



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Estudo Comparativo de Nanocompósitos de Polipropileno Modificado sob Condições de Envelhecimento Ambiental e Acelerado

Luiz Gustavo Hiroki Komatsu

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientadora:

Profa. Dra. Duclerc Fernandes Parra

São Paulo

2016

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**Estudo Comparativo de Nanocompósitos de Polipropileno Modificado sob Condições
de Envelhecimento Ambiental e Acelerado**

Luiz Gustavo Hiroki Komatsu

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientadora:

Profa. Dra. Duclerc Fernandes Parra

Versão Corrigida
Versão Original disponível no IPEN

São Paulo
2016

“Todo progresso acontece fora da zona de conforto.”

Michael John Bobak

“Para começar, pare de falar e comece a fazer.”

Walt Disney

Aos meus pais, Roberto e Tomoko,
pelo apoio e incentivo a realização
deste trabalho. Aos meus irmãos,
Marcos e Mayumi pelo incentivo.

Agradecimentos

A Dra. Duclerc Fernandes Parra, pela orientação, apoio, incentivo à realização deste trabalho.

Ao Dr. Washington Luiz Oliani, pelo apoio científico e técnico, acompanhamento da realização deste trabalho.

Ao Dr. Ademar Benévolo Lugão pelo apoio a este trabalho.

A Braskem, pela doação das amostras de polipropileno.

A BYK pela doação da amostra de argila.

A Chemtura pela doação do agente compatibilizante.

Ao CBE/Embrarad pela irradiação das amostras de polímeros.

Aos colegas de laboratório, Henrique Perez Ferreira, Maria José A. Oliveira, Luiza Mello de Paiva Campos, Patrícia Ponce, Natália Naime, Angelica Tamião, Tamires Ribeiro, Antonio J.C. Brant, Danilo Marin Fermino, Yago Mascarana, Elisabeth Carvalho Leite Cardoso, Sandra R. Scagliusi, Heloísa Zen, Hélio F.R. Ferreto, Vinicius Juvino, Vinicius Lima, Cristina Angiolleto, pela amizade, incentivo e apoio.

Aos colegas da Oficina, Edson Takeshi, João, Valsir, Valdelei, Ricardo, pelo suporte técnico, apoio, incentivo para a realização deste trabalho.

Ao Sr. Eleosmar Gasparin, do Laboratório de Polímeros – Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA), pelas análises térmicas realizadas.

Ao Sr. Nelson Rodrigues Bueno (CQMA), pelo processamento e operação da extrusora.

Aos colegas Gláucio, Larissa, Flávia, Celso e Nildemar, do Centro de Ciências e Tecnologia de Materiais – IPEN-CCTM, pelas análises de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão.

A Dr^a Lidiane Costa, do Laboratório de Caracterização Estrutural da Universidade Federal de São Carlos, LCE – UFSCAR, pelos cortes no ultramicrotomo.

Ao Msc. Marco Antonio Scapin, Centro de Lasers e Aplicações – CLA-IPEN, pela análise de Fluorescência de Raios-X.

A CAPES pela bolsa concedida.

Estudo Comparativo de Nanocompósitos de Polipropileno Modificado sob Condições de Envelhecimento Ambiental e Acelerado

Luiz Gustavo Hiroki Komatsu

O entendimento dos mecanismos de degradação que agem sob os nanocompósitos poliméricos frente ao intemperismo (luz UV, calor, oxigênio, chuva ácida, entre outros), é o ponto chave para o desenvolvimento de novos aditivos e novas aplicações. Para este trabalho a síntese do nanocompósito foi realizada no estado fundido, utilizando-se uma extrusora de dupla rosca. A matriz polimérica utilizada foi o HMS-PP (polipropileno com alta resistência do fundido) sintetizado por irradiação gama e a argila Montmorilonita. Para melhor compatibilização entre a matriz e a nanocarga, foi utilizada o agente compatibilizante andrindo maléico. Para os ensaios de envelhecimento ambiental e acelerado em estufa, os corpos de prova foram confeccionados por meio de termoprensagem. A caracterização dos efeitos da adição de argila e do envelhecimento nos nanocompósitos, presupôs o emprego das técnicas de ensaios mecânicos, Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC), Termogravimetria (TGA), Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR), Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda (WDXRF), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Índice de Fluidez (IF), Difração de Raios-X (DRX) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). Foram ensaiadas amostras com 0,1; 1; 3; 5 e 10% de argila. A amostra com porcentagem de 5% de argila demonstrou uma melhor estabilidade frente ao ensaio de envelhecimento ambiental e no envelhecimento acelerado em estufa. Por outro lado na amostra com maior porcentagem de argila (10%) ocorreu o inverso, sob ensaio ambiental houve maior degradação e sob envelhecimento acelerado em estufa, manteve-se resistente até 56 dias de envelhecimento. Nas porcentagens estudadas (menor que $\leq 3\%$) de argila, pode-se constatar um equilíbrio entre o efeito barreira da argila e a ação dos íons metálicos que aceleram o processo degradativo.

Comparative study of modified polypropylene nanocomposites under environment and accelerated ageing conditions

Luiz Gustavo Hiroki Komatsu

The understanding of degradation mechanism action on the polymer nanocomposites in face of weathering (UV light, heat, acid rain, among others), is the key for development of new additives and new applications. In this work the nanocomposite synthesis was carried in molten state, using twin-screw extruder. The polymer matrix was the HMS-PP (high melt polypropylene) synthesized by gamma irradiation and the nanometric inorganic component was the montmorillonite clay. For better compatibilization between the matrix and clay, it were used maleic anhydride as coupling agent. For environment and in oven accelerated aging assays, the dumbbell samples were prepared under hot pressing. The characterization of clay addition effects and aging effects on the nanocomposites, required the use of techniques of Differential Scanning Calorimetry (DSC), Thermogravimetry (TGA), Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (FT-IR), X-ray Fluorescence (WDXRF), Scanning Eletron Microscopy (SEM), Energy Dispersive Spetroscopy (EDS) and mechanical properties. Samples with 0.1; 1; 3; 5; 10 % of clay were tested. The sample with 5% of clay showed better stability on the environmental assay and accelerated aging in oven assay. On the other hand, the sample with higher percent of clay (10%), was more degraded under on environmental aging than under accelerated aging in stove. In this case, became more resistant until 56 days of assay. On the studied concentrations (less than $\leq 3\%$) of clay, it can be seen an equilibrium between barrier effect and metallic ions action accelerating the degradative process.

Sumário

1. Introdução.....	18
2.Revisão da Bibliografia	22
2.1. Polipropileno e Polipropileno modificado	22
2.2. Nanocompósitos Poliméricos	25
2.3. Degradação de Nanocompósitos Poliméricos.....	29
2 – Objetivos	44
3 – Metodologia Experimental.....	45
3.1. Índice de Fluidiez (IF)	49
3.2. Ensaio Mecânicos (EM)	49
3.3. Espectroscopia Transformada de Fourier (FT-IR)	49
3.4. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	49
3.5. Análise Termogravimétrica (TGA).....	50
3.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de.....	50
Energia Dispersiva (EDS)	50
3.7. Difração de Raio X (DRX).....	50
3.8. Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Dispersão de.....	51
Comprimento de Onda (WDXRF)	51
3.9. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	51
4 - Resultados e Discussão.....	52
4.1.1. Caracterização da Argila e das Formulações de HMSPP com Argila	52
4.1.2. Análise de Dispersão da Argila no HMSPP	56
4.1.3. Propriedades Físicas	68
4.2. Estudo da Estabilidade dos Materiais sob envelhecimento ambiental e	
acelerado	70
4.2.1. Envelhecimento Ambiental	70
4.2.2. Envelhecimento Acelerado em estufa.....	115
5. Conclusão	151
6- Referências Bibliográficas	153

Índice de Figuras

FIGURA 1 : Panorama de produtores de termoplásticos no ano de 2013 ²	18
FIGURA 2 : Principais matrizes poliméricas e suas áreas de aplicação ²	19
FIGURA 3 : Panorama de uso do Polimeros na atualidade – 2013 ⁸	22
FIGURA 4 : Principais processos de fabricação, com destaque para o processo de extrusão ²	26
FIGURA 5 : Fases de dispersão da argila na matriz polimérica: fase separada, esfoliada e intercalada ²²	27
FIGURA 6 : Reação do O ₂ com macrorradicais alquila, formando radicais peroxila	31
FIGURA 7 : Reação do macrorradical com uma cadeia polimérica, formando um novo macrorradical e um hidroperóxido	31
FIGURA 8 : Ciclo de autooxidação, destacando os principais fatores e reações químicas ^{31, 32}	32
FIGURA 9 : Etapas do processo de termooxidação ^{33, 34}	33
FIGURA 10 : Esquema ilustrativo dos mecanismos da Termooxidação do PP	38
FIGURA 11 : Caminho tortuoso para o oxigênio atravessar um nanocompósito polimérico ⁴⁴	39
FIGURA 12 : Reações que levam ao processo de cisão de cadeias e à formação de grupos de carbonila ²⁸	41
FIGURA 13 : Decomposição dos hidroperóxidos por ação de íons metálicos ¹	42
FIGURA 14 : Decomposição do modificador orgânico da argila ⁴⁷	42
FIGURA 15 : Estrusora de Dupla Rosca Thermo Haake (A) e Padrão de Rosca PTW25D (B).....	46
FIGURA 16 : Prensa térmica (A) e Molde (B) para a confecção dos corpos de prova	47
FIGURA 17 : Dispositivo com amostras montadas para envelhecimento ambiental e exposto no Laboratório de Processamento de Polímeros CQMA/IPEN - Posição geográfica: Latitude (23° 33' Sul); Longitude (46° 44' Oeste) e Altitude (750 m) ..	47
FIGURA 18 : Amostras dispostas dentro da estufa	48

FIGURA 19 : Amostras soltas dentro da estufa, devido ao avançado estado de degradação	48
FIGURA 20 : DSC Curvas de temperatura de Fusão secundária dos nanocompósitos obtidos	54
FIGURA 21 : FTIR das amostras HMSPP/Argila	55
FIGURA 22 : Micrografia realizada na fratura da amostra H1	57
FIGURA 23 : Micrografia realizada na fratura da amostra NC1	57
FIGURA 24 : Micrografia realizada na fratura da amostra NC2	57
FIGURA 25 : Micrografia realizada na fratura da amostra NC3	58
FIGURA 26 : Micrografia realizada na fratura da amostra NC4	58
FIGURA 27 : Micrografia realizada na fratura da amostra NC5	58
FIGURA 28 : Micrografia do H1 zero e EDS realizados na superfície da amostra	59
FIGURA 29 : Micrografia do NC1 zero e EDS realizados na superfície da amostra	60
FIGURA 30 : Micrografia do NC2 zero e EDS realizados na superfície da amostra	61
FIGURA 31 : Micrografia do NC3 zero e EDS realizados na superfície da amostra	62
FIGURA 32 : Micrografia do NC4 zero e EDS realizados na superfície da amostra	63
FIGURA 33 : Micrografia do NC5 zero e EDS realizados na superfície da amostra	64
FIGURA 34 : Quantidade de Oxigênio em cada amostra antes do processo de envelhecimento	65
FIGURA 35 : Difração de Raios-X da Argila Cloisite 20 e dos nanocompósitos	66
FIGURA 36 : TEM dos nanocompósitos NC1(A), NC2 (B) e NC3 (C)	67
FIGURA 37 : Ensaios mecânicos dos nanocompósitos: (A) Tensão na Ruptura; (B) Alongamento	69
FIGURA 38 : DSC das amostras: H1, NC1, NC2, NC3, NC4 e NC5 envelhecidas ambientalmente	73
FIGURA 39 : Resultado de tensão na ruptura do H1, NC1, NC2, NC3, NC4, NC5 após envelhecimento ambiental	78

FIGURA 40 : Resultado do alongamento do H1, NC1, NC2, NC3, NC4, NC5 após envelhecimento ambiental	79
FIGURA 41 : Micrografia de MEV do H1 envelhecido ambientalmente por: 3 meses (A), 6 meses (B) e por 12 meses (C)	80
FIGURA 42 : Micrografia de MEV do NC1 envelhecido ambientalmente por: 3 meses (A), 6 meses (B) e por 12 meses (C)	81
FIGURA 43 : Micrografia de MEV do NC2 envelhecido ambientalmente por: 3 meses (A), 6 meses (B) e por 12 meses (C)	82
FIGURA 44 : Micrografia de MEV do NC3 envelhecido ambientalmente por: 3 meses (A), 6 meses (B) e por 12 meses (C)	83
FIGURA 45 : Micrografia de MEV do NC4 envelhecido ambientalmente por: 3 meses (A), 6 meses (B) e por 12 meses (C)	84
FIGURA 46 : Micrografia de MEV do NC5 envelhecido ambientalmente por: 3 meses (A), 6 meses (B) e por 12 meses (C)	85
FIGURA 47 : Espectroscopia de EDS da amostra H1 envelhecida ambientalmente por 3 meses	86
FIGURA 48 : Espectroscopia de EDS da amostra H1 envelhecida ambientalmente por 6 meses	87
FIGURA 49 : Espectroscopia de EDS da amostra H1 envelhecida ambientalmente por 12 meses	88
FIGURA 50 : Espectroscopia de EDS da amostra NC1 envelhecida ambientalmente por 3 meses	89
FIGURA 51 : Espectroscopia de EDS da amostra NC1 envelhecida ambientalmente por 6 meses	90
FIGURA 52 : Espectroscopia de EDS da amostra NC1 envelhecida ambientalmente por 12 meses	91
FIGURA 53 : Espectroscopia de EDS da amostra NC2 envelhecida ambientalmente por 3 meses	92
FIGURA 54 : Espectroscopia de EDS da amostra NC2 envelhecida ambientalmente por 6 meses	93
FIGURA 55 : Espectroscopia de EDS da amostra NC2 envelhecida ambientalmente por 12 meses	94

FIGURA 56 : Espectroscopia de EDS da amostra NC3 envelhecida ambientalmente por 3 meses	95
FIGURA 57 : Espectroscopia de EDS da amostra NC3 envelhecida ambientalmente por 6 meses	96
FIGURA 58 : Espectroscopia de EDS da amostra NC3 envelhecida ambientalmente por 12 meses	97
FIGURA 59 : Espectroscopia de EDS da amostra NC4 envelhecida ambientalmente por 3 meses	98
FIGURA 60 : Espectroscopia de EDS da amostra NC4 envelhecida ambientalmente por 6 meses	99
FIGURA 61 : Espectroscopia de EDS da amostra NC4 envelhecida ambientalmente por 12 meses	100
FIGURA 62 : Espectroscopia de EDS da amostra NC5 envelhecida ambientalmente por 3 meses	101
FIGURA 63 : Espectroscopia de EDS da amostra NC5 envelhecida ambientalmente por 6 meses	102
FIGURA 64 : Espectroscopia de EDS da amostra NC5 envelhecida ambientalmente por 12 meses	103
FIGURA 65 : Porcentagens de Oxigênio encontradas por meio da espectroscopia de EDS na superfície das amostras envelhecidas ambientalmente.....	106
FIGURA 66 : Espectros do FT-IR da superfície dos H1, NC1, NC2, NC3, NC4, NC5 envelhecidos ambientalmente no período de 6 meses com destaque na banda de carbonila.....	110
FIGURA 67 : Índice de Carbonila	112
FIGURA 68 : Índice de Fluidez realizado nas amostras envelhecidas ambientalmente por 6 meses, H1 (A), NC1 (B), NC2 (C), NC3 (D), NC4 (E), NC5 (F)	114
FIGURA 69 : DSC das amostras: H1, NC1, NC2, NC3, NC4 e NC5 envelhecidas em estufa	118
FIGURA 70 : Micrografia de MEV do H1 envelhecido em estufa por: 21 dias (A), 42 dias (B).....	124

FIGURA 71 : Micrografia de MEV do NC1 envelhecido em estufa por: 21 dias (A), 42 dias (B).....	125
FIGURA 72 : Micrografia de MEV do NC2 envelhecido em estufa por: 21 dias (A)	126
FIGURA 73 : Micrografia de MEV do NC3 envelhecido em estufa por: 21 dias (A), 42 dias (B).....	127
FIGURA 74 : Micrografia de MEV do NC4 envelhecido em estufa por: 21 dias (A), 42 dias (B), 56 dias (C)	128
FIGURA 75 :Micrografia de MEV do NC5 envelhecido em estufa por: 21 dias (A), 42 dias (B), 56 dias (C)	129
FIGURA 76 : : Espectroscopia de EDS da amostra H1 envelhecida em estufa por 21 dias	130
FIGURA 77 : Espectroscopia de EDS da amostra H1 envelhecida em estufa por 42 dias	131
FIGURA 78 : Espectroscopia de EDS da amostra NC1 envelhecida em estufa por 21 dias	132
FIGURA 79 : Espectroscopia de EDS da amostra NC1 envelhecida em estufa por 42 dias	133
FIGURA 80 : Espectroscopia de EDS da amostra NC2 envelhecida em estufa por 21 dias	134
FIGURA 81 : Espectroscopia de EDS da amostra NC3 envelhecida em estufa por 21 dias	135
FIGURA 82 : Espectroscopia de EDS da amostra NC4 envelhecida em estufa por 21 dias	136
FIGURA 83 : Espectroscopia de EDS da amostra NC4 envelhecida em estufa por 42 dias	137
FIGURA 84 : Espectroscopia de EDS da amostra NC4 envelhecida em estufa por 56 dias	138
FIGURA 85 : Espectroscopia de EDS da amostra NC5 envelhecida em estufa por 21 dias	139
FIGURA 86 : Espectroscopia de EDS da amostra NC5 envelhecida em estufa por 42 dias	140

FIGURA 87: Espectroscopia de EDS da amostra NC5 envelhecida em estufa por 56 dias	141
FIGURA 88: Porcentagens de Oxigênio encontradas por meio da espectroscopia de EDS na superfície das amostras envelhecidas em estufa	144
FIGURA 89: Espectroscopia de FT-IR das amostras H1, NC1, NC2, NC3, NC4, NC5 envelhecidas em estufa	148
FIGURA 90 : Índice de carbonila das amostras envelhecidas.....	149

Índice de Tabelas

TABELA 1 : Formulação dos nanocompósitos.....	45
TABELA 2 : Composição química da Argila quantificados (%) por Fluorescência de Raios-X	52
TABELA 3 : Índice de Fluidez dos nanocompósitos.....	53
TABELA 4 : DSC das amostras de HMSPP e HMSPP com nanoargila.....	54
TABELA 5 : Valores de distância interlamelar (d_{001} / nm), obtidos por DRX	66
TABELA 6 : Valores de Temperatura secundária de fusão (T_{fa}) das amostras H1,NC2, NC3, NC4 e NC5 envelhecidas ambientalmente.....	73
TABELA 7 : Valores de Cristalinidade (X_c) obtidos pela análise de DSC.....	74
TABELA 8 : TGA das amostras envelhecidas ambientalmente. T_{onset} (°C) = Temperatura de inicio de decomposição	75
TABELA 9 : Valores de Índice de Carbonila, Tempo em Meses	113
TABELA 10 : Índice de Fluidez das amostras envelhecidas ambientalmente....	114
TABELA 11 : Valores de DSC de temperatura de fusão avaliadas na superfície das amostras.....	118
TABELA 12 : TGA das amostras envelhecidas em estufa	121
TABELA 13 : Índice de Carbonila.....	149
TABELA 14 : Índice de Fluidez das amostras envelhecidas em estufa	150

Lista de Abreviaturas

CQMA-IPEN – Centro de Química e Meio Ambiente

d_{001} – distanciamento basal

EMBRARAD – Empresa Brasileira de Radiações

E. coli - *Escherichia coli*

HMSPP - high melt strenght polypropylene

HT - hectorita

iPP - polipropileno isotático

IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

kGy – kilo Gray

LCB – long-chain branching ou ramificação de cadeias longas

MMT - montmorilonita

Min - minutos

NC - nanocompósitos

nm - nanômetros

OMMT - montmorilonita organicamente modificada

PP - Polipropileno

PE - polietileno

PA – poliamida

PP-g-AM - polipropileno grafitizado com anidrido maleico

RPM – rotações por minuto

S. aureus - *Staphylococcus aureus*

sPP - polipropileno sindiotático

T_{fa} - Temperatura secundária de fusão

T_{onset} - Temperatura de inicio de decomposição

UV – Ultra Violeta

X_c - Cristalinidade

$^{\circ}\text{C}$ – graus Celsius

β - beta

1. Introdução

Polímeros são macromoléculas, ou grandes moléculas, formadas pela repetição de muitas unidades químicas iguais, os meros ou unidades repetitivas.

Karl Ziegler, desenvolveu no início da década de 1950 catalisadores organometálicos, que posteriormente foram usados por Giulio Natta, para a produção de polímeros estero regulares sintetizando primeiramente o polipropileno isotático¹.

Com o desenvolvimento de catalisadores para polímeros, um grande passo para a produção em massa, possibilitou-se tanto para abastecer o próprio mercado interno quanto que para a exportação. Na atualidade podemos ver que países a China e países da União Européia, Suíça e Noruega, possuem a maior produção de termoplásticos (FIG. 1).

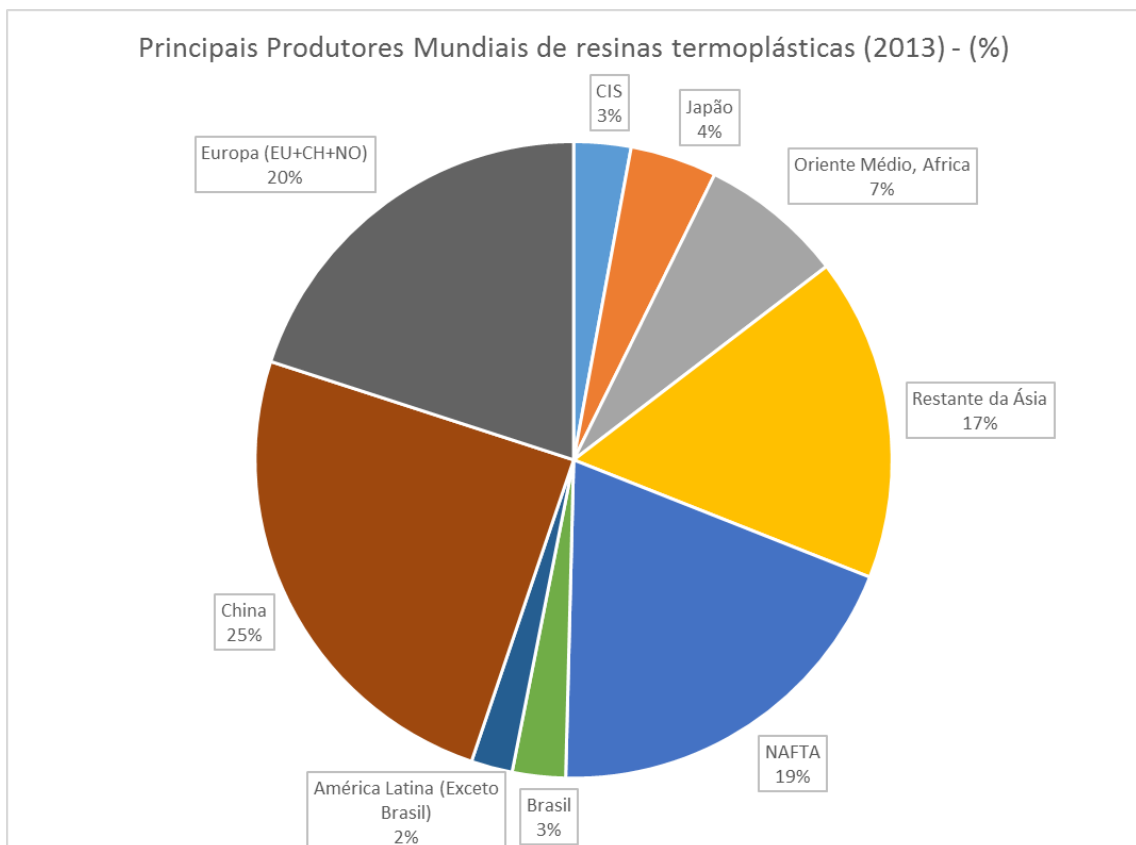


FIGURA 1 : Panorama de produtores de termoplásticos no ano de 2013²

Segundo a Plastics Europe, o Brasil no ano de 2013 teve uma produção de 6,5 milhões de toneladas de Termoplásticos, ficando atrás da China, União Européia e do NAFTA, bloco econômico formado pelo EUA, México e Canadá. No montante de resinas termoplásticas, o Brasil exporta 2,1 bilhões de reais e importa 4,7 bilhões de reais, enquanto importa 9,1 bilhões de transformados plásticos e exporta 3,2 bilhões de reais².

Observa-se na FIG. 2 a produção de polímeros juntamente com a suas aplicações, revelando a utilização de cada matriz polimérica. Verifica-se que grande parte das aplicações do PP refere-se a produtos de larga exposição ao intemperismo durante a vida útil, como cadeiras e mesas.

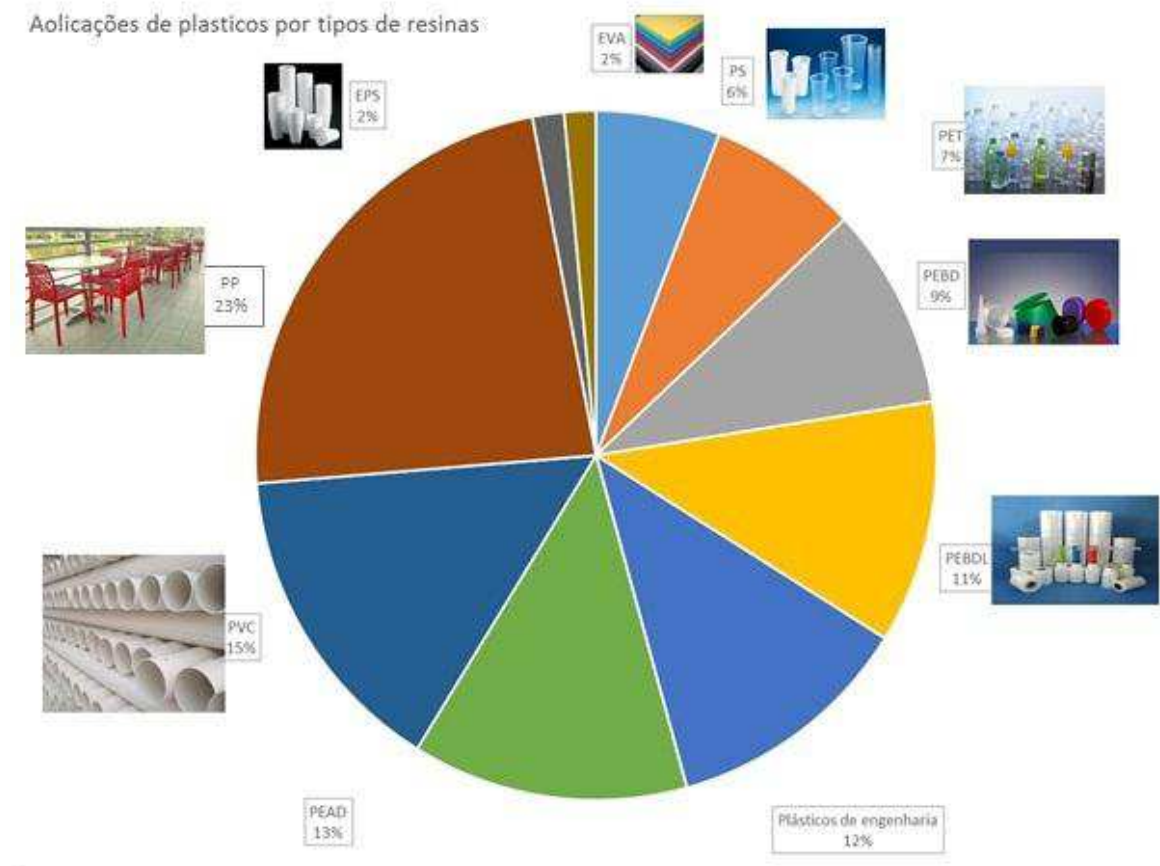


FIGURA 2 : Principais matrizes poliméricas e suas áreas de aplicação²

O PP possui grande destaque comercial, pois o mercado solicita muitos produtos com a qualidade de “plásticos de engenharia” com preços de materiais *commodities*³.

Para que o PP continue se destacando comercialmente foram adicionadas cargas a ele, como: fibras naturais, fibra de vidro, fibra de aramida entre outros. A partir da mistura de uma carga no PP, este passa a se chamar de compósito.

Um compósito é a mistura de um ou mais materiais de fases distintas com o intuito de serem melhoradas as propriedades dos materiais como: resistência mecânica, barreira a gás, resistência ao impacto, resistência térmica entre outras.

Os compósitos poliméricos também são conhecidos como microcompósitos quando as dimensões de sua carga está na escala micrométrica. Ultimamente vêm sendo desenvolvidos os nanocompósitos poliméricos que são materiais utilizados tais que uma das dimensões de um de seus componentes está na dimensão nanométrica⁴.

Os nanocompósitos (NC) são principalmente utilizados em aplicações onde é requerida uma funcionalidade específica, como exemplo, condutividade elétrica, propriedades magnéticas, biocompatibilidade, entre outros⁵.

NC que utilizam como material de reforço a argila possuem interesse industrial em aplicações estruturais, entretanto vêm sendo valorizadas apenas partículas com a estrutura em camadas, naturais ou sintéticas de filosilicatos, como a montmorilonita (MMT) e hectorita (HT)⁵. Por exemplo, a adição de 2% de MMT na poliamida 6 (PA-6) aumentou o módulo de flexão e força em 26% e a tensão de ruptura em 14%⁵.

Acompanhando o desenvolvimento dos NCs, abriu-se um grande leque de pesquisas e estudos onde um ponto chave tem sido compreender a forma de como interagem na interface os componentes polímero e nanocarga, entendendo-se os seus mecanismos de degradação frente aos processos de envelhecimento, como os processos de foto oxidação (envelhecimento ambiental) e de termo-oxidação (envelhecimento acelerado).

De um modo geral, um processo de envelhecimento não substitui o outro. O envelhecimento natural demanda muito tempo, o que eleva o custo. Para evitar esse custo elevado, o ensaio de envelhecimento acelerado é utilizado para simular o intemperismo, o uso em serviço ou processamento. Os resultados oferecerão uma relativa ideia de quanto o material é estável, mas são extremamente úteis para se programar um envelhecimento ambiental/natural⁶. É

importante destacar que muitas vezes o mesmo resultado encontrado no envelhecimento acelerado pode ser muito diferente quando visto no envelhecimento natural ou vice-versa.

Mais particularmente há interesse em nanocompósitos obtidos a partir do PP irradiado. Neste caso a radiação atribui propriedades cuja estabilidade mediante processos degradativos devem ser investigadas.

2.Revisão da Bibliografia

2.1. Polipropileno e Polipropileno modificado

O consumo do polipropileno isotático (iPP) nos últimos anos tem aumentado exponencialmente, devido a suas aplicações em diversas áreas industriais⁷, competindo fortemente com o polietileno (PE), como podemos ver na FIG. 3.

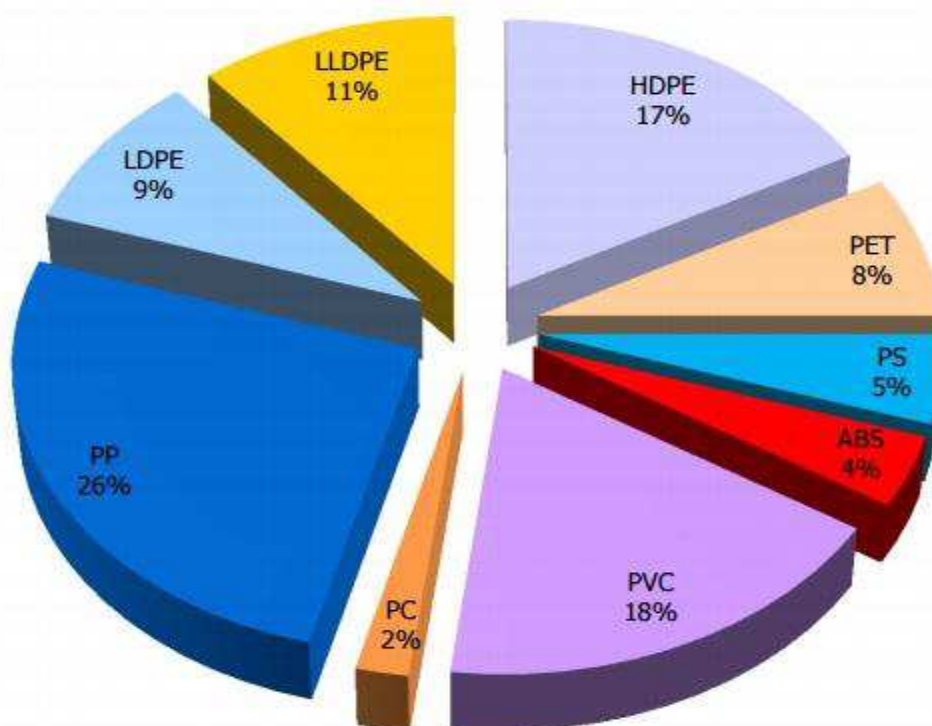


FIGURA 3 : Panorama de uso do Polimeros na atualidade – 2013⁸

Devido a suas propriedades como resistência química e alta resistência mecânica, o PP pode ser utilizado em aplicações desde peças de carro, como para-choques e peças estruturais até na área médica como seringas e materiais cirúrgicos.

