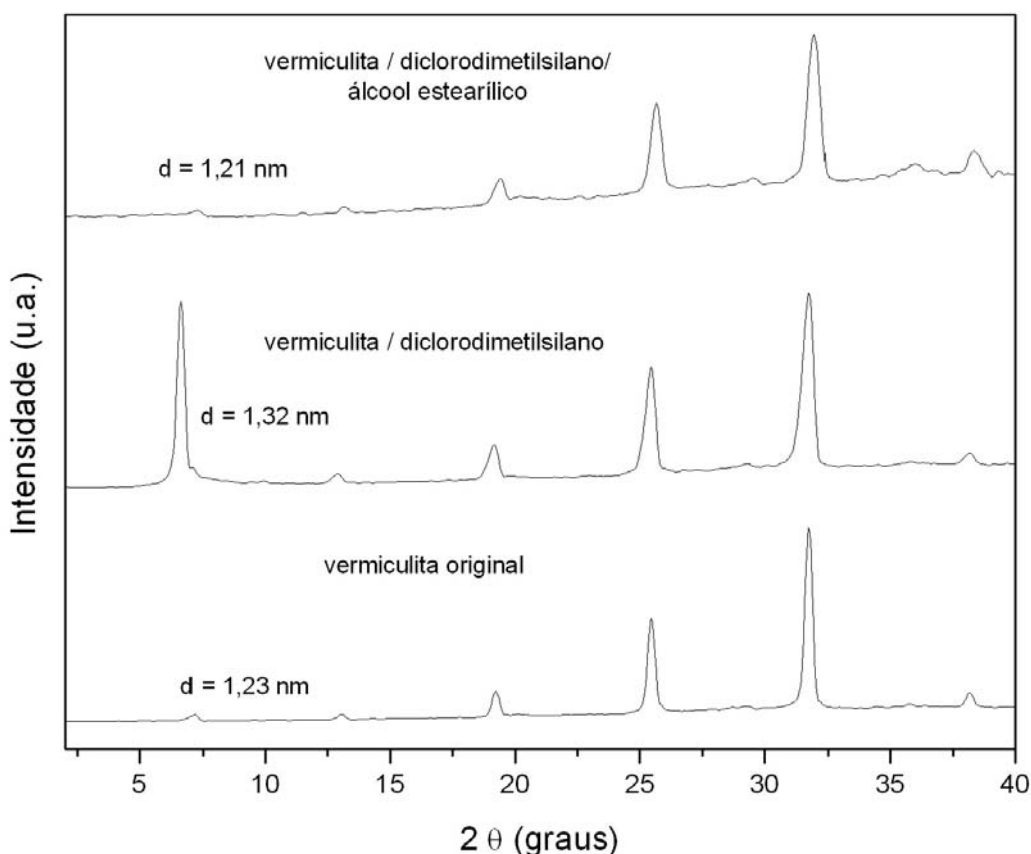


Figura 19 - Difractogramas de raios X da vermiculita original e das vermiculitas tratadas quimicamente (vermiculita/diclorodimetilsilano) e (vermiculita/ diclorodimetilsilano/ álcool estearílico)

Comparando os difratogramas de raios X da Figura 19, observa-se que a vermiculita tratada com diclorodimetilsilano apresentou um pico muito intenso em menor ângulo ($2\theta = 6,65^\circ$, isto é, espaçamento de 1,32 nm) que a vermiculita pura ($2\theta = 7,3^\circ$, que corresponde a distância interlamelar de 1,23 nm), indicando assim maior espaçamento basal pela inserção do reagente entre as camadas da vermiculita.

Observou-se ainda que na vermiculita tratada com o diclorodimetilsilano e posteriormente com álcool estearílico houve diminuição tanto da intensidade do pico característico como da distância interplanar de 1,32 nm para 1,21 nm.

A seguir, são apresentados os XRD da fibra de celulose e da serragem de madeira modificadas quimicamente nesta Dissertação (Figuras 20 e 21).

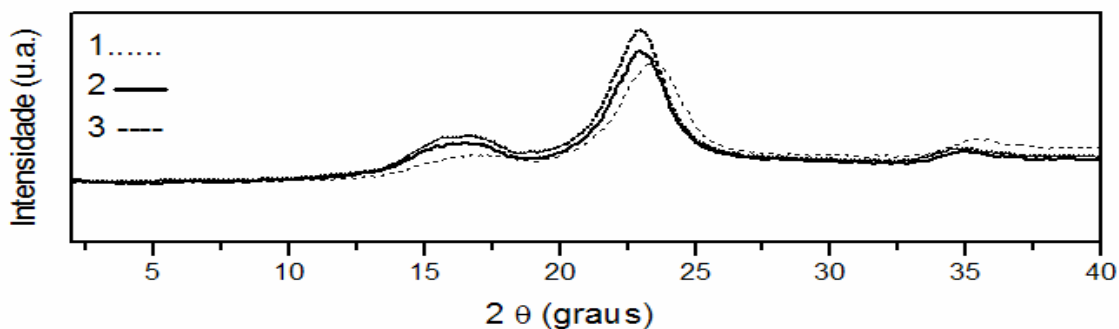


Figura 20 - Difratoogramas de raios X da fibra de celulose (hidrólise ácida-1) e das fibras tratadas quimicamente (celulose/TEA/álcool estearílico -2) e (celulose/diclorodimetilsilano/álcool estearílico -3)

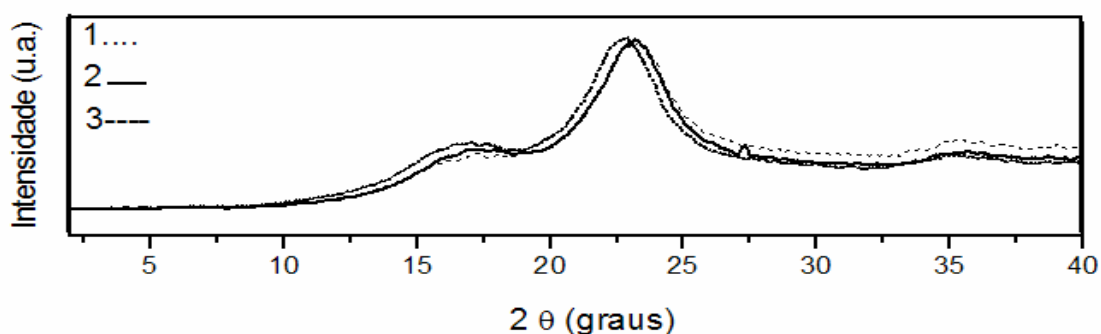


Figura 21 - Difratoogramas de raios X da serragem de madeira original (1) e das tratadas quimicamente (s.madeira/TEA/álcool estearílico-2 e s.madeira/diclorodimetilsilano/álcool estearílico-3)

De acordo com o observado nas Figuras 20 e 21, tanto a fibra de celulose quanto a serragem de madeira, tratadas com ambos os compostos químicos TEA e silano, seguidos de álcool estearílico, mostraram picos com intensidade maiores em relação à fibra de celulose após tratamento ácido e à serragem de madeira original. Isto significa que parte da porção amorfa desses materiais pode ter sido removida.

6.2 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) DAS CARGAS MODIFICADAS

Através da análise de TGA, avaliaram-se as propriedades térmicas das argilas, fibras de celulose e serragem de madeira modificadas.

A Tabela 2 mostra os valores obtidos de temperatura inicial de degradação (T_{onset}); temperatura máxima de degradação ($T_{máx}$); massa de umidade absorvida; estimativa do teor de organofilização (%). Esses resultados serão discutidos a seguir.

Tabela 2 - Resultados da T_{onset} , $T_{m\acute{a}x}$; massa de umidade absorvida e estimativa do teor de organofilização nas cargas modificadas

Cargas modificadas	T_{onset} (°C)	$T_{m\acute{a}x}$ (°C)	Massa de umidade absorvida (%)	Estimativa do teor de organofilização (%)
bentonita/TEA/álcool estearílico	179	640	6,2	2,1
bentonita /diclorodimetilsilano/álcool estearílico	167	644	4,0	2,5
bentonita /SiCl ₄ /álcool estearílico	194	595	4,4	2,2
bentonita / SiCl ₄ /PBLH	507	649	3,7	nc
mica/ TEA/álcool estearílico	497	543	0,1	0,3
mica/ diclorodimetilsilano/álcool estearílico	111	540	0,2	1,5
vermiculita/ TEA/álcool estearílico	179	553	7,0	3,3
vermiculita/ diclorodimetilsilano/álcool estearílico	171	559	7,0	3,1
celulose hidrolisada/ TEA/álcool estearílico	285	483	5,3	nc
celulose hidrolisada/ diclorodimetilsilano/álcool estearílico	272	302	5,0	nc
serragem de madeira /TEA/álcool estearílico	337	364	nc	nc
serragem de madeira /diclorodimetilsilano/álcool estearílico	329	354	nc	nc

nc-não calculado

A Figura 22 mostra o perfil de TGA da bentonita modificada com TEA e álcool estearílico. Observaram-se três estágios de perda de massa. O primeiro, entre 50 °C e 100 °C está associado à evaporação de voláteis e umidade. O segundo, entre 140 °C e 300 °C estaria associado à perda de material orgânico, relativo ao álcool estearílico e ao grupo etila do TEA. O terceiro estágio ocorre entre 400 °C e 700 °C. Segundo a literatura [16], este último está relacionado à perda de hidroxilas estruturais da bentonita. A curva correspondente à derivada indica que a desidroxilação ocorre com taxa máxima de perda em 640 °C. A perda de peso total foi de 14,26 % e, descontando-se a perda de umidade 6,2%, a perda referente ao material orgânico introduzido na modificação da bentonita corresponde a 2,1%, conforme descrito na Tabela 2.

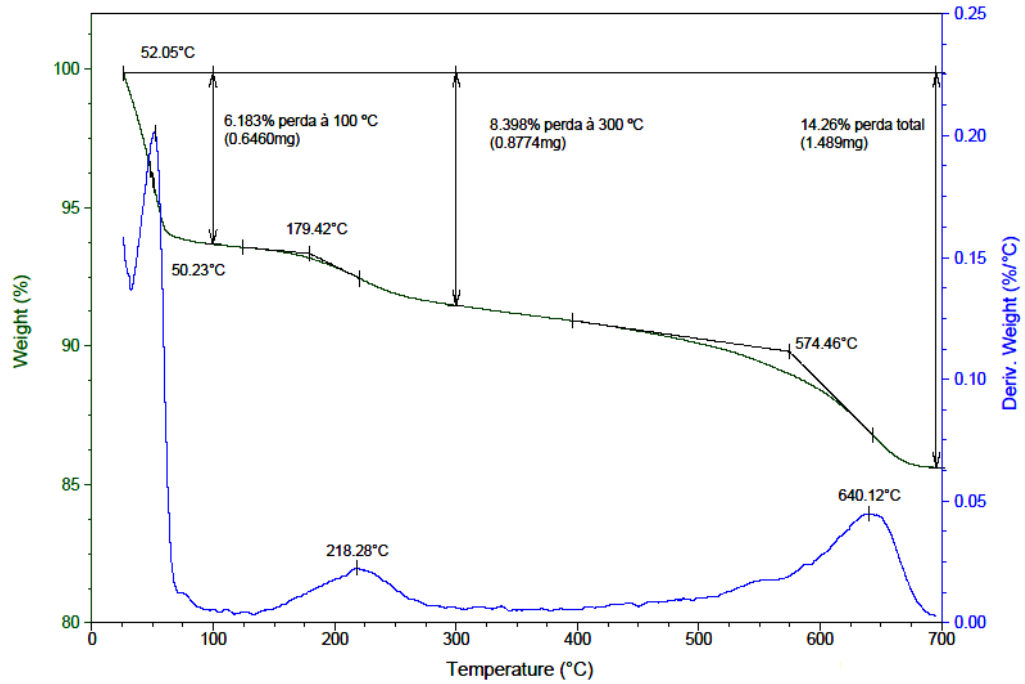


Figura 22 - Perfil de TGA da bentonita modificada com TEA/álcool estearílico

A Figura 23 mostra os perfis de TGA da argila tratada com diclorodimetilsilano/álcool estearílico.

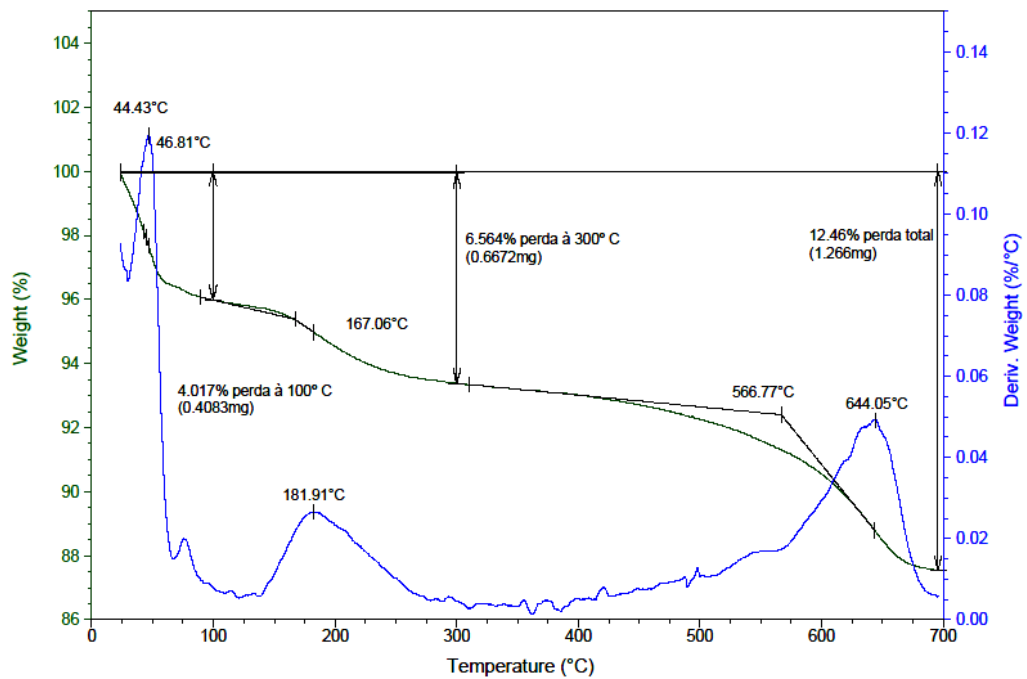


Figura 23 - Perfil de TGA da bentonita modificada com diclorodimetilsilano/álcool estearílico

O perfil de degradação é semelhante ao anterior, sendo que o pico do 2º estágio ocorre em menor temperatura ($T_{\text{máx}}$ 182 °C), comparada a 218 °C da bentonita tratada com TEA/álcool estearílico. Isto significa que as tratadas com silano são mais susceptíveis à degradação térmica que as tratadas com TEA. Além disso, observa-se que o teor de material orgânico nas bentonitas tratadas com silano e álcool estearílico é maior que nas bentonitas tratadas com TEA e álcool estearílico.

O tratamento da bentonita com SiCl_4 , seguida de álcool estearílico ou PBLH formou materiais cujos perfis de degradação são mostrados nas Figuras 24 e 25. No primeiro perfil, a bentonita apresentou 4,4 % de massa de umidade absorvida. A segunda e terceira perdas de massa ocorreram em cerca de 200 °C e em 596 °C, respectivamente.

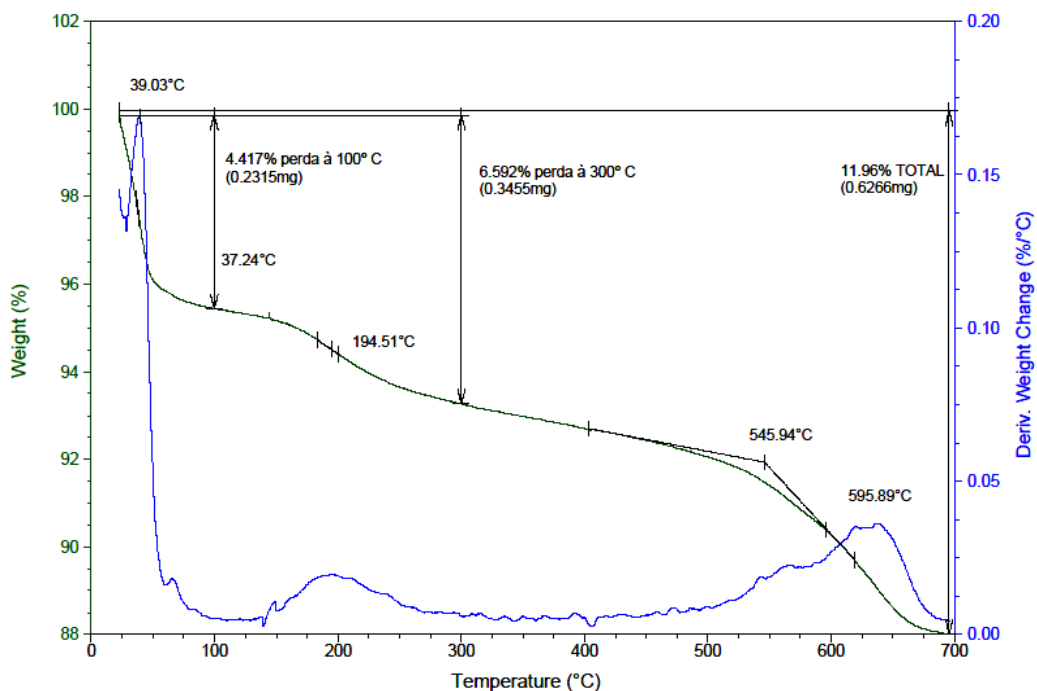


Figura 24 - Perfil de TGA da bentonita modificada com SiCl_4 /álcool estearílico

Nota-se ainda, comparando as Figuras 22 a 25, que a bentonita modificada com SiCl_4 /PBLH, praticamente não apresentou decomposição na faixa entre 140 e 230 °C. O perfil da bentonita tratada com SiCl_4 /PBLH mostrou que a primeira perda de massa deste material ocorreu em temperatura menor que 100 °C, referente à umidade, com perdas em temperaturas mais altas, em aproximadamente 330; 430; e 550 °C, sendo que a temperatura máxima de degradação foi cerca de 650 °C. É

possível que este perfil de degradação seja devido à decomposição do PBLH, de cadeia longa. Assim, fica difícil calcular o teor de organofilização da bentonita, devido a altas temperaturas de degradação do PBLH.

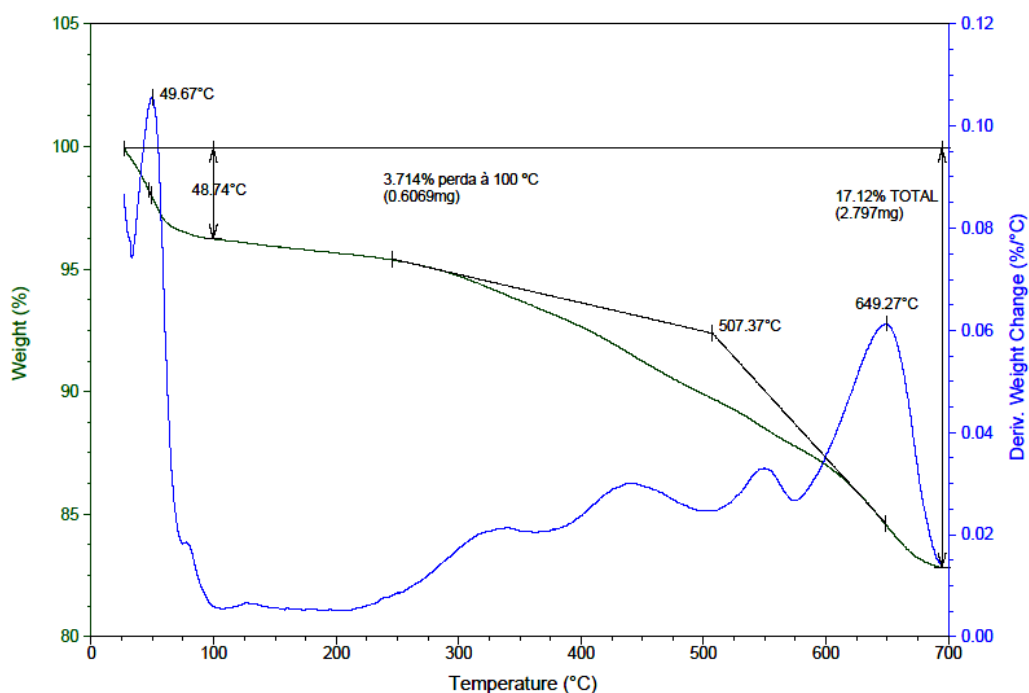


Figura 25 - Perfil de TGA da bentonita modificada com $\text{SiCl}_4/\text{PBLH}$

Através da Figura 26, observa-se que a decomposição da mica modificada com TEA/álcool estearílico ocorreu em um único estágio, com $T_{\text{máx}}$ em 543 °C, com perda de massa de 3,2 %, indicando assim pouca incorporação de matéria orgânica em sua estrutura original. Neste caso, a amostra não continha praticamente umidade. Por outro lado pode ser observado através da Figura 27, que a mica tratada com o diclorodimetilsilano apresentou perda de massa total de 8,3%, com $T_{\text{máx}}$ em cerca de 140 e 540 °C. Esta amostra também possui um teor de umidade baixo, o que indica que o teor de matéria orgânica neste material foi menor que 2%.