O PP é um polímero semicristalino que foi desenvolvido em 1954 e comercializado pela empresa italiana Montecatini em 1957. Devido à presença do grupo metila (CH_3), o PP pode apresentar outras formas estereo específicas: atática, isotática e sindiotácita. Dentre estes PP's, o PP isotático, ou iPP, é o mais

comercializado. A sua entalpia de fusão é de $\Delta H_f = 209 \text{ kJ kg}^{-1}$ e a temperatura de transição vítrea é aproximadamente de $-3,2 \text{ }^\circ\text{C}$ ⁹. A densidade do PP depende do grau de cristalinidade, variando entre: 100% amorfo, $\rho_a = 0,850 \text{ g/cm}^3$ a $0,855 \text{ g/cm}^3$; e 100% cristalino, $\rho_c = 0,936 \text{ g/cm}^3$ a $0,946 \text{ g/cm}^3$ ⁹.

O iPP não possui boas propriedades de estiramento no estado fundido. Na literatura é registrado que as propriedades de estiramento estão diretamente ligadas a massa molecular do polímero. Também foi registrado que a ramificação de cadeias longas aumentam o número de emaranhamentos da cadeia do polímero, que causam o aumento das propriedades de estiramento no estado fundido¹⁰.

O processo de irradiação em polímeros foi proposto por Scheeve e col. (1995) para a produção do PP com alta resistência no estado fundido. Esta propriedade foi melhorada a partir da indução de cisões de cadeia por meio de radiação do PP, seguidos da introdução destes fragmentos na cadeia principal formando cadeias longas e ramificadas⁷. Este PP com alta resistência ao estiramento no estado fundido é mais conhecido como HMSPP (high melt strenght polypropylene). No mercado, o HMSPP é vendido com os nomes de Profax® pela Basell; Daploy® pela Borealis¹⁰.

Para oferecer novas propriedades ao PP, sintetizado em HMSPP, pesquisadores desenvolveram diversos métodos para a síntese, como: mistura no estado fundido, ramificação induzida por radiação e ramificação química por uso de peróxido. Infelizmente cada método possui uma desvantagem. No estado fundido durante o processamento pode ocorrer degradação do PP em altas temperaturas. A ramificação induzida por radiação é limitada pela espessura do material, no caso de radiação pelo processo de feixe de elétrons, e também exige uma atmosfera inerte, o que acarreta em um custo elevado e o emprego de uma tecnologia mais sofisticada. No caso de ramificação química por uso de peróxido, o processo de síntese induz no PP um sério processo de degradação¹¹.

Quando um PP é irradiado, a degradação coexiste com o processo de ramificação de cadeias longas (LCB – long-chain branching). A reticulação e degradação podem competir com LCB, que pode ser induzida simultaneamente com a degradação. LCB pode trazer benefícios para as propriedades reológicas e

consequentemente a processabilidade, caso se tenha uma concordância com o controle da degradação ou pela irradiação com uma reduzida quantidade de oxigênio ou sem; ou com a adição de promotores de reticulação^{12, 13, 14}.

O HMSPP obtido por irradiação do PP foi obtido por meio do método desenvolvido pelo grupo de polímeros do IPEN, coordenado pelo Dr Lugão, em parceria com a EMBRARAD. Este método consiste na irradiação do iPP utilizando-se uma fonte de radiação gama, diante da qual não há a limitação de espessura do material a ser irradiado, e utilizando-se de uma atmosfera de acetileno. Este material, após irradiado, adquire diversas propriedades reológicas, principalmente alta resistência a estiramento no fundido o que possibilita a extrusão de filmes, extrusão de placas e obtenção de espumas¹¹.

Lugão e col.¹², sintetizaram o HMSPP a partir do iPP comercial com diferentes massas molares e irradiando em fonte ⁶⁰Co, a uma dose de 12,5 kGy em presença de gás de acetileno, afim de se promover o processo de reticulação. Em todos os testes realizados demonstrou-se a forte presença de reticulação e cisão de cadeias. Para esta condição específica de síntese, a uma dose de 12, 5 kGy em acetileno, as amostras apresentaram um significativo aumento do estiramento e da força tênsil no estado fundido.

Com o desenvolvimento do HMSPP, novos materiais puderam ser incorporados a ele como cargas e nanocargas. Recentemente, Oliani e col.¹⁵ adicionou ao HMSPP nanopartículas de prata para ação biocida. As amostras de filme para teste foram obtidas pelo método de fração gel. Para os testes de ação biocida foram usados os microorganismos *S. aureus* e *E. coli* observando-se efeito antimicrobiano.

Fermino e col.¹⁶, desenvolveu um estudo utilizando o HMSPP como matriz polimérica para dois tipos de argila: a Americana Cloisite 20 A e argila Bentonita do estado da Paraíba, mais conhecida como “chocolate”. Para auxiliar a dispersão da argila no polímero, foi utilizado o polipropileno graftizado com anidrido maleico (PP-g-AM). O método de intercalação foi a técnica de dispersão no estado fundido usando uma extrusora de dupla rosca. Foi obtida uma distribuição homogênea, com pequenos aumentos nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos com Cloisite 20 A, quando comparadas com a Bentonita “chocolate”.

2.2. Nanocompósitos Poliméricos

Atualmente, os nanocompósitos pertencem a um dos maiores segmentos de estudo em aplicações, cujo objetivo principal é determinar o efeito da nanocarga nos materiais poliméricos e obter condições de processamento para aumento das propriedades nos compósitos, como: resistência a ruptura, alongamento, resistência ao impacto, barreira a gás, propriedades de estabilidade térmica, resistência a processos de degradação¹⁷.

No começo dos anos 90, pesquisadores da Toyota apresentaram um trabalho baseado no nanocompósito de poliamida 6. Neste trabalho foi apresentado um aumento significativo das propriedades mecânicas com apenas 4,2 % de argila, e o aumento da força superior a 50%¹⁸.

Outros exemplos de aplicação na indústria automobilística ocorreram na Honda, que desenvolveu nanocompósitos de PP/argila para estrutura do banco traseiro do Acura e com a UBE, em que foi desenvolvido o nanocompósito de poliamida12/argila para componentes de sistema de combustível em automóveis¹⁸.

Para a produção e síntese de nanocompósitos com argila foram desenvolvidos alguns métodos, como o *in situ*, onde a nanocarga é adicionada diretamente ao reator durante o processo de polimerização; mistura em solução onde ambos os materiais são dissolvidos em solvente e posteriormente misturados, e a síntese no estado fundido em que a nanocarga é misturada com a matriz polimérica e processada em extrusora¹⁸.

Industrialmente, a síntese no estado fundido é o caminho mais usual, onde os processos de extrusão estão presentes, assim como podemos observar na FIG. 4 a seguir:

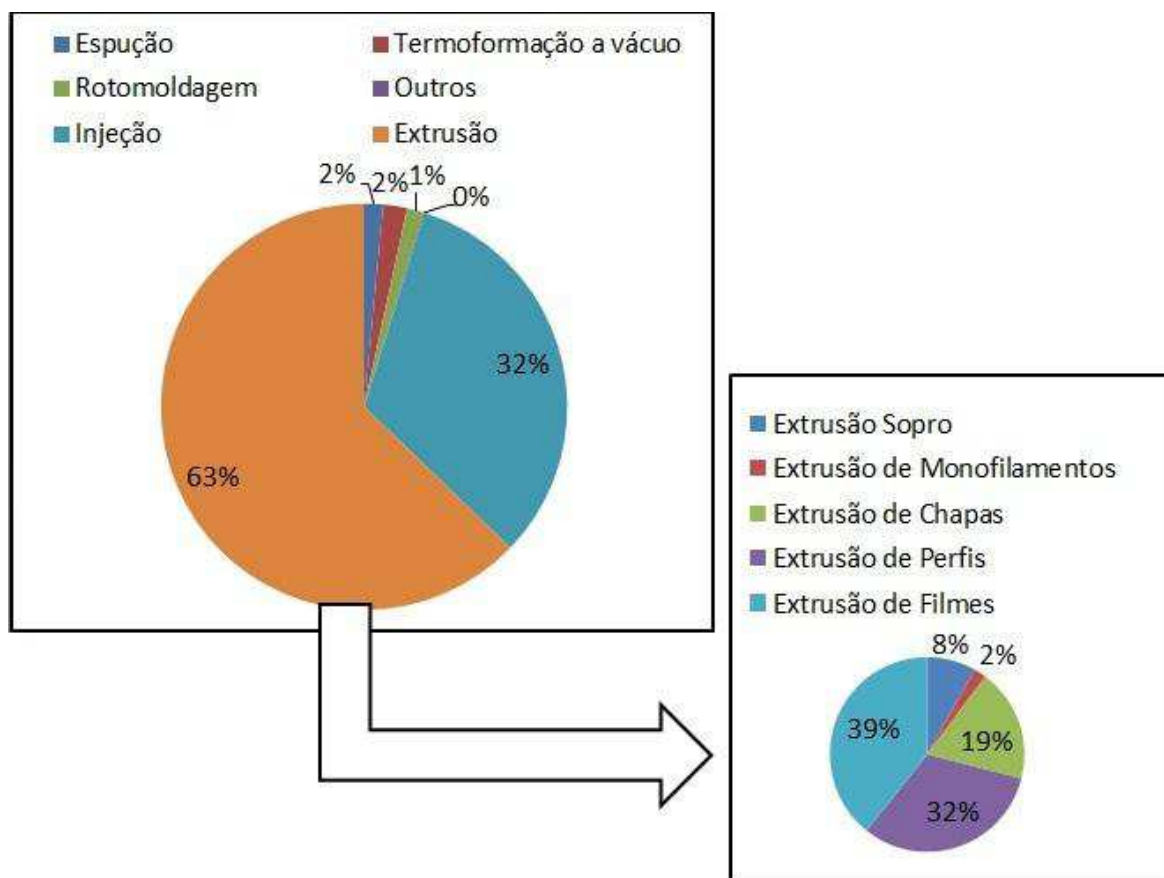


FIGURA 4 : Principais processos de fabricação, com destaque para o processo de extrusão²

É interessante observar que o processo de extrusão corresponde a 62,8% de todos os processos envolvidos para a produção de peças plásticas, e dentro do processo de extrusão, a produção de filmes está mais presente, 39,3%, seguido da produção de perfis e chapas.

Para o caso dos nanocompósitos sintetizados no estado fundido, é utilizado a extrusora de dupla rosca. Quase que, exclusivamente, a extrusora de dupla rosca é empregada para resolver o problema da dispersão da argila (nanocarga) no polímero¹⁹.

Particularmente, as argilas têm uma relação um pouco complexa entre a morfologia da carga e as propriedades do compósito. Esta complexidade se dá, pois no estado inicial da argila micrométrica e posteriormente nanométrica, e apenas uma boa interação entre o polímero e a argila será capaz de produzir um compósito nanoestruturado, ou seja, um nanocompósito²⁰.

A montmorilonita (MMT), é atualmente a argila mais utilizada para nanocompósitos em polímeros. Pertence ao grupo estrutural dos filossilicatos 2:1. A sua estrutura é composta de duas folhas tetraédricas de sílica, e uma folha central octaédrica de alumina, que estão unidas por átomos de oxigênio. Naturalmente, a MMT é hidrofílica e para uma boa dispersão no polímero é preciso torná-la organofílica. Para isso é realizado um processo de troca dos cátions de sódio das lamela da argila, por cátions de sais quaternários de amônio, o que possibilita a incorporação das cadeias poliméricas²¹.

Visualmente podemos ver as fase de dispersão da argila na FIG. 5.

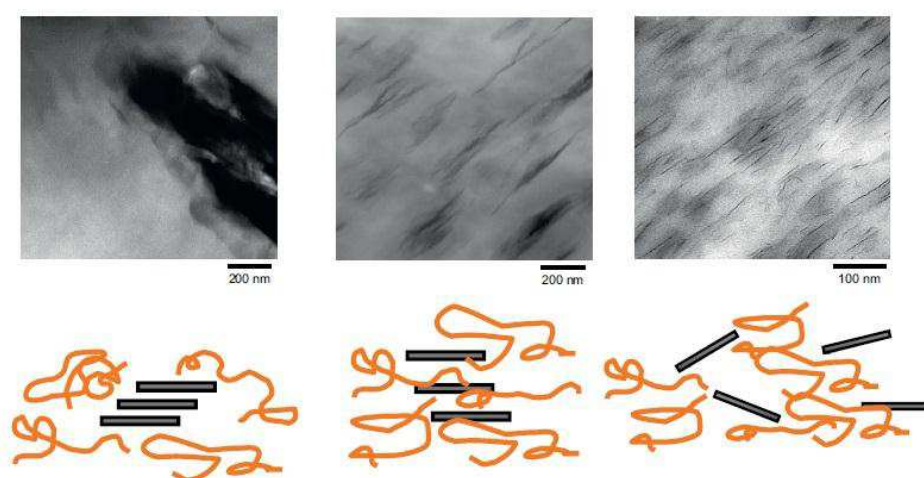


FIGURA 5 : Fases de dispersão da argila na matriz polimérica: fase separada, esfoliada e intercalada²²

A análise da dispersão da argila em uma matriz polimérica pode ser dividida em três fases: fase separada, onde a nanocarga está apenas misturada ao polímero, apresenta propriedades semelhante a um polímero convencional; fase intercalada, o compósito já apresenta aumento nas propriedades mecânicas e térmicas e por último a fase esfoliada, o nanocompósito apresenta aumento nas propriedades mecânicas e térmicas e juntamente, um aumento na propriedade de barreira devido à separação total das lamelas²².

Entretanto, para proporcionar a interação da MMT com a matriz polimérica, é necessário a utilização de um agente de acoplamento. O agente de acoplamento comumente utilizado é o polipropileno graftizado com anidrido

maléico (PP-g-AM), por possuir grupos polares e aumentam a adesão do polímero nas galerias da argila²³.

Ao se utilizar agente de acoplamento, deve-se prestar atenção, pois o mesmo pode acabar mascarando os efeitos da argila.

No trabalho desenvolvido por Komatsu e col.²⁴, com a matriz polimérica HMSPP (high melt strength polypropylene), foram adicionadas diversas quantidades de argila (0,1; 1; 3; 5; 10 %) Cloisite 20 A e utilizou-se o PP-g-AM como agente de acoplamento. As amostras foram processadas em extrusora de dupla rosca. Nos testes mecânicos, foi constatado que com baixas quantidades de argila, os efeitos do PP-g-AM sobrepuseram-se aos efeitos da argila nas propriedades mecânicas. Enquanto que quantidades superiores a 5% de argila, já foram suficientes para sobrepor seus efeitos aos do PP-g-AM. Por outro lado, na análise de DSC, foi observado que baixas quantidades de argila podem atuar como agente nucleante, fazendo com que a cristalinidade aumente.

Alguns fatores também podem influir na cristalinidade do polímero, como a degradação da matriz durante o tempo de residência do material sob cisalhamento dentro da extrusora.

É interessante ressaltar, que alguns polímeros vendidos no mercado já vem com uma certa quantidade de agente nucleante, o que às vezes pode comprometer a análise no DSC; e também que as argilas podem ter um efeito de nucleação na matriz de PP, o que conduz à diminuição do tamanho do esferulito e aumento da cristalinidade. Por outro lado, a argila também pode agir como fator limitante, bloqueando o crescimento do cristal e causando a diminuição da cristalinidade²⁵.

No trabalho de Klitkou e col.²⁵, foram realizadas múltiplas extrusões do nanocompósito de polipropileno com 4% de OMMT (montmorilonita organicamente modificada), com e sem PP-g-AM. O processo de extrusão foi realizado em dupla rosca, as amostras foram processadas diversas vezes para aumentar o tempo de residência e, através disso, aumentar a dispersão das partículas. Foi encontrado que as amostras com OMMT sem compatibilizante tiveram um significativo aumento na temperatura de cristalização comparado com

o PP puro, o que indica que a argila funcionou como nucleante para o crescimento do cristal, o que provavelmente reduziu o tamanho dos esferulitos.

2.3. Degradação de Nanocompósitos Poliméricos

Nas últimas décadas, diversas investigações foram feitas para elucidar os mecanismos e processos de degradação em polímeros induzidos por vários fatores como: exposição a calor, oxigênio, luz UV, umidade e fadiga mecânica, e que resultam em defeitos como perda de brilho, trincas e em desbotamento²⁶. Qualquer polímero quando submetido à sua condição de uso final, fica exposto a diversos tipos de processos de degradação. O que irá determinar o seu processo degradativo será a sua estrutura química, a forma como foi processado e como será aplicado⁶.

No caso dos nanompósitos de argila que têm como matriz polimérica uma poliolefina, o entendimento do processo degradativo é um ponto chave para o seu uso final. Existem diversos trabalhos na literatura que estudaram os efeitos da degradação de nanocompósitos de poliolefinas com argila de diversas formas, como no meio ambiente, acelerado em estufa, câmara de U.V., entre outros. Nestes estudos foi constatado, que a presença de partículas de argila causa grande instabilidade para os nanocompósitos na degradação foto-oxidativa, quando comparados aos polímeros puros^{27 - 29}.

Antes de aprofundar-se o estudo, é interessante conceituar um pouco sobre o que é degradação.

Para De Paoli⁶: “degradação é qualquer reação química que altera a qualidade de interesse de um material polimérico ou em um composto polimérico. Como “qualidade de interesse” entende-se a característica inerente ao uso de um determinado artefato polimérico. Podendo ser considerado, por exemplo, flexibilidade, a resistência elétrica, aspecto visual, a resistência mecânica, etc...”

Enquanto que para Pandey e col.³⁰, o processo de degradação é, a deterioração das propriedades dos polímeros devido a diferentes fatores como luz, temperatura, entre outros. Como consequência da degradação, formam-se

pequenos fragmentos que não contribuem efetivamente para as propriedades mecânicas.

Para Canevarolo¹: “degradação é qualquer fenômeno que provoque uma mudança química na cadeia polimérica, normalmente com redução da massa molar e conseqüentemente queda nas propriedades físico-mecânicas. Modificação química destrutiva ocorre com a quebra de ligações covalentes e formação de novas ligações. Como exemplo: oxidação, hidrólise, cisão de cadeia, etc.”

As reações químicas para alteração das qualidades dos polímeros, podem ser classificados em dois fatores: intrínsecos e extrínsecos.

- **Fatores extrínsecos:** envolvem o comprimento de onda e intensidade da radiação UV, temperatura, tempo de exposição, pressão do oxigênio e condições de processamento;
- **Fatores intrínsecos:** a espessura, tamanho, formação de grupos cromóforos, produzidos durante o processamento; estrutura química e física²⁷.

Alguns mecanismos para a degradação química foram estudados e relatados na literatura. Para este presente estudo serão destacados dois mecanismos, que são: a cisão de cadeia e a autooxidação.

De Paoli⁶, define que o processo de autooxidação nos materiais poliméricos é um processo autocatalítico, que ocorre em três etapas: iniciação, propagação e terminação. Na etapa de iniciação, FIG. 6, pode ocorrer a partir de defeitos na cadeia polimérica ou contaminações geradas no processo de polimerização. Iniciando-se a partir da reação de um radical alquila com o O₂, formando o primeiro radical peroxila, que poderá se formar tanto na extremidade da cadeia como no meio da macromolécula. A presença de carbonos terciários leva a uma maior formação de radicais peroxila no meio da cadeia polimérica.

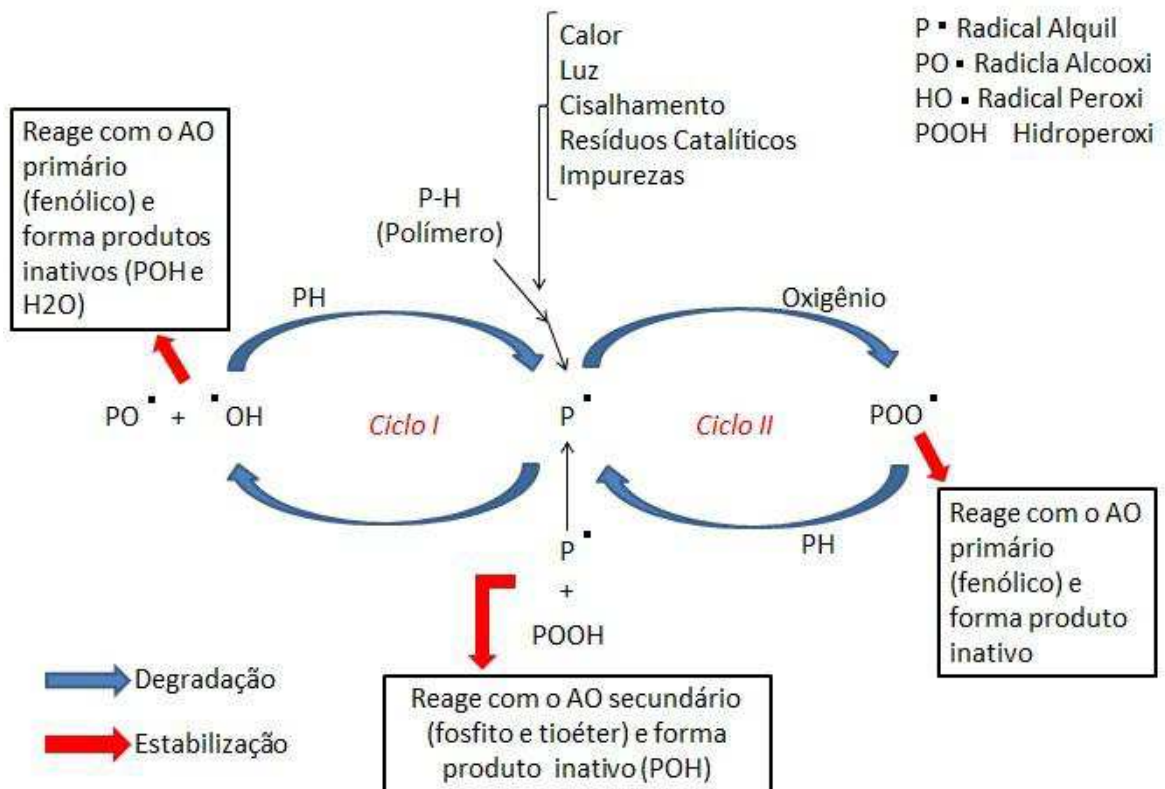


FIGURA 8 : Ciclo de autooxidação, destacando os principais fatores e reações químicas^{31, 32}

Para que ocorra o processo de cisão de cadeia, a energia localizada nesta determinada ligação química deve ser superior à energia de ligação. Esta energia pode ser fornecida de diversas formas:

- **Fotólise:** causada por absorção de luz da energia correspondente a uma transição eletrônica ou por transferência de energia de um sensibilizador em seu estado excitado;
- **Radiólise:** rompimento das ligações químicas por radiação de alta energia;
- **Termólise:** rompimento de ligação química por efeito térmico. Neste caso a energia de ligação depende, por exemplo, do número de ramificações do polímero, do tipo de substituintes ao longo da cadeia polimérica, da estereoregularidade, da existência ou não de defeitos originados da polimerização, entre outros. Também pode ficar

dependente da forma como esta energia se propaga ao longo da cadeia polimérica, podendo ocorrer mesmo à temperatura ambiente⁶.

Os processos de termooxidação e termomecânicos, radiação ultravioleta, são conhecidos como processos de radiação que podem degradar o polímero. A cisão de cadeia é o fenômeno da degradação, que também ocorre em presença de oxigênio, incluem diversas etapas como: iniciação, propagação, reticulação e terminação²¹. O esquema das reações com o átomo de H e a remoção da cadeia polimérica P, já foi bem estudada na literatura, como podemos ver na FIG. 9:

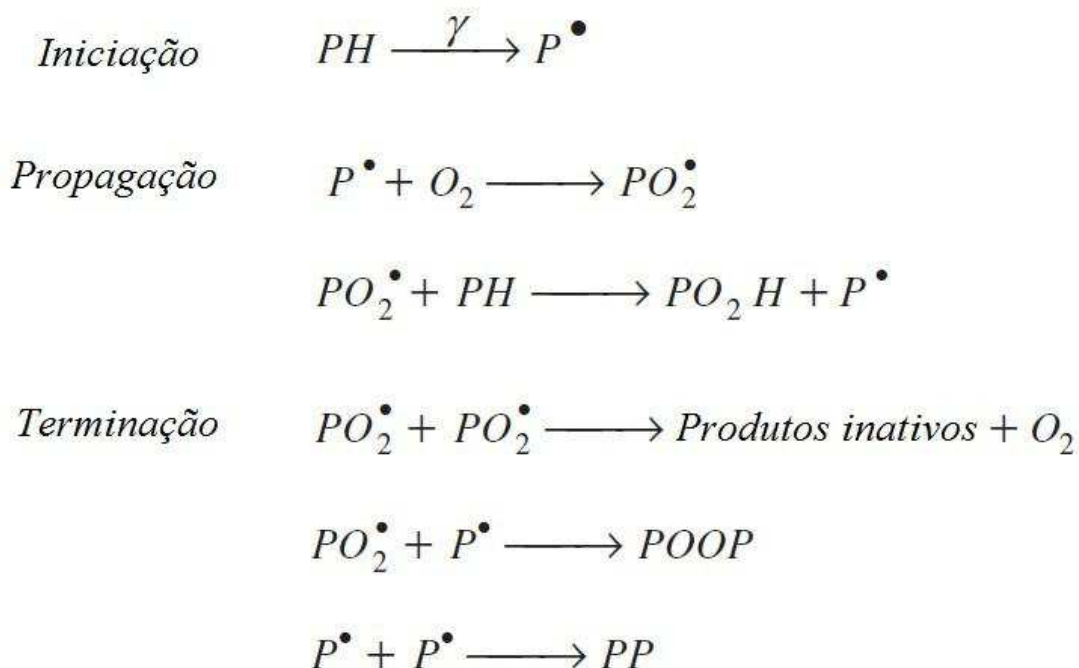


FIGURA 9: Etapas do processo de termooxidação^{33, 34}

Os radicais alquila (P^{\bullet}) formados pela abstração do hidrogênio da cadeia principal do polímero, são as primeiras regiões que sofrem as reações na cadeia que conduz ao processo de degradação. Na presença de oxigênio pode ocorrer reação com os radicais alquila, formando radicais peroxila, o que retira um hidrogênio produzindo hidroperóxido (propagação). No mecanismo de terminação ocorrem a formação de produtos oxidados, ramificações e ligações cruzadas³³.

No caso dos processos de irradiação com radiação gama, as transformações preferencialmente dependem da estrutura do polímero e as condições de tratamento, usadas antes, durante e após o processo de irradiação³³.

No trabalho de Oliani e colaboradores³⁵, foram realizados ensaios de envelhecimento acelerado no HMSPP sintetizado por radiação gama, nas doses de 5; 12,5 e 20 kGy. Os ensaios de envelhecimento foram realizados em câmara de luz UV e condensação Comexim (tipo C-UV) com acessório de exposição UV por um tempo de 120 e 240 h. Os resultados do ensaio acelerado em câmara foram comparados com resultados das amostras expostas ao envelhecimento ambiental. Foram encontradas evidências de trincas na superfície das amostras que aumentam com a dose de radiação utilizada na síntese do HMSPP. Quando comparado ao PP, o HMSPP apresenta maior sensibilidade ao envelhecimento acelerado (UV). Um ponto importante ressaltado no trabalho, foi o fato do PP possuir impurezas. Isso o torna especialmente sensível à exposição raios ultravioleta. Particularmente, o PP é muito mais afetado a este tipo de degradação quando obtido sem estabilizantes e pigmentos.

Para os nanocompósitos poliméricos, a adição de nanocarga pode acelerar ou retardar o processo degradativo no polímero.

No trabalho de Li e colaboradores³⁶, foram estudados os processos de degradação foto-oxidativa do nanocompósito de PP (polipropileno), PP/CaCO₃ (1, 3 e 5%) e PP/SiO₂ (2, 3%) em exposição ambiental por 88 dias. A adição das nanocargas de CaCO₃ e SiO₂ no PP contribuíram com que o processo de foto-oxidação fosse mais acelerado nesses materiais quando comparado ao PP puro. Foi observado que o aumento da carga a taxa de oxidação aumenta. Entretanto o mecanismo de foto-oxidação não muda significativamente. Os efeitos das nanocargas de CaCO₃ e SiO₂ abordaram diferentes aspectos: a ação catalítica para a foto oxidação, efeito de nucleação, impurezas, entre outros.

Dentre as pesquisas e estudos dos efeitos da argila no processo degradativo em nanocompósitos, destacamos um dos primeiros trabalhos sobre o tema, que foi publicado por Tidjani e Wilkie³⁷, em 2001, onde foram desenvolvidos nanocompósitos de polipropileno com argila organicamente modificada, com 5%

de concentração, pelo processo de extrusão em dupla rosca. As amostras foram expostas à luz U.V. em atmosfera de oxigênio. Foram encontrados resultados de um PP-nanocompósito intercalado, com um notável aumento na estabilidade térmica quando comparado ao PP. Este aumento foi atribuído a alta concentração de silicatos (5%); por outro lado a presença da argila foi inefetiva para retardar o processo de fotooxidação. Sob esse aspecto, o PP-nanocompósito degradou mais rápido que o PP, para o qual os autores encontraram um tempo de indução à oxidação.

As nanocargas podem atuar como agente nucleante ou como impureza e certamente terão influência na cristalização dos nanocompósitos. Por outro lado, o seu efeito na oxidação e cisão de cadeias pode também afetar o processo de quimio-cristalização durante a degradação foto-oxidativa³⁸.

O processo de quimio-cristalização, definido por Rabello e White³⁸, na literatura, como sendo um aumento da cristalinidade diretamente proporcional ao aumento de tempo de ensaio. Se um polímero semi-cristalino como o PP for exposto à radiação UV, as reações de oxidação irão ocorrer resultando em cisões de cadeias. Estas reações ocorrem preferencialmente na fração amorfa devido a alta permeabilidade ao oxigênio, e também a rejeição das impurezas cromóforas pelo aumento dos cristais. Pode-se associar a degradabilidade ao histórico térmico do material, em razão das falhas ocorridas durante a síntese, como exemplo, o início da degradação, preferencialmente em sítios cromóforos, ocorre em terminais de carbonilas e/ou em carbonos insaturados que não pertencem a estrutura cristalina³⁹.

Rabello e White³⁸, desenvolveram uma investigação dos efeitos da foto-degradação na cristalinidade e na temperatura de fusão do iPP. As amostras para as análises, foram expostas a radiação ultravioleta (uv) em laboratório por um período de 48 semanas. O processo de quimio-cristalização foi detectado em todas as amostras encontrando uma forte correlação entre o aumento do grau de cristalinidade durante a exposição e a diminuição da massa molecular do polímero. O aumento da cristalinidade é limitado pela presença de irregularidades químicas como carbonilas e hidroperóxidos que se formam progressivamente na fotooxidação independente da fração cristalina inicial.

Mouzakis e colaboradores³⁹ estudou os efeitos da radiação ultravioleta no nanocompósito de sPP (polipropileno sindiotático) com Closite 20, em concentrações de 1, 3, 7 e 10% e processados em extrusora de dupla rosca. A exposição foi realizada em câmara de lâmpada UV (254 nm). Na análise de DSC (Calorimetria Diferencial Exploratória) foi constatado um aumento na cristalinidade como efeito da radiação UV. Este efeito foi atribuído à mobilidade de pequenos segmentos produzidos pela cisão, devida a radiação UV. O aumento da cristalinidade é conceituado na literatura como “quimicristalização”, que também pode ser chamado de “quimicristalização a frio” desde que esta seja iniciada à temperatura ambiente sob influência da radiação UV.

Observando quando se realizam os ensaios de envelhecimento, algumas questões podem ser levantadas, uma delas é: em quanto tempo os resultados observados em laboratório poderão ser observados em situações do uso final do material/produto? Uma das respostas para esta questão implica em se determinar se existe alguma ligação entre os dois tipos de exposição: a natural e a acelerada, e, que fatores aceleram o processo de degradação. Evidentemente, as características do ambiente natural variam muito de região para região, por exemplo: um mesmo material exposto na região Sudeste não teria o mesmo resultado se fosse exposto nas condições da região Nordeste, ou também o mesmo material testado no Brasil não teria o mesmo resultado se fosse exposto à condições drásticas na Rússia; e as estações do ano como: o verão, outono, primavera ou inverno⁴⁰.

No envelhecimento ambiental, o material é exposto em estações ambientais localizadas em regiões com diferentes condições climáticas, seguindo as normas definidas pela norma ASTM International. Em alguns casos este ensaio é um ponto chave para o desenvolvimento de um novo produto, pois simula a condição real de uso final. Entretanto esse ensaio é muito demorado, o que por consequência eleva o custo. Durante o ensaio, o material fica exposto a ciclos de claro e escuro, o que dá a característica principal do ensaio. Muitas das reações químicas que degradam os materiais poliméricos se iniciam com a luz em temperaturas mais altas durante o dia; e durante a noite essas reações químicas

se propagam formando grupos cromóforos, que irão acelerar o processo no próximo ciclo de luz⁶.

No caso dos ensaios acelerados em laboratório, as metodologias foram desenvolvidos para simular os efeitos de intemperismo natural, à uma taxa de velocidade na qual é possível estimar os efeitos para um curto espaço de tempo. Por outro lado, os testes artificiais não necessariamente oferecem a resposta exata que os materiais poliméricos exibem quando expostos a sua condição de uso final. Evidentemente, os testes acelerados oferecem apenas uma idéia da estabilidade do polímero ensaiado, mas são muito úteis para ganhar tempo antes de se iniciar um envelhecimento ambiental⁶. Dessa forma podemos justificar que existe uma diferença entre o intemperismo natural e artificial⁴¹.

Zanette e colaboradores⁴² propôs um esquema de degradação térmica, FIG. 10, observando que o PP tem o seu início do processo de degradação a uma temperatura muito baixa em oxigênio do que em nitrogênio, seguindo as reações no esquema a seguir. Abaixo de 200 °C, o processo A prevalece com a ocorrência da adição do oxigênio no radical carbono criado dentro da cadeia polimérica, pela abstração do H. Por outro lado, acima de 200 – 250 °C, a abstração de hidrogênio torna-se mais provável no processo B, resultando na dehidrogenação oxidativa. Com o aumento da temperatura, a contração de radicais no final da cadeia (ex. II, esquema 1) aumenta devido a cisão beta dos radicais I (processo C, esquema 1), tornando-se competitivo com a adição do oxigênio (A, Esquema 2) ou abstração do hidrogênio (B, Esquema 2). A cisão térmica direta das cadeias carbono-carbono se tornam mais possíveis acima de 300 °C⁴².

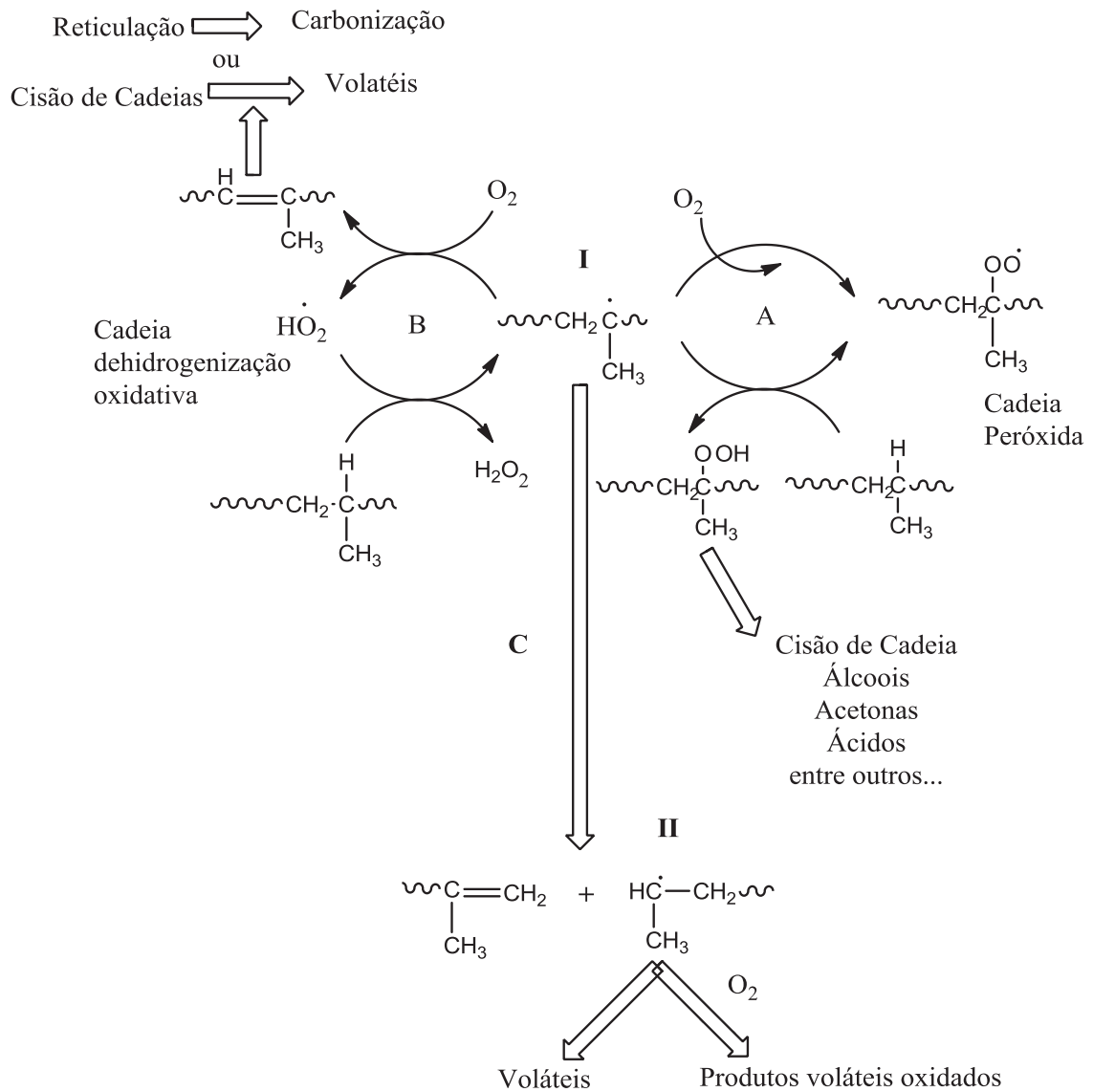


FIGURA 10: Esquema ilustrativo dos mecanismos da Termooxidação do PP

É interessante destacar, o efeito que a argila exerce sobre a matriz polimérica durante a degradação térmica. Assim como as outras reações para o aumento da estabilidade térmica podem ser mencionados:

- o “efeito de caminho tortuoso”, FIG. 11, de acordo com o a presença da nanocarga, aumenta o caminho para a difusão das moléculas de oxigênio para dentro do material e a saída de produtos de degradação para fora da amostra;

- formação de barreira protetiva na superfície da amostras, o que reduz a liberação de calor e diminui a difusão do oxigênio;
- a presença de íons metálicos na estrutura das argilas, que reagem com o oxigênio para formar óxidos metálicos e como consequência, aceleram a degradação termo-oxidativa da matriz⁴³.

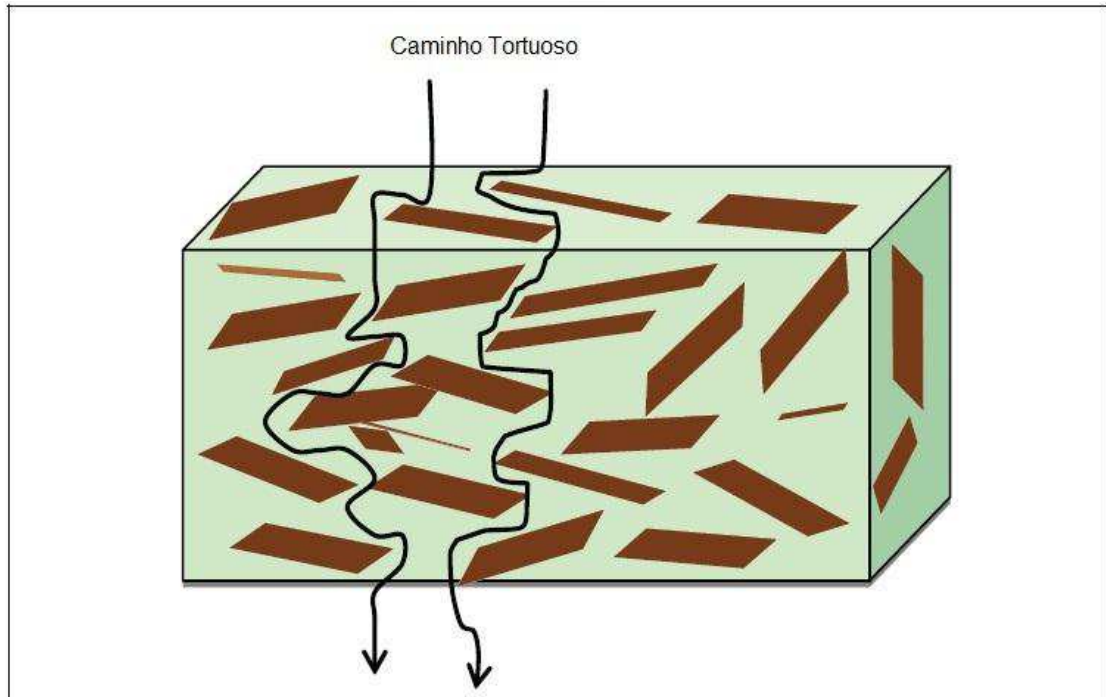


FIGURA 11 : Caminho tortuoso para o oxigênio atravessar um nanocompósito polimérico⁴⁴

Entretanto, pode-se ver o efeito contrário, com o aumento da concentração da argila, há a diminuição da concentração de carbonilas e insaturações. Este efeito foi semelhantemente encontrado em nanocompósitos de PP com argila, em que o bloqueio pelas lamelas da argila previne que os macrorradicais reajam com o oxigênio²⁹.

Durante a reação de termooxidação a difusão do oxigênio tem uma função importante: é reponsável pela extensão degradativa do polímero. Entretanto, é suposto que a argila aumenta o caminho de difusão do oxigênio, devido a sua impermeabilidade a esta molécula. Como resultado as partículas da argila previnem e diminuem a difusão do oxigênio no interior, impedindo as reações com

os macrorradicais, o que resulta na formação de grupos funcionais oxidativos. Este comportamento é esperado tornar-se maior, pela esfoliação das lamelas da argila, fazendo com que a área superficial se torne maior devido a diminuição do tamanho das partículas²⁹.

A argila, possui em sua composição química uma pequena quantidade de íons metálicos. Análises químicas semi-quantitativa, como por exemplo a Fluorescência de Raios-X, confirmaram a presença de uma pequena porcentagem de íon metálico, como Fe, Al, conforme a literatura^{29, 45}.

Os íons metálicos presentes na argila, podem acelerar a taxa de degradação, produzindo mais macrorradicais que reagem com o oxigênio, aumentando a concentração de grupos carbonila e insaturações devido as reações de desproporcionamento²⁹.

É interessante lembrar que, no geral, qualquer íon metálico pode induzir ao processo de degradação fotoquímica nos polímeros. Apenas uma pequena concentração pode ser capaz de agir como prooxidante, devido ao íon metálico iniciar a oxidação no polímero e reduzir as reações com os hidroperóxidos⁴⁵.

Na literatura, é registrado que o polipropileno, não consegue absorver radiação UV de comprimento de onda superior a 250 nm. Como a radiação solar que alcança a superfície terrestre possui comprimento de onda superior a 290 nm, o início da fotodegradação deste polímero, é atribuída à absorção de radiação UV por impurezas cromóforas, como resíduos de catalizador e hidroperóxidos gerados durante o processamento. A absorção da radiação UV por esses cromóforos inicia uma série de reações químicas fotooxidativas, que geram grupos químicos como carbonila e hidroperóxidos e provocam reações de cisão de cadeia e/ou de reticulação²⁸.

Devido ao alto número de cisões de cadeia, o valor do Índice de fluidez do polipropileno exposto a condições de envelhecimento ambiental e acelerado aumenta bastante, chegando a condições em que os valores não podem ser medidos. Este tipo de comportamento é consequência do mecanismo de degradação do PP, que envolve reações de quebra de cadeias, que ocorrem através da cisão β de radicais alcóxila (PPO•) gerados pela auto-oxidação do PP (reação 3) ou pela auto-clivagem de hidroperóxidos (reação 5). Como subproduto

tem-se a formação de grupos carbonila, que é o principal grupo químico característico da degradação oxidativa do PP²⁸, como ilustrado na FIG 12.

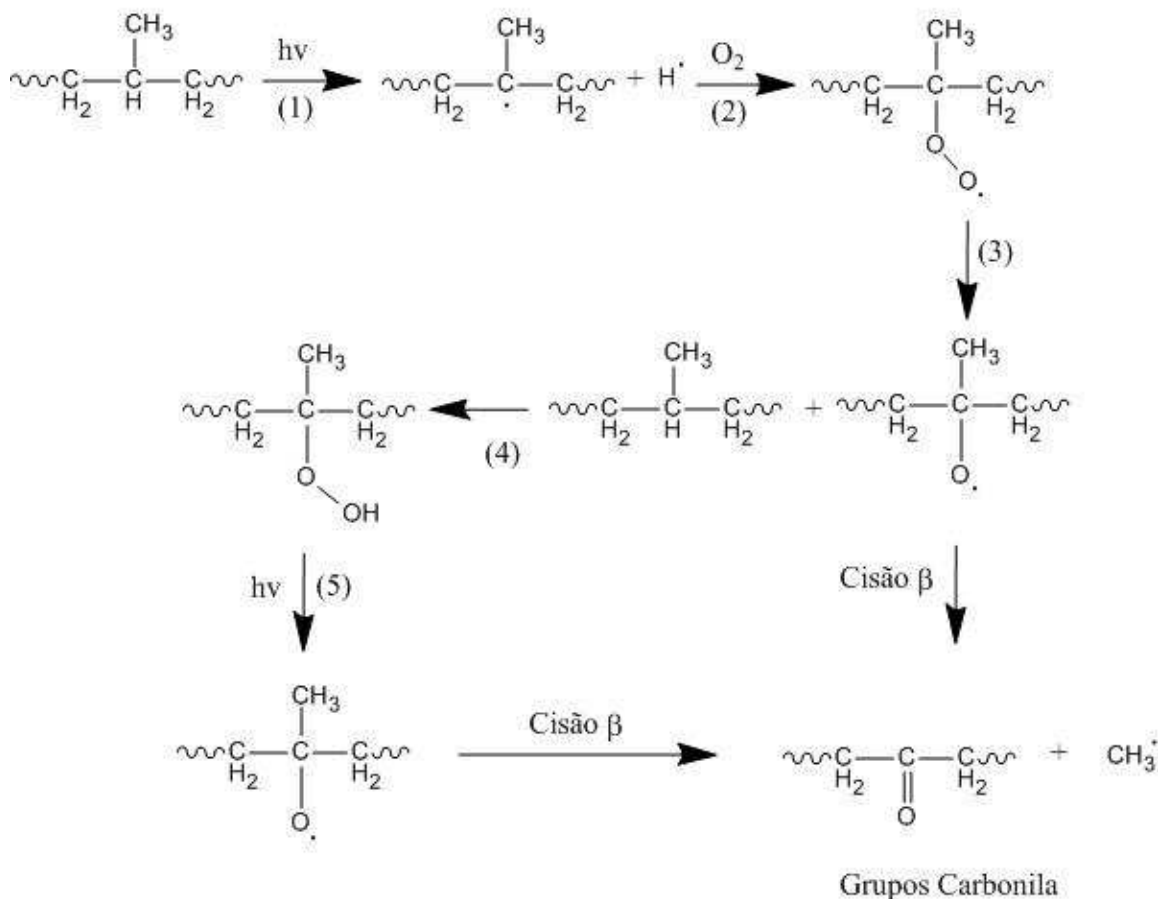


FIGURA 12: Reações que levam ao processo de cisão de cadeias e à formação de grupos de carbonila²⁸

A taxa de fotooxidação em nanocompósitos depende severamente de diversos fatores incluindo: a análise da dispersão, o fato da argila estar esfoliada ou intercalada; a presença de íons metálicos entre outros⁴⁶.

É registrado na literatura que a presença de íons metálicos pode acelerar o processo de degradação, atuando como catalisador na decomposição da matriz polimérica, conforme podemos ver na FIG. 13. Estes íons podem estar presentes como resíduos de catalisadores, resíduos da máquina de processamento, e no caso presente como componente da argila⁴⁷.

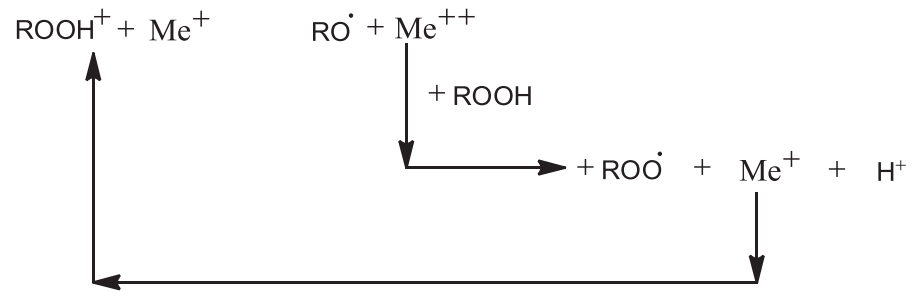


FIGURA 13 : Decomposição dos hidropéroxidos por ação de íons metálicos¹

Os grupos carbonílicos, formados devido ao processo de degradação, são os mais fotooxidativos. A sua presença no nanocompósito pode levar a degradação do PP/HMSPP com a formação de novos grupos funcionais e às reações de cisão de cadeias⁴⁷.

Silvano e colaboradores²⁹, realizou um estudo, reprocessando nanocompósitos de polipropileno com argila montmorilonita utilizando o processo de extrusão em dupla rosca. Um dos ensaios utilizados para analisar as mudanças químicas no nanocompósito foi o índice de carbonila (1710 cm^{-1}), que é obtido a partir do espectro de infravermelho (FT-IR). A concentração de carbonilas e grupos insaturados aumenta com o número de ciclos de reprocessamentos, porém, diminui com a concentração de argila, o que pode ser atribuído ao efeito de bloqueio na reação oxidativa pelas partículas de argila.

O sal de amônio utilizado na organofilização da argila degrada-se a uma temperatura acima de $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ pelo mecanismo de eliminação de Hoffman, FIG. 14, deixando a superfície da argila desprotegida, o que pode acarretar a reaproximação das lamelas da argila e perda de desempenho⁴⁷:

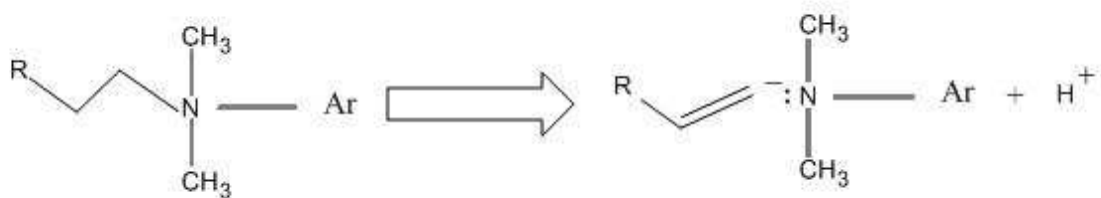


FIGURA 14 : Decomposição do modificador orgânico da argila⁴⁷

Utrack e colaboradores⁴⁷ explica que os produtos vinílicos podem oxidar, formando peróxidos capazes de iniciar a cisão de cadeias dos radicais livres na matriz polimérica, o que reduz as propriedades mecânicas. Os processos de degradação térmica podem acelerar o processo de cisão de cadeias e assim acelerar as reações de eliminação de Hoffman, particularmente quando se utiliza a extrusora de dupla rosca.

Devido a esta probabilidade do sal de amônio degradar-se, existe uma grande possibilidade da argila voltar ao estado organofóbico, o que conduz o polímero a uma perda de intercalação nas galerias da argila e subsequente incorporação em fase separada, o que transforma o nanocompósito em um microcompósito comum perdendo-se os benefícios⁴⁷.

Afim de evitar esta probabilidade, durante o processamento, é utilizado uma velocidade maior na rosca para diminuir o tempo de residência do material dentro da extrusora. Com este aumento da velocidade de processamento é esperado que o cisalhamento aumente, favorecendo a abertura das lamelas da argila conduzindo as amostras a uma maior predominância da fase esfoliada e intercalada.

2 – Objetivos

- Sintetizar e caracterizar os novos nanocompósitos de HMSPP e argila, variando-se a concentração de argila de 0,1; 1; 3; 5 e 10%.
- Avaliar a degradação dos nanocompósitos, sob condições de envelhecimento ambiental e acelerado em estufa, e propor os mecanismos para os processos de degradação observados, tendo como referência o HMSPP de origem IPEN.

3 – Metodologia Experimental

As amostras em grãos de iPP (polipropileno isotático) tipo H 603 da Braskem foram dispostas em recipiente plástico e adicionado de gás acetileno, posteriormente foram irradiadas utilizando-se fonte de ^{60}Co (gama), à temperatura ambiente com taxa de radiação de 10 kGy h^{-1} e monitorado com dosímetro marca Harvell Red Perspex 4034, e dose foi de 12,5 kGy para se obter o HMS-PP.

A amostra de argila montmorilonita, Cloisite 20 foi fornecida pela empresa BYK Additives Company, suas especificações:

- Modificador Orgânico da argila: sal de amônio de amônio dimetil desidrogenado;
- Concentração do modificador: 95 meq/100g argila.

Foram elaboradas diversas formulações do NC (nanocompósito de HMS-PP + Cloisite 20) com PP-g-MA, polipropileno grafitizado com anidrido maleico, PolyBond 3200 da Chemtura (USA).

TABELA 1 : Formulação dos nanocompósitos

Amostras	Matriz	Dose (kGy)	PP-g-AM (%)	Cloisite 20 (%)
H0	HMSPPr	12.5	-	-
H1(*)	HMSPP	12.5	-	-
NC0	HMSPP	12.5	3	-
NC1	HMSPP	12.5	3	0.1
NC2	HMSPP	12.5	3	1
NC3	HSMPP	12.5	3	3
NC4	HMSPP	12.5	3	5
NC5	HMSPP	12.5	3	10

(*) – H0 Processado por extrusão= H1

Todas as amostras foram processadas em extrusora com dupla rosca (Thermo Haake Polymer Lab.), FIG. 15. H0 refere-se a amostra de PP irradiado não extrudado, enquanto que a H1 refere-se a amostra de PP irradiado submetido

ao processo de extrusão. O material extrudado foi resfriado e picotado obtendo-se os grãos.

As condições para processamento utilizadas foram:

- Temperatura de processamento de 165 à 210 °C, divididas em 6 zonas de aquecimento;

- Velocidade de processamento variando de 60 a 70 rpm.

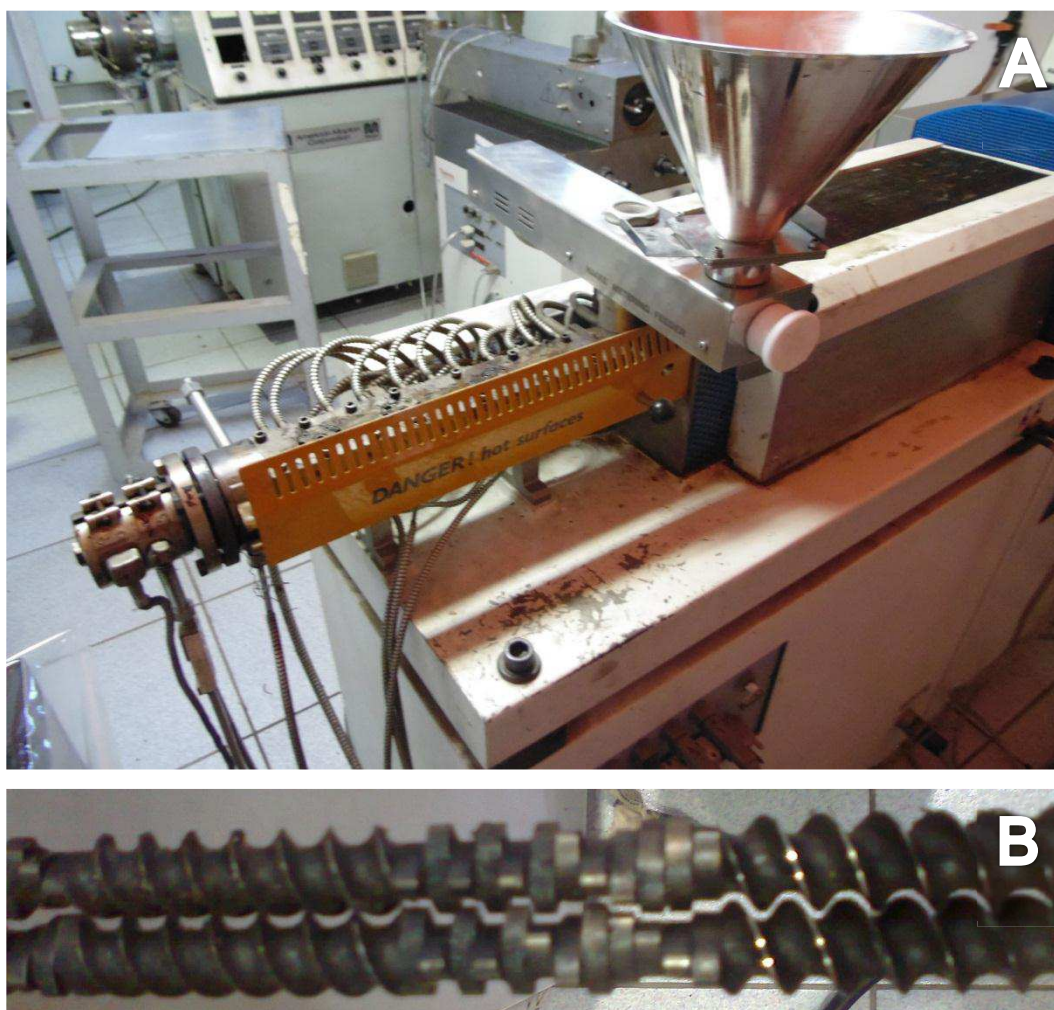


FIGURA 15 : Estrusora de Dupla Rosca Thermo Haake (A) e Padrão de Rosca PTW25D (B)

Os corpos de prova para os testes foram obtidos a partir de termo prensagem, FIG. 16, em molde sob pressão de 80 bar à temperatura de 190°C com as dimensões correspondentes ao tipo IV, da norma ASTM D 638-03^{48, 49}.

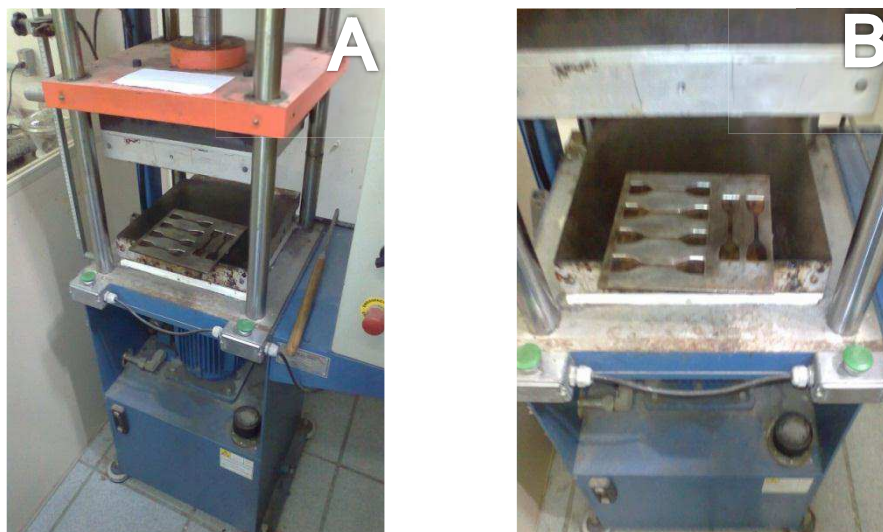


FIGURA 16 : Prensa térmica (A) e Molde (B) para a confecção dos corpos de prova

Os corpos de prova foram montados em um dispositivo para envelhecimento ambiental, confeccionado no CQMA-IPEN, FIG. 17, adaptado da norma ASTM D 1435-05⁵⁰, e expostos no período de janeiro de 2012 a dezembro de 2012.

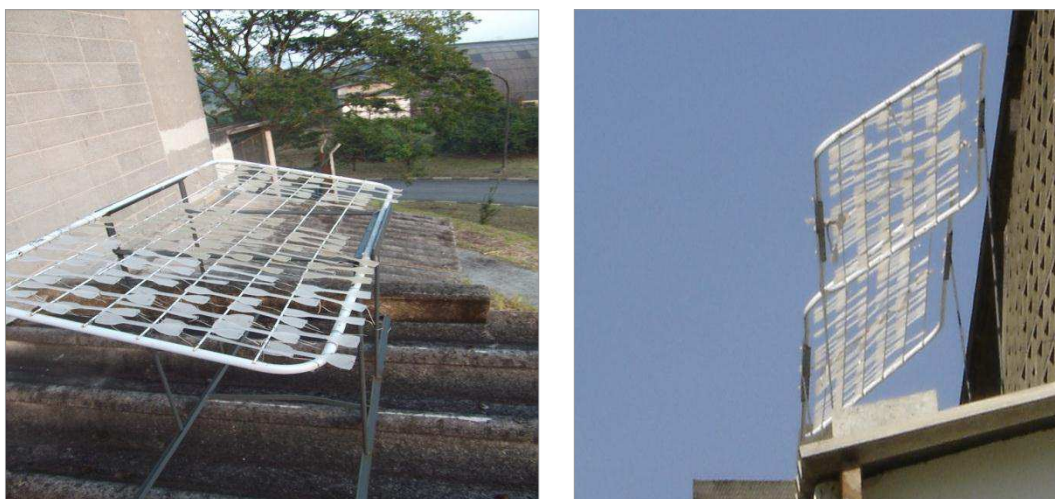


FIGURA 17 : Dispositivo com amostras montadas para envelhecimento ambiental e exposto no Laboratório de Processamento de Polímeros CQMA/IPEN - Posição geográfica: Latitude ($23^{\circ} 33'$ Sul); Longitude ($46^{\circ} 44'$ Oeste) e Altitude (750 m)

Para o envelhecimento acelerado em estufa as amostras foram montadas em grades com o auxílio de arame flexível de inox e colocadas em estufa, a uma temperatura de 110 °C com circulação de ar, FIG. 18.



FIGURA 18: Amostras dispostas dentro da estufa

As amostras foram retiradas após um período de 56 dias. Entretanto para algumas amostras o ensaio foi interrompido devido ao elevado estágio de degradação, como observado na FIG. 19.



FIGURA 19 : Amostras soltas dentro da estufa, devido ao avançado estado de degradação

3.1. Índice de Fluidez (IF)

Foi utilizado o equipamento Ceast Italy Melt Flow Modular Line com temperatura de 230°C com 10min de ensaio total.

3.2. Ensaio Mecânico (EM)

As amostras foram tracionadas em máquina universal de testes EMIC DL 3000 em velocidade de $2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

3.3. Espectroscopia Transformada de Fourier (FT-IR)

Espectroscopia no Infravermelho foi realizado no equipamento Thermo Scientific (Nicolet 6700) Smart Orbit Diamond, com faixa de leitura 400 a 4000 cm^{-1} .

3.4. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Foi realizada no equipamento Mettler-Toledo/822, sob atmosfera de nitrogênio de 50 mL min^{-1} a uma taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, nas temperaturas de - 50 a 280 $^{\circ}\text{C}$, mantendo-se em 280 $^{\circ}\text{C}$ durante 5 minutos e de 280 a - 50 $^{\circ}\text{C}$ a uma taxa de resfriamento de 50 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e de -50 até 280 $^{\circ}\text{C}$ a taxa de reaquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera inerte de N_2 (50 mL min^{-1}). As amostras de polímeros de cerca 8 - 12 mg foram colocadas em cápsula de alumínio e vedadas. A cristalinidade foi calculada seguindo a seguinte fórmula (1):

$$X_c = P \times \frac{\Delta H_f \times 100}{\Delta H_0} \quad (1)$$

Onde ΔH é a entalpia de fusão e ΔH_0 é a entalpia de fusão do PP 100% cristalino, $\Delta H_0 = 209 \text{ J/g}$ e o P é a fração de PP na amostra.

4.5. Análise Termogravimétrica (TGA)

Análise de TGA foi feita em aparelho Mettler Toledo-TGA/851, em programa de aquecimento de 25 - 650 °C em taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, em atmosfera inerte de N₂ (50 mL min⁻¹) e em atmosfera oxidante de O₂ (50 mL min⁻¹) e massa de aproximadamente 10 mg ± 1mg.

3.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

As amostras foram recobertas pelo método *sputtering* com ouro para o MEV e com carbono para análise de EDS sendo ambas análises realizadas no equipamento Tabletop Hitachi TM 3000.