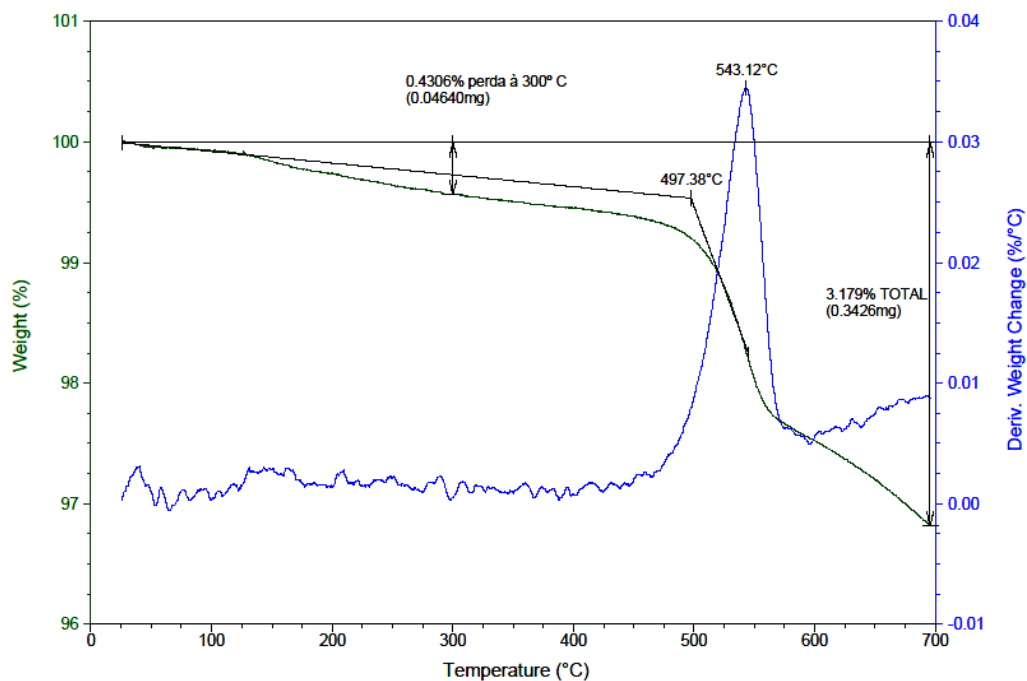


Figura 26 - Perfil de TGA da mica modificada com TEA/álcool estearílico

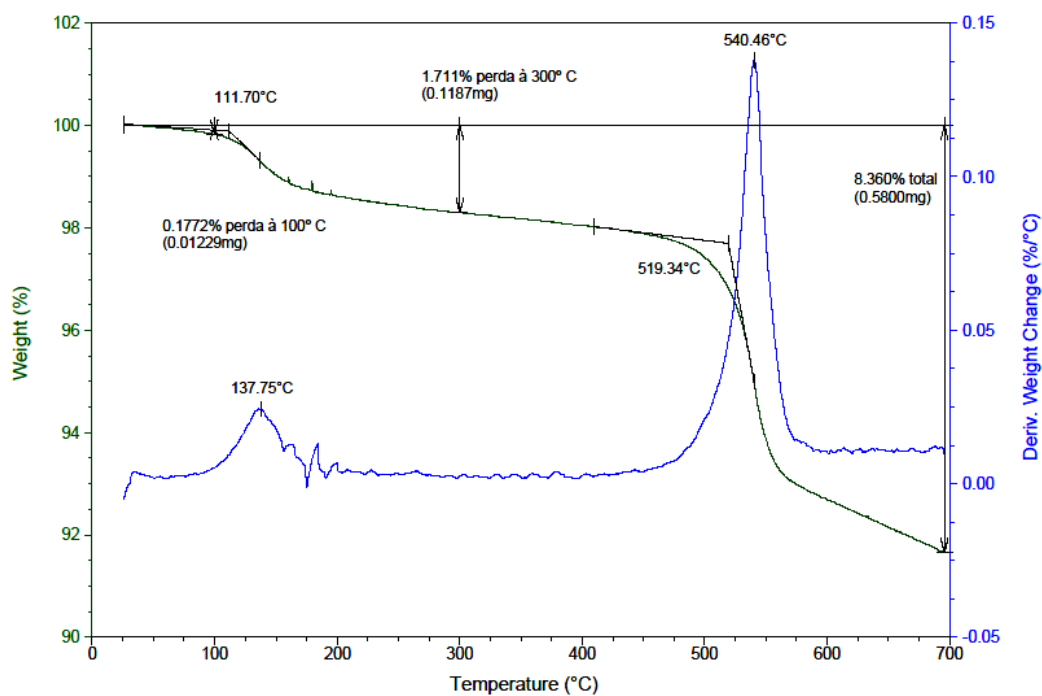


Figura 27- Perfil de TGA da mica modificada com diclorodimetilsilano/álcool estearílico

Os perfis de degradação da vermiculita modificada, assim como sua derivada, estão mostrados na Figura 28 e 29. Observa-se que nos dois tratamentos químicos realizados na vermiculita, ambos os materiais apresentam picos semelhantes, em 180 °C, a qual está associado à perda devido à evolução de compostos orgânicos.

No que diz respeito à $T_{m\acute{a}x}$ os picos estão em torno de 550 °C, com mesma perda de 14% de massa total. Esses materiais apresentaram maiores teores de organofilização que as bentonitas.

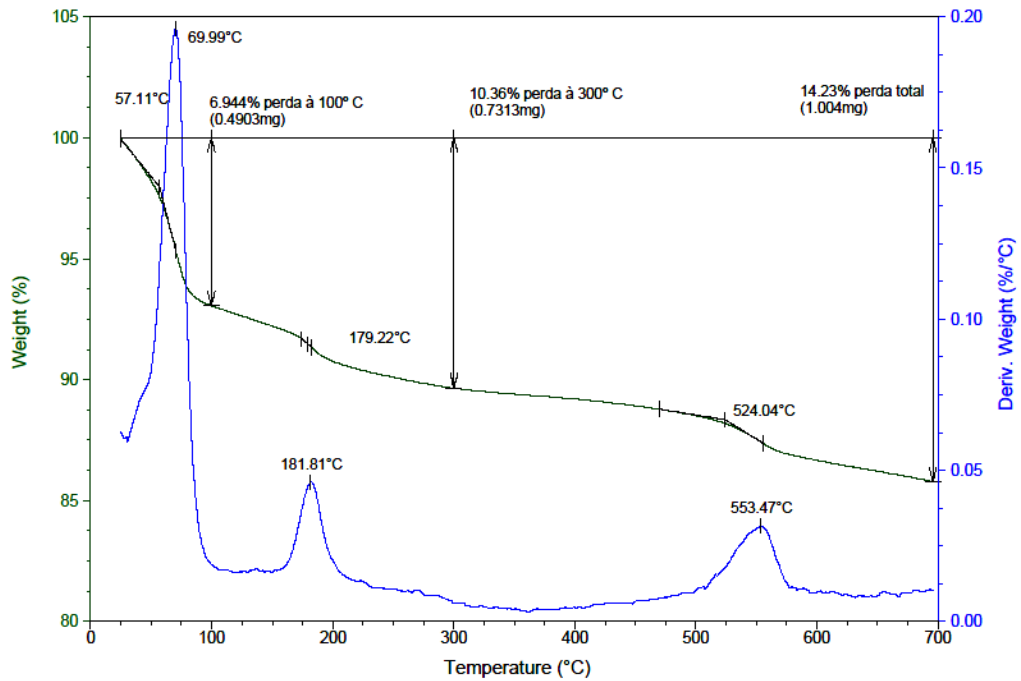


Figura 28 - Perfil de TGA da vermiculita modificada com TEA/álcool estearílico

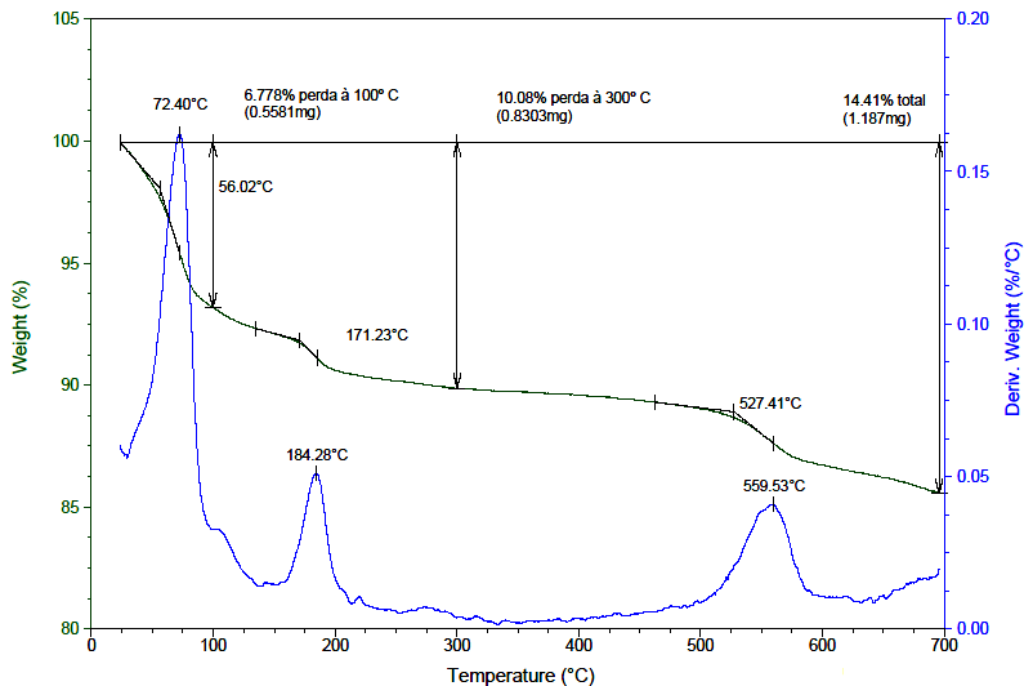


Figura 29 - Perfil de TGA da vermiculita modificada com diclorodimetilsilano/álcool estearílico

Os perfis de TGA para a fibra de celulose tratada com TEA e álcool estearílico, apresentam $T_{máx}$ em aproximadamente 327 °C, com uma perda por decomposição em 484 °C (Figura 30). Por outro lado, para o tratamento realizado com diclorodimetilsilano, a $T_{máx}$ ocorreu em cerca de 303°C, sem outra decomposição até 700 °C (Figura 31). Para ambos, a perda de massa total foi acima de 90%.

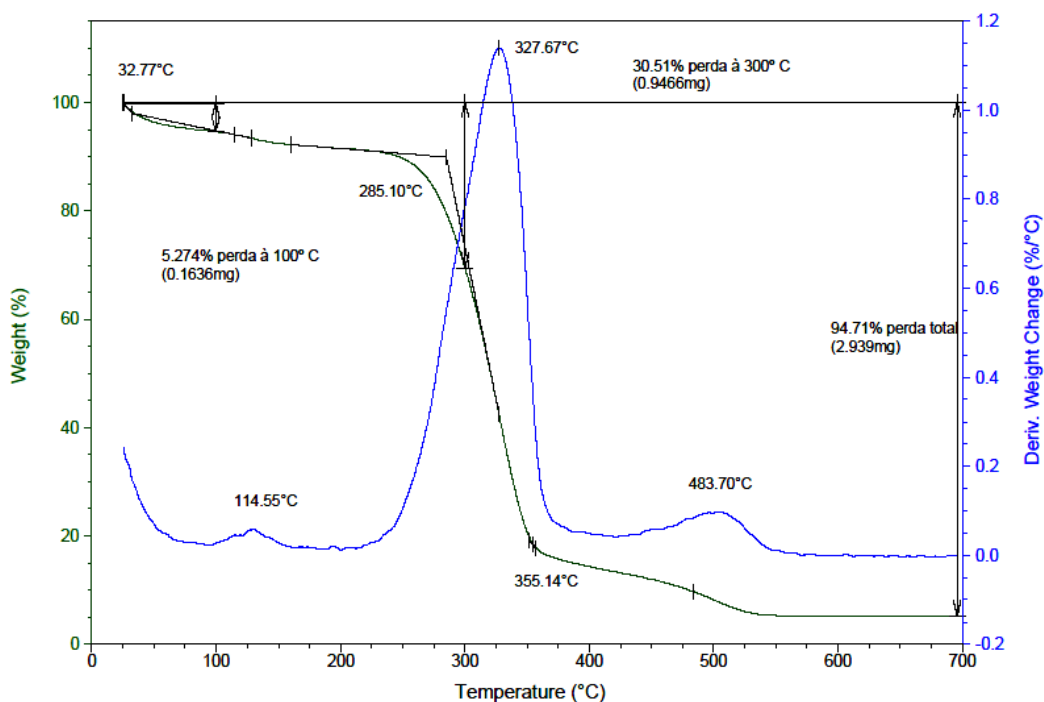


Figura 30 - Perfil de TGA da fibra de celulose modificada com TEA/álcool estearílico

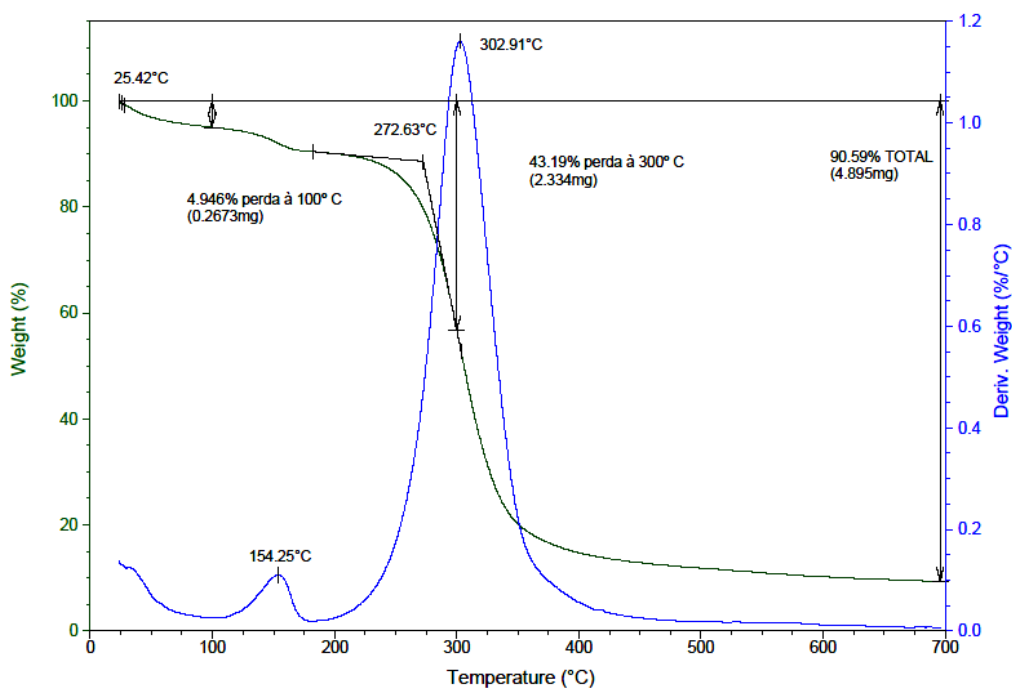


Figura 31 - Perfil de TGA da fibra de celulose modificada com diclorodimetilsilano/álcool estearílico

No que diz respeito à serragem de madeira modificada, os perfis de TGA, observados nas Figuras 32 e 33, mostram $T_{m\acute{a}x}$ em aproximadamente em 365 °C e 355 °C para os tratamentos com TEA/ álcool estearílico e diclorodimetilsilano/ álcool estearílico, respectivamente.

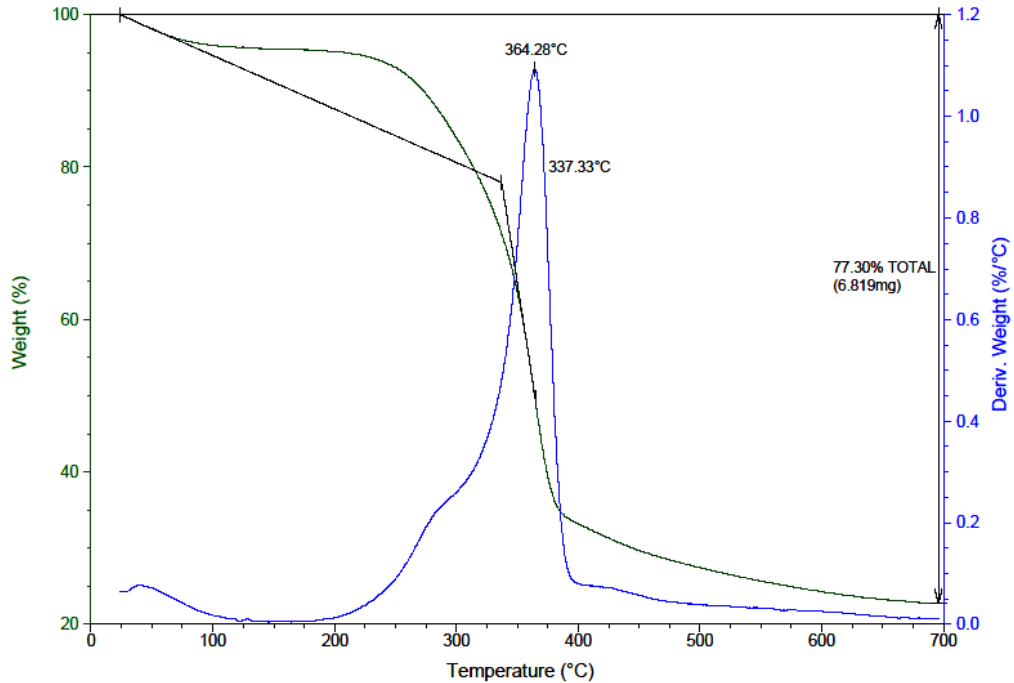


Figura 32 - Perfil de TGA da serragem de madeira modificada com TEA/álcool estearílico

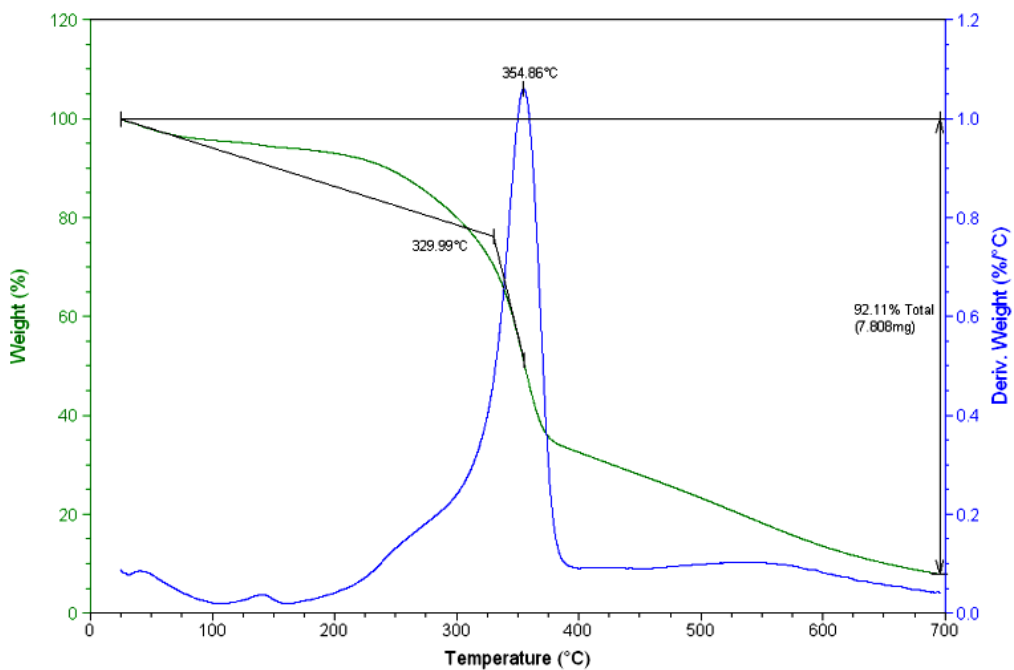


Figura 33 - Perfil de TGA da serragem de madeira modificada com diclorodimetilsilano/álcool estearílico

6.3 - FTIR DAS CARGAS MODIFICADAS

Análises de espectrometria de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas para investigar qualitativamente a presença dos grupamentos funcionais característicos nas cargas estudadas.