3.7. Difração de Raio X (DRX)

A difração de raio X foi realizada no equipamento Philips X'PERT com o ângulo de 1 a 20, passo de 0,02, tempo de 50 min. Tubo de Cu , energia de 40 kV/ 40 mA.

O espaçamento interplanar basal “d” dos nanocompósitos foi determinado pela Lei de Bragg expressa na seguinte forma, representada na Equação (2)⁵¹:

$$n \lambda = 2d \operatorname{sen} \sigma \quad (2)$$

n= um número inteiro (normalmente considera-se n = 1);

λ= comprimento de onda da radiação incidente;

d= a distância ou espaçamento interplanar;

σ= ângulo de incidência de raios-X

3.8. Espectrometrometria de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda (WDXRF)

Esta técnica é aplicada para a determinação qualitativa e quantitativa de constituintes e traços em diversos tipos de materiais. Algumas das vantagens seriam: a alta sensibilidade, metodologias não destrutivas e rápidas⁵².

A análise de WRXRF foi realizada em Espectrômetro de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda, modelo RIX 3000, Rigaku.

Para a análise, a amostra foi preparada da seguinte forma:

- 1- Foi pesada 2 g de Cloisite 20;
- 2- Posteriormente foi calcinada em forno mufla por 1 hora a 900 °C;
- 3- A amostra foi pesada novamente, obtendo o valor de 1,32 g
- 4- Foi confeccionada uma pastilha com a argila calcinada e como base foi utilizada ácido bórico;
- 5- Com a pastilha foi realizada a análise de WDXRF.

3.9. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As amostras para o MET foram cortadas utilizando-se a ultramicrotomia por criogenia, no equipamento Leica Ultra Crio Micrótomo – Reichert Ultracuts FC S, na temperatura de trabalho de -60°C, com velocidade 0,4 mm/s e espessura de 50 nm.

Antes de serem observadas no microscópio, as amostras foram recobertas por carbono, pelo método da evaporação.

As micrografias de MET foram realizadas no equipamento JEOL JEM – 2100.

4 - Resultados e Discussão

Em geral, observar o processo degradativo na escala nanométrica é um processo complexo. Para melhor estudar os efeitos da degradação no nanocompósito, este estudo foi dividido em partes: caracterização da argila e dos nanocompósitos com relação às influências da adição de argila na matriz polimérica. E em outra parte avaliar os efeitos da exposição ambiental e acelerada em estufa nos nanocompósitos.

4.1.1. Caracterização da Argila e das Formulações de HMSPP com Argila

Os elementos que compõem a argila, foram quantificados e apresentados na TAB. 2.

TABELA 2 : Composição química da Argila quantificados (%) por Fluorescência de Raios-X

Composição	Quantidade/ %
Perda ao Fogo	34,0 ± 0,3
SiO ₂	43,0 ± 0,4
Al ₂ O ₃	16,8 ± 0,2
Fe ₂ O ₃	3,6 ± 0,2
MgO	2,0 ± 0,1
Na ₂ O	0,20 ± 0,02
K ₂ O	0,023 ± 0,002
Cl	0,19 ± 0,01
CaO	0,11 ± 0,01
TiO ₂	0,09 ± 0,01

De acordo com a análise, dentre os diversos componentes encontrados na argila, dois elementos em forma de óxidos foram encontrados em grande quantidade como Al e o Fe. É reportado na literatura, que estes dois elementos aceleram o processo degradativo e também alteram a coloração da amostra com

o aumento da quantidade, no caso para “marrom avermelhado” devido à presença de Fe_2O_3 .²⁹

Os efeitos da adição da argila no polímero também podem ser vistos na TAB. 3, onde estão representados os valores de índice de fluidez para os nanocompósitos.

TABELA 3: Índice de Fluidez dos nanocompósitos

	H0	H1	NC1	NC2	NC3	NC4	NC5
MFI/g10min ⁻¹	1,5	6,4	6,1	5,1	4,8	1,9	1,0

A amostra H1, obtida a partir da amostra em grãos H0, foi processada em extrusora dupla-rosca. Demonstrou-se, pelo valor de IF, que houve um alto cisalhamento durante o processamento, o que pode ser benéfico para os nanocompósitos no que se refere a facilitar a intercalação, uma vez que o aumento da concentração de argila diminui a sua fluidez.

No H1 para a amostra NC1 (0,1% de argila), ocorre uma leve diminuição do índice de fluidez. Esse efeito é intensificado com o aumento da quantidade de argila como pode ser observado de NC1 até NC5.

Analisa-se na sequência os resultados de DSC apresentados FIG. 20 e na TAB. 4

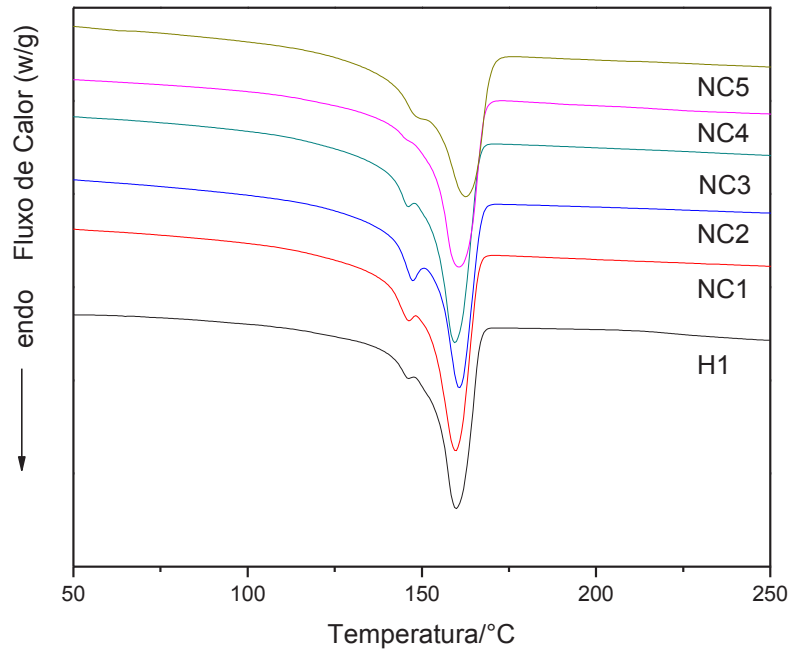


FIGURA 20: DSC Curvas de temperatura de Fusão secundária dos nanocompósitos obtidos

TABELA 4: DSC das amostras de HMSPP e HMSPP com nanoargila

Amostra	$T_{m1}/^{\circ}\text{C}$	$X_{C1}/\%$	$T_{m2}/^{\circ}\text{C}$	$X_{C2}/\%$
H0	168,1	38,4	160,3	45,5
H1	165,7	41,0	159,9	46,1
NC0	166,6	44,1	161,2	48,3
NC1	167,6	44,1	159,4	49,7
NC2	166,8	44,0	160,6	48,7
NC3	167,3	42,6	159,2	49,3
NC4	167,7	37,9	160,5	43,2
NC5	164,5	37,9	162,8	43,4

O aumento da cristalinidade e diminuição de ponto de fusão na amostra H1 são observados em decorrência da formação de pequenas cadeias cisalhadas pelo processamento, quando comparado ao H0.

Com a adição somente de anidrido maleico, NC0, há o aumento da cristalinidade como efeito nucleante do baixo peso molecular do compatibilizante. Este efeito pode ser observado nas amostras com concentração até 1% de argila, NC1 e NC2, onde o compatibilizante sobrepõe as propriedades da argila.

Nas amostras NC4 e NC5, ocorre o efeito inverso, a cristalinidade, X_{c2} , diminui. Neste caso a nanoargila pode agir como um fator limitante da mobilidade dos segmentos no processo de cristalização bloqueando o aumento do cristal e causando a diminuição de X_c ²⁵. Essa mobilidade como efeito de diminuição de cristalização também foi observado como causa da diminuição de IF.

Este aumento da quantidade de argila também foi constatado nos espectros de FTIR, FIG. 21, onde com o aumento da quantidade de nanoargila, os picos relativos são mais intensos.

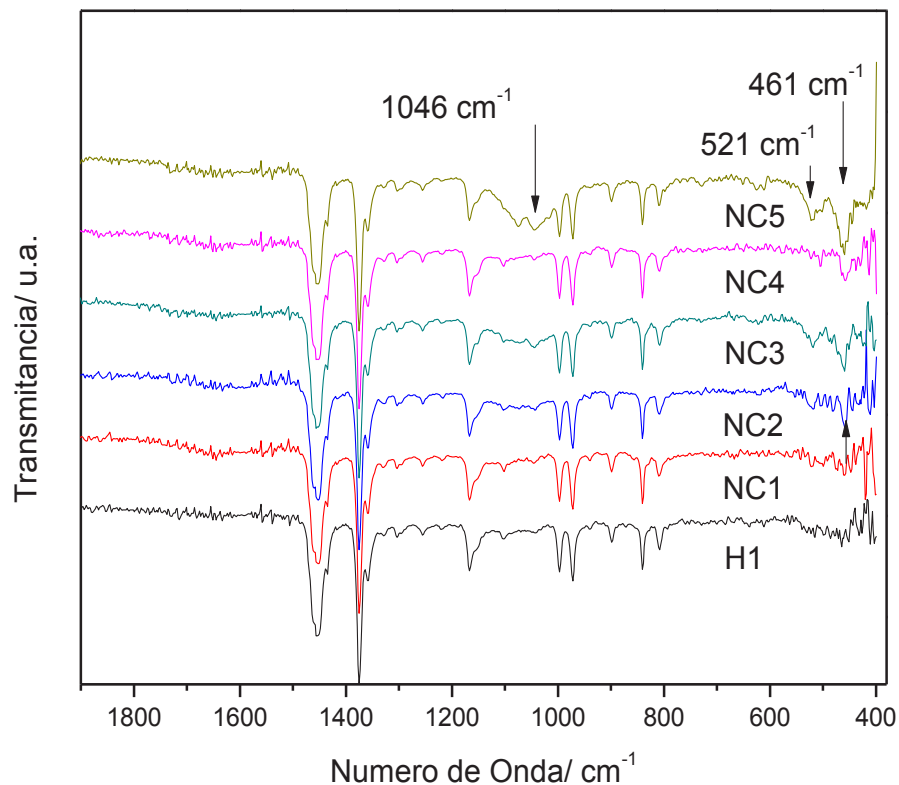


FIGURA 21 : FTIR das amostras HMSPP/Argila

Observa-se que na região do pico de 461 cm^{-1} e do pico de 521 cm^{-1} a intensidade do pico aumenta conforme aumenta-se a quantidade de argila. Este pico é atribuído às ligações do tipo Si-O-Si. Já o pico 1046 cm^{-1} relaciona-se à deformação em plano e fora do plano das cadeias Si-O⁵³.

4.1.2. Análise de Dispersão da Argila no HMSPP

A dispersão da argila foi avaliada no MEV após a fratura em nitrogênio líquido. As imagens foram retiradas utilizando-se a escala de $10\text{ }\mu\text{m}$.

Nas amostras com baixa concentração de argila, NC1, NC2 e NC3, houve uma dispersão homogênea da argila, FIG. 22 a 25. Em concentrações maiores NC4 e NC5, também houve uma dispersão homogênea da argila, entretanto com a formação de pequenos aglomerados, como observado na FIG. 26 e 27.

A homogeneidade da argila no polímero pode ser constatada nos espectros de EDS realizados na superfície da amostra, FIG. de 28 à 33.

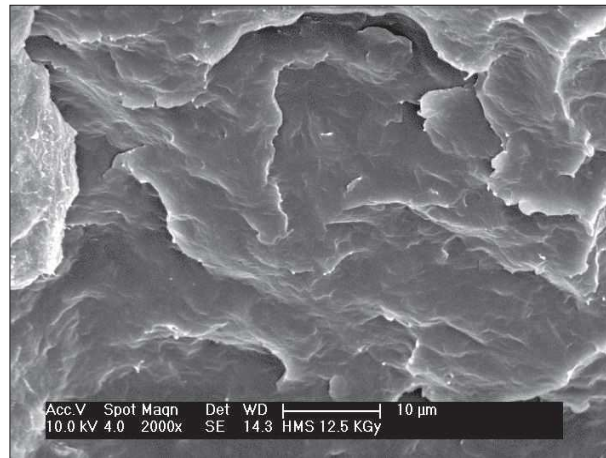


FIGURA 22 : Micrografia realizada na fratura da amostra H1

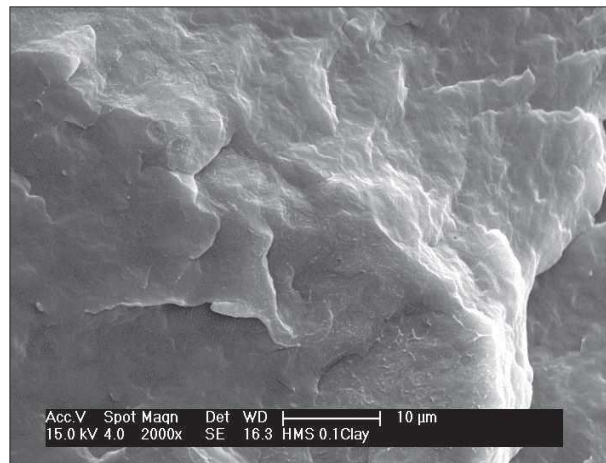


FIGURA 23: Micrografia realizada na fratura da amostra NC1

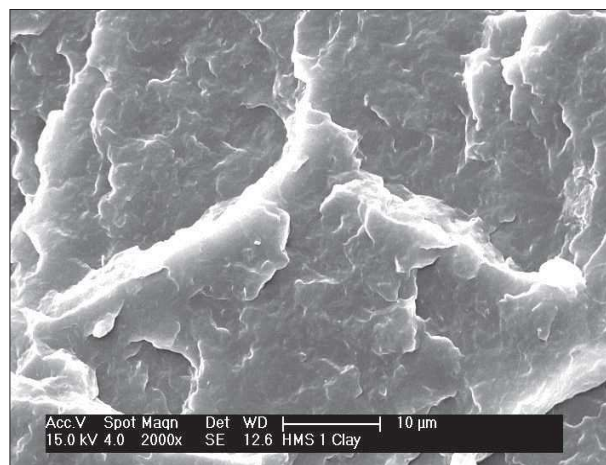


FIGURA 24: Micrografia realizada na fratura da amostra NC2

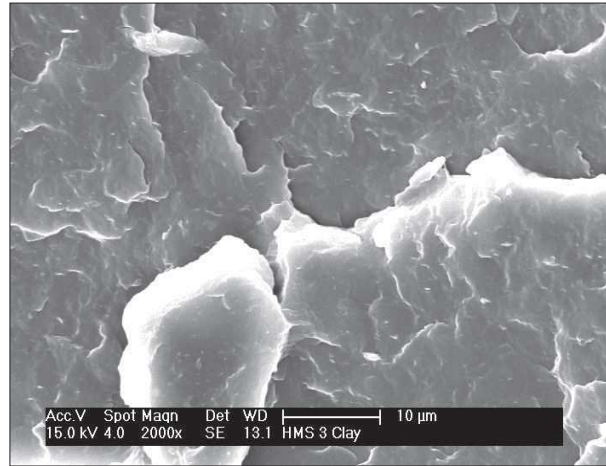


FIGURA 25: Micrografia realizada na fratura da amostra NC3

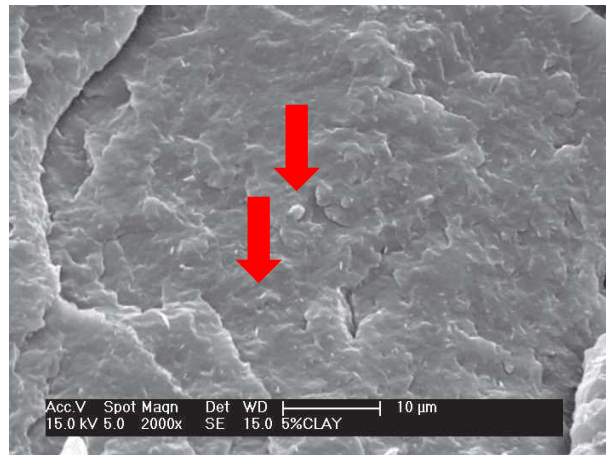


FIGURA 26: Micrografia realizada na fratura da amostra NC4

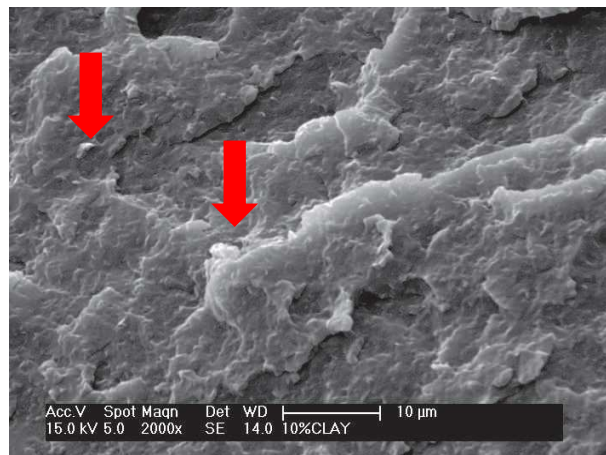


FIGURA 27 : Micrografia realizada na fratura da amostra NC5

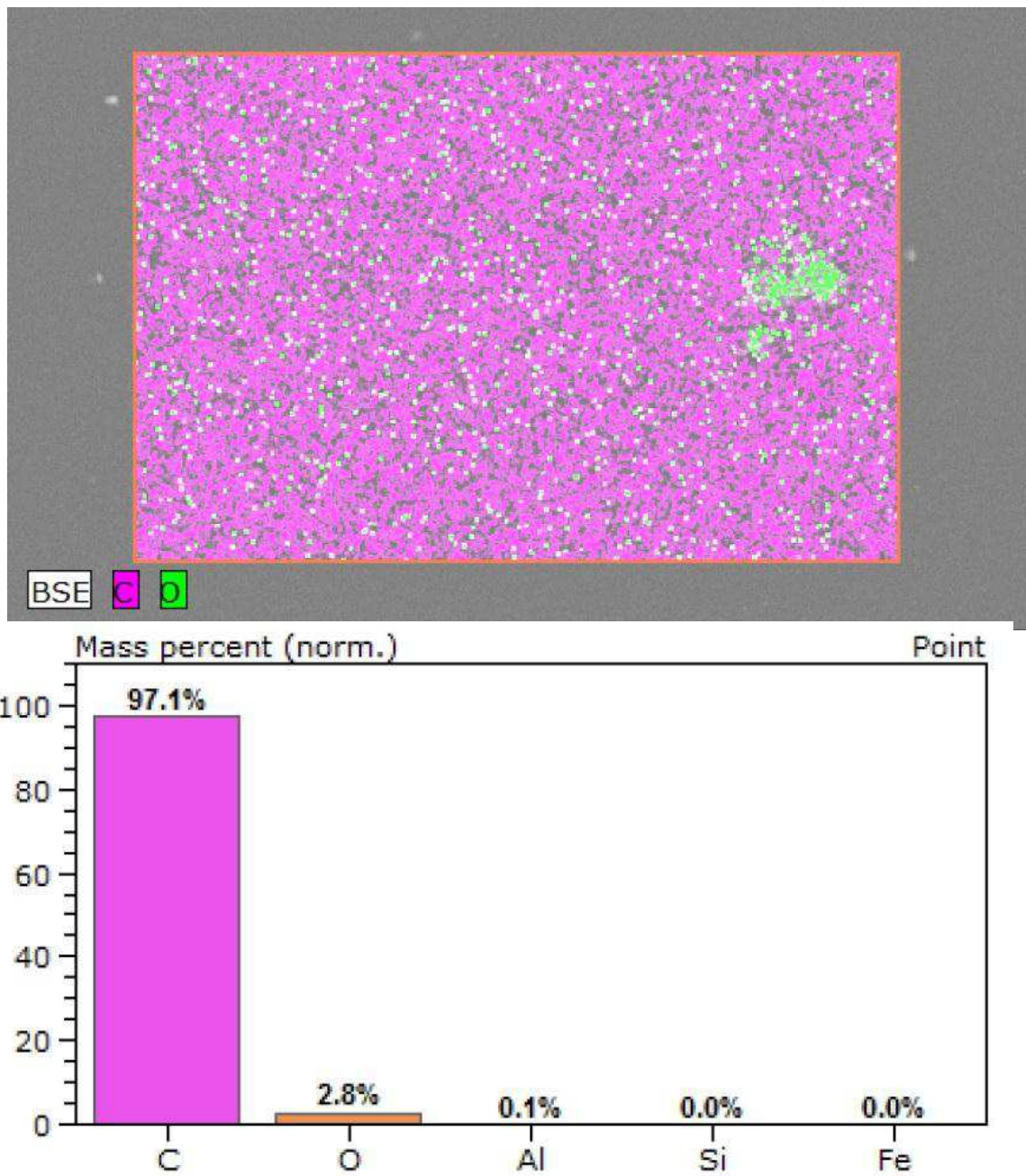


FIGURA 28: Micrografia do H1 zero e EDS realizados na superfície da amostra

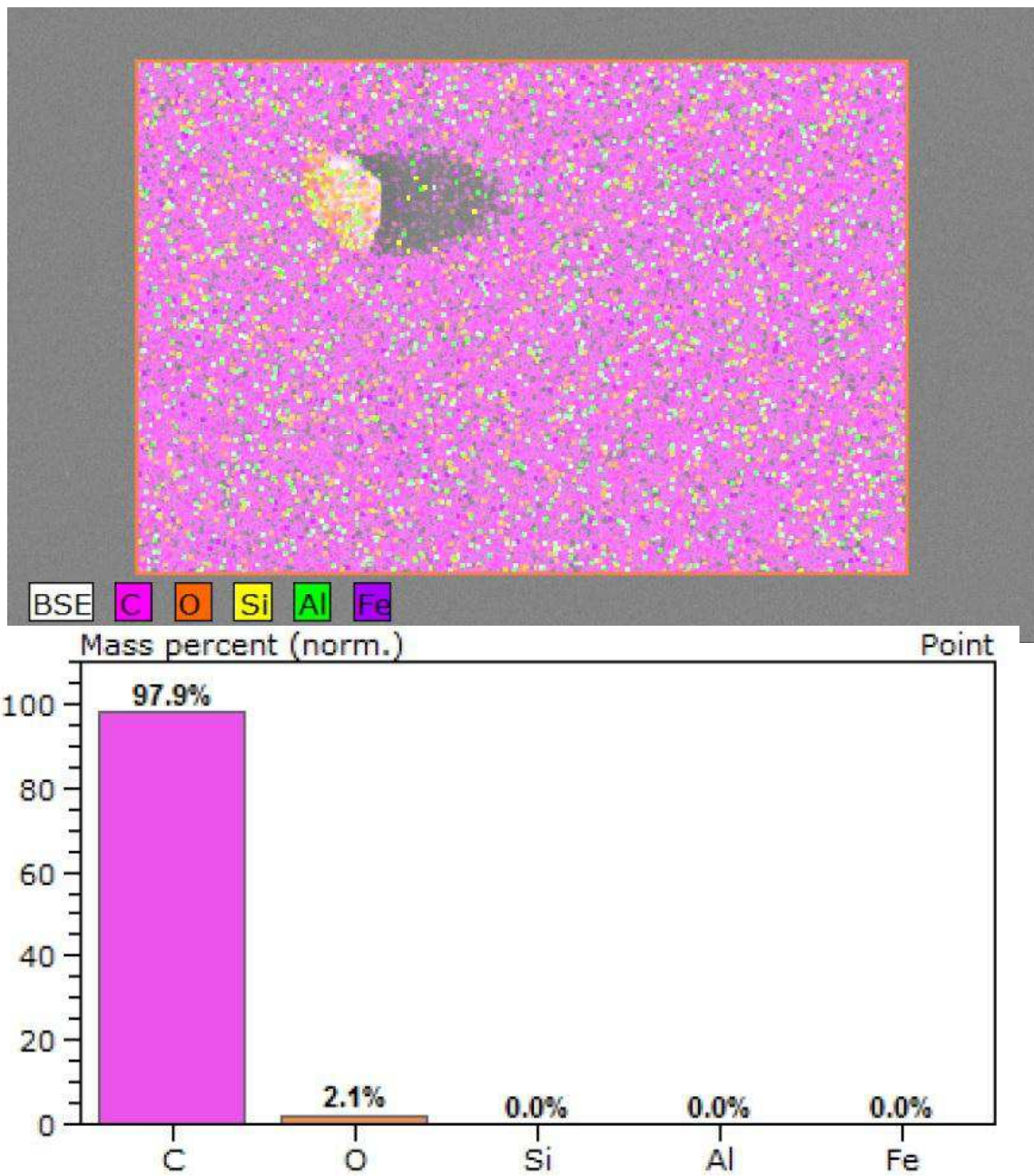


FIGURA 29 : Micrografia do NC1 zero e EDS realizados na superfície da amostra

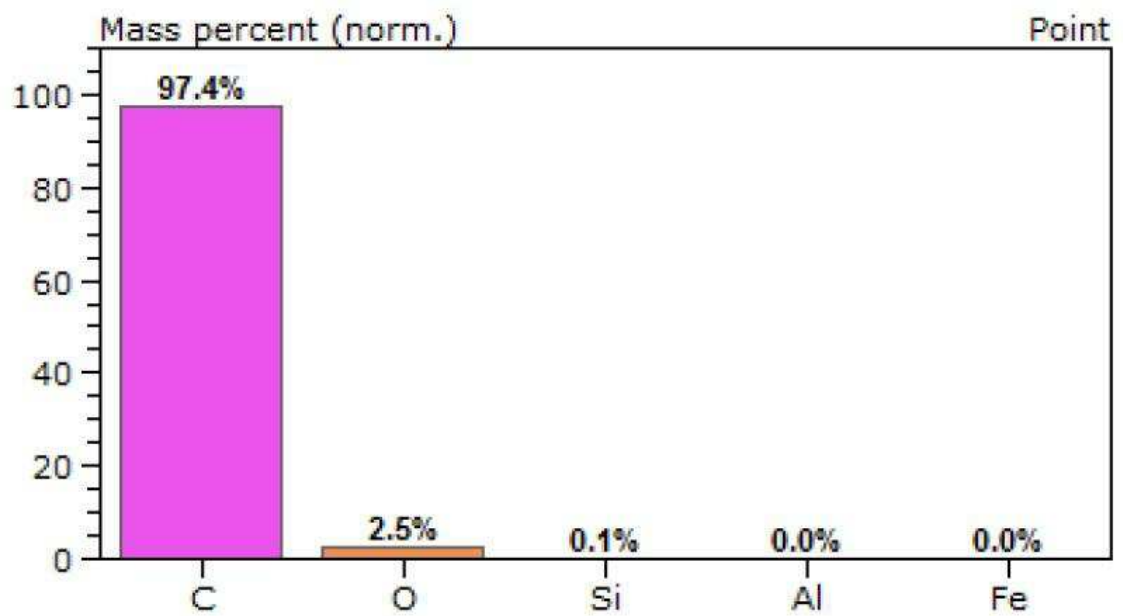
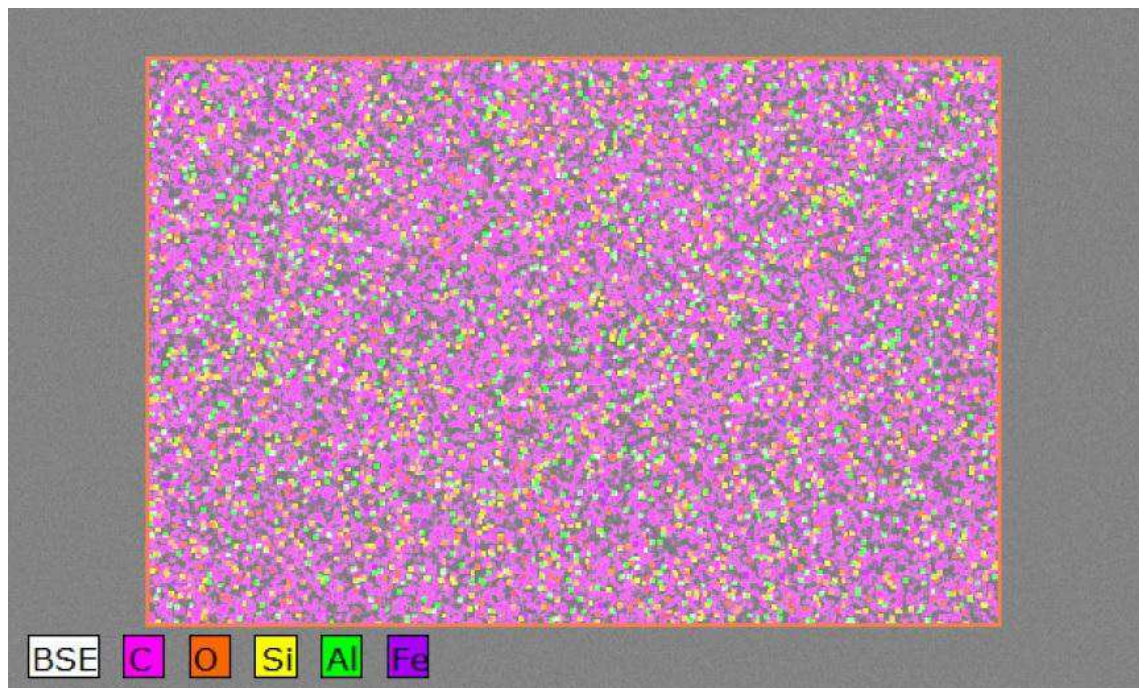