A Figura 34 mostra bandas intensas em 1000 cm^{-1} , que se referem à ligação Si-O presente tanto na argila sódica original quanto na tratada quimicamente.

As bandas entre 2600 e 2800 cm^{-1} , são referentes à deformação axial de C – H dos grupamentos metila e metileno, presentes na estrutura do álcool estearílico. A presença destas bandas indica que o tratamento com TEA, diclorodimetilsilano ou tetracloreto de silício seguido de álcool estearílico realizado nas argilas tornou-as organofílicas.

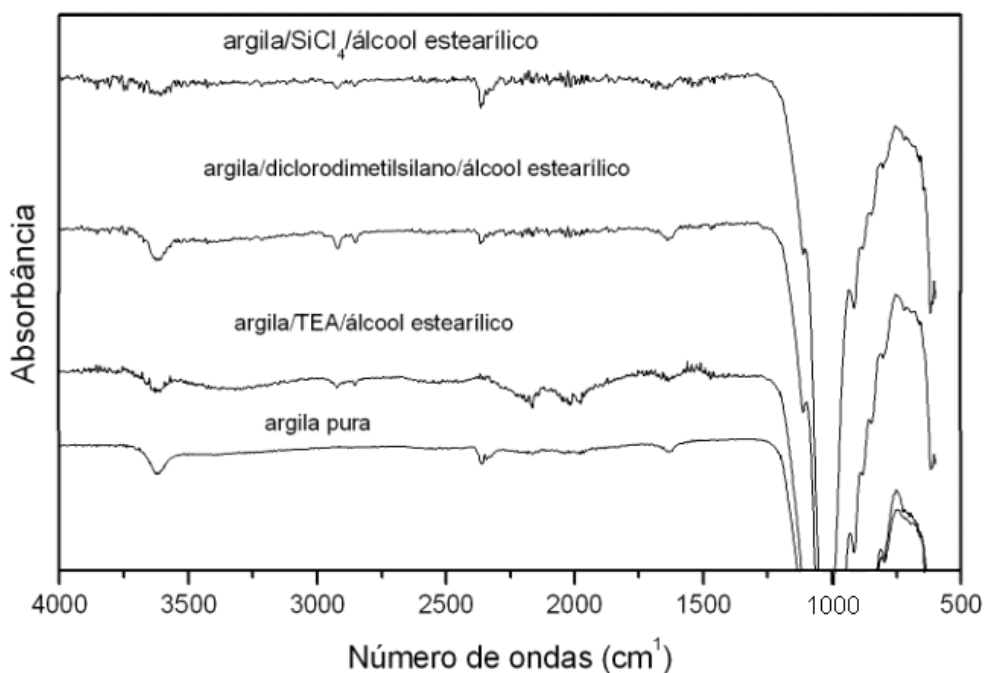


Figura 34 - Espectros de FTIR da argila sódica original e das tratadas com TEA/ álcool estearílico, com diclorodimetilsilano/álcool estearílico, com tetracloreto de silício/ álcool estearílico

A Figura 35 mostra bandas intensas na região de 1000 cm^{-1} , as quais são características da estrutura da mica.

É possível observar também que o tratamento com TEA seguido de álcool estearílico realizado na mica, não mostra bandas nas regiões de $2600\text{ a }2800\text{ cm}^{-1}$, o que indica ausência dos grupos C-H, portanto acredita-se que esse tratamento foi insuficiente para organofilização da mica.

Por outro lado, o espectro da mica tratada com diclorodimetilsilano/álcool estearílico possui bandas características da deformação axial de C-H dos grupamentos metila e metileno presentes na estrutura do álcool estearílico. Estes resultados estão de acordo com os de TGA (Figura 26 e 27).

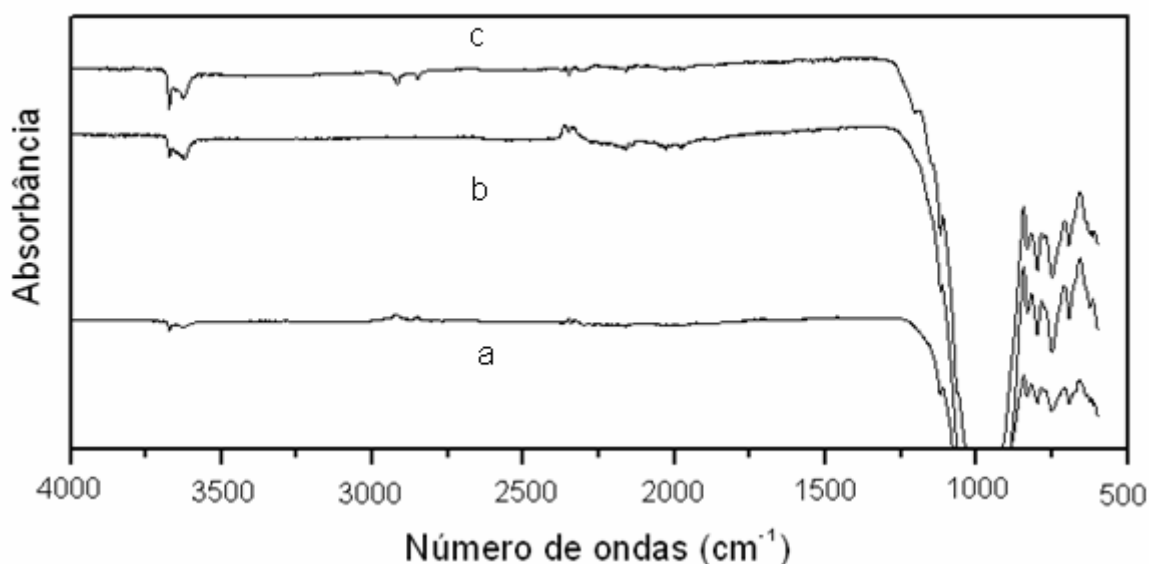


Figura 35 - Espectros de FTIR da mica original (a) e das tratadas com TEA/ álcool estearílico (b) e com diclorodimetilsilano/álcool estearílico (c)

Através das Figuras 36 a 38, é possível observar que nos dois tratamentos químicos realizados tanto na vermiculita quanto na fibra de celulose e serragem de madeira, a presença das bandas na região entre $2600\text{ a }2800\text{ cm}^{-1}$ referentes aos grupamentos C-H do álcool estearílico confirmam a modificação química nas cargas estudadas, tornando-as mais organofílicas.

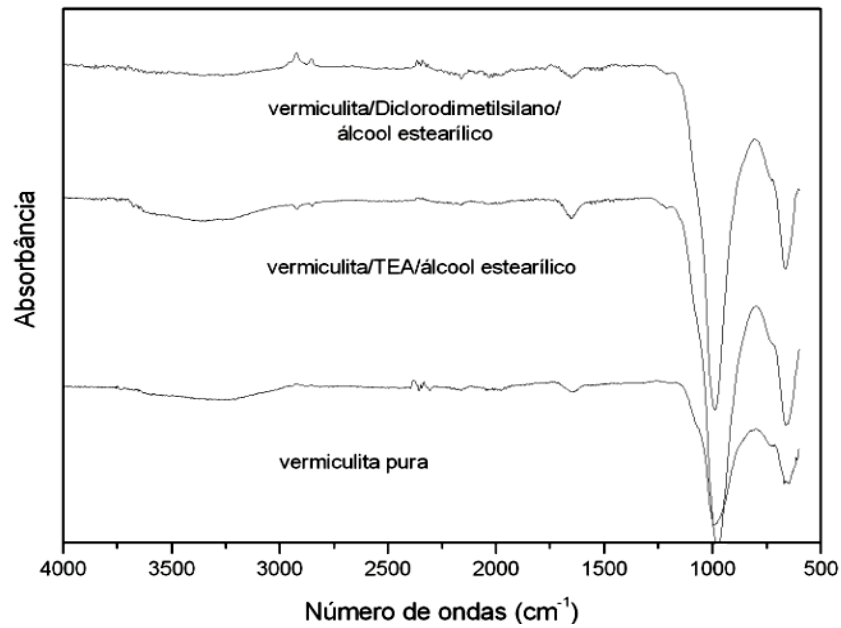


Figura 36 - Espectros de FTIR da vermiculita original e das tratadas com TEA/ álcool estearílico e com diclorodimetilsilano/álcool estearílico.

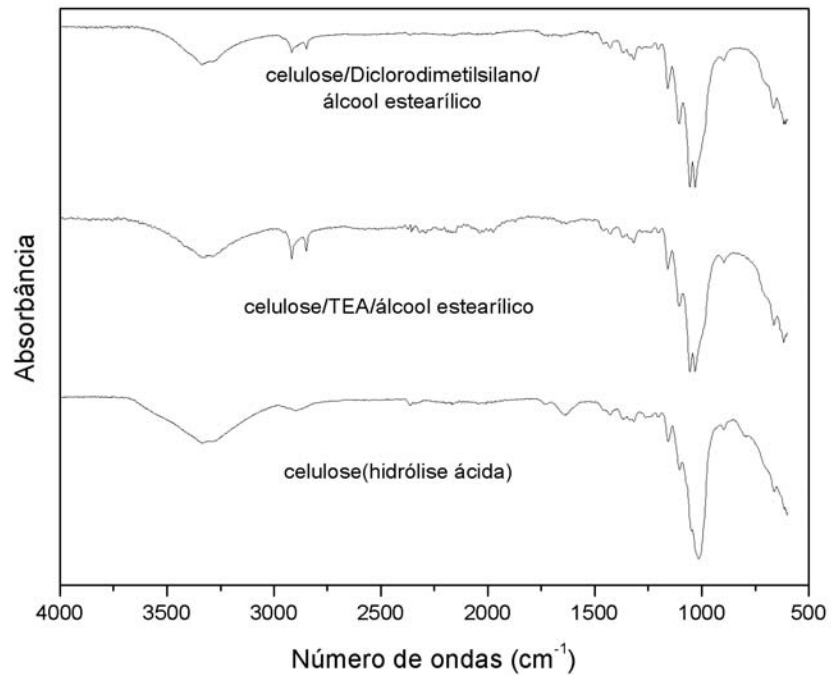


Figura 37- Espectros de FTIR da fibra de celulose (hidrólise ácida) e das tratadas com TEA/ álcool estearílico e com diclorodimetilsilano/álcool estearílico

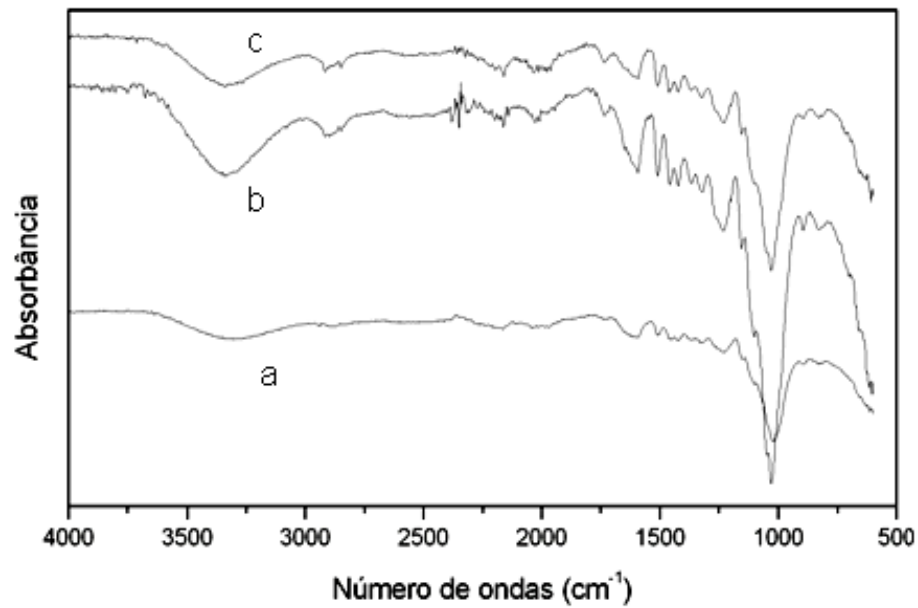


Figura 38- Espectros de FTIR da serragem de madeira original (a) e das tratadas com TEA/álcool estearílico (b) e com diclorodimetilsilano/álcool estearílico (c)

6.4 - OBTENÇÃO E CARATERIZAÇÕES DE NANOCOMPÓSITOS DE PP/CARGAS MODIFICADAS POR INTERCALAÇÃO NO FUNDIDO

O polipropileno comercial (Polibrasil KM6100, MFI=3,5) foi misturado às cargas tratadas e a não tratadas em câmara de mistura Brabender, de forma a se obter 2,5% e 5% em peso de carga, e assim preparando-se as misturas de 1 a 29, conforme descrito na Tabela 3. Os materiais produzidos foram prensados para posterior avaliações por XRD, TGA, análise reológica e microscopia óptica.

Tabela 3. PP comercial puro e misturas de PP comercial com as cargas (2% e 5 %p/p) submetidas a diferentes tratamentos químicos

Amostras	Carga/Reagentes/Matriz
PP comercial	—
mistura 1	bentonita original (2,5%)/PP
mistura 2	mica original (2,5%)/PP
mistura 3	vermiculita original (2,5%)/PP
mistura 4	serragem de madeira original (2,5%)/PP
mistura 5	fibra de celulose(hidrólise ácida) (2,5%)/PP
mistura 6	bentonita/TEA/álcool estearílico (2,5%)/PP
mistura 7	bentonita/diclorodimetilsilano/ álcool estearílico (2,5%)/PP
mistura 8	bentonita/tetracloroeto de silício/ álcool estearílico (2,5%)/PP
mistura 9	bentonita/tetracloroeto de silício/PBLH (2,5%)/ PP
mistura 10	mica/TEA/ álcool estearílico (2,5%)/PP
mistura 11	mica/diclorodimetilsilano/ álcool estearílico (2,5%)/PP
mistura 12	vermiculita/ TEA/ álcool estearílico (2,5%)/PP
mistura 13	vermiculita/diclorodimetilsilano/ álcool estearílico (2,5%)/PP
mistura 14	serragem de madeira/TEA/ álcool estearílico (2,5%)/PP
mistura 15	serragem de madeira /diclorodimetilsilano/ álcool estearílico (2,5%)/PP
mistura 16	fibra de celulose/TEA/ álcool estearílico (2,5%)/PP
mistura 17	fibra de celulose/diclorodimetilsilano/ álcool estearílico (2,5%)/PP
mistura 18	bentonita/TEA/álcool estearílico (5%)/PP
mistura 19	bentonita/diclorodimetilsilano/ álcool estearílico (5%)/PP
mistura 20	bentonita/tetracloroeto de silício/álcool estearílico (5%)/PP
mistura 21	bentonita/tetracloroeto de silício/PBLH (5%)/PP
mistura 22	mica/TEA/ álcool estearílico (5%)/PP
mistura 23	mica/diclorodimetilsilano/ álcool estearílico (5%)/PP
mistura 24	vermiculita/ TEA/ álcool estearílico (5%)/PP
mistura 25	vermiculita/diclorodimetilsilano/ álcool estearílico (5%)/PP
mistura 26	serragem de madeira/TEA/ álcool estearílico (5%)/PP
mistura 27	serragem demadeira /diclorodimetilsilano/ álcool estearílico (5%)/PP
mistura 28	fibra de celulose(hidrólise ácida)/TEA/ álcool estearílico (5%)/PP
mistura 29	fibra de celulose(hidrólise ácida)/diclorodimetilsilano/ álcool estearílico (5%)/PP

TEA - Trietilalumínio; PP - Polipropileno; Em todas as amostras foi adicionado o antioxidante sintético Irganox 1010 na proporção de 0,02 %

6.4.1 - Difractometria de raios X

As Figuras 39 a 47 apresentam os difratogramas dos compósitos de PP que foram obtidos por mistura no fundido de PP comercial com as argilas e fibras utilizadas neste estudo.

Através dessas Figuras é possível observar que os picos característicos do PP apresentaram na maioria das vezes, poucas variações com a adição das argilas modificadas. Segundo a literatura [77], o PP apresenta picos de difração em $2\theta = 13,9; 16,8; 18,4$ e $21,8^\circ$ que correspondem aos planos (110), (040), (130) e (111) da fase cristalina α do PP, respectivamente. O cristalito da fase α continua sendo a forma principal para nanocompósitos de PP com teores de argila menores que 2%, porém em alguns casos, pode haver o aparecimento de outros picos de difração.

Observam-se também deslocamentos dos picos relativos às bentonitas na região de baixos ângulos, com diminuição de suas intensidades, indicativo de possível intercalação/esfoliação da bentonita (Figura 39).

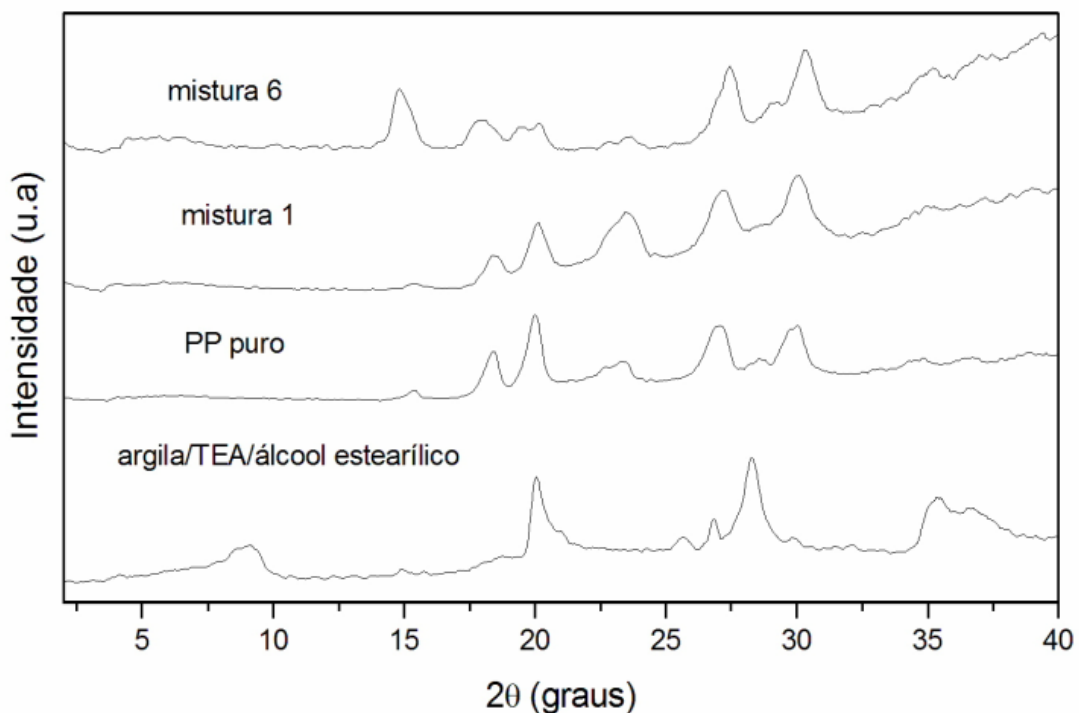


Figura 39 - Difratomogramas de raios X da bentonita tratada com TEA seguida de álcool estearílico, PP puro e dos compósitos de PP comercial com bentonita sem tratamento (mistura 1) e tratada com TEA e álcool estearílico (2,5 % p/p bentonita-mistura 6)

Através da Figura 40 é possível observar que a mistura 6, em relação as reflexões da mistura com maior teor de bentonita (mistura 18), foi a que teve um maior alargamento no pico característico da bentonita, possivelmente houve tendência à maior intercalação. Além disso, foi a mistura que apresentou maior variação em relação à cristalinidade da matriz.

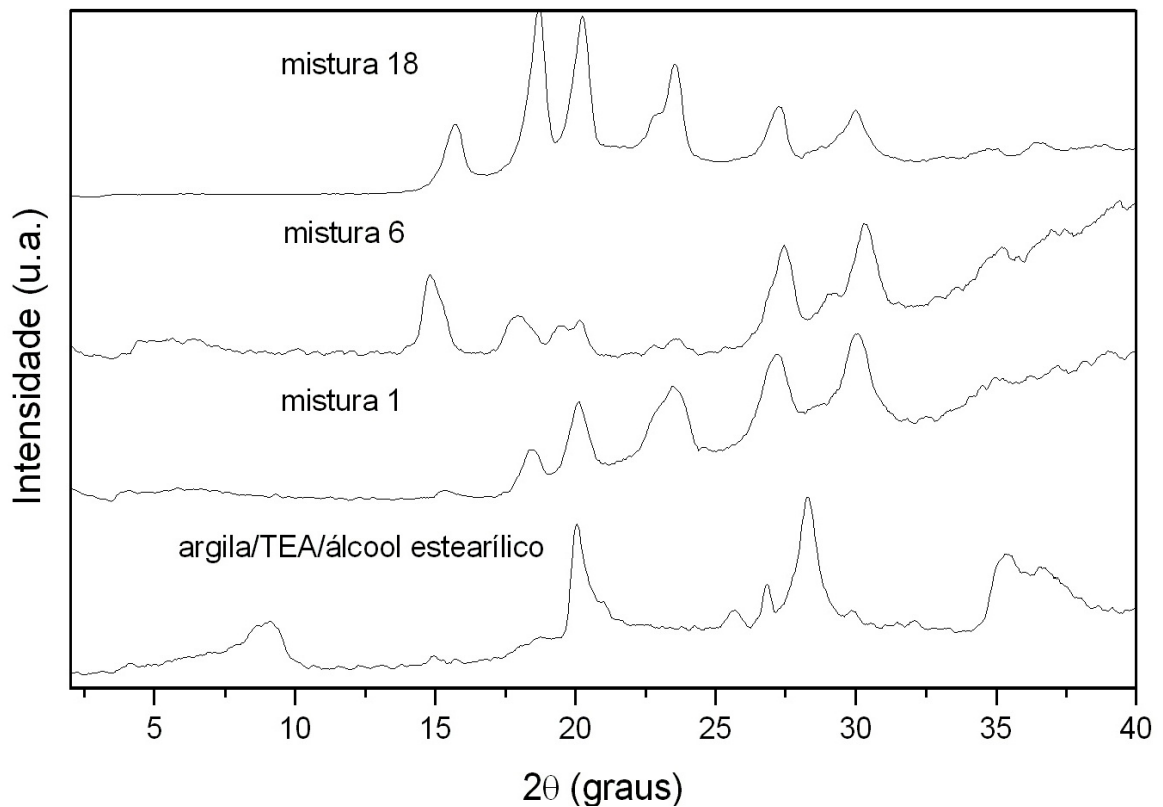


Figura 40 - Difratogramas de raios X da bentonita tratada com TEA seguida de álcool estearílico e dos compósitos de PP comercial com bentonita sem tratamento (mistura 1), com bentonita tratada com TEA /álcool estearílico (2,5 % p/p bentonita - mistura 6) e (5 % p/p bentonita - mistura 18)

Os resultados de XRD da bentonita tratada com o diclorodimetilsilano/álcool estearílico e posterior mistura com o PP comercial são mostrados a seguir.

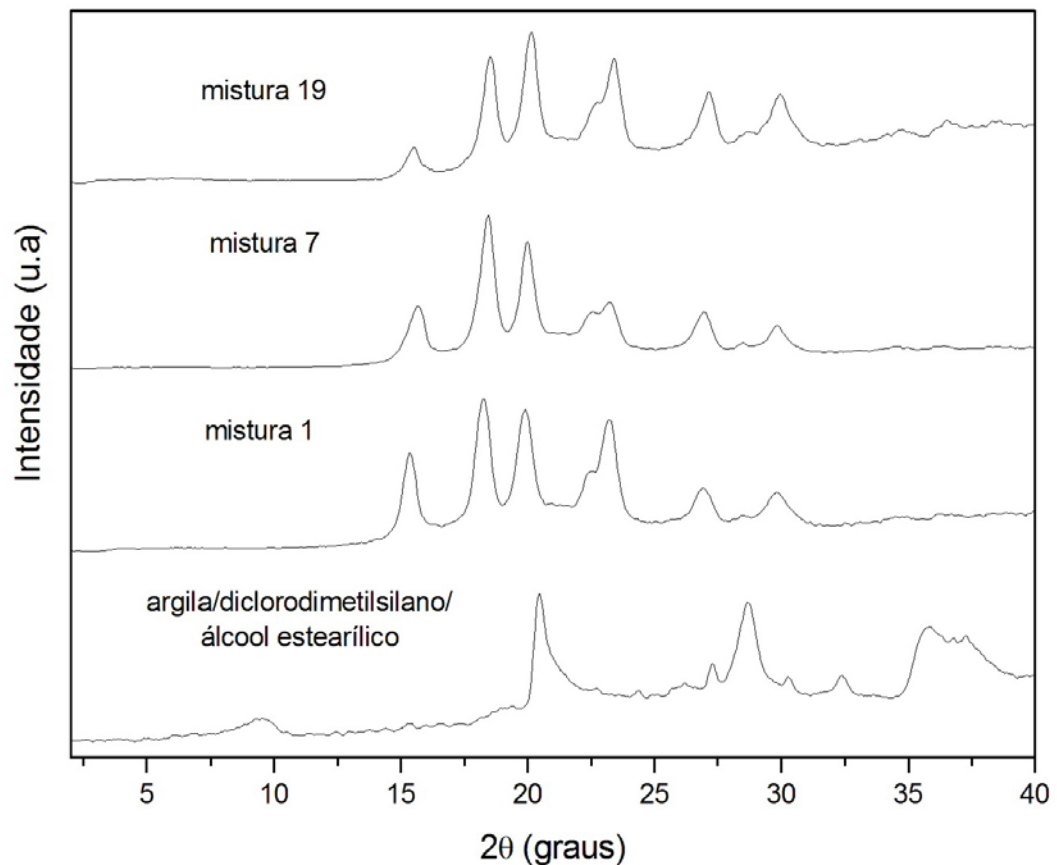


Figura 41 - Difrátogramas de raios X da bentonita tratada com diclorodimetilsilano seguida de álcool estearílico e dos compósitos de PP comercial com bentonita sem tratamento (mistura 1), tratada com diclorodimetilsilano e álcool estearílico (2,5 % p/p bentonita - mistura 7) e (5 % p/p bentonita -mistura 19)

Em relação às misturas 1, 7 e 19, observa-se que não houve variação de cristalinidade do PP. Além disso, não foi possível observar nenhuma reflexão próximo a 10° . Na bentonita tratada este pico é relativamente pequeno e talvez por isso não apareceu nas misturas com o PP.

Na Figura 42 pôde-se notar que a mistura 20 apresenta picos mais intensos em relação às outras misturas, provavelmente pelo maior teor de bentonita, observa-se também que próximo a 23° houve aparecimento de um pico que não se apresenta no PP puro, o que pode ser justificado pela formação da forma cristalina γ do PP, comum em nanocompósitos de PP. Por outro lado a mistura 8 foi a que apresentou menor cristalinidade para a matriz de PP.

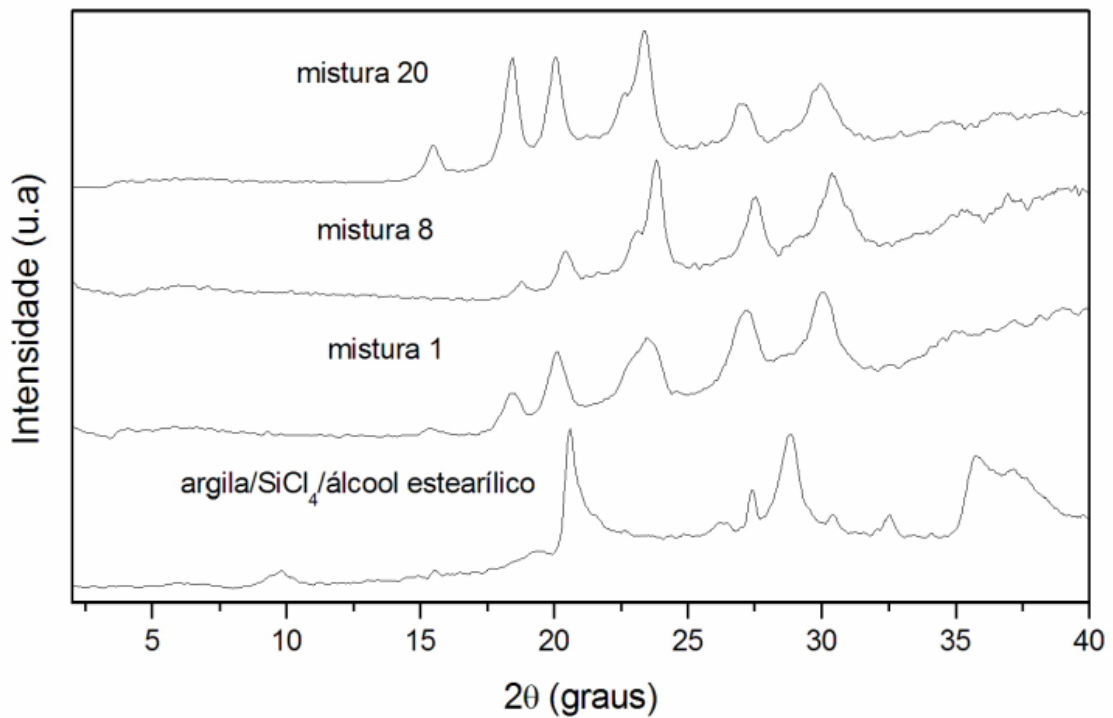


Figura 42 - Difratomogramas de raios X da bentonita tratada com SiCl_4 e álcool estearílico, nanocompósito de PP obtido por mistura no fundido de PP comercial com bentonita sem tratamento (mistura 1), tratada com SiCl_4 e álcool estearílico (2,5 % p/p bentonita -mistura 8) e (5 % p/p bentonita mistura 20)

Em relação a mistura 21 (Figura 43), houve variações bem significativas no que diz respeito aos picos característicos do PP, indicativo de formação cristalina γ do PP e possível intercalação da bentonita, devido ao aparecimento de sinais largos em 2θ próximo a 7° . Neste caso, porém, a mistura com maior teor de bentonita foi a que apresentou maior variação na cristalinidade do PP.

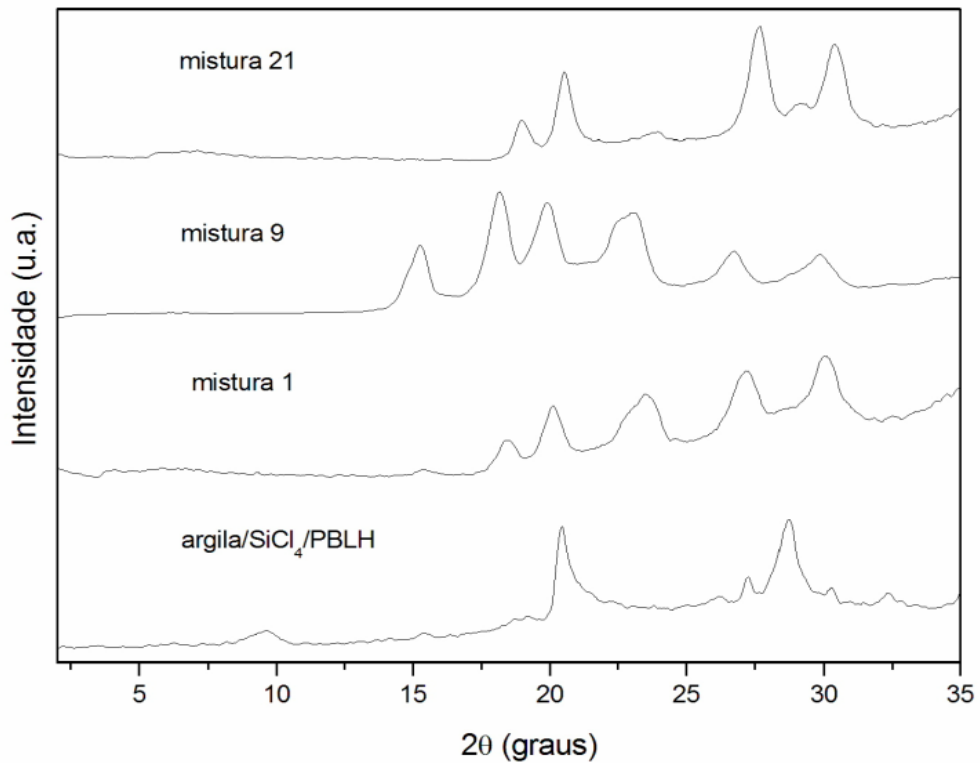


Figura 43 - Difratoformas de raios X da bentonita tratada com SiCl_4 e PBLH, nanocompósito de PP obtido por mistura no fundido de PP comercial com bentonita sem tratamento (mistura 1), tratada com SiCl_4 e PBLH (2,5 % p/p bentonita -mistura 9) e (5 % p/p bentonita -mistura 21)

Comparando os difratogramas de raios X das misturas de PP com a mica sem tratamento (mistura 2) e das tratadas (misturas 10 e 22, respectivamente), (Figura 44), não é possível observar o pico de intensidade característico da mica, uma vez que este pico é pouco intenso. Observou-se que a mistura que mais afetou a cristalinidade do PP foi a mistura 22.

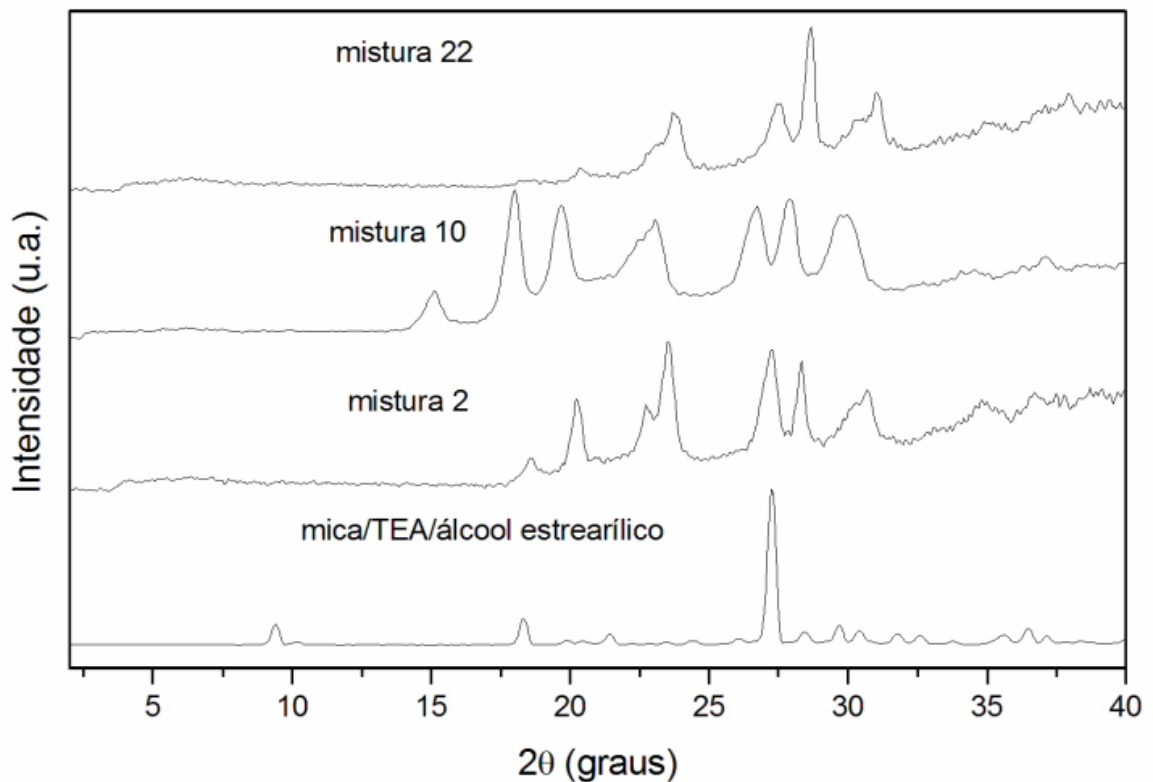


Figura 44 - Difratoogramas de raios X da mica tratada com TEA e álcool estearílico, nanocompósito de PP obtido por mistura no fundido de PP comercial com mica sem tratamento (mistura 2), tratada com TEA e álcool estearílico (2,5 % p/p mica-mistura 10) e (5 % p/p mica - mistura 22)

Por outro lado, comparando as Figuras 44 e 45, é interessante notar que apesar de terem sido realizados dois tipos diferentes de tratamentos químicos na mica, aparentemente não houve mudanças em relação aos seus picos originais, assim como as misturas 10 e 11.

Observa-se também que a mistura 23 possui pico em 10° característico da mica, que pode ser justificado pelo aumento na composição da mica, isto é, para 5% p/p, enquanto que na mistura 22 este pico não aparece claramente. Além disso, nessa mistura a cristalinidade do PP foi modificada. Isto indica que a mica se dispersou melhor.

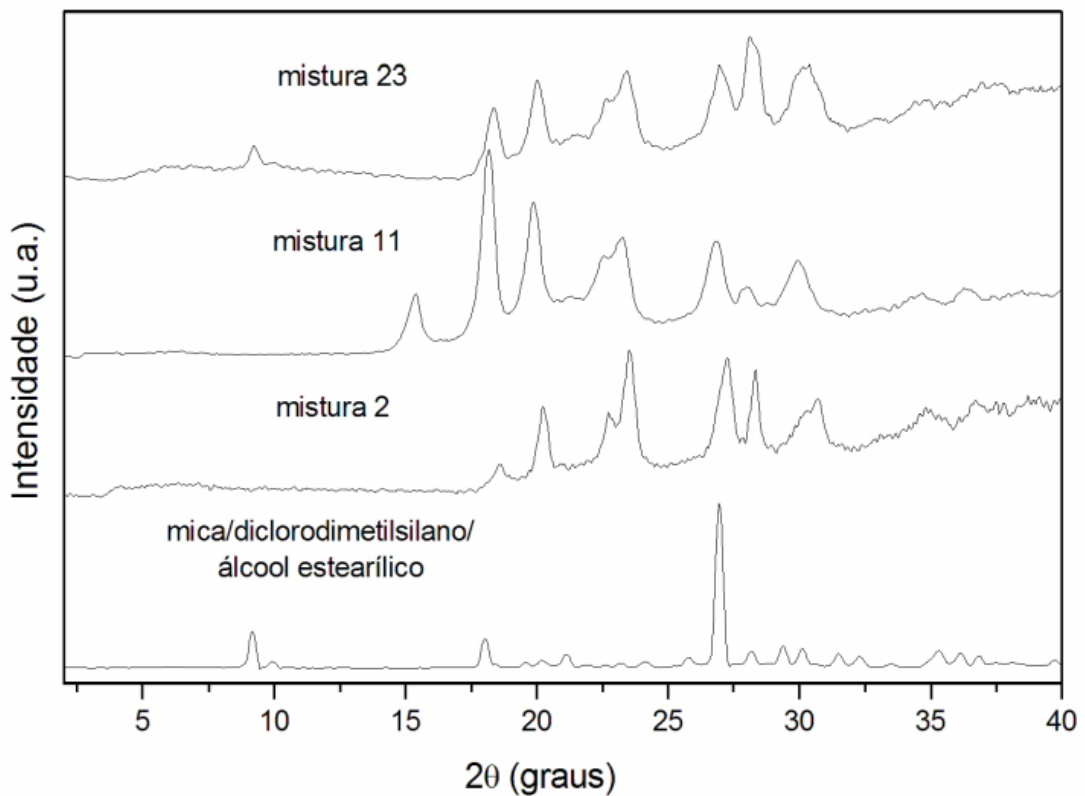


Figura 45 - Difratogramas de raios X da mica tratada com diclorodimetilsilano e álcool estearílico e dos compósitos de PP comercial com mica sem tratamento (mistura 2), tratada com Diclorodimetilsilano e álcool estearílico (2,5 % p/p mica-mistura 11) e (5 % p/p mica-mistura 23)

Os XRD da vermiculita modificada e das misturas de PP/vermiculita original e PP/vermiculita modificada são apresentados a seguir.