FIGURA 30 : Micrografia do NC2 zero e EDS realizados na superfície da amostra

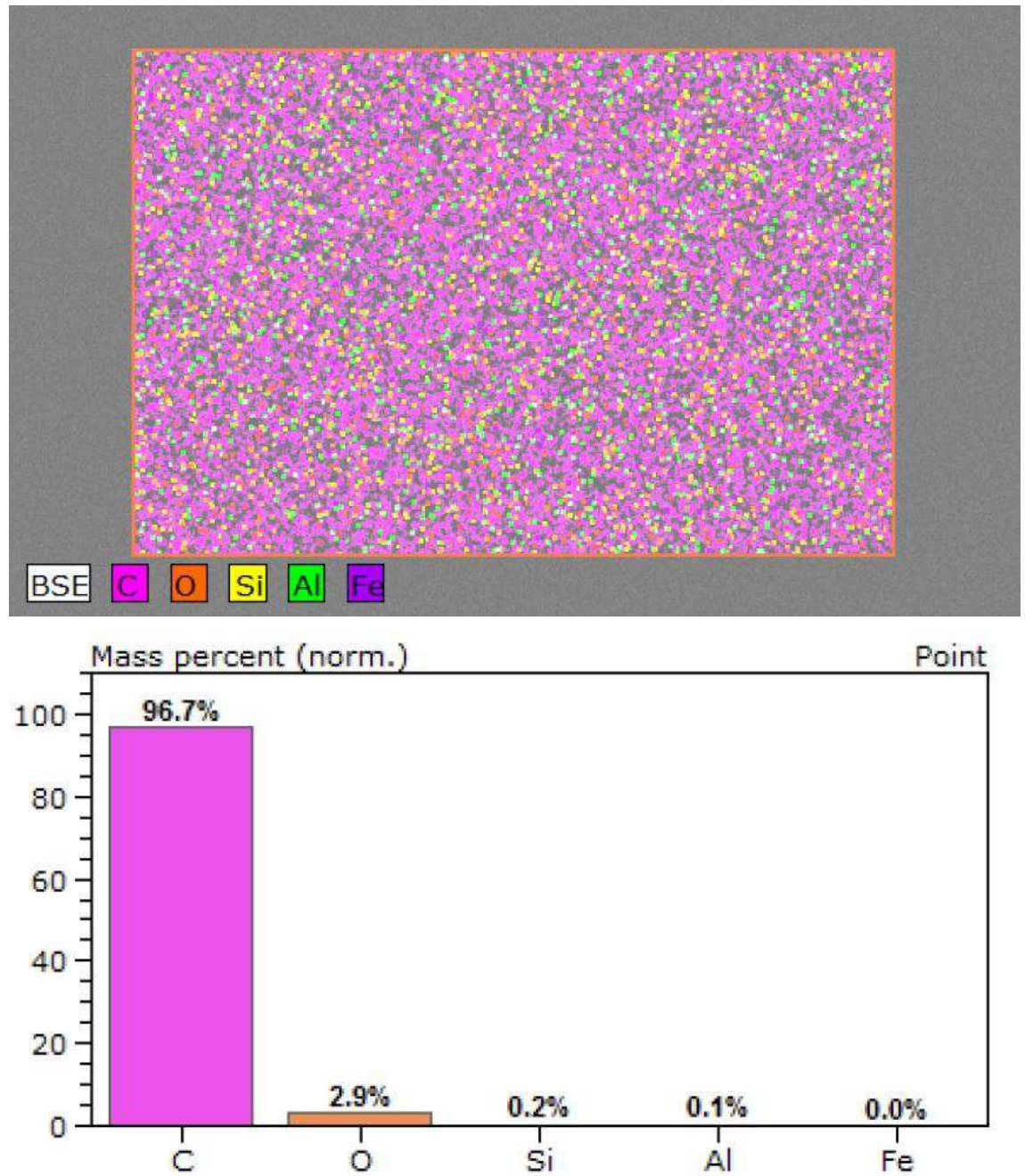


FIGURA 31 : Micrografia do NC3 zero e EDS realizados na superfície da amostra

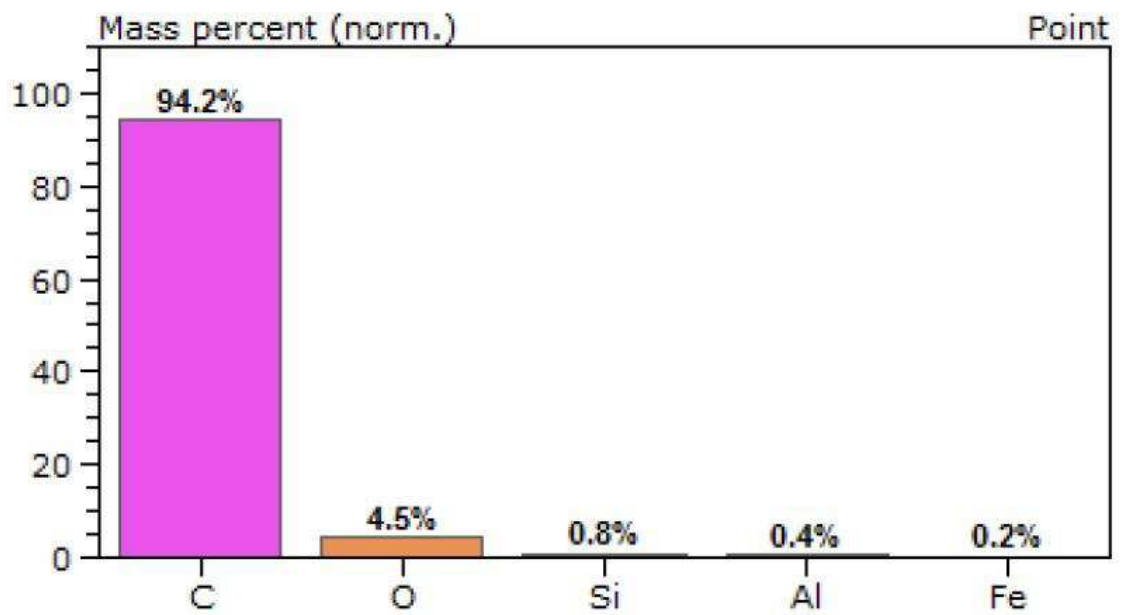
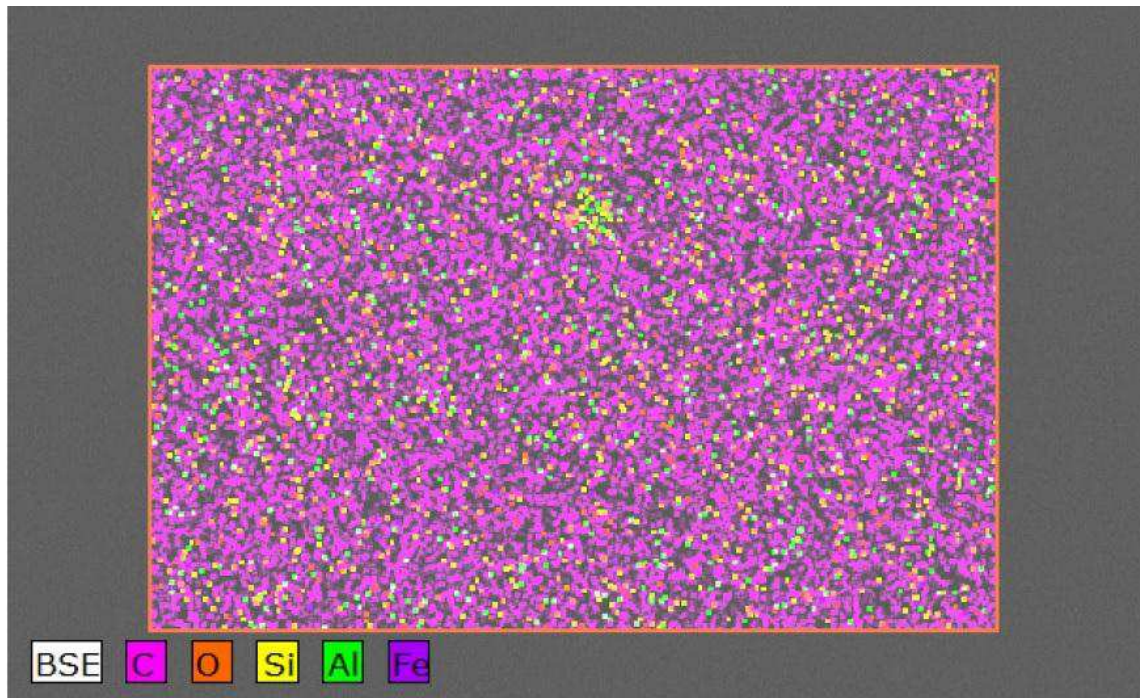


FIGURA 32: Micrografia do NC4 zero e EDS realizados na superfície da amostra

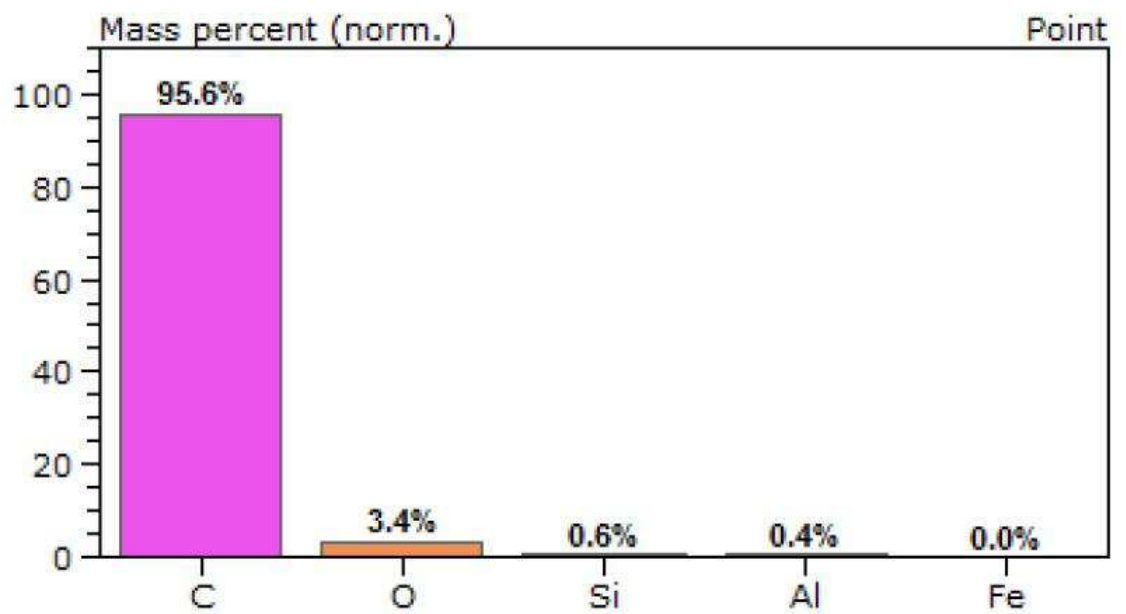
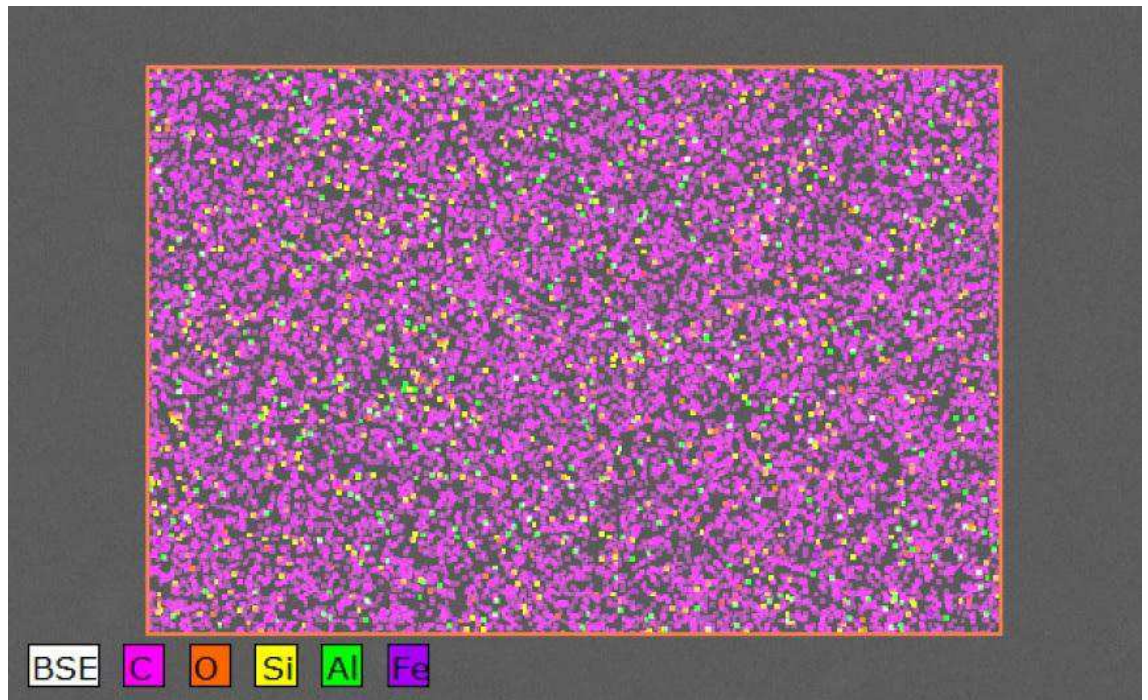


FIGURA 33 : Micrografia do NC5 zero e EDS realizados na superfície da amostra

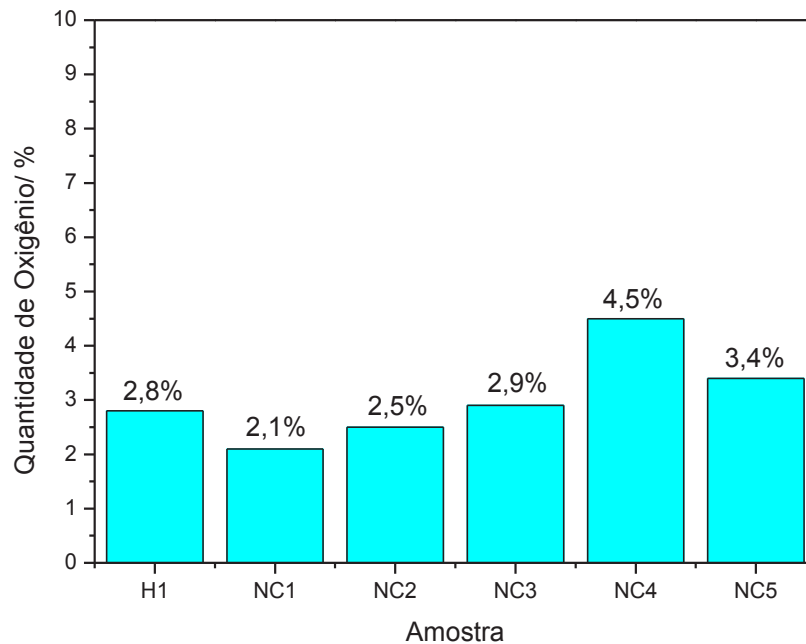


FIGURA 34 : Quantidade de Oxigênio em cada amostra antes do processo de envelhecimento

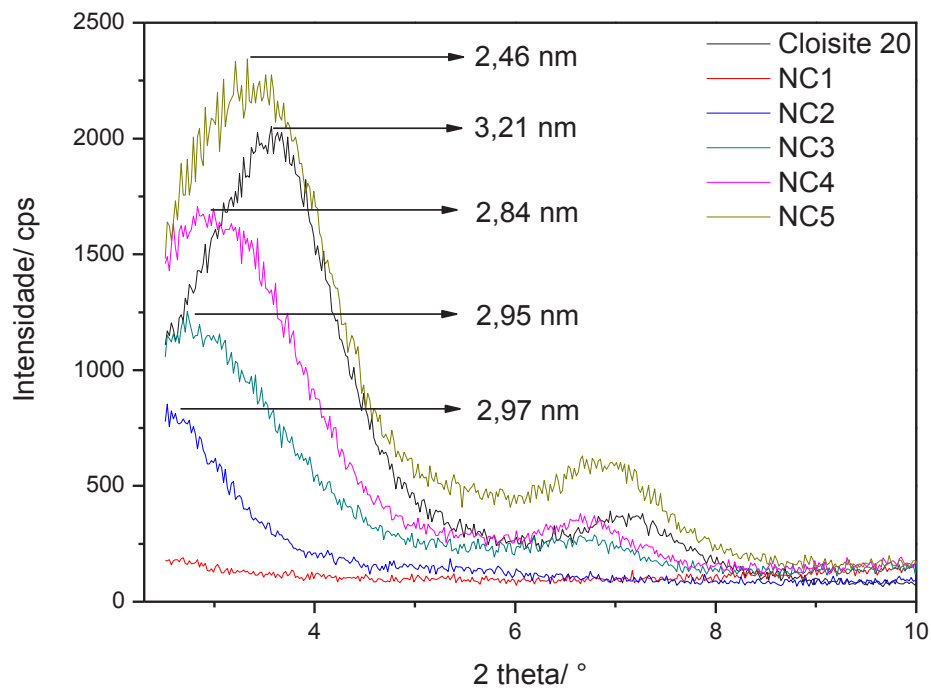
No espectro de EDS e no gráfico da FIG. 34, fica evidente a presença de oxigênio da composição da argila, quantificada na forma de óxidos no espectro de Fluorescência de raios-X. Este oxigênio quantificado na superfície da amostra, pode também estar ligado ao início do processo de degradação, uma vez que o processo de extrusão é feito em atmosfera não inerte.

Na amostra H1, o oxigênio encontrado pode estar ligado a início do processo de oxidação, que poderá ser intensificado nos ensaios de envelhecimento. Esta mesma constatação a início pode ser aplicada aos nanocompósitos, NC1, NC2, NC3, NC4 e NC5, levando em consideração o oxigênio constituinte da argila.

Observando-se no DRX o deslocamento de d_{001} para valores menores fica evidente a existência da formação da fase intercalada/esfoliada, podendo ser vista no DRX TAB. 5. e FIG. 35, no TEM na FIG. 36.

TABELA 5 : Valores de distância interlamelar (d_{001} / nm), obtidos por DRX

Amostra	d_{001} (nm)
Cloisite 20	3,21
NC1	2,93
NC2	2,97
NC3	2,95
NC4	2,84
NC5	2,46

**FIGURA 35:** Difração de Raios-X da Argila Cloisite 20 e dos nanocompósitos

Observando que os valores do deslocamento do distanciamento basal (d_{001}) dos nanocompósitos estão menores que a da argila, indicando que houve uma maior penetração do polímero entre as lamelas da argila e predominância da fase intercalada.(→A). Também pode ser vista na FIG. 31 e esfoliação das lamelas

(→B). Isto indica que uma satisfatória intercalação do polímero nas galerias da argila foi obtida.

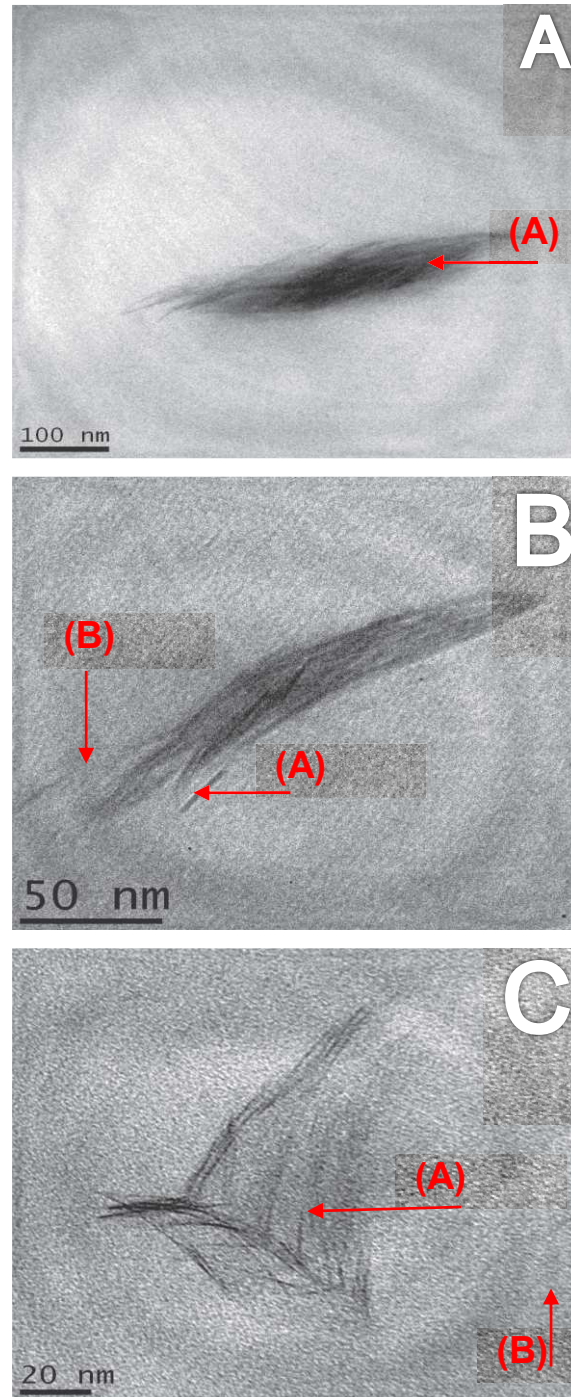


FIGURA 36: TEM dos nanocompósitos NC1(A), NC2 (B) e NC3 (C)

Nas imagens de TEM, podemos ver as galerias da argila abertas, indicando a presença da fase esfoliada (→ B) no nanocompósito polimérico. As imagens estão como o aumento diferente em cada uma delas para melhor visualização da imagem da fase intercalada.

4.1.3. Propriedades Físicas

A presença em um compósito de compatibilizante anidrido maleico junto a argila pode resultar na sobreposição das propriedades de um e outro.

Quando o anidrido maleico é adicionado ao PP, ou no caso deste trabalho HMSPP, em quantidades altas, o nanocompósito polimérico atua como se fosse uma blenda⁵⁴. Na FIG. 37A e 37B podemos ver os resultados do alongamento e tensão na ruptura nos nanocompósitos.

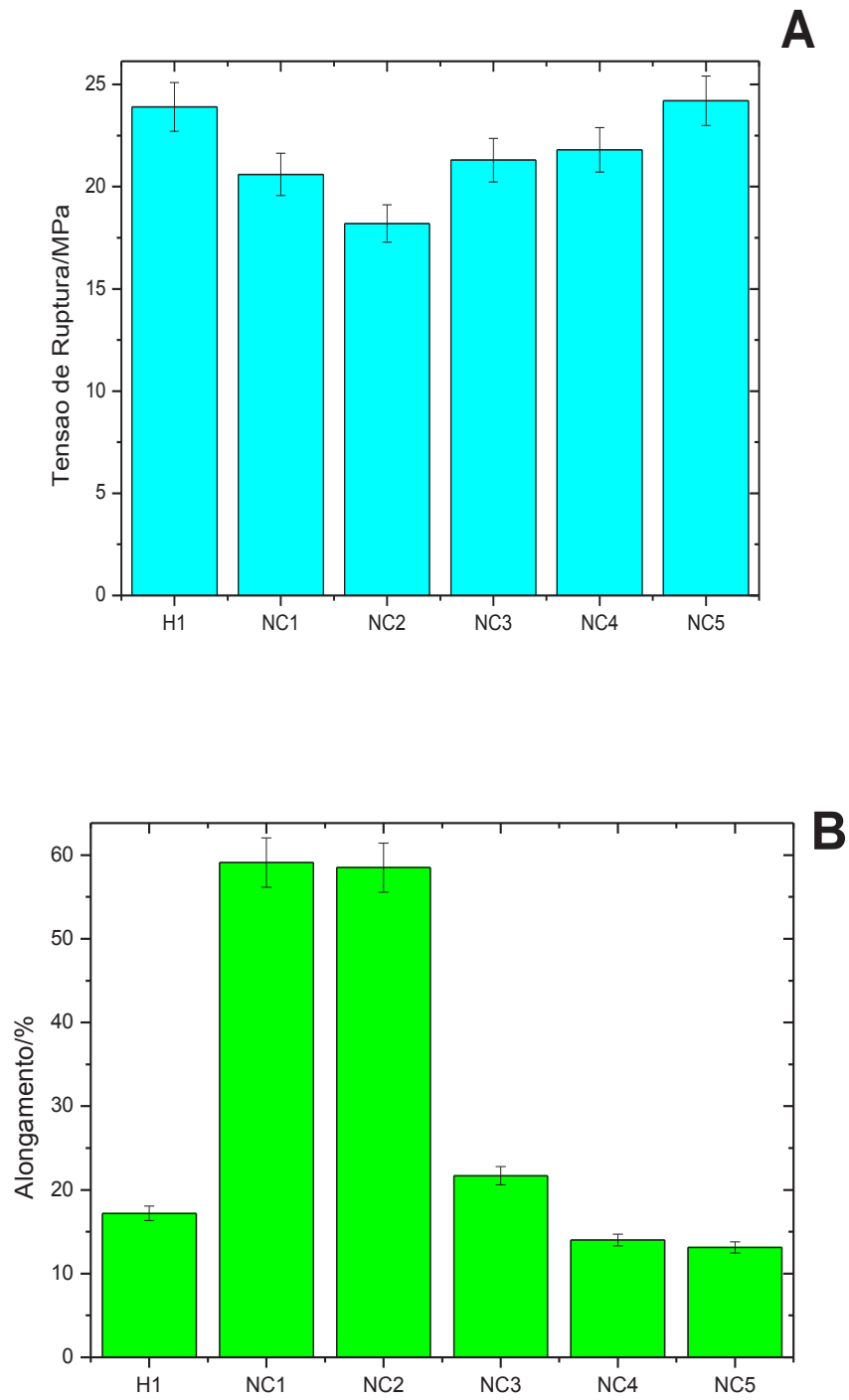


FIGURA 37: Ensaio mecânico dos nanocompósitos: (A) Tensão na Ruptura; (B) Alongamento

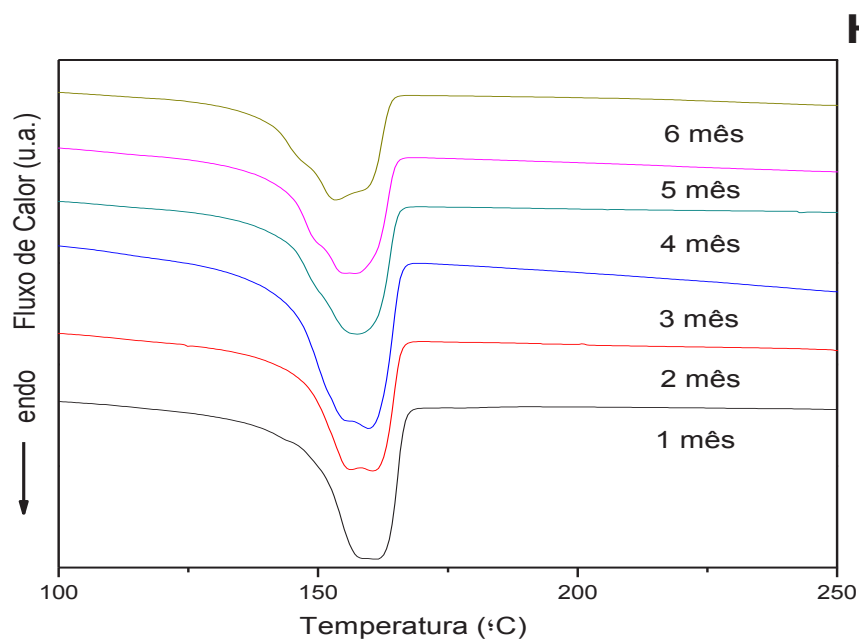
É interessante verificar que nas amostras NC1 e NC2 o valor maior de alongamento (%) é maior quando comparado à amostra H1. Neste trabalho o PP-g-AM possui em sua composição química somente 1% de anidrido maleico, logo o resultado obtido pode ser de uma blenda, e junto a isso existe alguns outros estudos que reportam que a adição de PP-g-AM conduz a uma significativa redução da rigidez do material⁵³. O mesmo pode ser constatado na fig. 32A, onde as amostras NC1 e NC2 apresentaram valores de tensão na ruptura mais baixos.

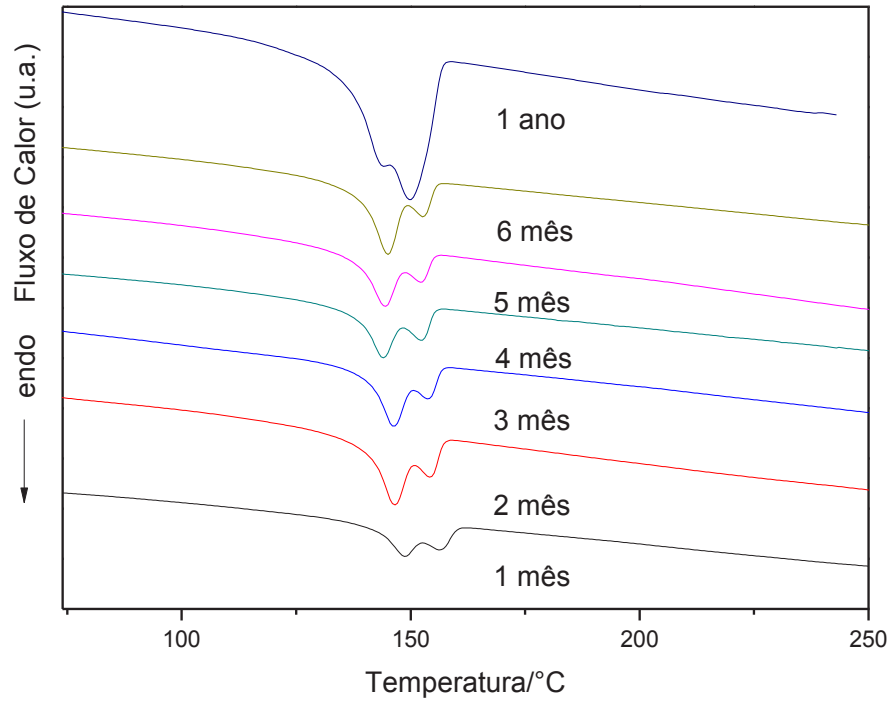
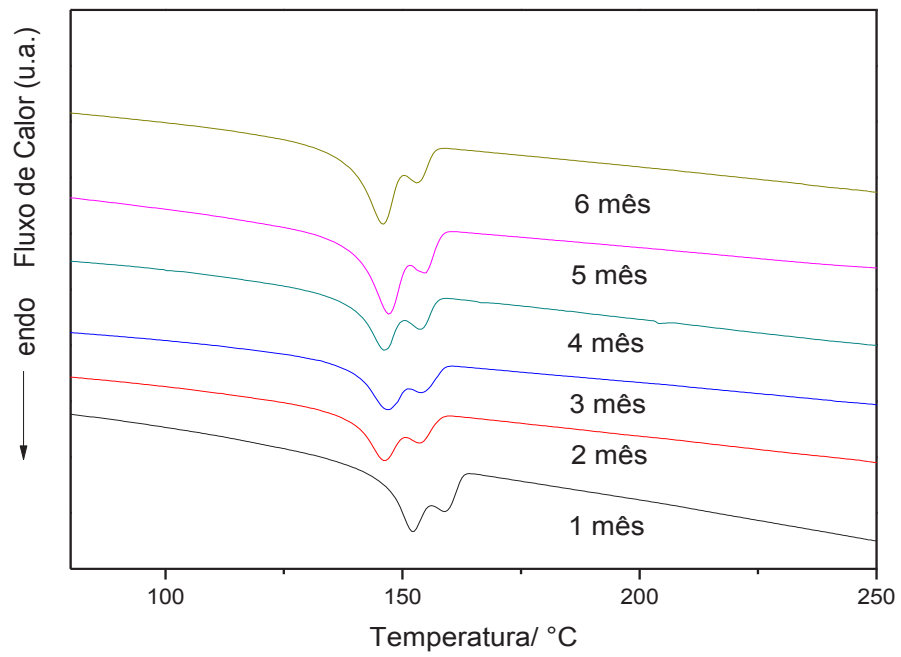
Nas demais amostras, NC3 à NC5, os valores de alongamento e tensão de ruptura comportam-se inversamente, demonstrando que no mesmo nível de agente compatibilizante, acima de 3% de argila recuperam-se as propriedades mecânicas.

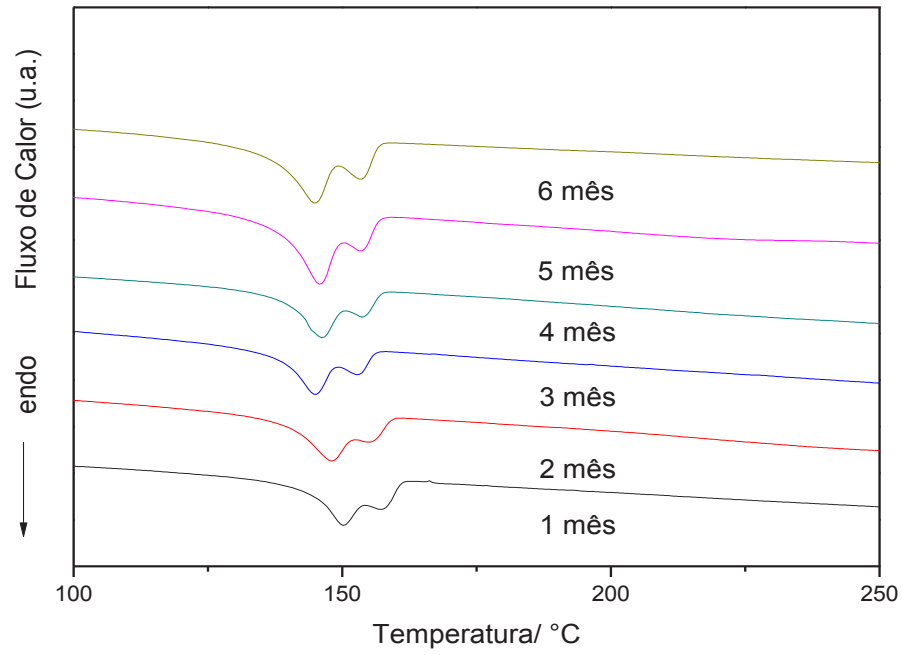
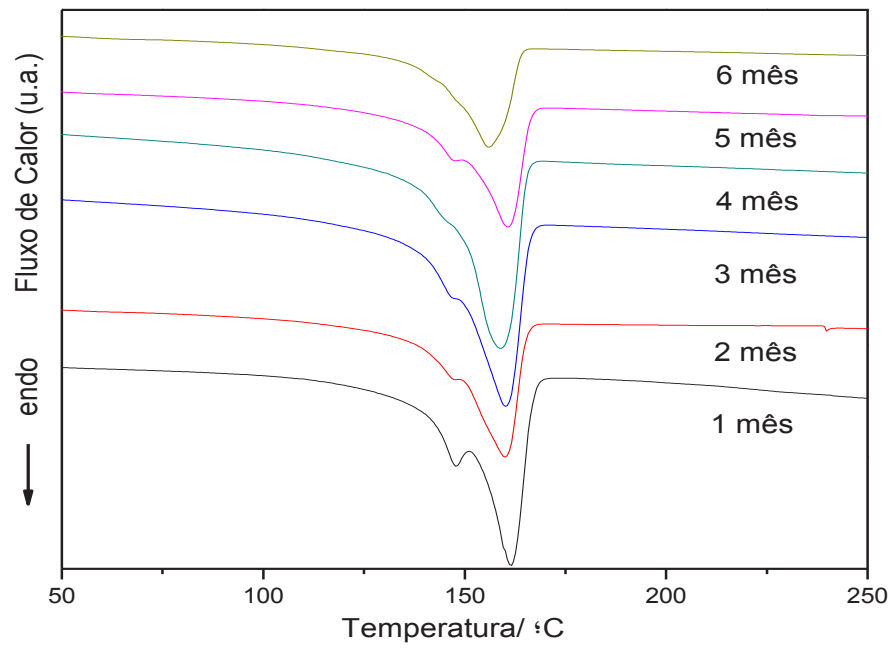
4.2. Estudo da Estabilidade dos Materiais sob envelhecimento ambiental e acelerado

4.2.1. Envelhecimento Ambiental

Os resultados da análise calorimétrica de DSC dos nanocompósitos envelhecidos ambientalmente são representados na FIG. 38 e na TAB. 6.