Por meio da Figura 46 é possível observar que a mistura 12, cujo teor de vermiculita é de 2,5% p/p, apresentou pequeno alargamento do pico característico da vermiculita que é próximo a 7°.

Na mistura 24, um pequeno pico volta a aparecer, o que pode ser justificado devido ao aumento do teor de vermiculita de 2,5% para 5% p/p. A mistura 12 foi aquela onde houve maior variação da cristalinidade do PP.

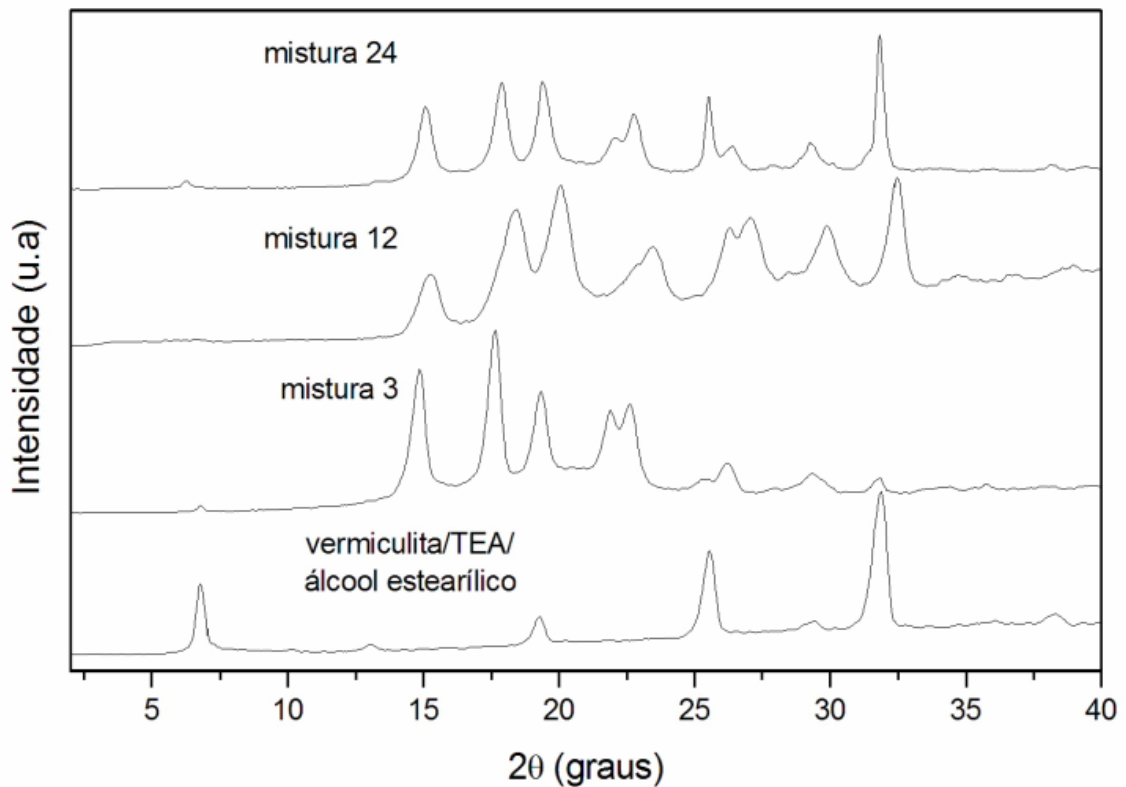


Figura 46 - Difratoogramas de raios X da vermiculita tratada com TEA e álcool estearílico e dos compósitos de PP comercial com vermiculita sem tratamento (mistura 3), tratada com TEA e álcool estearílico (2,5 % p/p vermiculita-mistura 12) e (5 % p/p vermiculita-mistura 24)

A Figura 47 mostra os XRD da vermiculita modificada e das misturas obtidas. A mistura 25 foi a que apresentou significativa mudança nos picos referentes ao PP, indicativo de possível formação de uma nova fase cristalina na sua estrutura original. Por outro lado, na região de 2θ relativa à vermiculita observa-se que nesta mistura ocorreu o alargamento e diminuição dessas reflexões.

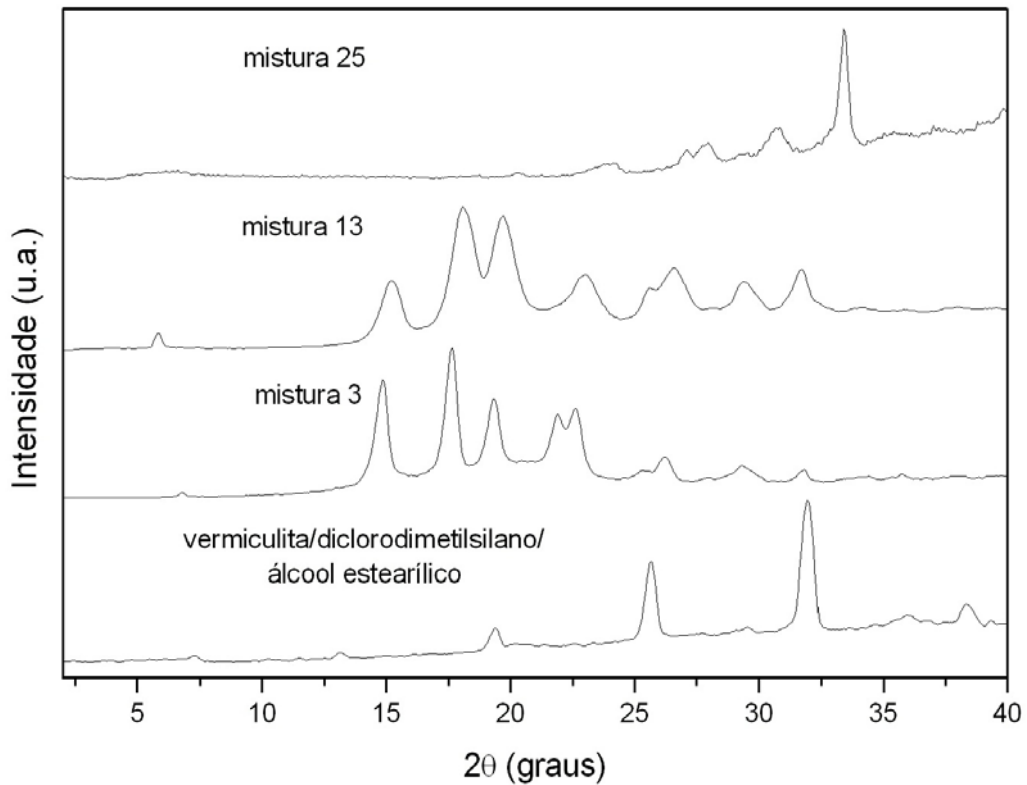


Figura 47 -Difratogramas de raios X da vermiculita tratada com diclorodimetilsilano e álcool estearílico e dos compósitos de PP comercial com vermiculita sem tratamento (mistura 3), tratada com diclorodimetilsilano e álcool estearílico (2,5 % p/p vermiculita-mistura 13) e (5 % p/p vermiculita-mistura 25)

Apesar de terem sido realizadas réplicas das análises em vários materiais e dos teores de cargas introduzidas serem relativamente altos, a análise de XRD não se mostrou muito precisa para indicar o tipo de dispersão na matriz polimérica, uma vez que o pico referente à dispersão interlamelar das argilas não aparece claramente. Porém, a modificação dos picos relativos ao PP indica que houve diminuição da cristalinidade da matriz, efeito típico da formação de nanocompósitos.

6.4.2 - Análise reológica

Nesta análise foram medidas a viscosidade (η) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$), assim como a viscosidade complexa (η^*) em função da frequência angular (ω). Além disso, foram determinados os módulos de perda e armazenamento em função da frequência angular.

A Figura 48 apresenta o comportamento viscosidade *versus* a taxa de cisalhamento para o polipropileno comercial e misturas de PP com argilas modificadas.

O comportamento tanto do polipropileno quanto das misturas mostrou ser Newtoniano até 0,1/s, passando a pseudoplástico. Isto é, ocorreu um forte decréscimo da viscosidade após 0,1/s, iniciando a região da lei das potências. Todavia, todas as misturas apresentaram comportamento diferente do PP puro, com redução menos acentuada da viscosidade, especialmente próxima a taxa de 1/s.

É possível observar que a mistura 8, em comparação ao PP puro, foi a que apresentou a menor viscosidade em função da taxa de cisalhamento.

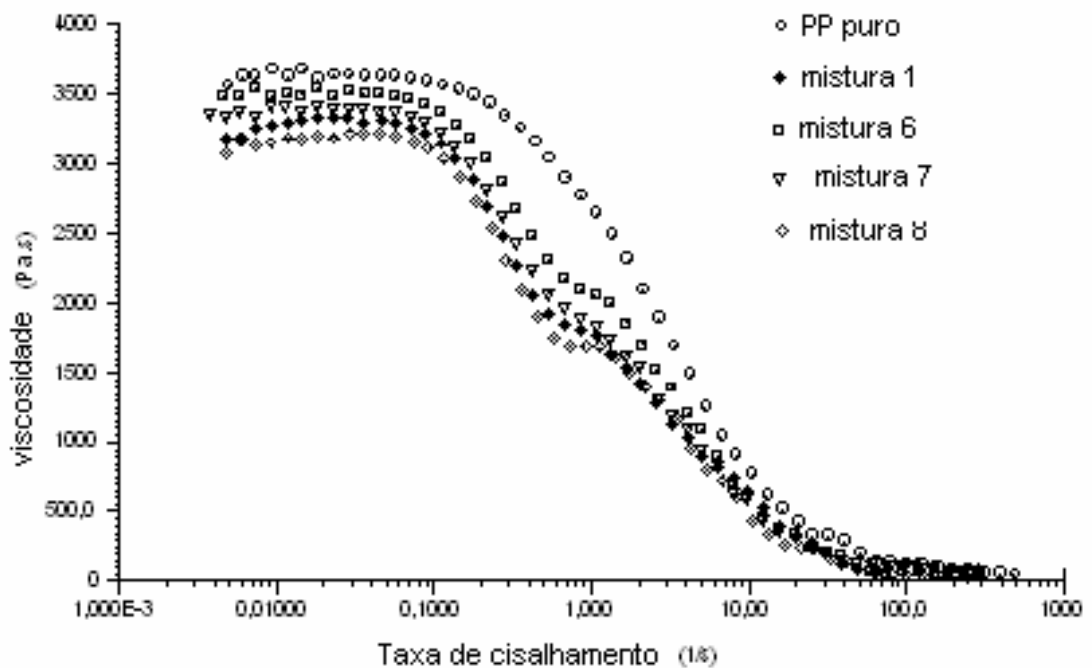


Figura 48 - Análise da taxa de cisalhamento de fluxo contínuo do PP puro e da mistura 1(bentonita/ sem tratamento/PP); mistura 6 (bentonita/TEA/álcool estearílico/PP); mistura 7 (bentonita/diclorodimetilsilano/álcool ,estearílico/PP) e mistura 8 (bentonita/SiCl₄/álcool estearílico/PP)

Comparando a variação da viscosidade complexa em função da freqüência angular (ω) do polipropileno comercial e das misturas de PP com argilas modificadas

(Figuras 49 (a), (b) e (c), pode-se observar que as misturas 6 e 8 apresentaram redução da viscosidade complexa em função da frequência angular.

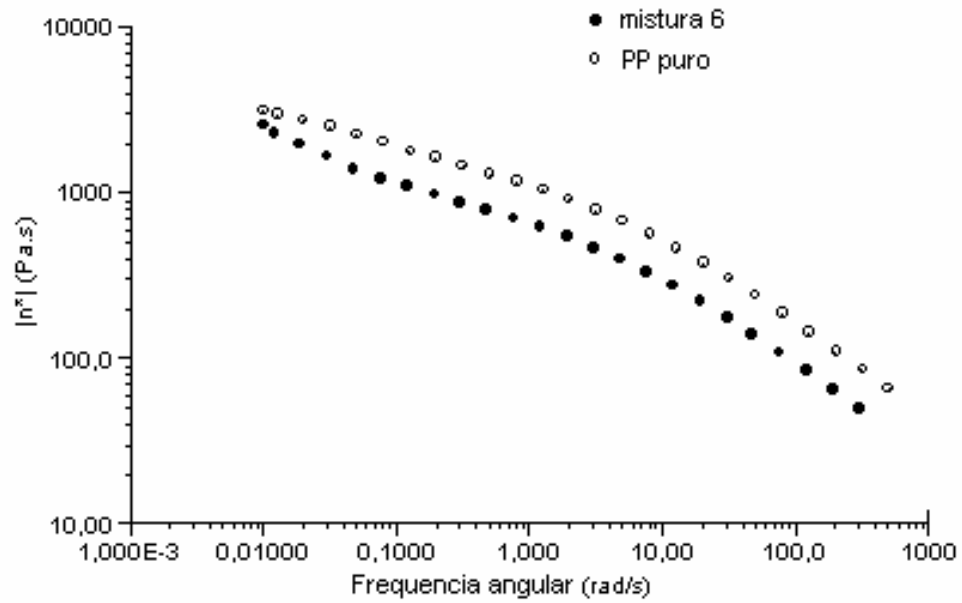


Figura 49 (a) - Análise da viscosidade complexa de fluxo oscilatório do PP puro e da mistura 6 (bentonita/TEA/álcool estearílico/PP)

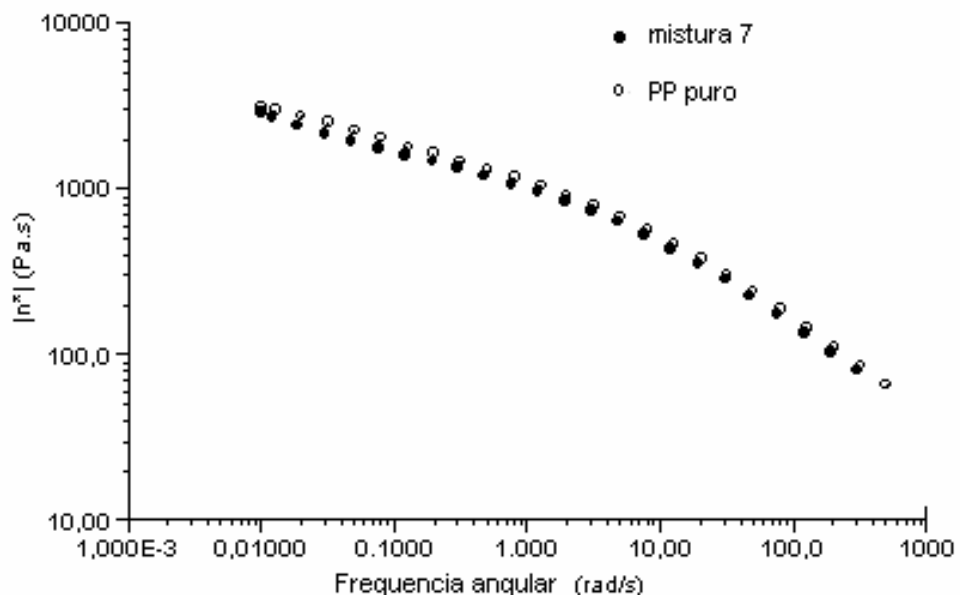


Figura 49 (b) - Análise da viscosidade complexa de fluxo oscilatório do PP puro e da mistura 7 (bentonita/diclorodimetilsilano/álcool estearílico/PP)

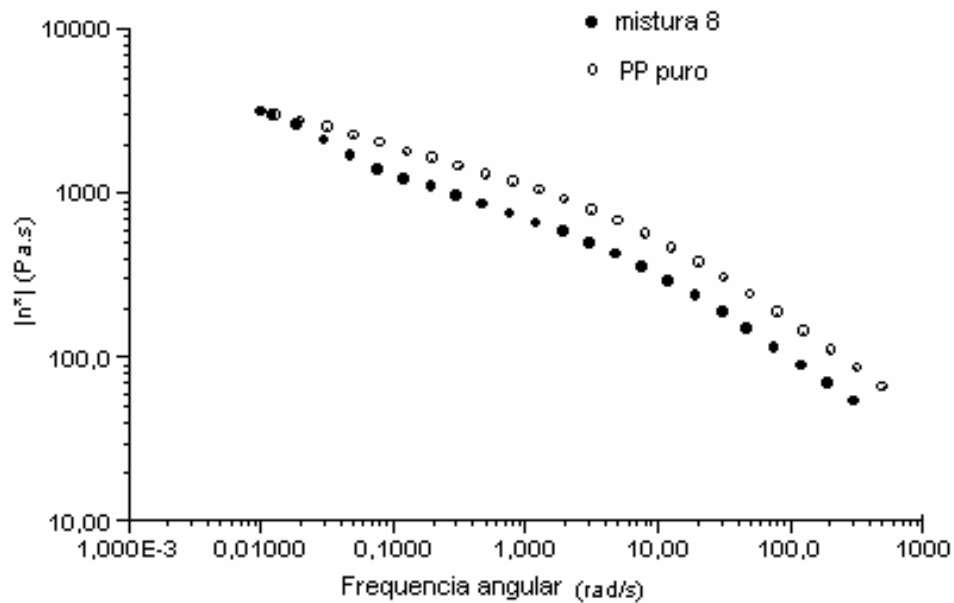


Figura 49 (c) - Análise da viscosidade complexa de fluxo oscilatório do PP puro e da mistura 8 (bentonita/SiCl₄/álcool estearílico/PP)

As Figuras 50 (a), (b) e (c) apresentam os módulos de armazenamento (G') e perda (G'') em função da frequência angular para as misturas 6, 7 e 8 comparadas com o PP puro.

Observa-se que em toda faixa estudada, os valores do módulo de perda são maiores em relação ao de armazenamento, tanto para o PP puro quanto para as misturas, indicando que estes materiais, nestas condições, se comportam como líquidos viscosos, dissipando energia sob forma de calor.