NC1**NC2**

NC3**NC4**

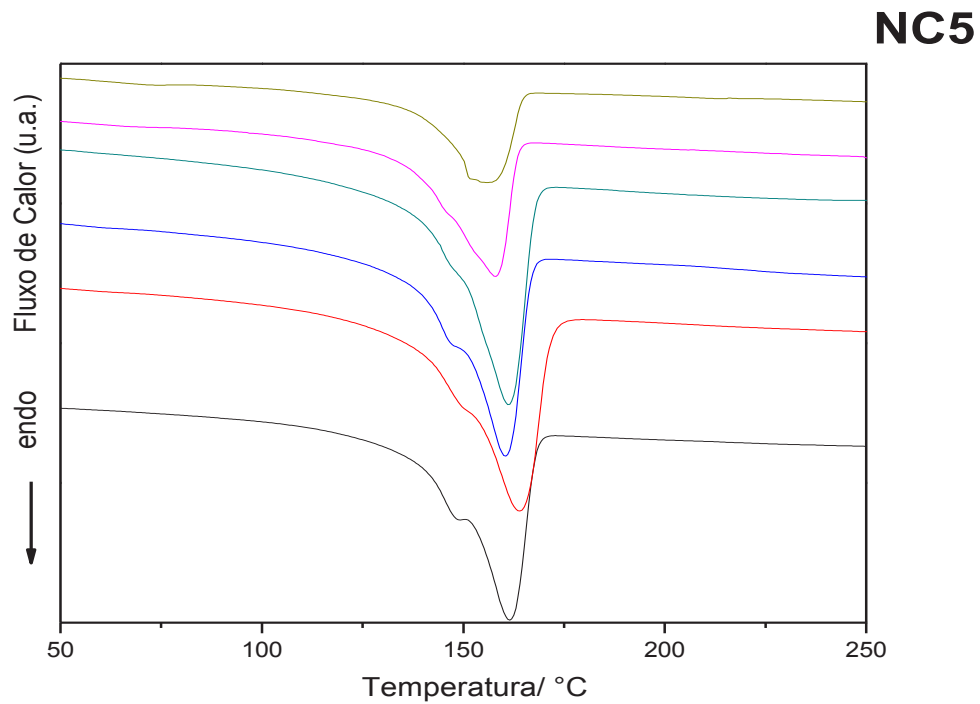


FIGURA 38: DSC das amostras: H1, NC1, NC2, NC3, NC4 e NC5 envelhecidas ambientalmente

TABELA 6: Valores de Temperatura secundária de fusão (T_{fa}) das amostras H1, NC2, NC3, NC4 e NC5 envelhecidas ambientalmente

Tempo	T_{fa} (°C)							
	Zero	1º mês	2º mês	3º mês	4º mês	5º mês	6º mês	12º mês
Amostras								
H1	160,0	161,0	160,5	159,5	157,4	154,9	153,4	152,5
NC1	159,4	146,3	148,6	143,9	146,2	145,0	144,4	154,8
NC2	159,4	152,1	146,2	146,9	146,1	146,9	145,8	156,1
NC3	160,6	150,1	147,9	144,7	146,2	145,7	144,7	155,3
NC4	161,5	161,3	160,0	160,1	158,7	160,7	156,0	156,5
NC5	162,8	161,5	163,7	160,3	161,9	157,9	156,1	162,2

A adição de argila na matriz polimérica conduz a formação de uma segundo pico endotérmico, que é correspondente a fase β , acompanhado dos efeitos de nucleação, citados anteriormente. Em geral a argila tem influência no

processo de cristalização, atuando como um núcleo heterogêneo, assim como é relatado na literatura⁵⁵.

A formação do segundo pico endotérmico é mais evidente nas amostras com argila, como efeito da fase β . A fusão antecipada é efeito da formação de pequenas cadeias causadas pela cisão de cadeias, estas se fundem a uma temperatura mais baixa e se cristalizam com maior facilidade, podendo ocasionar no aumento da cristalinidade. A fusão em temperaturas mais altas é devido a formação de cristais imperfeitos causados pela quimicristalização, e estes tem maior dificuldade de fundir. A formação destes cristais imperfeitos é causada pela radiação UV da luz solar.

É interessante observar que nas amostras NC1, NC2, e NC3; há o efeito catalítico dos íons metálicos presentes na argila que aceleram o processo de cisão de cadeias, já sobrepondo os efeitos do anidrido maleico. O efeito barreira, ou seja, aumento do caminho para difusão do oxigênio para o interior da amostra, é observado nas amostras com argila com maior porcentagem, NC4 e NC5. Entretanto nos últimos períodos este efeito é sobreposto, passando a atuar mais o processo de cisão de cadeias conduzindo a diminuição da temperatura de fusão.

Com a formação de pequenos segmentos de cadeia, fragmentados pela cisão de cadeias, a cristalinidade do material tende a aumentar assim como podemos ver na TAB. 7.

TABELA 7 : Valores de Cristalinidade (X_c) obtidos pela análise de DSC

Tempo	X_c (%)							
	Zero	1ºmês	2º mês	3ºmês	4ºmês	5ºmês	6ºmês	12ºmês
Amostras								
H1	46,0	45,0	45,0	42,0	47,0	48,0	45,5	46,8
NC1	49,7	42,6	39,9	35,3	38,9	42,7	38,7	46,5
NC2	44,1	47,6	39,9	43,2	40,4	52,8	45,5	43,6
NC3	44,0	37,4	45,1	43,2	39,3	42,3	45,2	45,8
NC4	44,0	46,0	50,0	47,0	47,0	47,0	47,6	45,4
NC5	48,0	45,0	46,0	49,0	47,0	52,0	47,8	45,6

Durante o envelhecimento observou-se que a cristalinidade aumenta até o 5º mês de exposição nas amostras NC4 e NC5 o que indica que, moléculas menores, por efeito da cisão de cadeias, cristalizam-se na fase amorfa. Observa-se também que a amostra NC4 se estabiliza em termos de cristalinidade o que pode estar associado à intercalação do polímero nas galerias da argila.

Sob exposição relativamente longa o intenso número de defeitos químicos provocados nas cadeias previne o processo de cristalização. Por essa razão, após 12 meses de envelhecimento não há o aumento da cristalinidade nos nanocompósitos e no H1.

Os defeitos para impedir o processo de cristalização podem oferecer algumas hipóteses como a imperfeição dos cristais formados pela cisão de cadeias; o impedimento da argila para a movimentação das cadeias no estado fundido.

Na TAB. 8 estão registrados os resultados de temperatura de início de decomposição térmica. Observa-se que a adição de argila altera o T_{onset} dos nanocompósitos, comparando-se os nanocompósitos a tempo zero observa-se que as quantidades de argilas > 1% estabilizam o nanocompósito. Em atmosfera inerte há um ganho de até 17°C e em atmosfera oxidante de até 27°C.

TABELA 8 : TGA das amostras envelhecidas ambientalmente. T_{onset} (°C) = Temperatura de início de decomposição

H1		
Tempo (meses)	O ₂	N ₂
Zero	237,4	419,5
1	238,9	336,9
2	229,0	344,2
3	224,7	384,8
4	240,2	388,7
5	228,1	400,4
6	225,2	393,6

NC1		
Tempo (meses)	O ₂	N ₂
Zero	221,1	398,6
1	215,5	362,7
2	222,6	384,8
3	219,2	384,3
4	218,5	386,3
5	239,5	385,3
6	224,6	381,5

NC2		
Tempo (meses)	O ₂	N ₂
Zero	234,3	423,4
1	207,5	408,7
2	214,4	394,1
3	222,5	394,1
4	228,7	396,6
5	237,7	399,2
6	243,2	386,9

NC3		
Tempo (meses)	O ₂	N ₂
Zero	230,7	430,7
1	205,4	416,8
2	203,9	417,6
3	215,5	404,3
4	209,2	405,1
5	222,0	399,1
6	219,9	404,3

NC4		
Tempo (meses)	O ₂	N ₂
Zero	264,5	433,1
1	218,7	393,9
2	246,4	417,8
3	244,7	411,3
4	241,6	416,1
5	216,8	415,5
6	212,9	415,2

NC5		
Tempo (meses)	O ₂	N ₂
Zero	251,9	436,4
1	232,1	407,5
2	224,3	424,3
3	238,7	354,8
4	225,6	421,8
5	212,1	402,0
6	215,5	355,3

Observa-se que na maior parte dos materiais houve uma grande perda na estabilidade conduzindo a um menor valor de T_{onset} . Particularmente sob atmosfera inerte, observa-se uma perda mais acentuada na decomposição térmica o que indica perda de componentes mais voláteis, produtos de cisão de cadeias. Na decomposição em atmosfera oxidante, os resultados não se revelam tão esclarecedores, no entanto nota-se que com o envelhecimento a tendência é das amostras serem mais degradadas facilitando a termooxidação (TGA) na obtenção de voláteis oxidados. Ao longo do tempo de envelhecimento ambiental os nanocompósitos NC4 e NC5, tiveram uma queda mais acentuada, indicando que uma quantidade mais alta de argila pode acelerar o processo de decomposição. Nas amostras com menor quantidade, NC1 e NC2, a concentração de argila foi suficiente para retardar o processo degradativo, em termos de T_{onset} . Na amostra H1 teve perda de estabilidade como consequência da cisão de cadeias, ocasionadas pela exposição ambiental e ao processamento

em dupla rosca, porém manteve um nível de perda em voláteis menor que os nanocompósitos ao longo do tempo.

Esta perda de propriedades também pode ser vista nas propriedades mecânicas, FIG. 39.

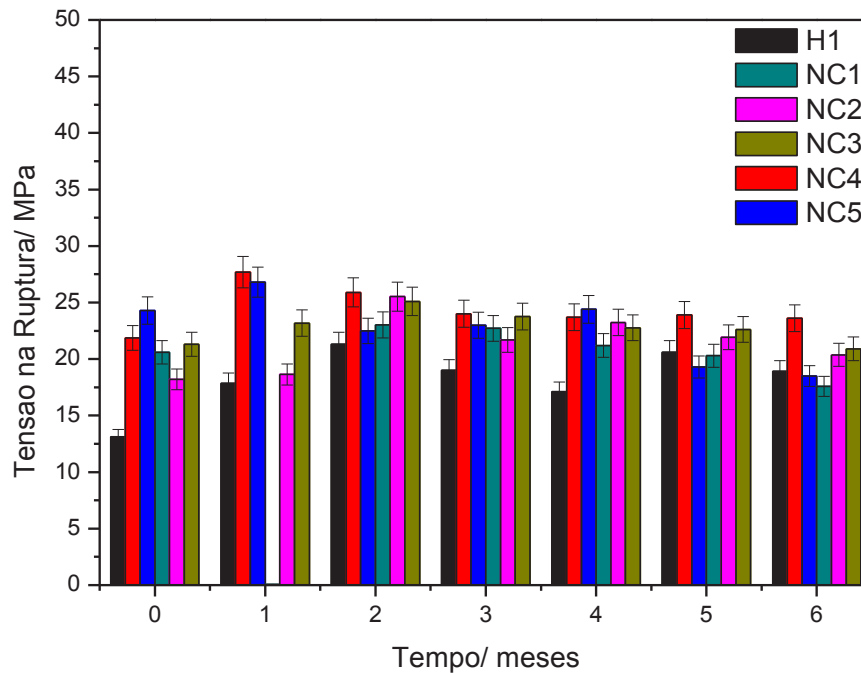


FIGURA 39: Resultado de tensão na ruptura do H1, NC1, NC2, NC3, NC4, NC5 após envelhecimento ambiental

Os nanocompósitos demonstram melhora da propriedade em razão da adição da argila. A partir do primeiro mês de envelhecimento observa-se a perda de propriedade mecânica o que confirma o mecanismo de cisão de cadeia. No entanto as amostras, NC1, NC3 e NC4 apresentaram uma estabilidade nos últimos períodos o que pode indicar uma satisfatória intercalação do polímero na argila promovendo uma estabilidade de propriedade mecânica. No NC5, grande parte da argila está apenas dispersa tornando o nanocompósito tão frágil quanto o H1.

Por outro lado, houve grande perda no alongamento, como pode ser vista na FIG. 40.

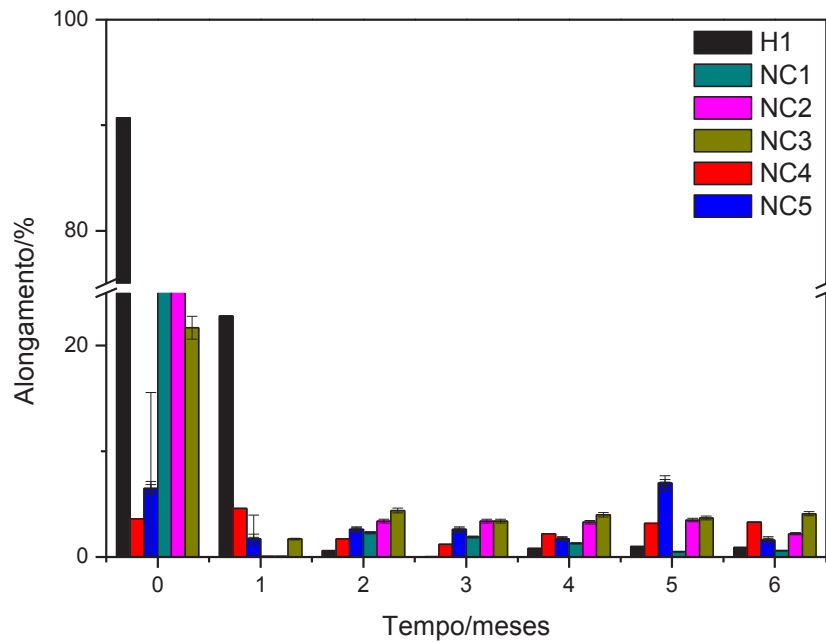


FIGURA 40 : Resultado do alongamento do H1, NC1, NC2, NC3, NC4, NC5 após envelhecimento ambiental

No decorrer do envelhecimento há uma queda do alongamento, pois todas as amostras se tornaram mais frágeis devido ao envelhecimento, observa-se também uma estabilidade na amostra NC2 e no NC5, enquanto que H1 foi a mais afetada.

A perda de propriedades mecânicas pode estar ligada ao fato de que as trincas formadas na superfície das amostras se tornam pontos de nucleação para fraturas, que podem ser vistas nas micrografias de MEV, FIG. 41 à 46.

Nos primeiros meses mostra-se que não houve nenhum indício de degradação, a partir do terceiro mês de envelhecimento, há a formação de pequenas trincas e fissuras na superfície que no decorrer do tempo se tornaram mais intensos e profundos. A superfície do material se tornou porosa como consequência do processo de oxidação, que pode ser constatado nos espectros de EDS, FIG 47 à 64.

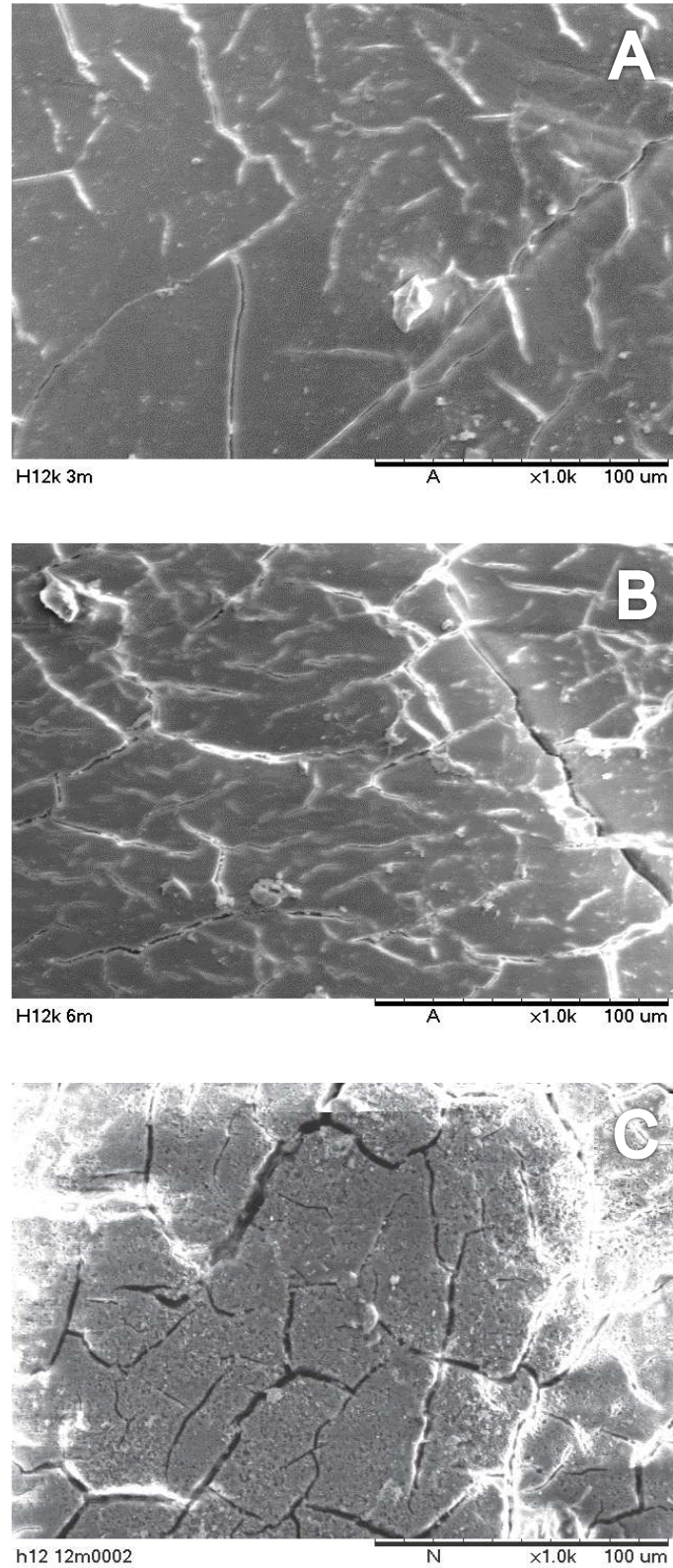


FIGURA 41: Micrografia de MEV do H1 envelhecido ambientalmente por: 3 meses (A), 6 meses (B) e por 12 meses (C)

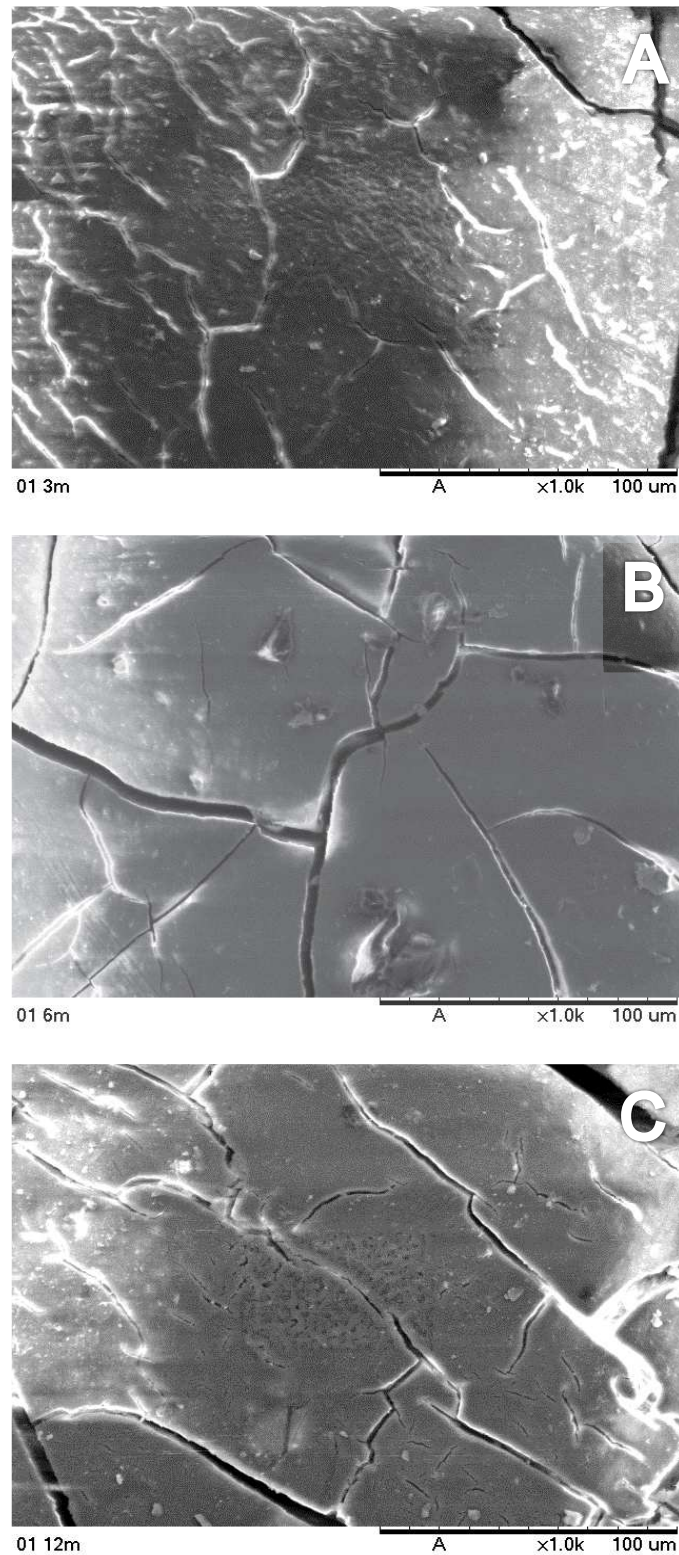


FIGURA 42 : Micrografia de MEV do NC1 envelhecido ambientalmente por: 3 meses (A), 6 meses (B) e por 12 meses (C)

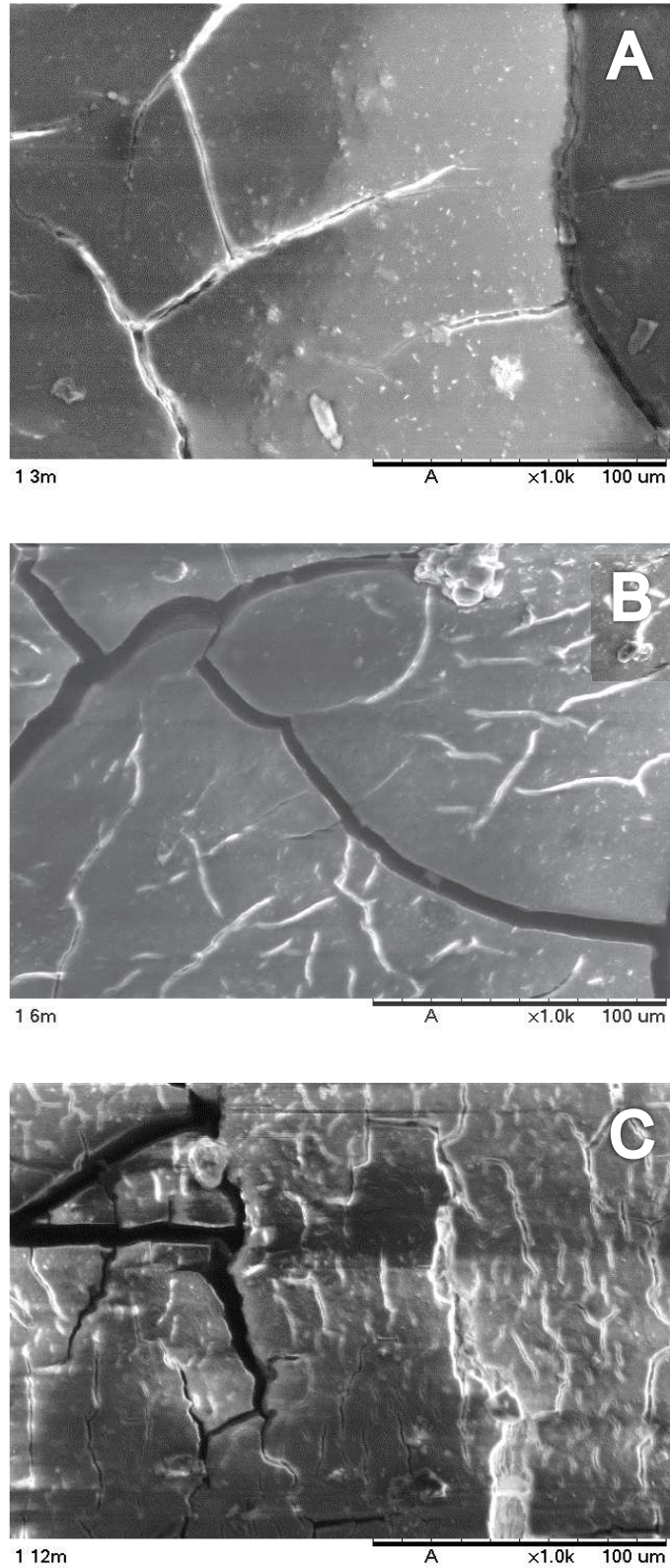


FIGURA 43 : Micrografia de MEV do NC2 envelhecido ambientalmente por: 3 meses (A), 6 meses (B) e por 12 meses (C)

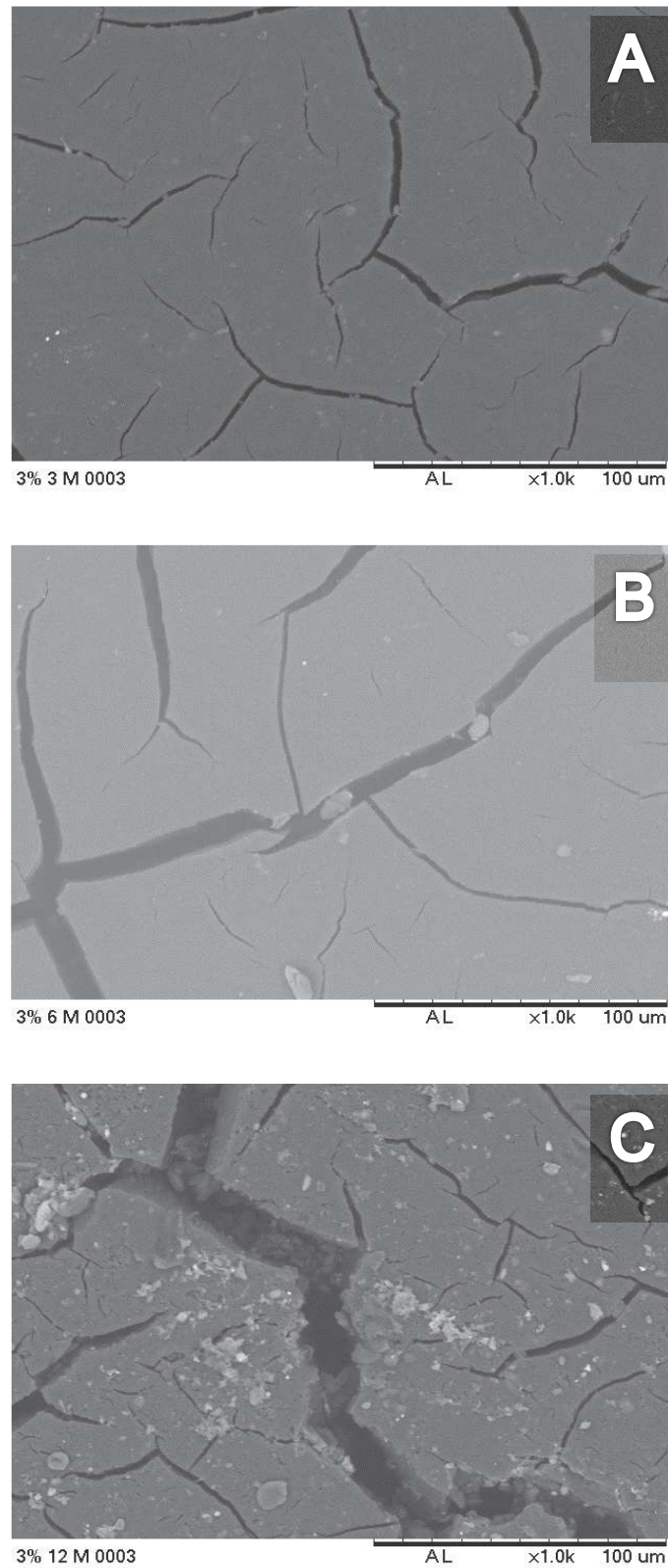


FIGURA 44 : Micrografia de MEV do NC3 envelhecido ambientalmente por: 3 meses (A), 6 meses (B) e por 12 meses (C)

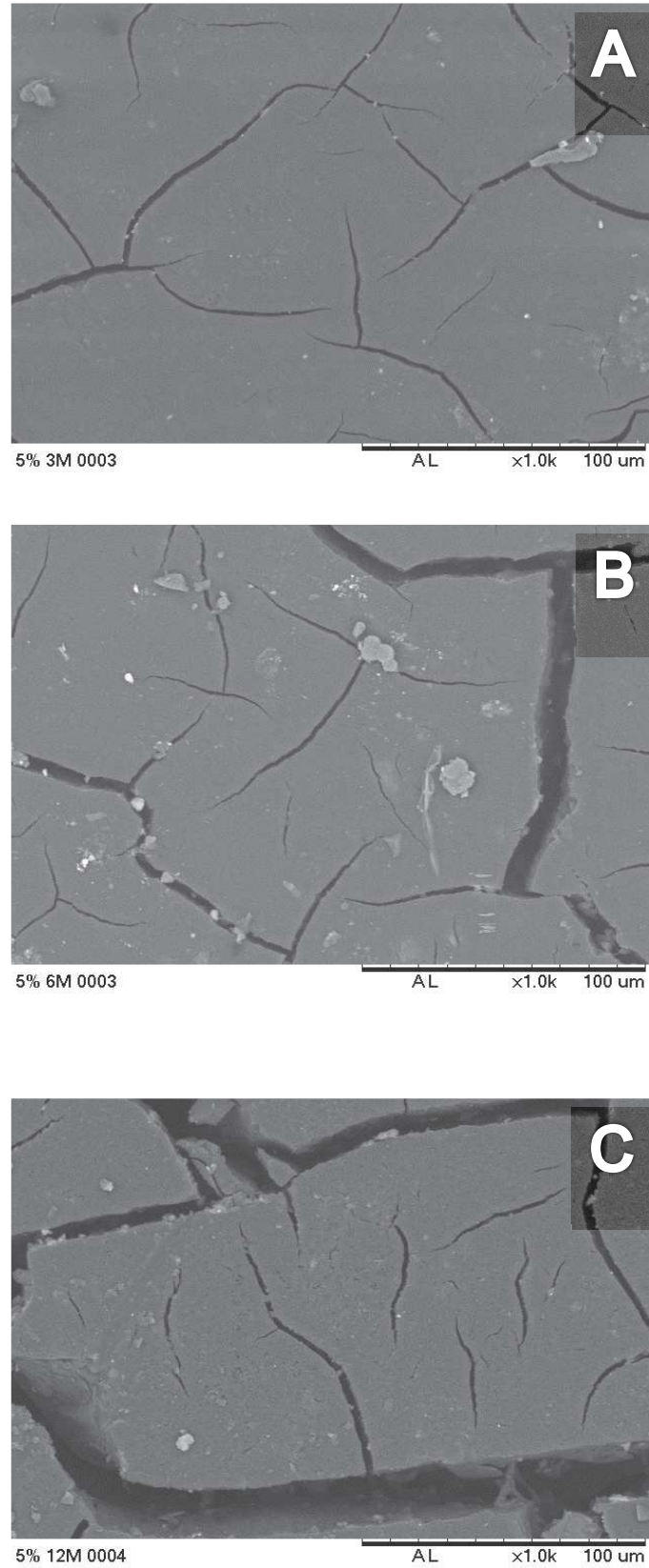


FIGURA 45: Micrografia de MEV do NC4 envelhecido ambientalmente por: 3 meses (A), 6 meses (B) e por 12 meses (C)