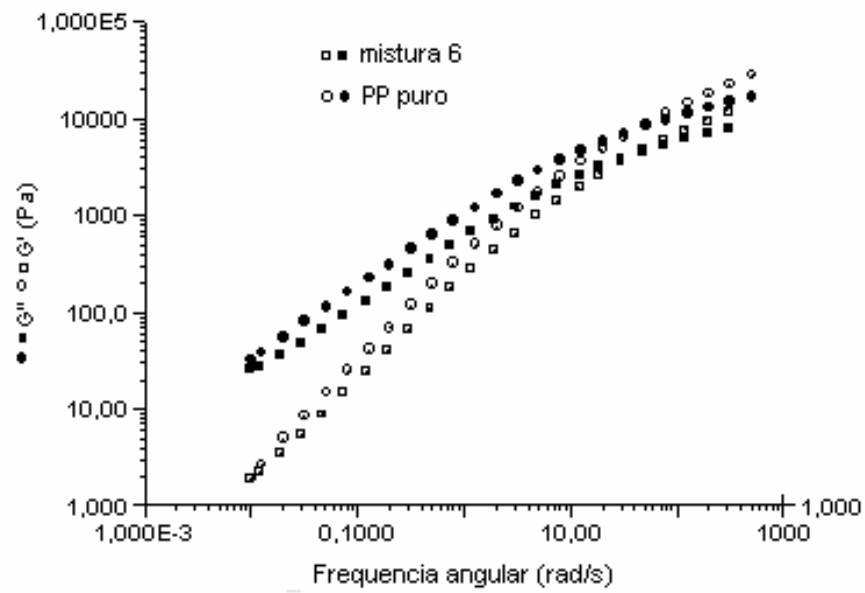


Figura 50 (a) - Análise reológica do PP puro e da mistura 6 (bentonita/TEA/álcool estearílico/PP)

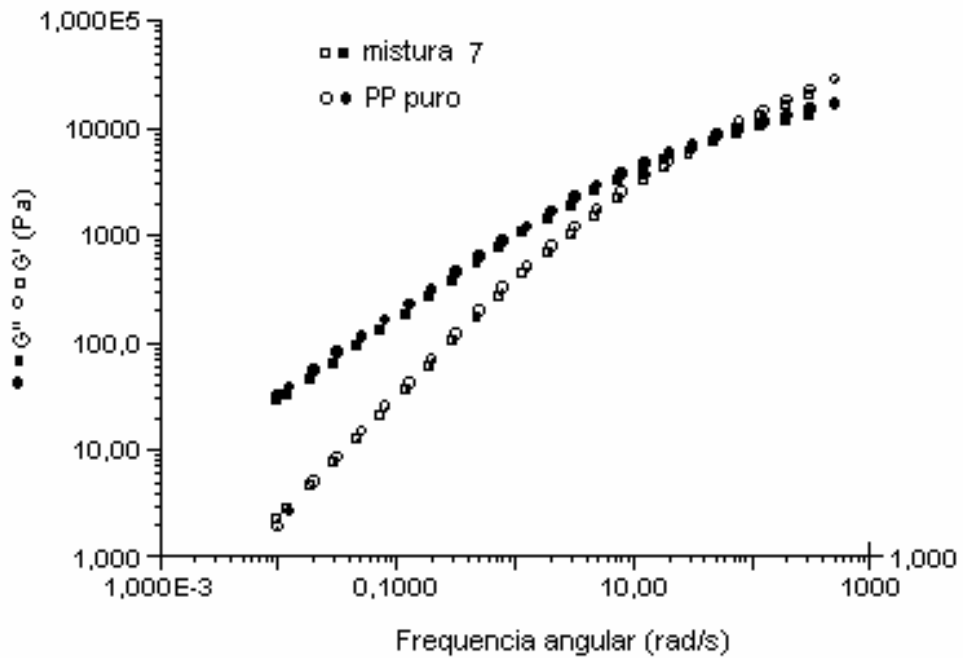


Figura 50 (b) - Análise reológica do PP puro e da mistura 7 (bentonita/diclorodimetilsilano/álcool estearílico)

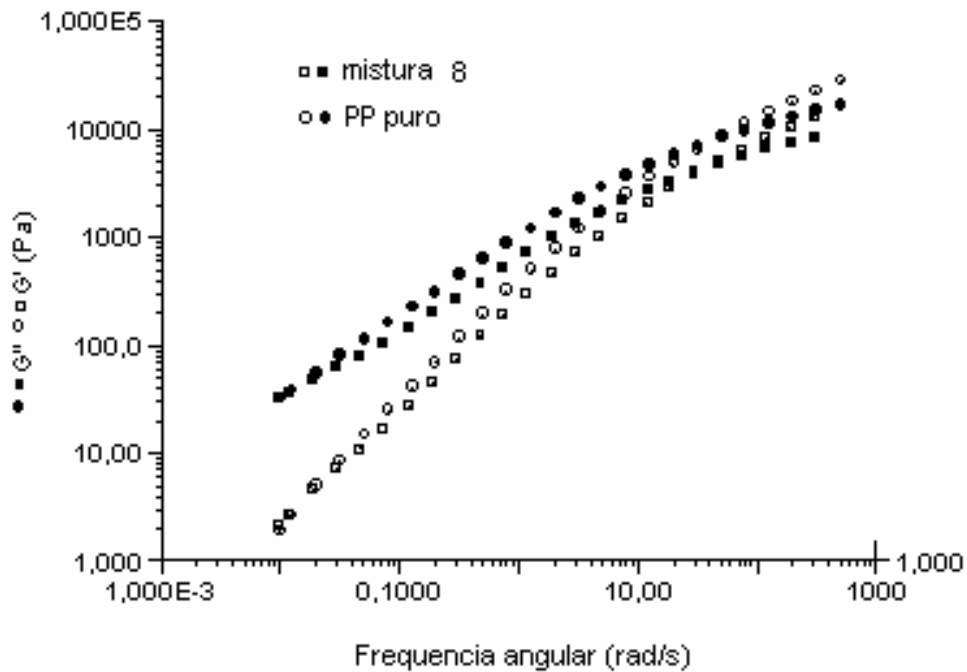


Figura 50 (c) - Análise reológica do PP puro e da mistura 8 (bentonita/SiCl₄/álcool estearílico/PP)

6.4.3 - Análise Termogravimétrica (TGA)

É possível observar através da Tabela 4, que em algumas misturas, especialmente 7, 13, 15 e 16, houve aumento da temperatura inicial de degradação e da $T_{m\acute{a}x}$ em relação ao PP puro, o que indica que a incorporação dessas cargas estudadas na matriz de PP melhorou suas propriedades térmicas.

A Tabela 4 mostra os resultados da T_{onset} e $T_{m\acute{a}x}$ do PP puro e dos compósitos de PP/ cargas.

Tabela 4 – Valores das temperaturas de degradação T_{onset} e $T_{máx}$ das misturas obtidas

Cargas	Materiais	Tratamento	T_{onset} (°C)	$T_{máx}$ (°C)	$T_{máx} - T_{onset}$ (°C)
—	PP puro	—	373,4	426,4	53,0
bentonita	mistura 6	TEA/álcool estearílico	373,1	423,4	50,0
	mistura 7	silano/álcool estearílico	407,3	437,2	29,9
	mistura 8	SiCl ₄ / álcool estearílico	350,3	394,6	44,3
	mistura 9	SiCl ₄ /PBLH	353,1	398,7	45,6
mica	mistura 10	TEA/álcool estearílico	392,2	438,1	45,9
	mistura 11	silano/álcool estearílico	383,6	432,5	48,9
vermiculita	mistura 12	TEA/álcool estearílico	378,7	428,1	49,4
	mistura 13	silano/álcool estearílico	406,7	450,5	43,8
serragem de madeira	mistura 14	TEA/álcool estearílico	380,8	424,1	43,3
	mistura 15	silano/álcool estearílico	441,3	456,6	15,3
fibras de celulose	mistura 16	TEA/álcool estearílico	390,8	437,6	46,8
	mistura 17	silano/álcool estearílico	381,2	433,9	52,7

Nota-se ainda que a mistura 15 apresentou T_{onset} e $T_{máx}$ maiores, mostrando assim ser mais estável termicamente em comparação a outras. Neste caso, a carga utilizada foi a serragem de madeira. Deve-se salientar que o aumento na T_{onset}

chegou a quase 70 °C e na $T_{m\acute{a}x}$ superou 30 °C em comparação com as do PP puro. Além disso, houve na maior parte das amostras, diminuição da diferença entre $T_{m\acute{a}x}$ e T_{onset} , indicando que a temperatura inicial de degradação aumentou, porém ela ocorreu a taxas maiores, o que é típico de nanocompósitos.

As misturas destacadas na Tabela 4 apresentaram propriedades térmicas visivelmente superiores às do PP puro. Vale salientar que tanto para a bentonita, vermiculita, como para a serragem de madeira, o tratamento com silano seguido de álcool estearílico foi o que resultou em maior estabilidade térmica para os nanocompósitos. Nota-se que as misturas com mica foram as que menos influenciaram a estabilidade térmica da matriz de PP, o que era esperado, uma vez que não se detectou praticamente nenhuma variação estrutural com as reações na mica.

6.4.4 - Microscopia Óptica

- Aspecto Morfológico

As Figuras 51 (a) a 51 (f) mostram as micrografias de microscopia ótica dos nanocompósitos de polipropileno obtidos pela técnica de intercalação por fusão, empregando-se 2,5 % p/p de argilas submetidas a diferentes tratamentos (misturas 1, 6, 7, 8 e 9) e do PP puro. Utilizou-se microscópio óptico com objetiva de 2 x, aumento de 3 vezes e com luz de fundo.

Através das micrografias observam-se diferenças no aspecto morfológico dos polímeros obtidos quanto à dispersão macroscópica das partículas inorgânicas (argilas) na matriz de polipropileno.

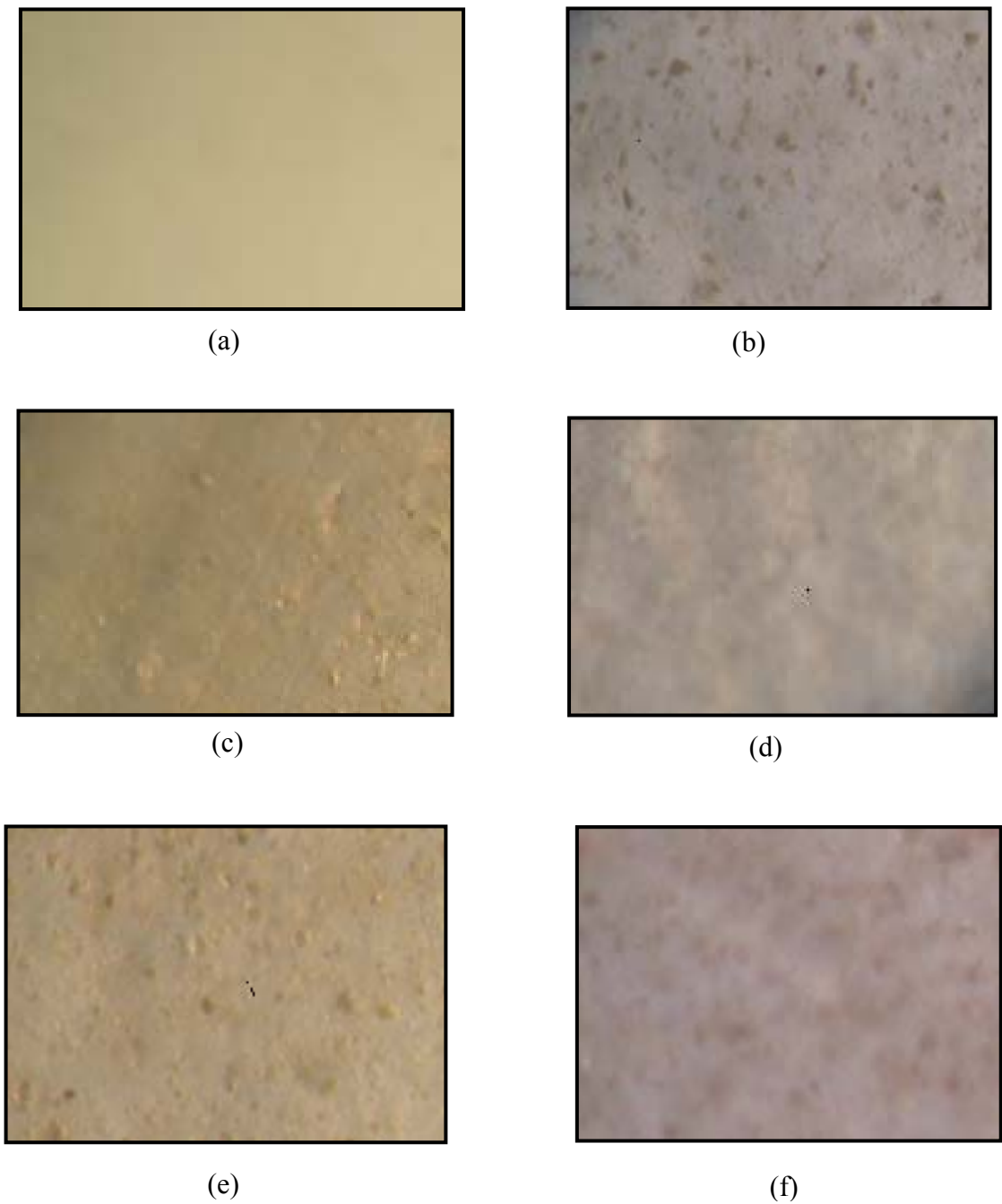


Figura 51 - Microscopia óptica das misturas de PP comercial e argilas (2,5 % p/p).
(a) PP comercial puro; (b) mistura 1 (bentonita sem tratamento/PP); (c) mistura 6 (bentonita/TEA/álcool estearílico/PP); (d) mistura 7 (bentonita/diclorodimetilsilano/álcool estearílico/PP); (e) mistura 8 (bentonita/SiCl₄/álcool estearílico/PP) e (f) mistura 9 (bentonita/SiCl₄/PBLH/PP)

Nota-se ainda que o PP misturado à argila sem tratamento (Figura b), apresenta partículas de argila bem definidas, com diferentes tamanhos e estados de agregação, indicando a não homogeneidade da mistura.

Por sua vez as misturas 6 a 9 (Figuras c a f), respectivamente, mostraram que o tamanho das partículas de argila diminuiu em relação à amostra com argila sem tratamento. Pode - se observar a aparente formação de bolhas nas amostras, devido à evolução de etano derivado do tratamento realizado com o reagente TEA.

Possivelmente a observação dessas partículas microscópicas na matriz de PP seria devido ao baixo tempo/cisalhamento, o qual não foi suficiente para a total dispersão da argila na matriz de PP, bem como a forma como as amostras foram processadas, cujo cisalhamento pode ter sido insuficiente para promover uma boa mistura.

É importante salientar que as amostras contendo as argilas modificadas mostraram-se mais transparentes em comparação à matriz de PP, o que indica que houve diminuição da cristalinidade do PP.

7- CONCLUSÕES

- Através da análise dos difratogramas de raios X, observou-se que os tratamentos químicos realizados nas cargas modificadas indicam que houve modificação na sua estrutura original.
- Em relação aos diferentes tratamentos químicos realizados, a mica foi a que menos mostrou variação na sua estrutura, enquanto que a vermiculita foi a que mais sofreu modificação.
- As análises de raios X realizadas nas misturas de polipropileno/cargas modificadas, aparentemente indicaram que em geral houve alteração na cristalinidade da matriz, especialmente, nas misturas com baixos teores de carga.
- A análise de espectrometria de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier, realizadas nas cargas modificadas, indicou a presença dos grupos funcionais relativos aos diferentes tratamentos químicos.
- Através da análise termogravimétrica realizada nas misturas de PP/carga modificada observou-se que especialmente nas misturas com bentonita, vermiculita e serragem de madeira, todas tratadas com silano seguida de álcool estearílico, ocorreu o aumento das temperaturas de degradação, o que indica que a incorporação dessas cargas estudadas na matriz de PP, melhorou suas propriedades térmicas.

8 - SUGESTÕES

- Investigar outros tipos de silanos como tratamentos químicos nas argilas para preparação de nanocompósitos de polipropileno.
- Realizar misturas de PP/carga em extrusora de dupla-rosca, para aumentar a dispersão da carga na matriz.
- Adicionar PP-maleatado nas misturas de PP/cargas, para aumentar a compatibilidade com a matriz.
- Avaliar as propriedades de barreira e mecânicas dos nanocompósitos de polipropileno, realizando o processamento à vácuo na produção do corpo de prova de forma a investigar possíveis aplicações para os materiais obtidos.
- Fazer teste de flamabilidade desses materiais.

9 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] JORDAN, J.; JACOB, K. I.; TANNENBAUM, R.; SHARAF, M. A.; JASIUK, I. Experimental trends in polymer nanocomposite – a review, **Materials science & engineering A**. 393, 2005. p.1-11 *apud* GARCÉS, M.; MOLL, D. J.; BICERANO, J.; FIBIGER, R.; CLEOD, D. G. Polymer nanocomposite for automotive application. **Advencial materials** v. 12, 2000. p. 1835-1839 .BERGMAN, J. S.; CHEN. H.; GIANNELIS, E. P.; THOMAS, M. G; COATES, G. W **Chem. Commum**, 1999. 179 p.
- [2] JOONG-HEE LEE , *et al.* “ Properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites prepared by melt intercalation with a PP-g-MA compatibilizer”. **Composites Science and Technology**, v.65, 2005. p.1996–2002.
- (3) LEW, C. Y.; MURPHY, W. R.; McNALLY, G. M.; “Preparation and properties of polyolefin-clay nanocomposites”, **Polymer Engineering and Science**, v.44, 2004. p. 1027-1035.
- [4] GAO, F. Clay Polymer Composites: the story, **Materials Today** v.7, 2004. p.50-55.
- [5] HE, A. *et al.* “Isotactic Poly(propylene)/ Monoalkylimidazolium - Modified Montmorillonite Nanocomposites”: Preparation by Intercalative Polymerization and Thermal Stability Study. **Macromol. Rapid. Commun.**, v. 25, n.24, p. 2008–2013, dez. 2004.
- [6] HE, A.; WANG, L.; Li, J.; DONG, J. Y.; HAN, C. C. “Preparation of exfoliated isotactic polypropylene/alkyl-triphenylphosphonium-modified montmorillonite nanocomposites via in situ intercalative polymerization”. **Polymer**, v. 47, n. 6, p.1767–1771, mar. 2006
- [7] Nanocor. Disponível em: <<http://www.nanocor.com>>. Acesso em: 29 Set. 2007. **Revista Matéria**. Disponível em: <http://www.materia.coppe.ufrj.br>. Acesso em: 29 Set. 2007

- [8] TON-THAT, M.T;PERNIN-SARAZIN, F; COLE. K.C,BUREAU, M.N.;DENAULT, J. "Polyolefine nanocomposites: formulation and development", **Polymer Engineering and Science** v.44, 2004. p.1212-1219
- [9] KOJIMA Y, USUKI A, KAWASUMI M, OKADA A, KURAUCHI T, KAMIGATO O. "Synthesis of Nylon6-Clay Hybrid by Montmorillonite Intercalated with –Caprolactam". **Journal Polymer Science Part A: Polym. Chem.** v.3, 1993 p.983
- [10] DENAULT, J.; LABRECQUE, APUD WILLIAM GACITUA E. ALDO BALLERINI A. JINWEN ZHANG. "Polymer Nanocomposites: Synthetic And Natural Fillers". A Review Maderas. **Science Technology** v.7, n.3, 2005. p. 159-178.
- [11] SANTOS, P.S.; **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2.ed. editora Edgard Blucher. São Paulo, Brasil, 1986, p. 66-68
- [12] STROEVE, P.;Y.C.KE.; "Polymer-layred Silicate and Silica Nanocomposites",1 st Edition, **Elsevier**, 2005 p.15
- [13] HANCOCK, M.; ROTHON, R.N. "Principal types of particulate fillers". In: Particulate filled polymer composites. Rothon, R.N. (ed.), Manchester: **Westean Europe**, 1995, cap. 2, p. 47-87.
- [14-] MICA. In: "Enciclopédia Mirador Internacional", Houaiss, A. (ed.) **Enciclopédia Britânica do Brasil Publicações Ltda**, São Paulo, 1995, v. 14 , p. 7588-7589.
- [15] FURTADO, C.R.G. **Substituição parcial de negro de fumo e sílica por mica em composições elastoméricas de SBR**. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) - Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano,Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1996. Orientador:Regina Célia Reis Nunes.
- [16] WYPYCH, G. "Souces of fillers, their chemical composition, properties and morphology". In: Handbook of Fillers. New York: **Chem Tec Publishig**, 2nd Edition, 1999, cap. 2, p. 112-115.

[17] PINTO, U.A.; VISCONTE, L.L.Y.; NUNES, R.C.R. "Mechanical properties of thermo plastic polyurethane elastomers with mica and aluminum trihydrate". **European Polymer Journal**, v.37, n.9, 2001. p. 1935-1937.

[18] PASTORINI, M.T. **Misturas de ABS/policarbonato com mica – Aspectos técnicos e de mercado**, Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) - Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1998. Orientador: Regina Célia Reis Nunes.

[19] NUGAY, N.; KUSEFOGLU, S.; ERMAN, B. "Swelling and static-dynamic mechanical behavior of mica-reinforced linear and star-branched polybutadiene". **Journal of Applied Polymer Science**, v. 66, 1997.p. 1943-1952.

[20] FURTADO, C.R.G.; LEBLANC, J.L.; NUNES, R.C.R. "Fatigue resistance of mica-carbon black-styrene butadiene rubber (SBR) compounds". **European Polymer Journal**, v. 35, 1999. p. 1320-1325.

[21] WADDELL, W.H. "Use of nonblack fillers in tire compounds". **Rubber Chemistry and Technology**, v. 69, n. 3, 1996. p. 377-423.

[22] OSMAN, M.A.; ATALLAH, A.; MULLER, M.; SUTER, U.W. "Reinforcement of poly(dimethylsiloxane) networks by mica flakes". **Polymer**, v. 42, 2001. p. 6545-6556.