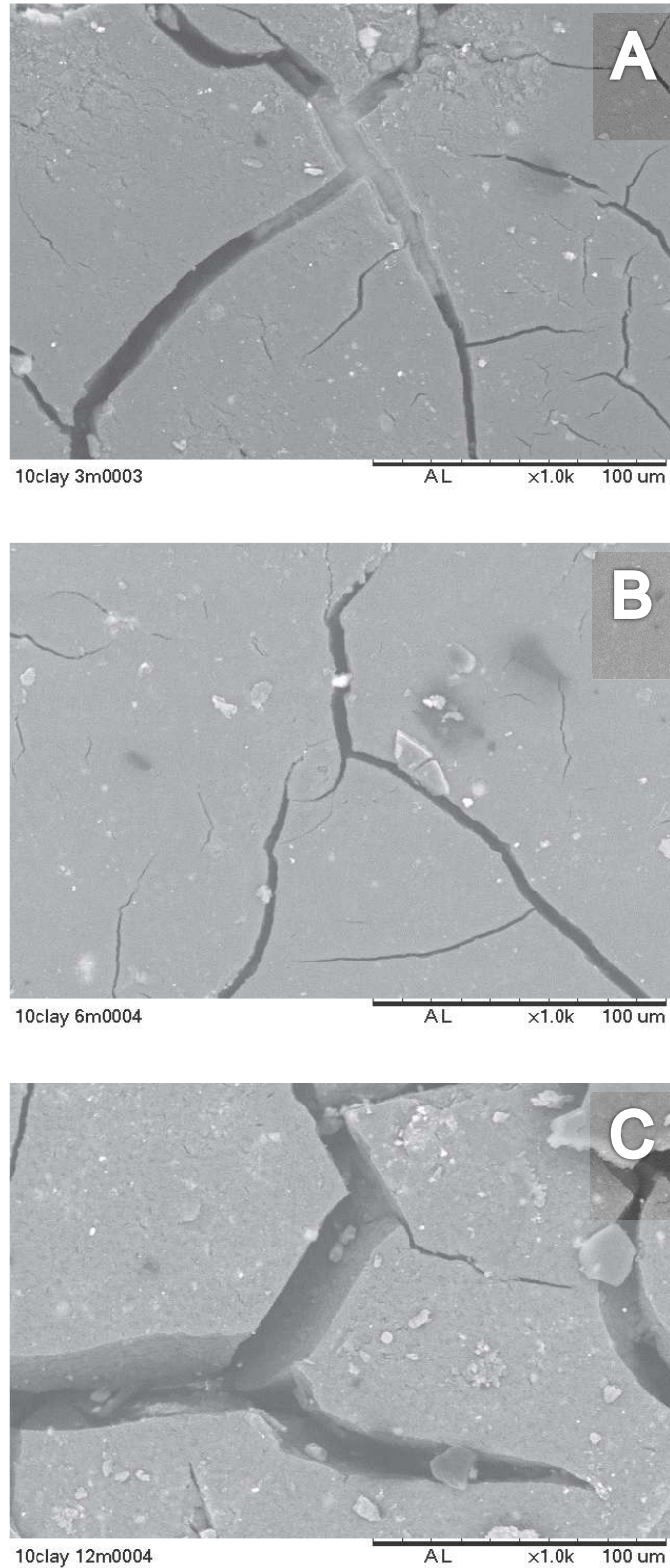


FIGURA 46 : Micrografia de MEV do NC5 envelhecido ambientalmente por: 3 meses (A), 6 meses (B) e por 12 meses (C)

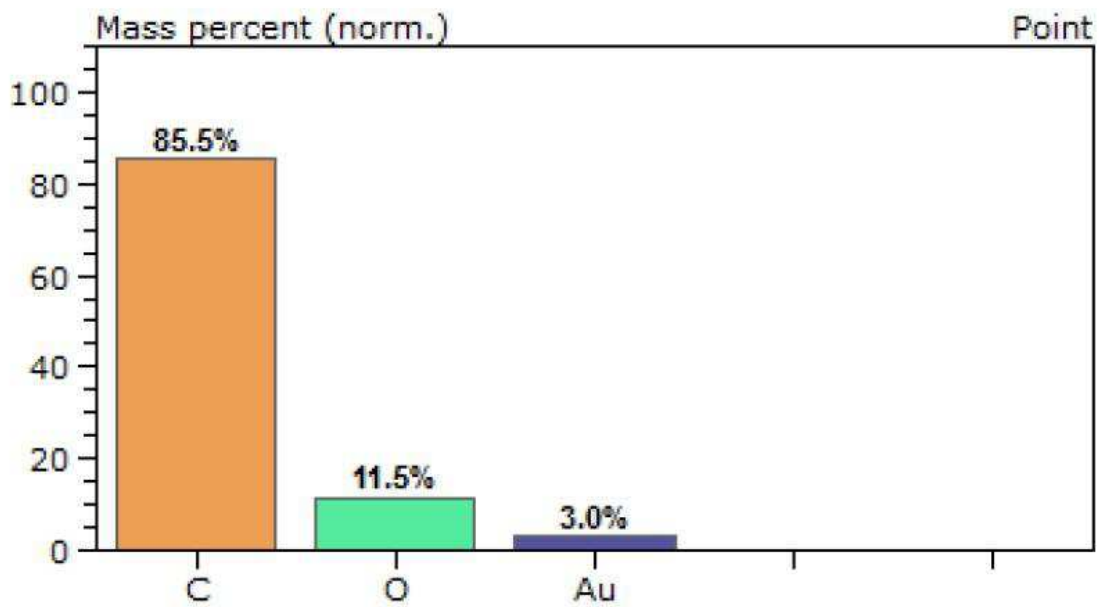
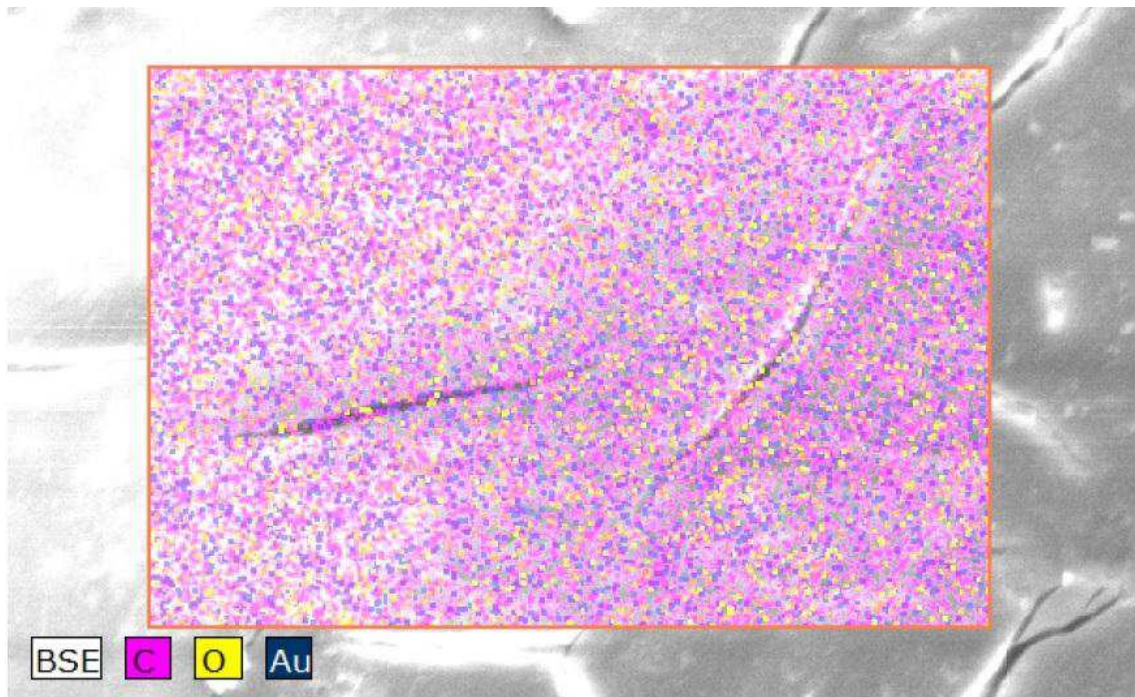


FIGURA 47 : Espectroscopia de EDS da amostra H1 envelhecida ambientalmente por 3 meses

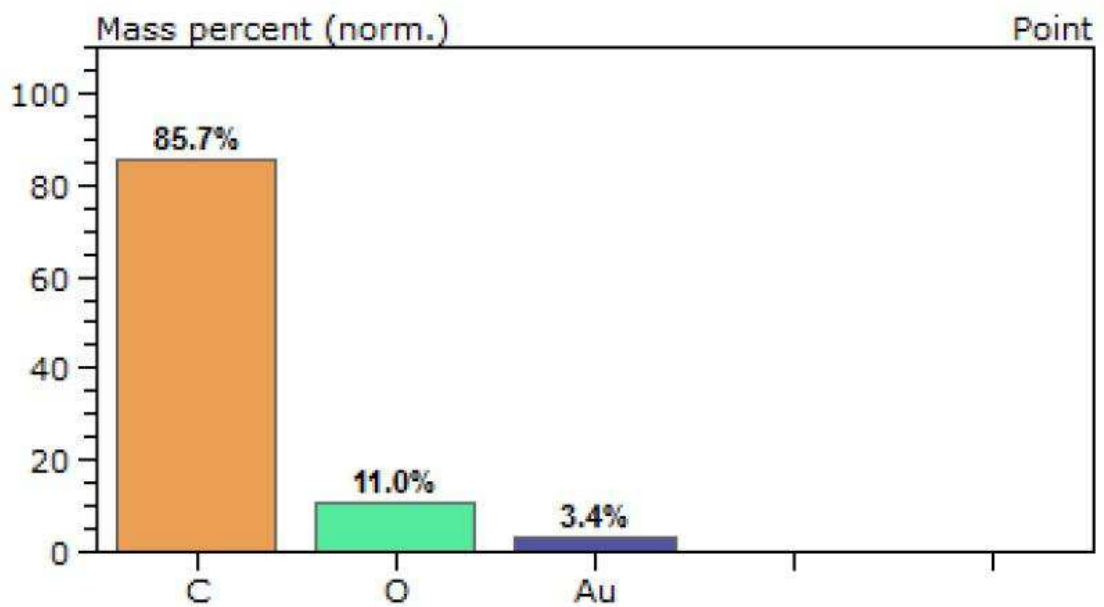
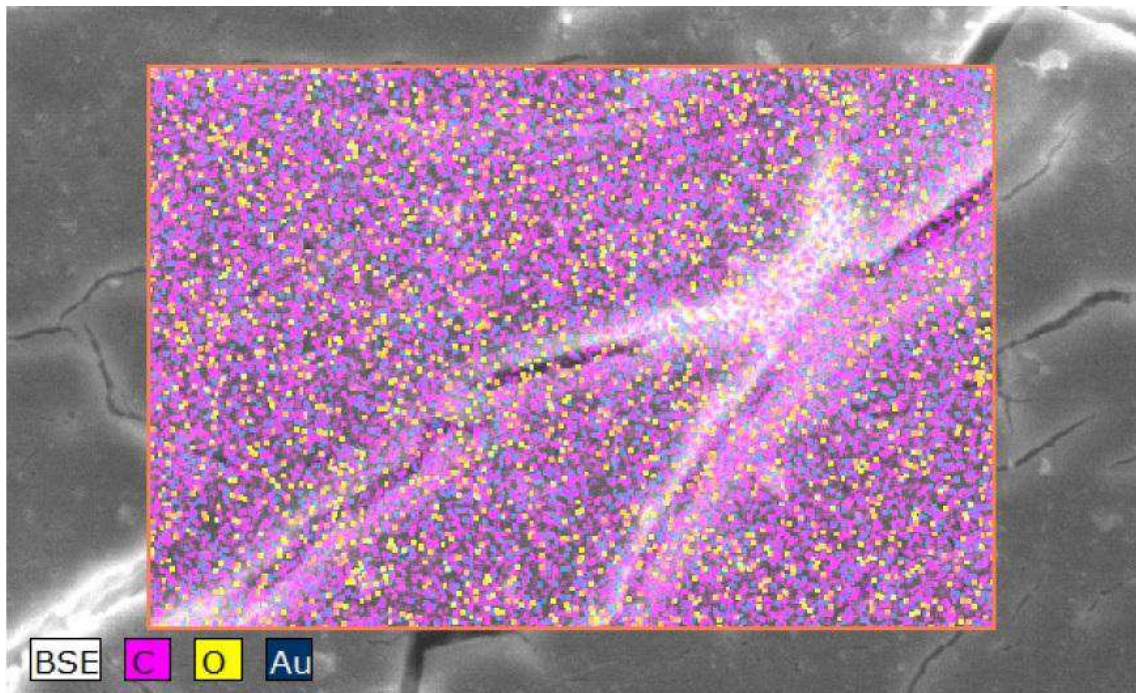


FIGURA 48 : Espectroscopia de EDS da amostra H1 envelhecida ambientalmente por 6 meses

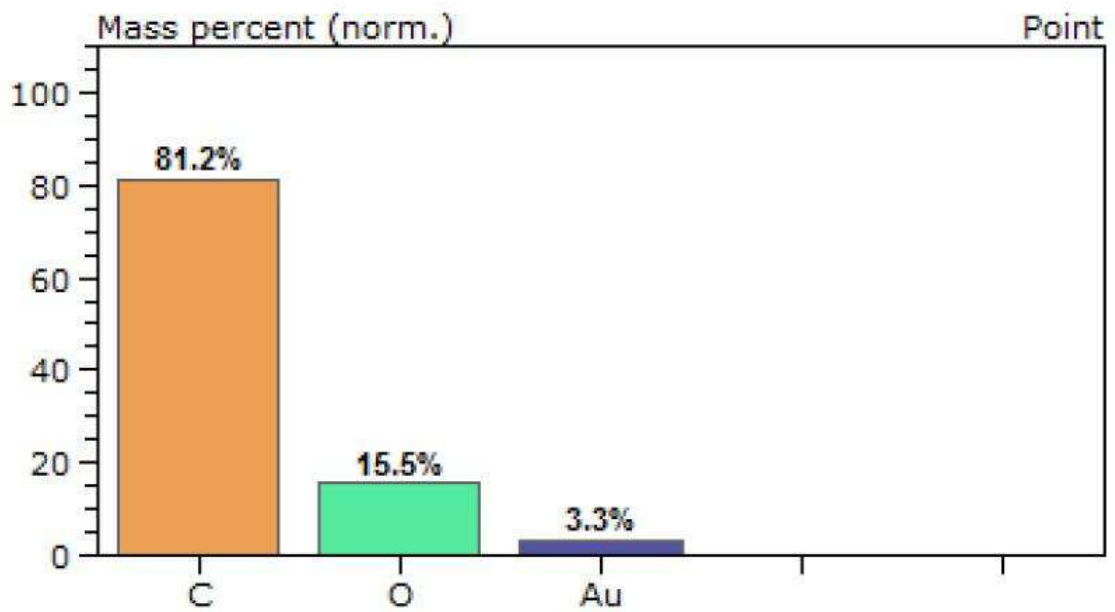
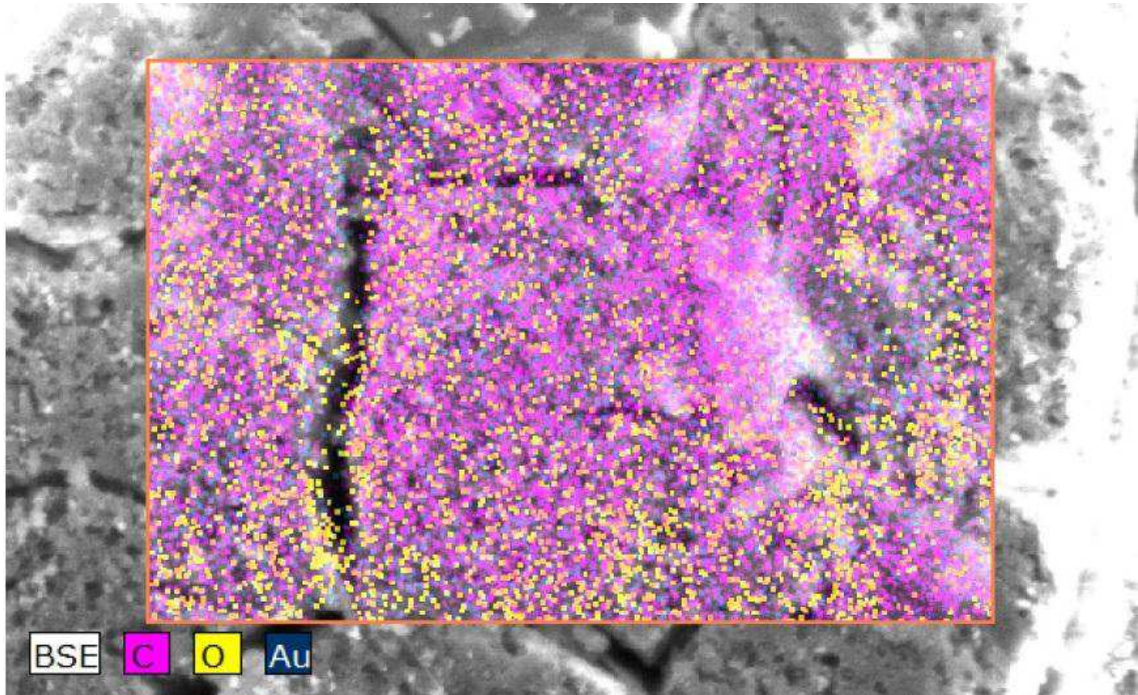


FIGURA 49 : Espectroscopia de EDS da amostra H1 envelhecida ambientalmente por 12 meses

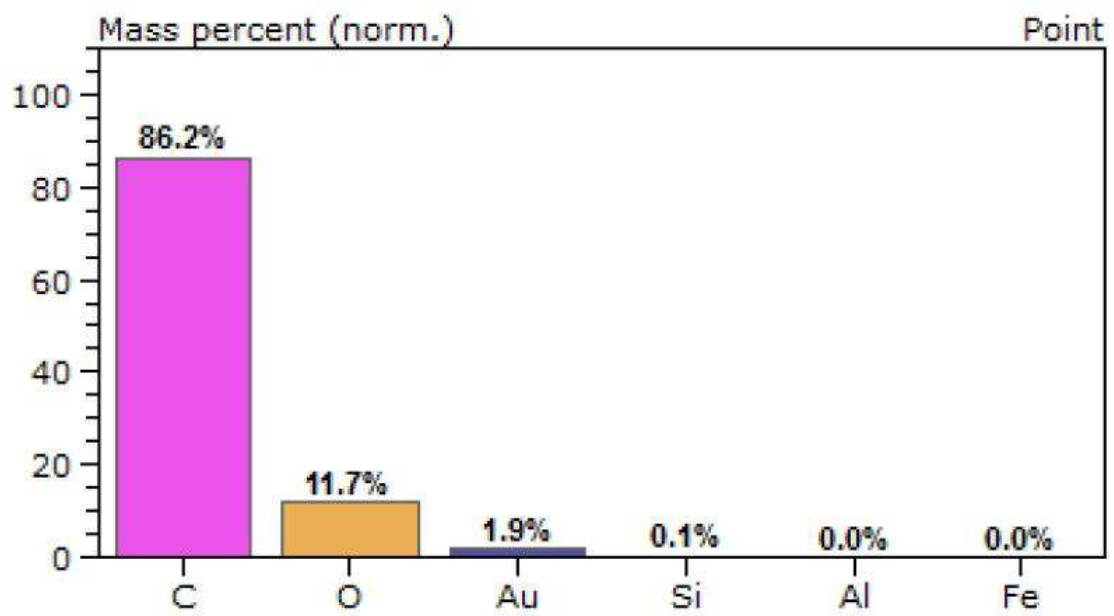
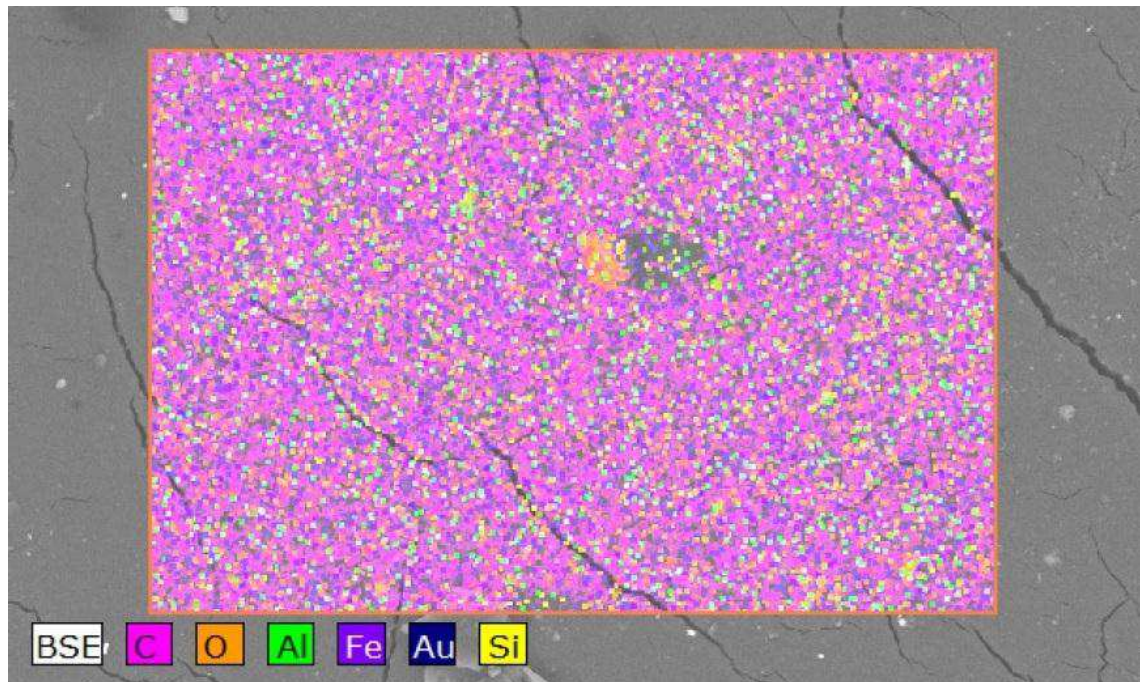


FIGURA 50: Espectroscopia de EDS da amostra NC1 envelhecida ambientalmente por 3 meses

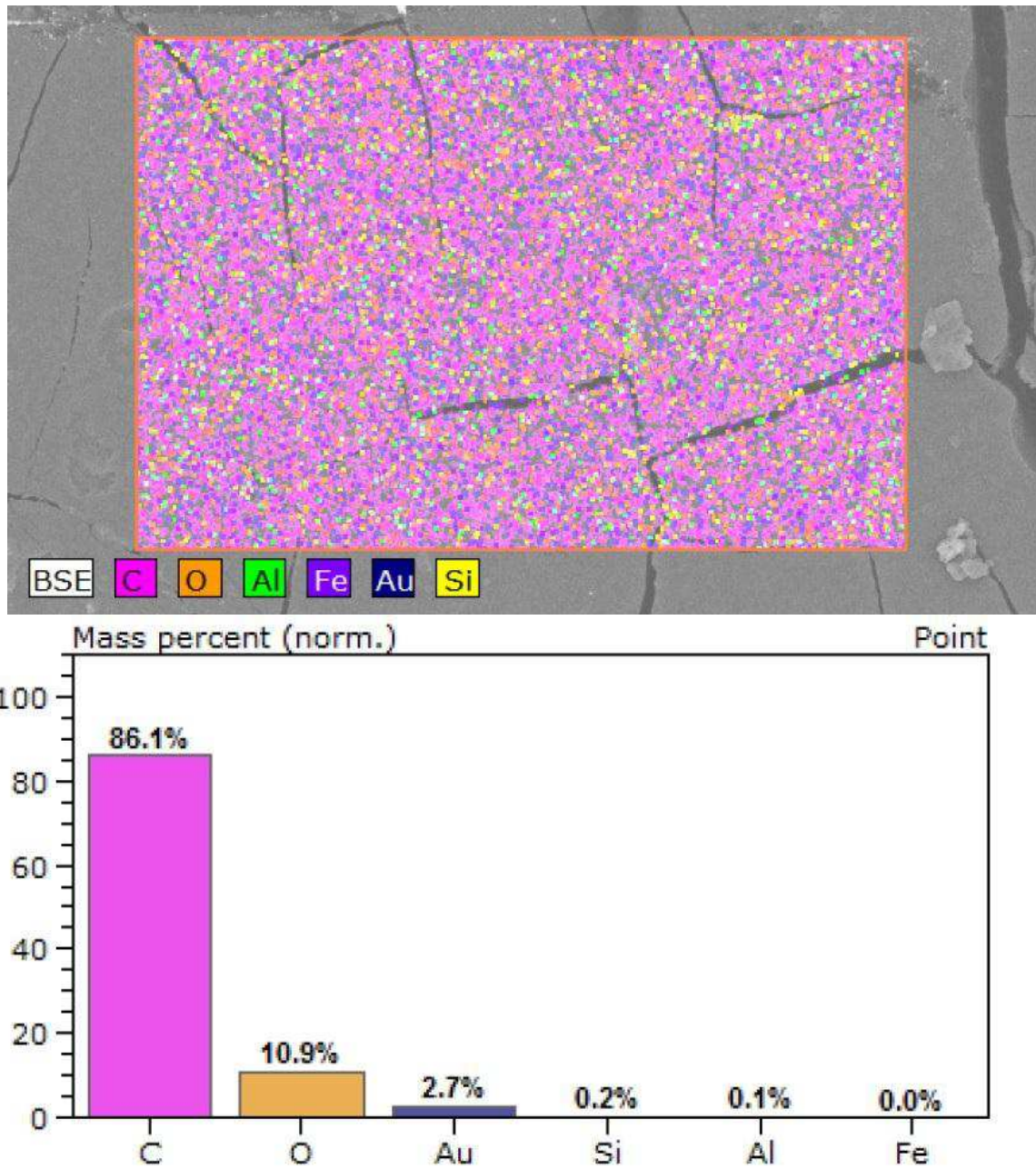


FIGURA 51 : Espectroscopia de EDS da amostra NC1 envelhecida ambientalmente por 6 meses

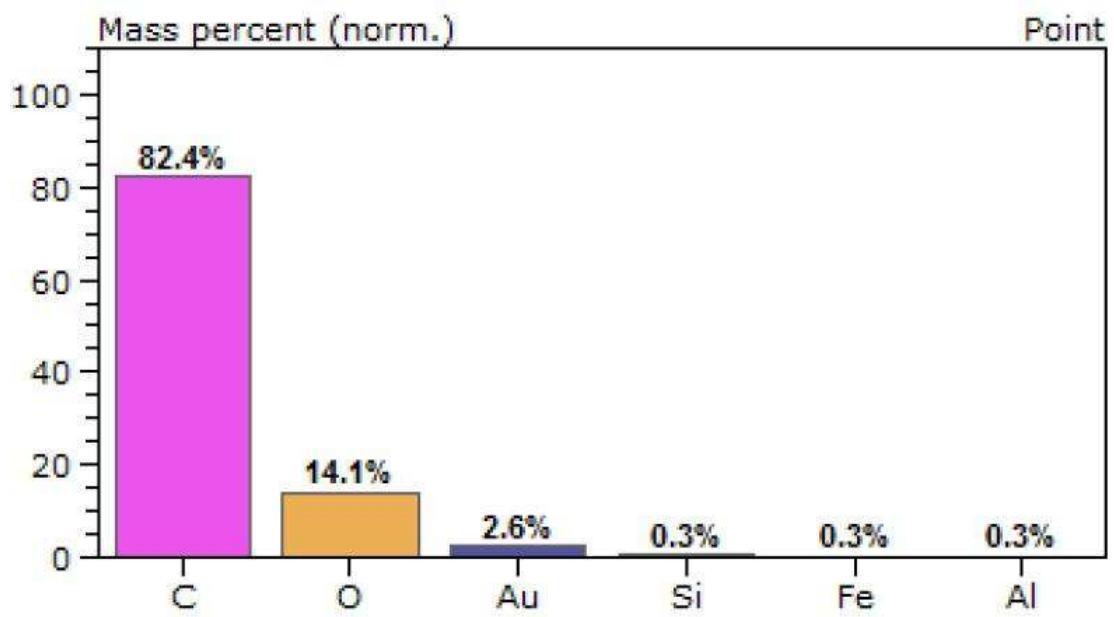
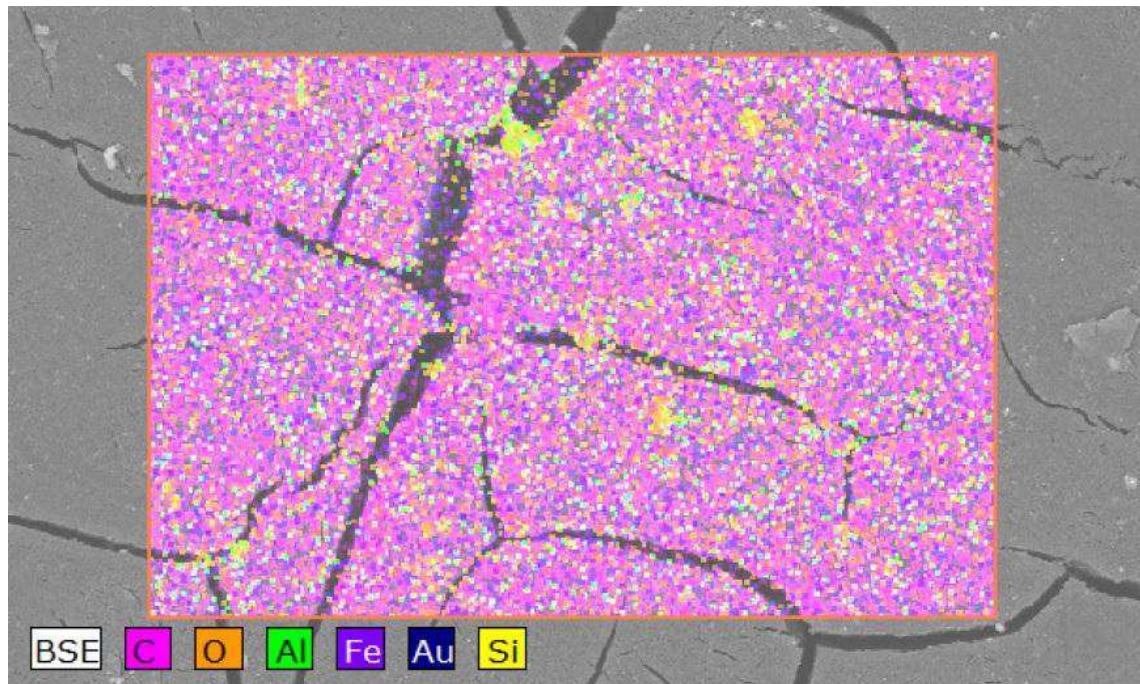


FIGURA 52 : Espectroscopia de EDS da amostra NC1 envelhecida ambientalmente por 12 meses

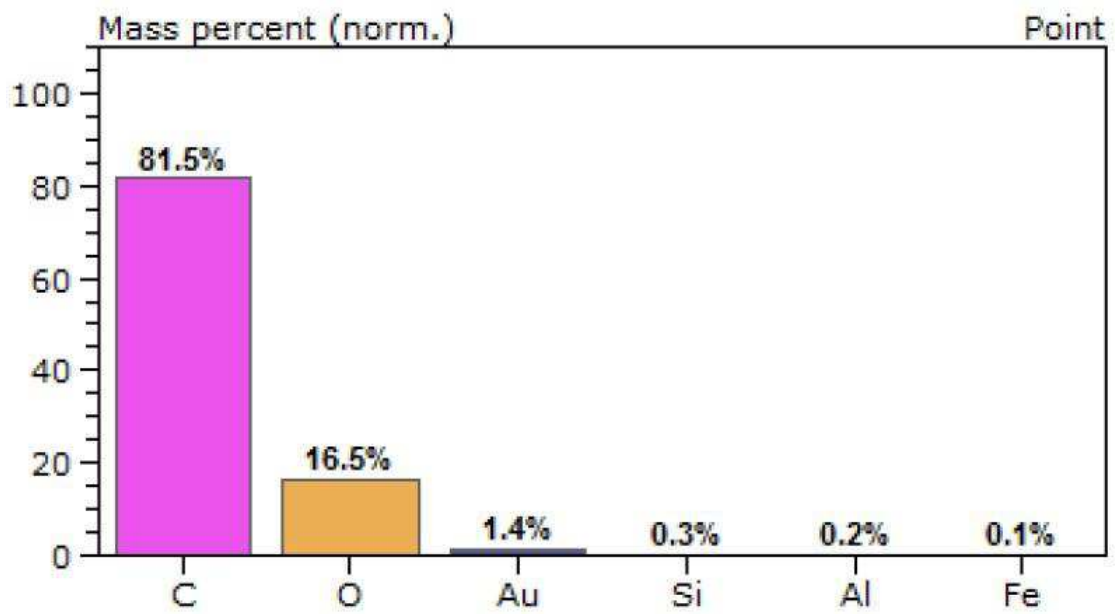
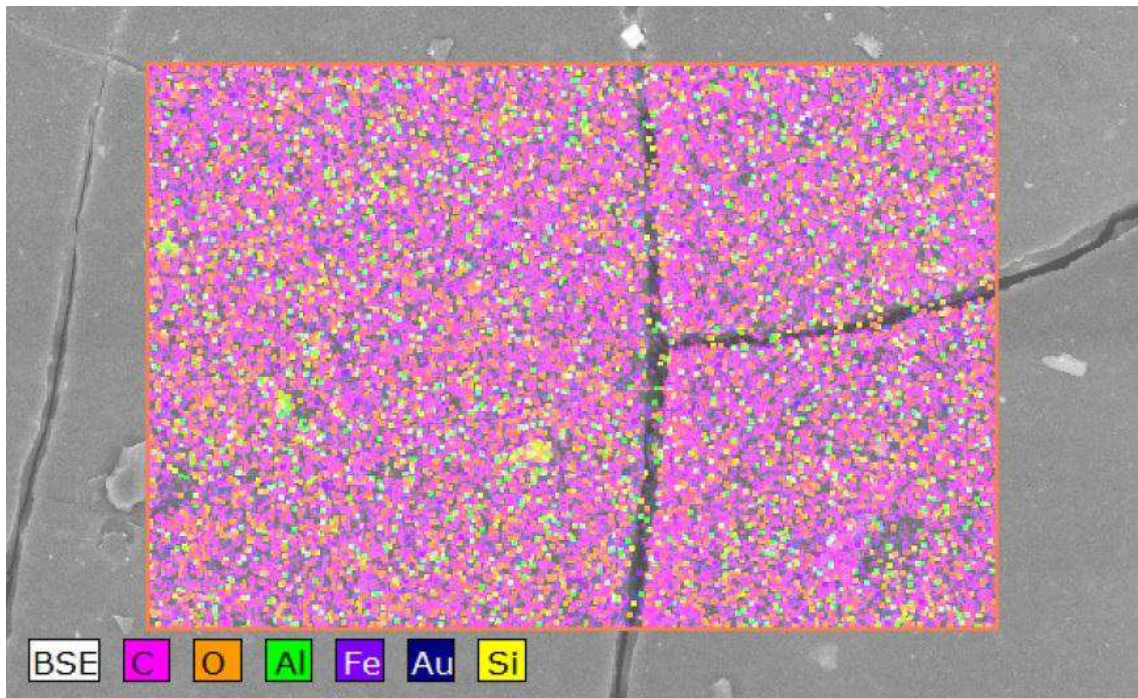