[23] DEBNATH, S.; DE, S.K.; KHASTGIR, D. "Ambient electrical properties of mica-styrenebutadiene rubber composites". **Rubber Chemistry Technology**, v.61, p.555-567, Sep./Oct. 1988.

[24] ESCÓCIO, V.A.; MARTINS, A.F.; VISCONTE, L.L.Y.; NUNES, R.C.R. "Influência da mica nas propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas de composições de borracha natural". **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.13, n. 2, 2003. p. 130-134.

- [25] DEBNATH, S.; DE, S.K.; KHASTGIR, D. "Effects of silane coupling agents on mica-filled styrene-butadiene rubber". **Journal of Applied Polymer Science**, v. 37, 1989. p. 1449- 1464, *Apud* JORGE, R.M. **Mica em composições de borracha natural**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) - Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2000. Orientador: Regina Célia Reis
- [26] FERNANDES J. O. U; SAMPAIO J. A.; SILVIA C.A .F. Vermiculita, cap.32, **Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações CETEM**, 2005. p. 677 - 698.
- [27] GACITUA, W.E.; BALLERINI, A.A.; ZHANG, J. "Polymer Nanocomposites: Synthetic And Natural Fillers". A Review Maderas. **Science Technology** v.7, n.3, 2005. p. 159-178.
- [28] BONDESON,D.; Mathew A.; Oksman K. "Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis Cellulose". **Polymer**, v.13, 2006. p. 171 –180.
- [29] SANADI, A.R.; CAULFIELD, D.F.; JACOBSON, R.E. "Agrofiber thermoplastic composites, paper and composites from Agro-Based Resources". **Lewis Publishers**, cap. 12, 1997. p. 377- 401
- [30] ICHAZO, M.N.; ALBANO, C.; GONZÁLEZ, J.; PERERA, R. E CANDAL, M.V. "Polypropylene/wood flour composites: treatments and properties". **Composite structures**, v. 54, 2001. p. 207-214
- [31] KAZAYAWOKO, M.; BALATINECZ, J.J.; MATUANA, L.M. "Surface modification and adhesion mechanisms in woodfiber-polypropylene composites". **J. Matl. Sci.** v.34, 1999. p. 6189-6199.
- [32] COUTINHO, F.M.B.; COSTA, T.H.S. "Performance of polypropylene-wood fiber composites", **Polymer Testing** v.18, 1999. p. 581.

- [33] FELIX, J.M.; GATENHOLM, P. "The Nature of adhesion in composites of modified cellulose fibers and polypropylene". **J. Appl. Polym. Sci**, v. 42, 1991.p. 609-620.
- [34] YOUNGQUIST, J.A.; KARMAKER, A.C. "Injection Molding of Polypropylene reinforced with short jute fibers". **J. Appl. Polym. Sci** v.62, 1996. p. 1147-1151.
- [35] GASSAN, J.; BLEDZKI, A. "The influence of fiber-surface treatment on the mechanical properties of jute polypropylene composites". **Composites:Part A**, 1997. p.1001-1005.
- [36] KARNANI, R.; KRISHNAN, M.; NARAYAN, R. "Bio-fiberreinforced polypropylene composites". **Polymer Eng. & Sci**. v.7, n. 2, 1997. p. 476-483.
- [37] WU, J.; YU, D.; CHI-MING, C.; KIM, J.; MAI, Y. "Effect of fiber pretreatment condition on the interfacial strenght and mechanical properties of wood fiber/PP composites". **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 76, 2000. p. 1000-1010.
- [38] FROLLINI, E.; LEÃO, A.L.; MATTOSO, L.H.C. "Natural Polymers and Agrofiber Based Composites", **Embrapa Instrumentação Agropecuária**, S.Carlos, SP, **2000**
- [39] CORREA, C. A. *et al.* "Compósitos termoplásticos com madeira" *apud* Jones, F.R. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 13, nº 3, p. 154-165, 2003
- [40] BARBOSA, R.; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A. de; ITO, E. N. "Preparation of organophilic clays and development of polyethylene nanocomposites. Part 2: flammability behavior". **Polymer**, *apud* BODY, S. A.; MORTLAND, M. M. & CHIOU, C. T. **Americ. Journ.**, v.54, 1988. p.652.
- [41] VIEIRA J., C. L.; PINTO, C. A.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R. & BUCHLER, P. M. - "Sintetização de Argilas Organofílicas Visando seu Uso no Controle Ambiental de Resíduos de Fenol", in: Anais do 46º **Congresso Brasileiro de Cerâmica**, p. 1685, São Paulo/SP, 2002.

[42] KORNMANN, X. - "Synthesis and Characterization of Thermoset - clay Nanocomposites", Introduction, Lulea Tekniska Universite, (1999).

[43] ZANETTI, M.; LOMAKIN, S.; CAMINO, G. **Macromol Mater Eng** 2000, p.279.

[44] CHANG, J.H.; SEO, B.S.; HWANG, D.H. **Polymer** v.43, 2002. p. 2969 Apud CHANG, J.H.; AN, Y.U.; CHO, D.; GIANNELIS, E.P. "Poly(lactic acid) nanocomposites: Comparison of their properties with montmorillonite and synthetic mica (II)". **Polymer**, v. 44, 2003. p. 3715-3720.

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

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

[47] GARCÍA-LÓPEZ, D.; PICAZO, O. MERINO, J. C. & PASTOR, J. M. - **European Polymer Journal**, v.39, 2003. p.945.

[48] LIU, X.; WU, Q. "PP/clay nanocompósitos prepared by grafting – melt intercalation". **Polymer**, v.42, 2001. p. 10013-10019.

[49] LI, J.; ZHOU, C.; GANG, W. "Study on non isothermal crystallization of maleic anhydride grafted polypropylene/montmorillonite nanocomposite". **Polymer Testing**, v.22, 2003. p. 217-223.

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

[51] KOH, S; DIXON, J. B. "Preparation and application of organominerals as sorbents of phenol, benzene and toluene". **Applied Clay Science**, v.18, 2001. p. 111-122.

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

[53] WYPYCH, F.; SATYANARAYANA, K. "Functionalization of single layers and nanofibers: a new strategy to produce polymer nanocomposites with optimized properties". **Journal of Colloid and Interface Science**. **In press**.

[54] BARBOSA, R.; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A. de; ITO, E. N. "Preparation of organophilic clays and development of polyethylene nanocomposites. Part 2: flammability behavior", **Polymer**, vol.17, n. 2, 2007. p. 0104-1428.

[55] ZHAO *et al.* "Mechanical, thermal and flammability properties of polyethylene/clay nanocomposites". **Polymer Degradation and Stability** v.87, 2005. p. 183 e189.

[56] ZENG Q. H.; A. B. YU, G. Q. (MAX) LU AND D. R. PAUL. "Clay-Based Polymer Nanocomposites: Research and Commercial Development". **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v.5, 2005. p.1574–1592.

[57] WYPYCH, F.; SATYANARAYANA, K. "Functionalization of single layers and nanofibers: a new strategy to produce polymer nanocomposites with optimized properties". **Journal of Colloid and Interface Science**. **In press**. apud William Gacitua. Aldo Ballerini A. Jinwen Zhang Polymer Nanocomposites: 'Synthetic And Natural Fillers" A Review Maderas. **Science Technology** v.7, n.3, 2005. p. 159-178.

[58] SILBERGLITT, "Nanomaterials: New Trends. Dekker Encyclopedia of Nanoscience and nanotechnology". apud KAWASUMI, M.; HASEGAWA, N.; KATO, M.; USUKI, A.; OKADA, A. "Preparation and mechanical properties of polypropylene clay hybrids". **Macromolecules**, v.30, n.20, 1997. p.6333 e 6338.

[59] KAWASUMI, M.; HASEGAWA, N.; KATO, M.; USUKI, A.; OKADA, A. "Preparation and mechanical properties of polypropylene e clay hybrids". **Macromolecules**, v.30, n.20, 1997. p.6333 e 6338.

[60] ZHAO, C.; FENG, M.; GONG, F.; QIN, H.; YANG, M.; “Preparation and characterization of polyethylene/clay nanocomposites by using chlorosilane-modified clay”. **J. Appl. Polym. Sci**, v.3,n.2, 2004. p.676.

[61] GARCÉS, J.M. et al. “Polymer nanocomposites for automotive applications”, **Polymer** v. 43, n.8, 2002. p. 2123–2132.

[62] TANG, Y.; HU, Y.; WNG,, S.; GUI, Z.; CHEN, Z.; FAN, W.; “Novel preparation of poly(propylene)-layered silicate nanocomposites” , **Journal of Applied Polymer Science**, v.89, 2586-2588. 2002.

[63] GARCÉS, J.M. et al. “Polymer nanocomposites for automotive applications”. Apud BERGMAN, et al. Chem Commun . **Polymer**, v.45, 2004. p.7639.

[64] ZANG, Y-Q; LEE, J-H; RHEE, J. M.; RHEE, K. Y.; “Polypropylene-clay nanocomposites prepared by in situ grafting-intercalating in melt” , **Composites Science and Technology**, v.64, 2003. p.1383-1389.

[65] BRETAS, Rosário Elida Suman, et al. **Reologia de polímeros fundidos**. 2 ed. EdUFSCar, 2005. 21p

[66] FARAH, Marcelo.; “Evaluation of Rheological Properties of Virgin HDPE/Recycled HDPE Blends” Apud YOO, H. J. **Advances in Polymer Technology**, v.13, 1994. p.201-205

[67] OSSWALD, T. & MENGES, G. “Materials Science of Polymers for Engineers”, New York : **Hanser Publishers**, 1995. 475 p.

[68] MACOSSKO, C. W. ; “Rheology Principles, Measurements, and Applications”, New York: **VCH Publishers**, 1994. 549p.

[69] BRETAS, R. E. S.; “A reologia dos polímeros para ligas e iniciados”. **Plástico Moderno**, v.176, 28- 35. 1987.

[70] DEALY, J. M.; WISSBRUN, K. F.; “Melt rheology and its role in plastic processing”. **Van Nostrand**, New York, cap. 1, 1999. p. 1-41.

[71] PASTORINI, M. T.; “**Misturas ABS/polycarbonato e mica. Aspectos técnicos e de mercado**”. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) - Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1998. Orientadores: Regina Célia Reis Nunes e Carlos Alberto Hemais.

[72] FERRY, J. D.; “Viscoelastic Properties of Polymers”, Second Edition, New York : **Jonh Wiley & Sons**, 1970. 671p.

[73] PATNAIK, P. Dean’s Analytical Chemistry Handbook – Section 9 – X-Ray Methods. Disponível em: <<http://www.digitalengineeringlibrary>>. Acesso em 26 Nov. 2006

[74] MATOS, J.R.; MACHADO, L.D.; “Análise Térmica – Termogravimetria”. In: Canevarolo Jr., S. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. Brasil: Artliber, 2004, p.209-228

[75] OSSWALD, T. A.; “Polymer processing fundamentals”. **Hanser Publishers**, Munich, cap. 3, p. 47-66. 1998.

[76] BRETAS, R. E. S. & D’AVILA, A.; “Reologia de polímeros fundidos”. **Editores da UFScar**, cap. 5, p. 126-131. 2000

[77] BURFIELD, D.R.; LOI, P.S.T.; “The use of infrared spectroscopy for determination of polypropylene stereoregularity”. **J. Appl. Polym. Sci**, v. 36, p. 279-293, 1988.

10-ANEXOS

ANEXO 1- Perfil de TGA do PP puro	84
ANEXO 2 – Perfil de TGA da mistura 6 (argila/TEA/álcool estearílico (2,5%)/PP) comercial/irganox(0,02%)	84
ANEXO 3 – Perfil de TGA da mistura 7 (argila/diclorodimetilsilano/ álcool estearílico (2,5%)/PP/irganox(0,02%)	85
ANEXO 4 – Perfil de TGA mistura 8 (argila/tetracloroeto de silício/ álcool estearílico (2,5%)/PP/irganox(0,02%)	85
ANEXO 5 – Perfil de TGA da mistura 9 (argila/tetracloroeto de silício/PBLH(2,5%)/ PP/irganox (0,02%)	86
ANEXO 6 – Perfil de TGA mistura 10 (mica/TEA/ álcool estearílico (2,5%)/ PP/irganox (0,02%)	86
ANEXO 7 – Perfil de TGA da mistura 11- mica/diclorodimetilsilano/ estearílico (2,5%)/ PP/irganox (0,02%)	87
ANEXO 8 – Perfil de TGA da mistura 12 (vermiculita/ TEA/ álcool estearílico (2,5%)/ PP/irganox (0,02%)	87
ANEXO 9 – Perfil de TGA da mistura 13 (vermiculita/diclorodimetilsilano/ álcool estearílico (2,5%)/PP/irganox(0,02%)	88
ANEXO 10 – Perfil de TGA da mistura 14 (s.madeira/TEA/ álcool estearílico (2,5%)/ PP/irganox	88
ANEXO 11 – Perfil de TGA da mistura 15 (s.madeira /diclorodimetilsilano/ álcool estearílico (2,5%)/PP/irganox(0,02%)	89

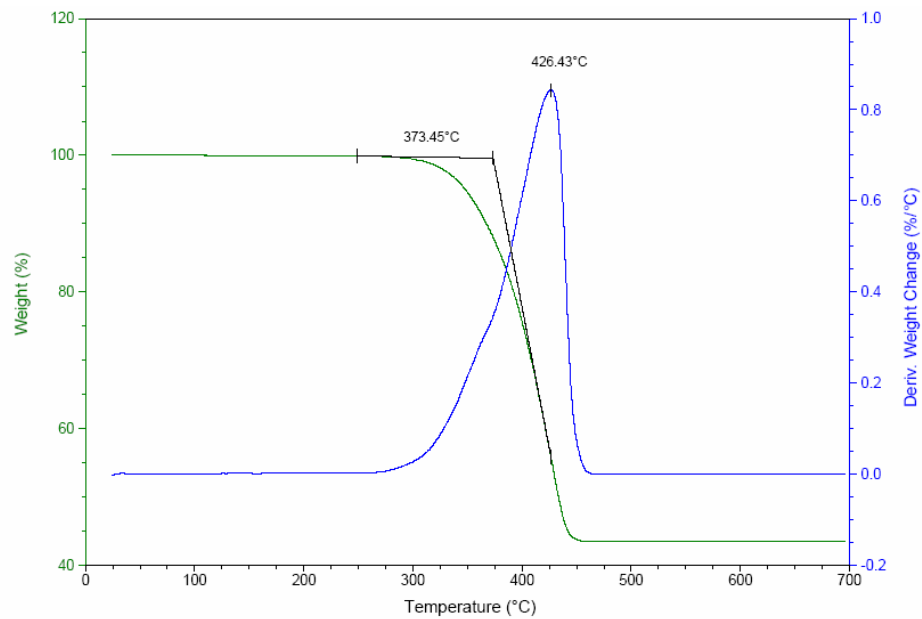
ANEXO 12 – Perfil de TGA da mistura 16 (celulose/TEA/
álcool estearílico (2,5%)/PP comercial/irganox (0,02%)

89

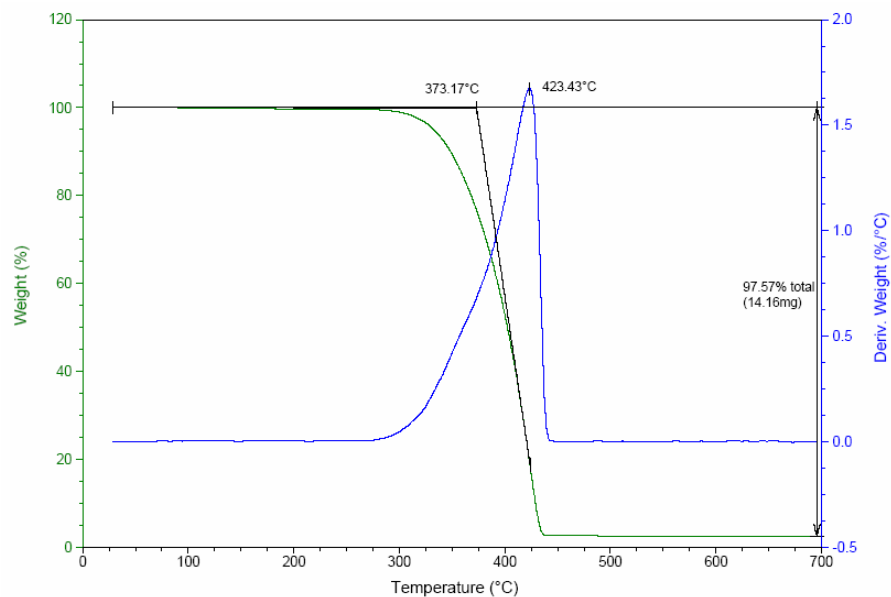
ANEXO 13 – Perfil de TGA da mistura 17 (celulose/diclorodimetilsilano/
álcool estearílico (2,5%)/PP comercial /irganox (0,02%)

90

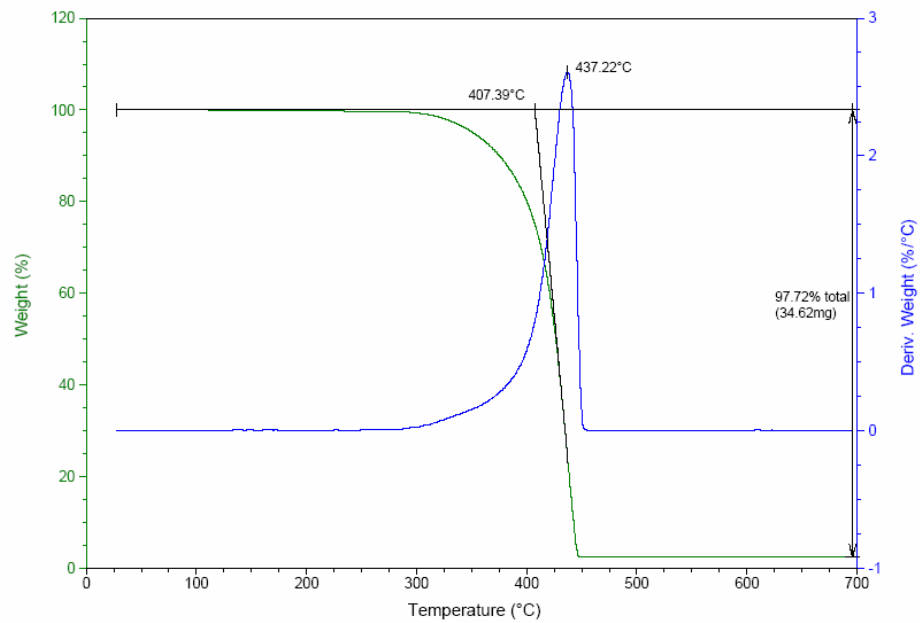
ANEXO 1- Perfil de TGA do PP puro



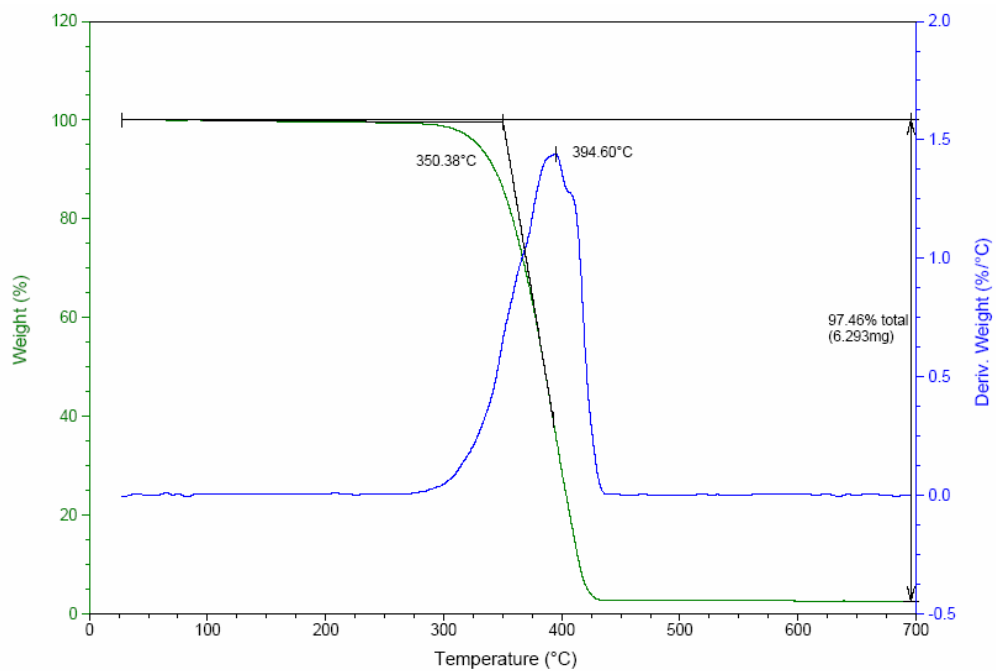
ANEXO 2 – Perfil de TGA da mistura 6 (bentonita/TEA/álcool estearílico (2,5%)/PP
comercial/irganox (0,02%)



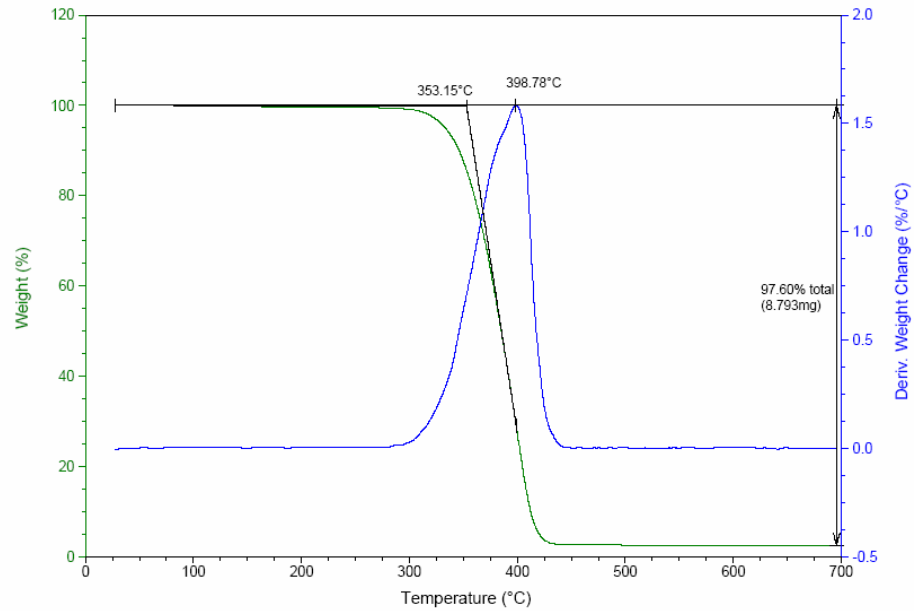
ANEXO 3 – Perfil de TGA da mistura 7 (bentonita/diclorodimetilsilano/ álcool estearílico (2,5%)/PP/irganox (0,02%)



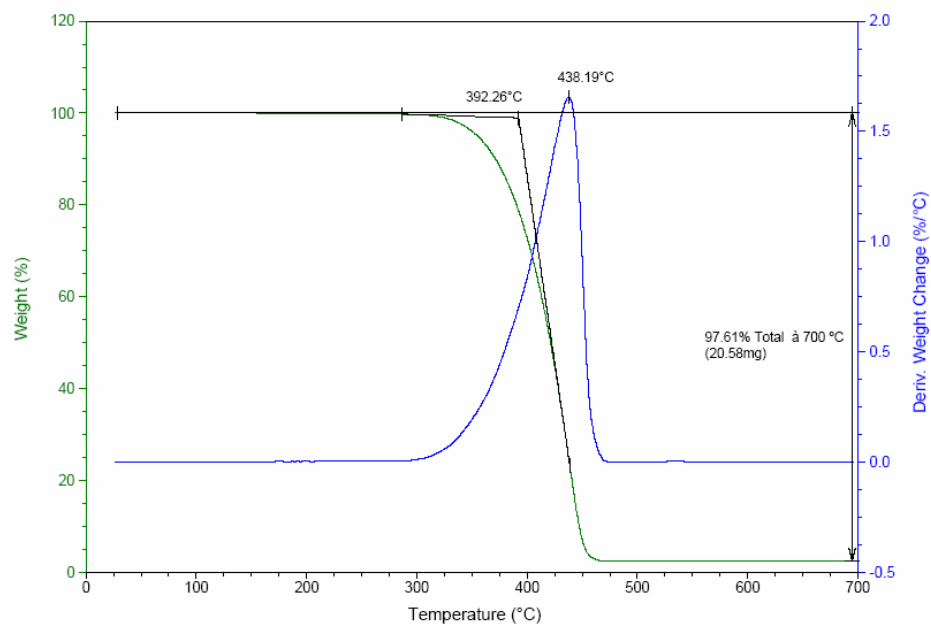
ANEXO 4 – Perfil de TGA da mistura 8 (bentonita/tetracloro de silício/ álcool estearílico (2,5%)/PP/irganox (0,02%)



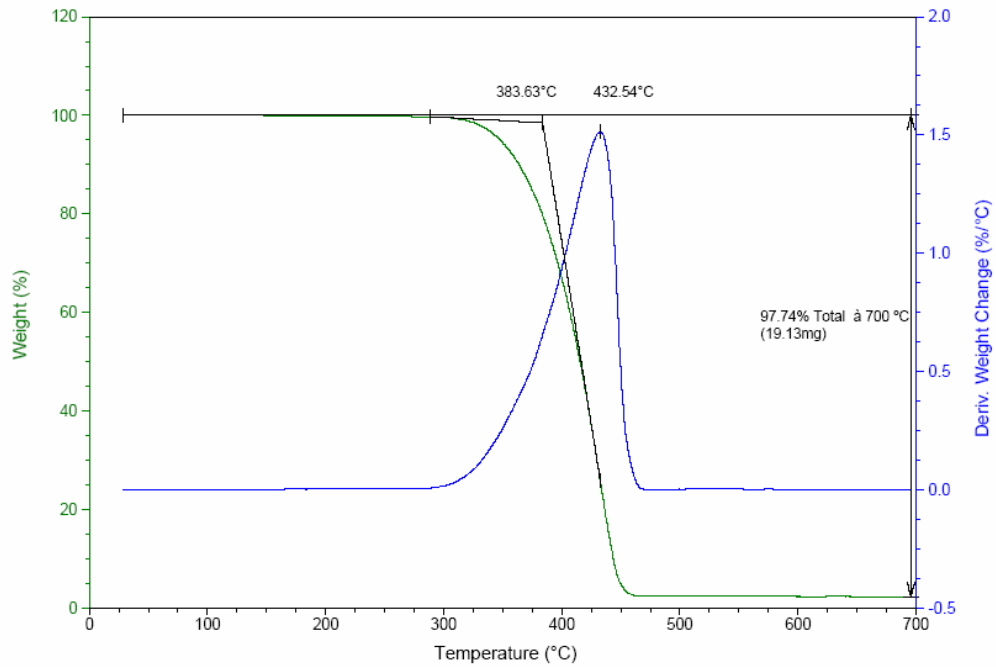
ANEXO 5 – Perfil de TGA da mistura 9 (bentonita/tetracloroeto de silício/PBLH (2,5%)/PP/irganox (0,02%))



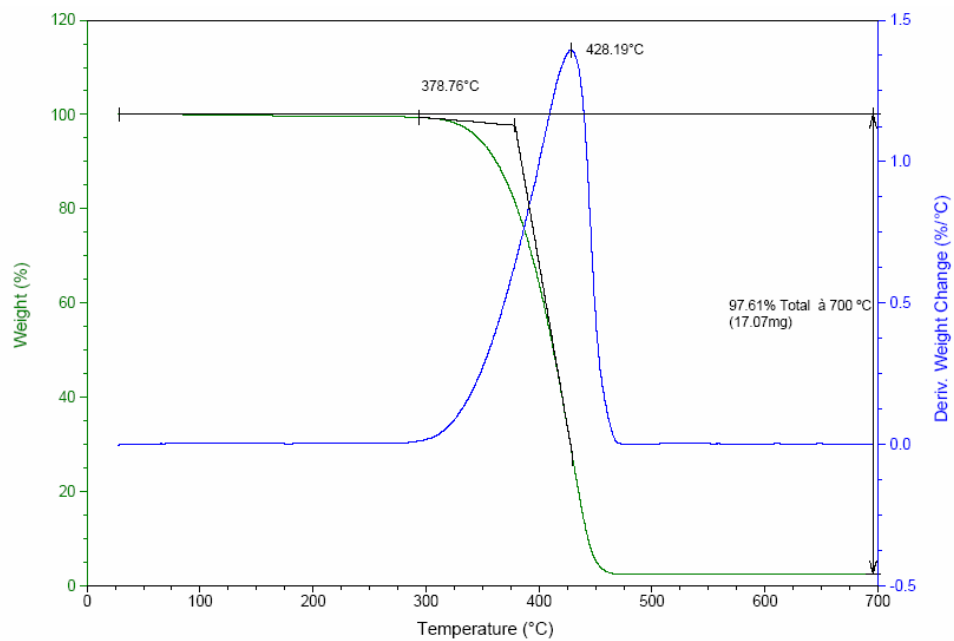
ANEXO 6 – Perfil de TGA da mistura 10 (mica/TEA/ álcool estearílico (2,5%)/PP/irganox (0,02%))



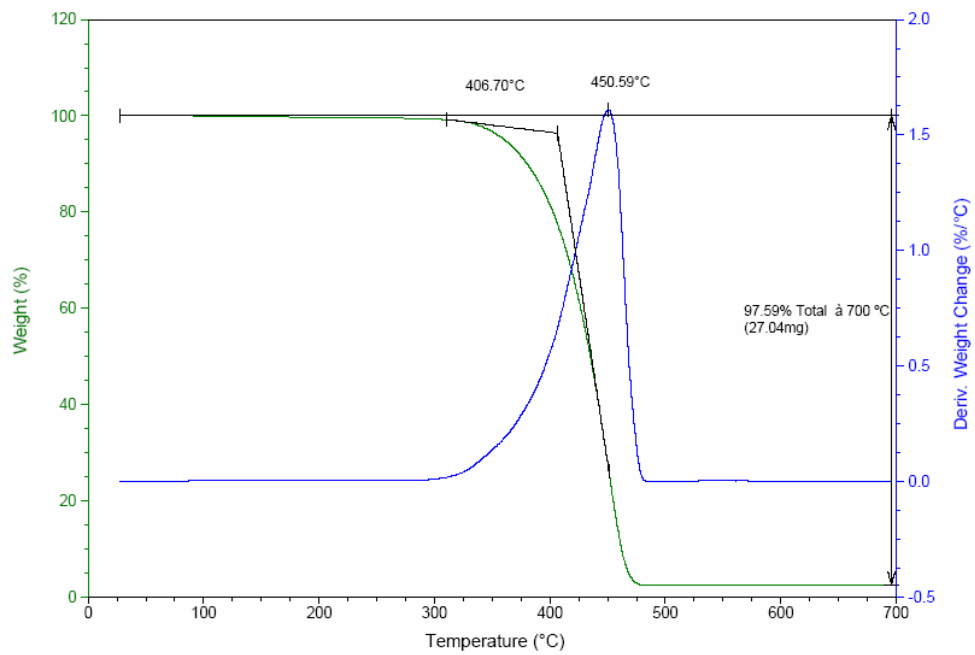
ANEXO 7 – Perfil de TGA da mistura 11 (mica/diclorodimetilsilano/ álcool estearílico (2,5%)/PP/irganox (0,02%)



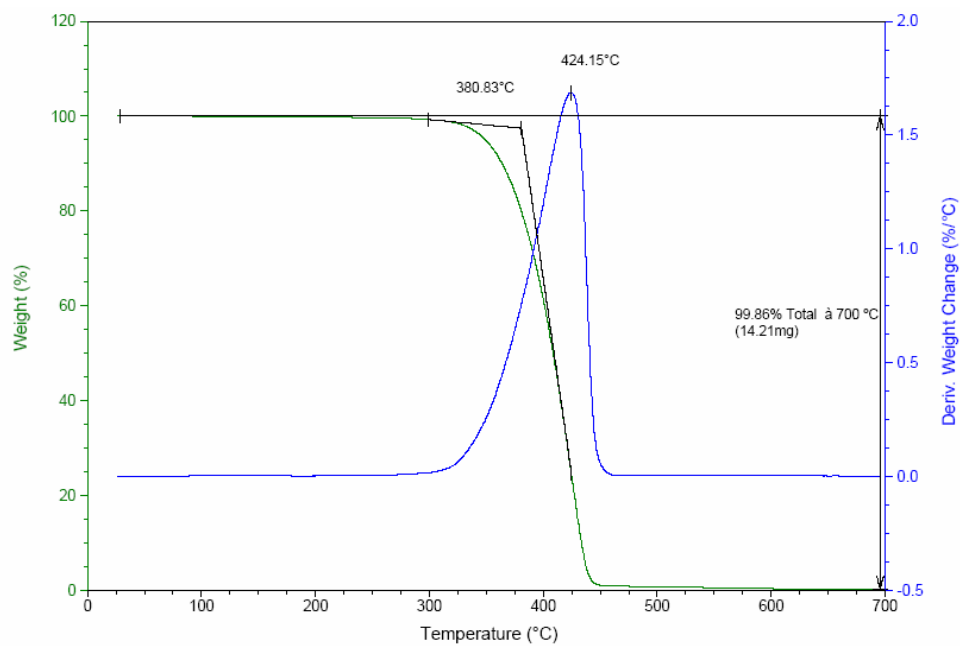
ANEXO 8 – Perfil de TGA da mistura 12 (vermiculita/ TEA/ álcool estearílico (2,5%)/PP/irganox (0,02%)



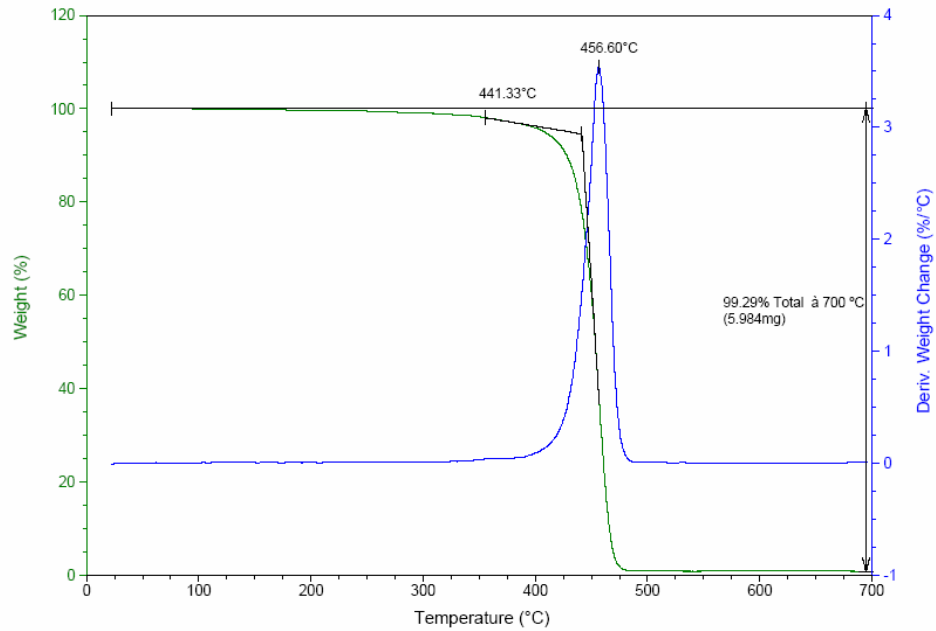
ANEXO 9 – Perfil de TGA da mistura 13 (vermiculita/diclorodimetilsilano/ álcool estearílico (2,5%)/PP/irganox (0,02%)



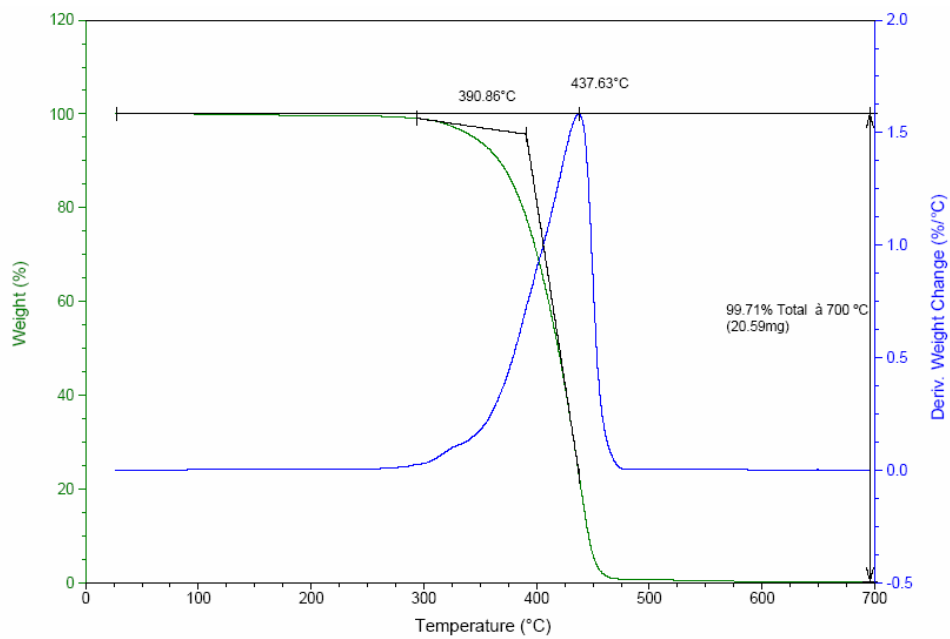
ANEXO 10 – Perfil de TGA da mistura 14 (s.madeira/TEA/ álcool estearílico (2,5%)/PP/irganox



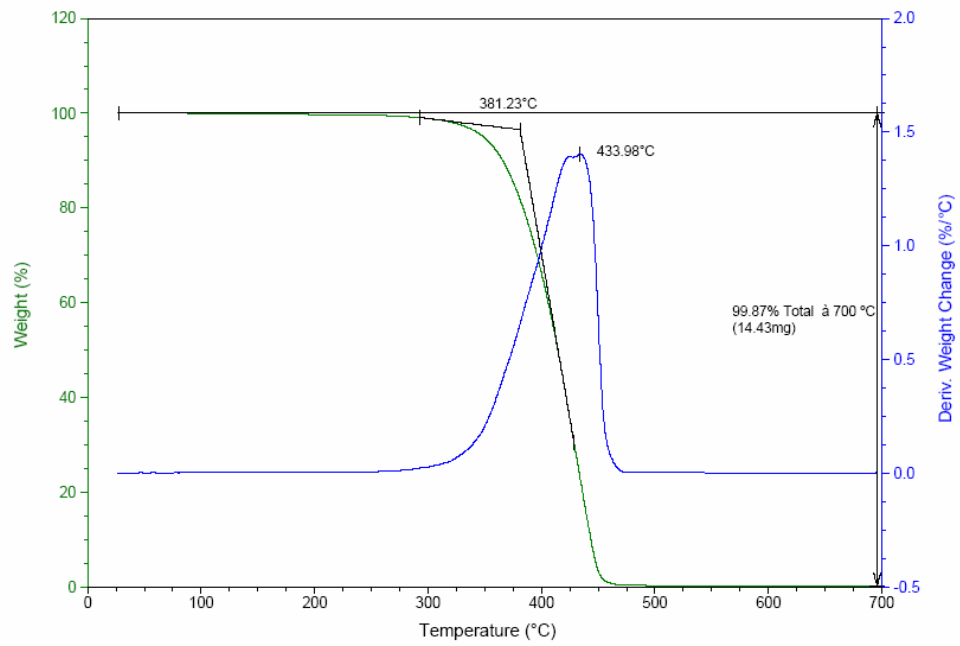
ANEXO 11 – Perfil de TGA da mistura 15 (s.madeira /diclorodimetilsilano/ álcool estearílico (2,5%)/PP/irganox (0,02%)



ANEXO 12 – Perfil de TGA da mistura 16 (fibras de celulose/TEA/ álcool estearílico (2,5%)/PP comercial/irganox (0,02%)



ANEXO 13 – Perfil de TGA da mistura 17 (fibras de celulose/diclorodimetilsilano/
álcool estearílico (2,5%)/PP comercial /irganox (0,02%)



Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)