FIGURA 53 : Espectroscopia de EDS da amostra NC2 envelhecida ambientalmente por 3 meses

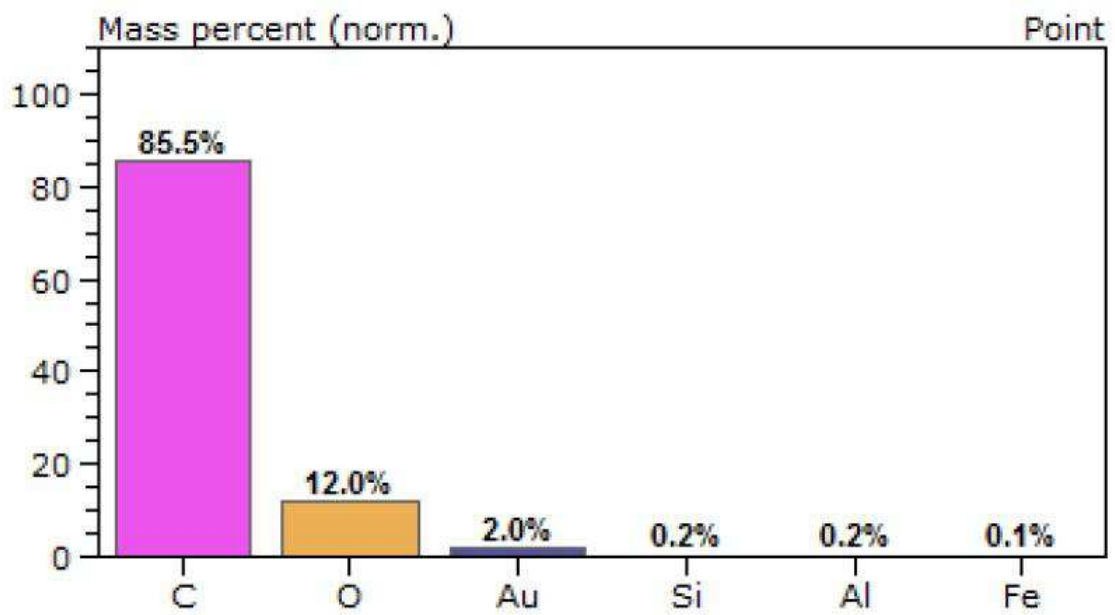
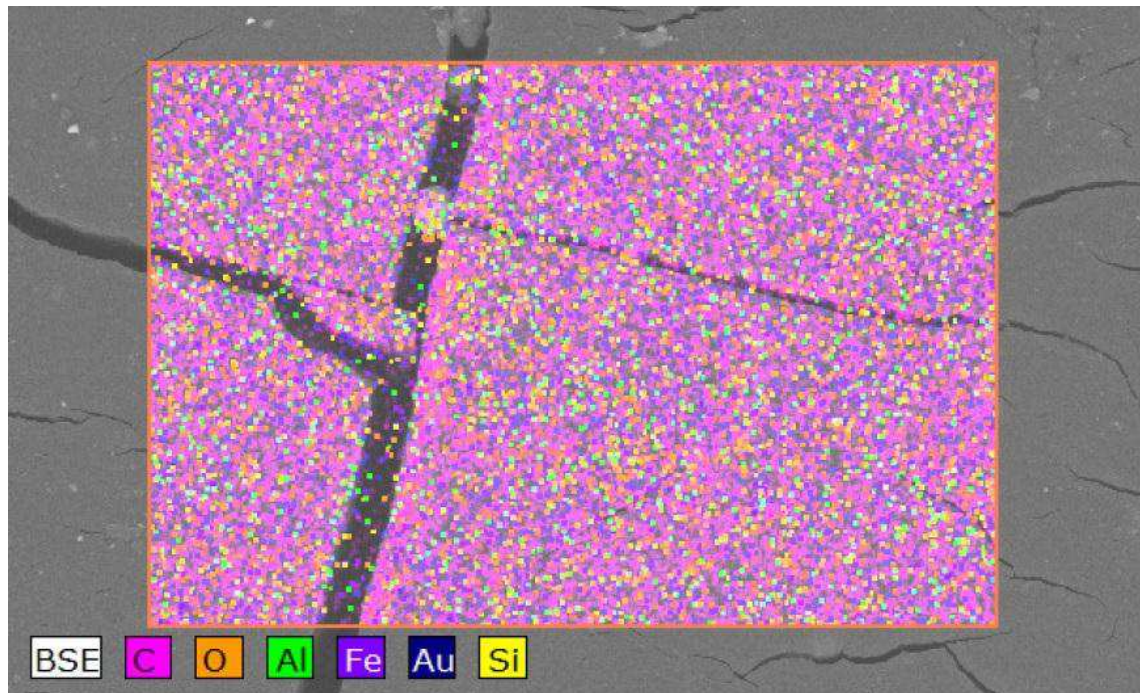


FIGURA 54 : Espectroscopia de EDS da amostra NC2 envelhecida ambientalmente por 6 meses

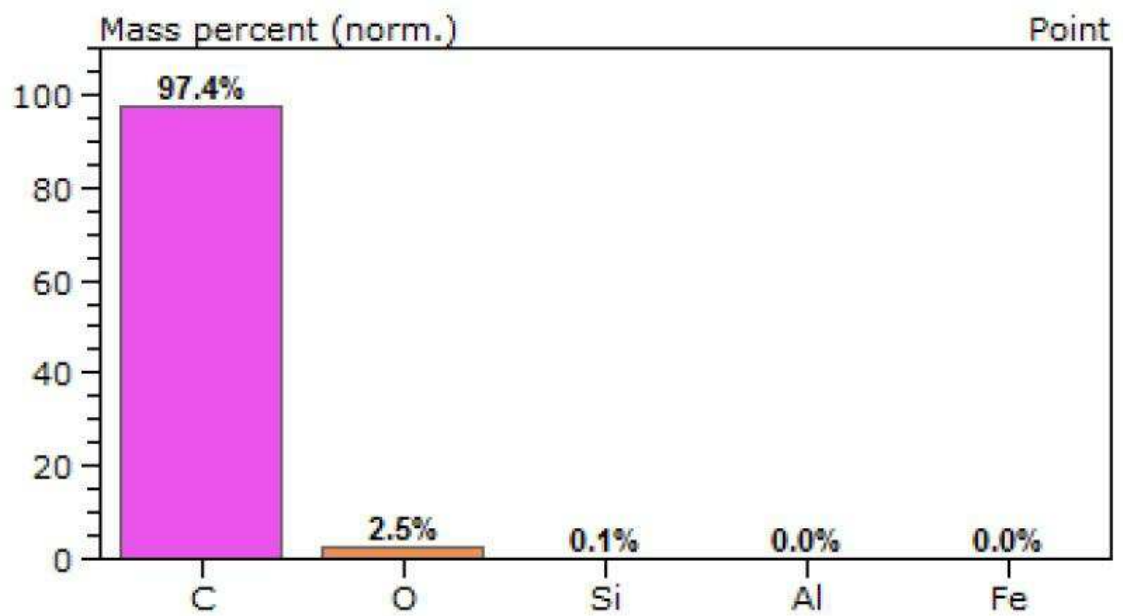
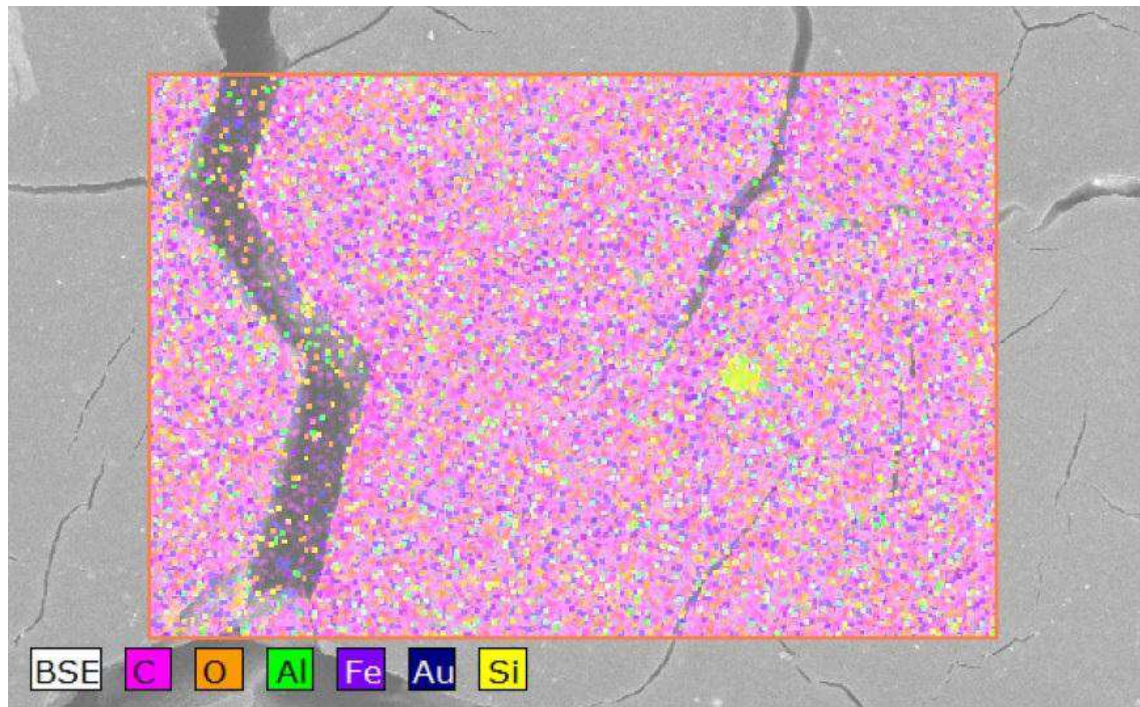


FIGURA 55: Espectroscopia de EDS da amostra NC2 envelhecida ambientalmente por 12 meses

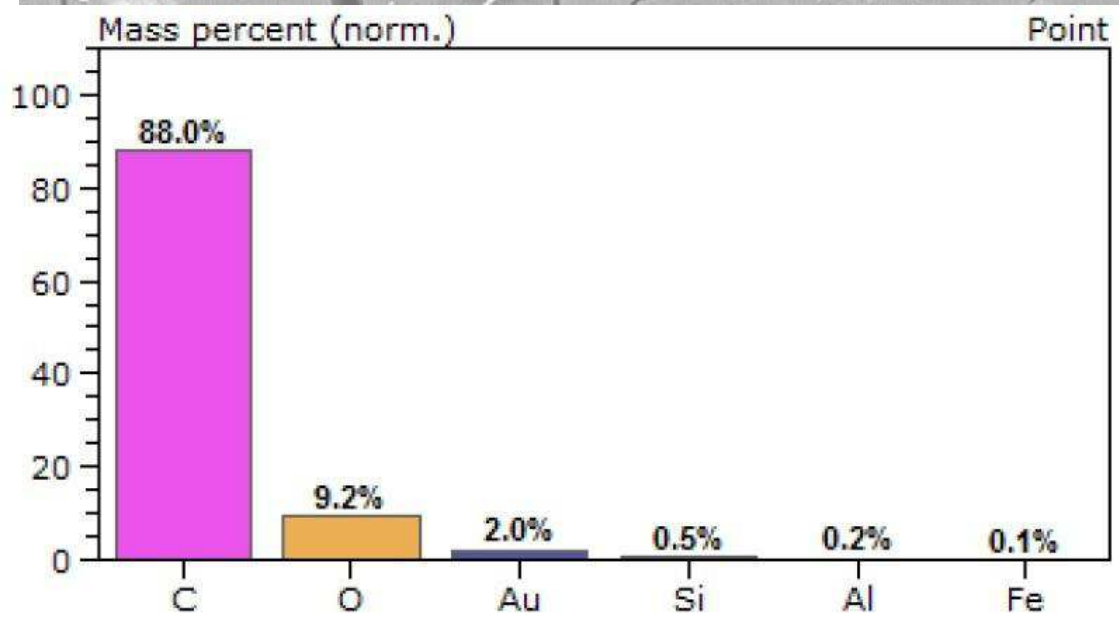
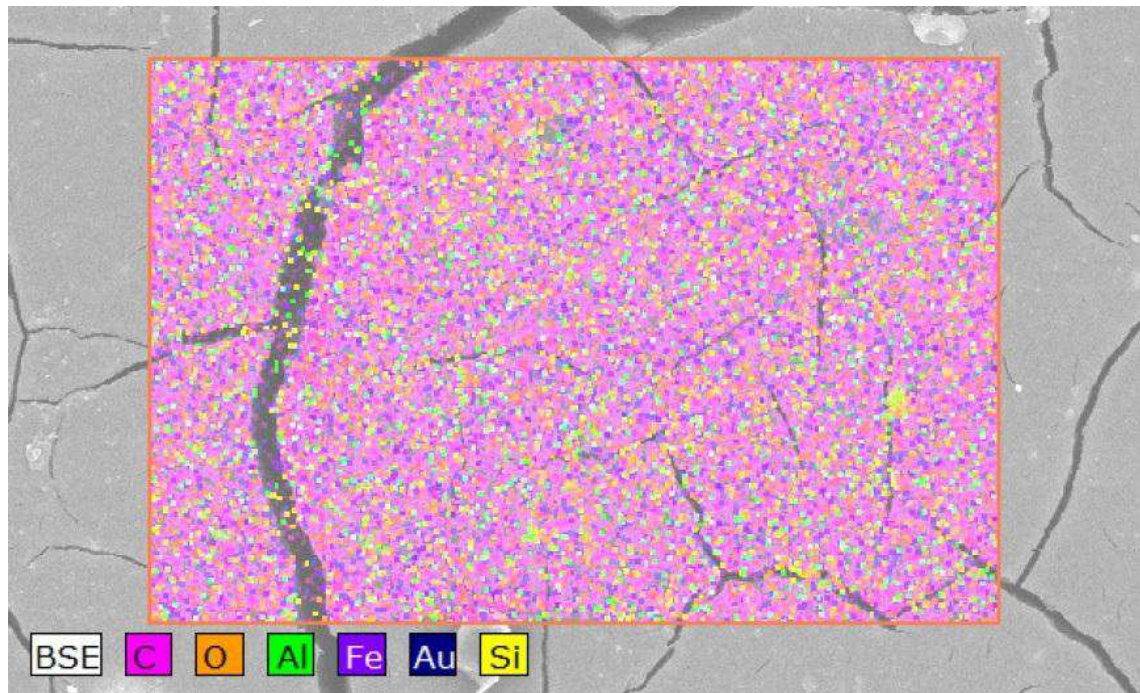


FIGURA 56 : Espectroscopia de EDS da amostra NC3 envelhecida ambientalmente por 3 meses

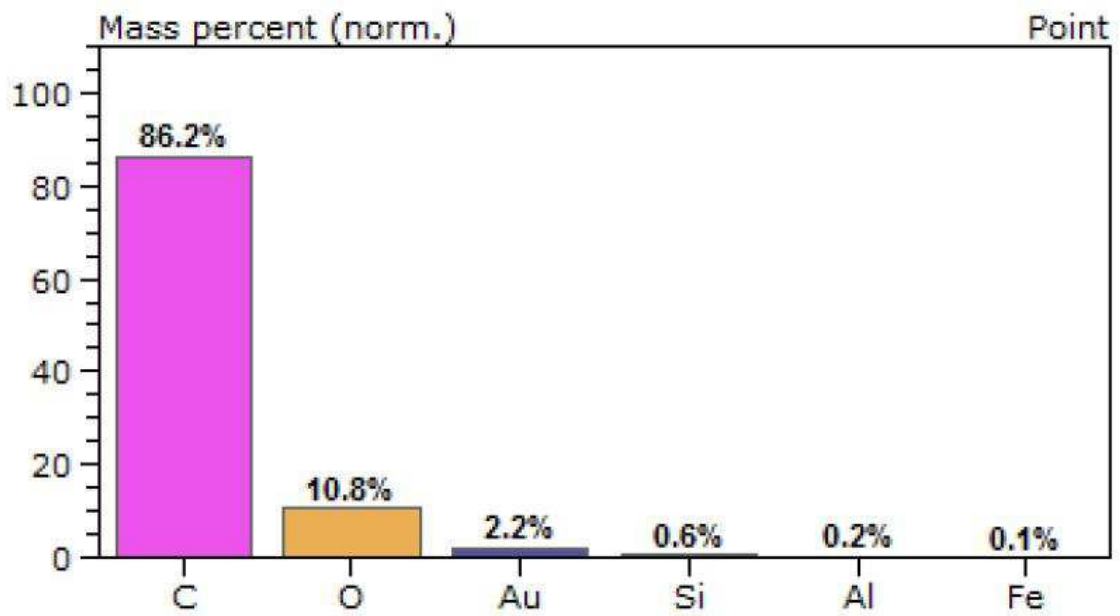
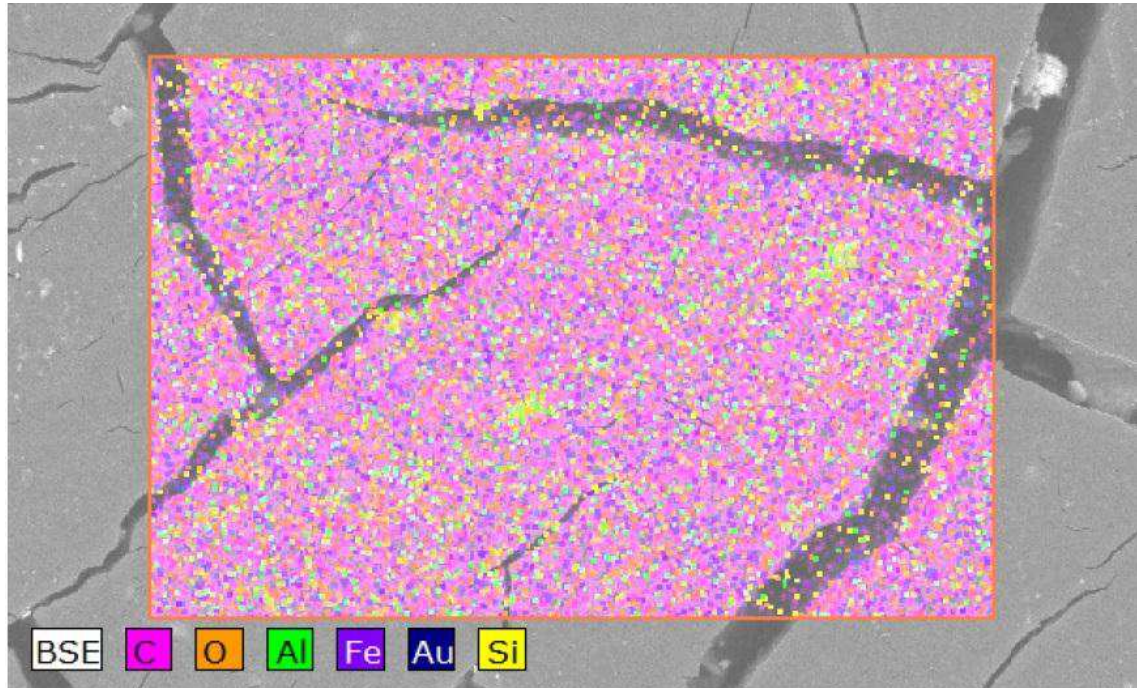


FIGURA 57 : Espectroscopia de EDS da amostra NC3 envelhecida ambientalmente por 6 meses

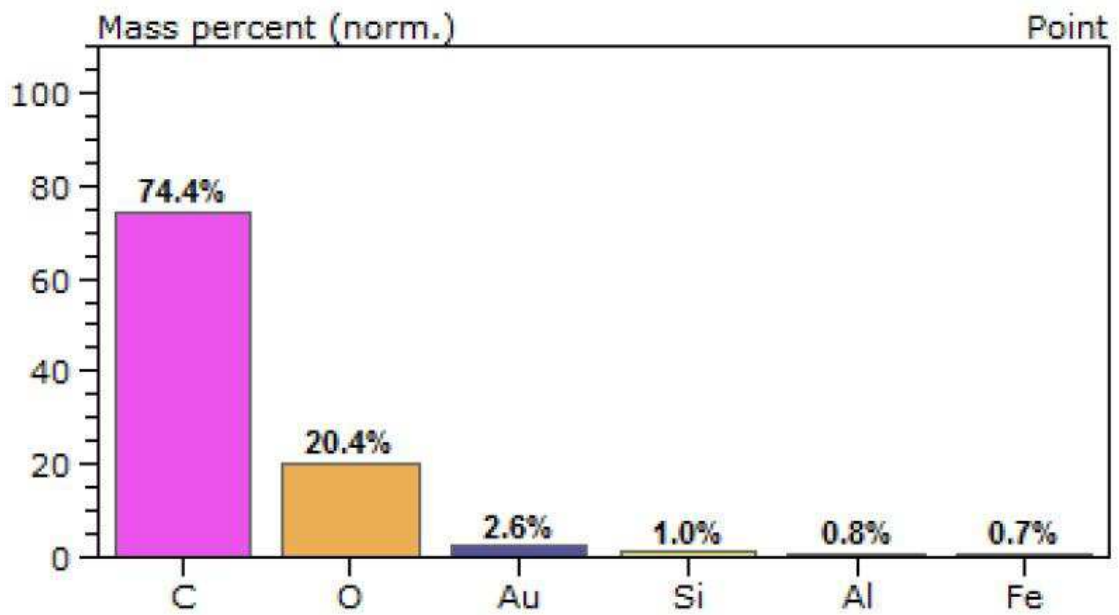
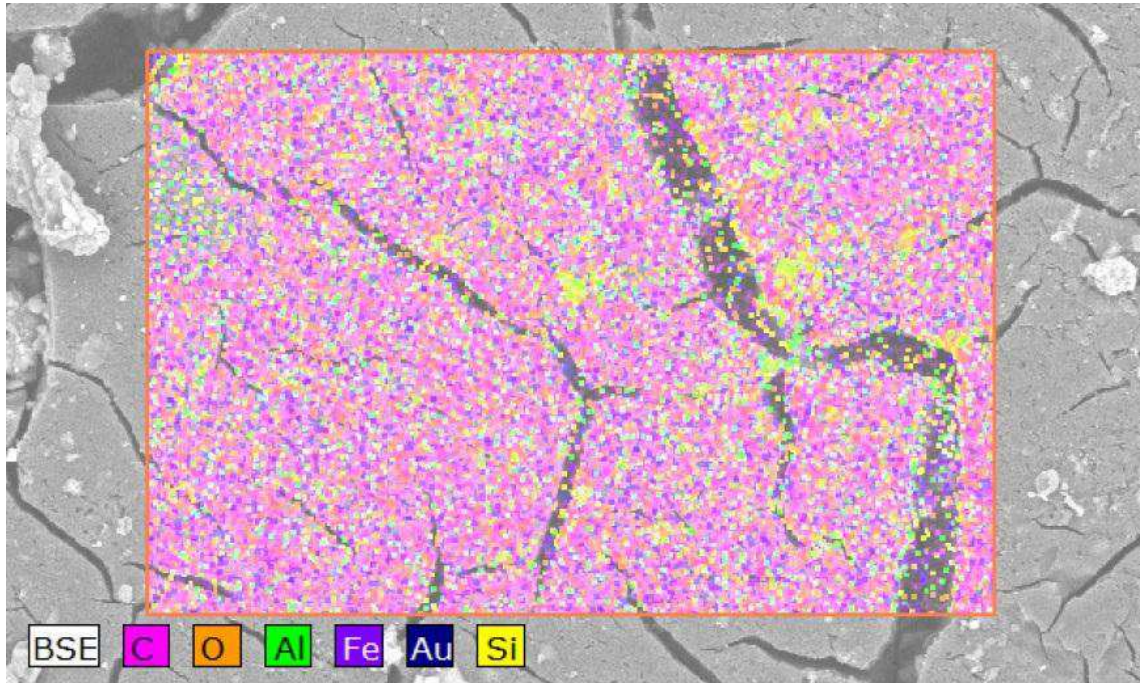


FIGURA 58 : Espectroscopia de EDS da amostra NC3 envelhecida ambientalmente por 12 meses

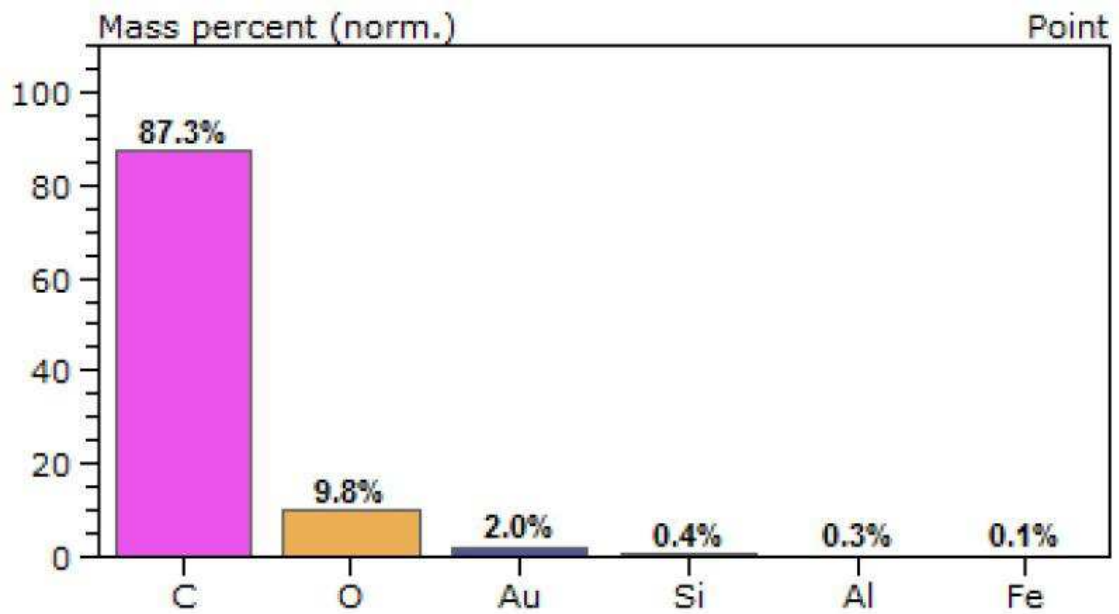
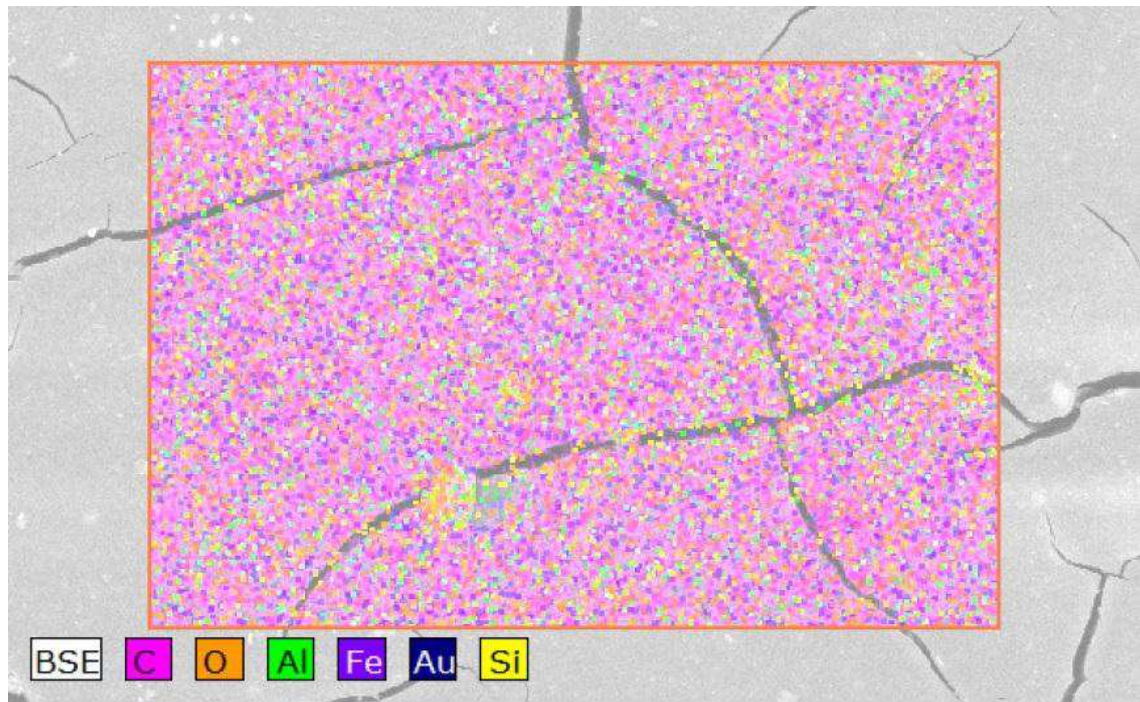


FIGURA 59 : Espectroscopia de EDS da amostra NC4 envelhecida ambientalmente por 3 meses

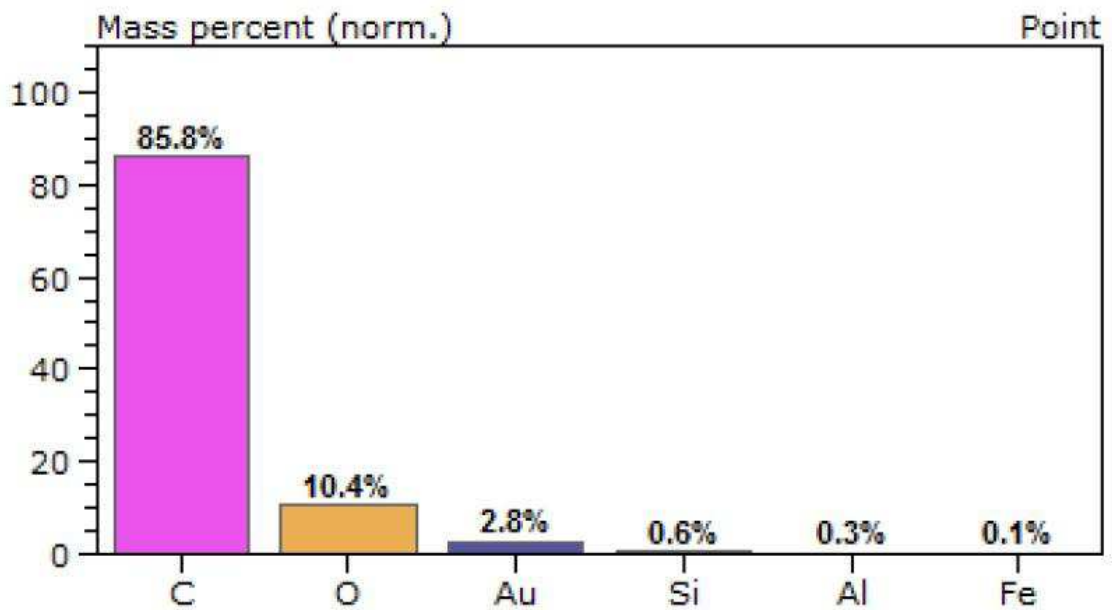
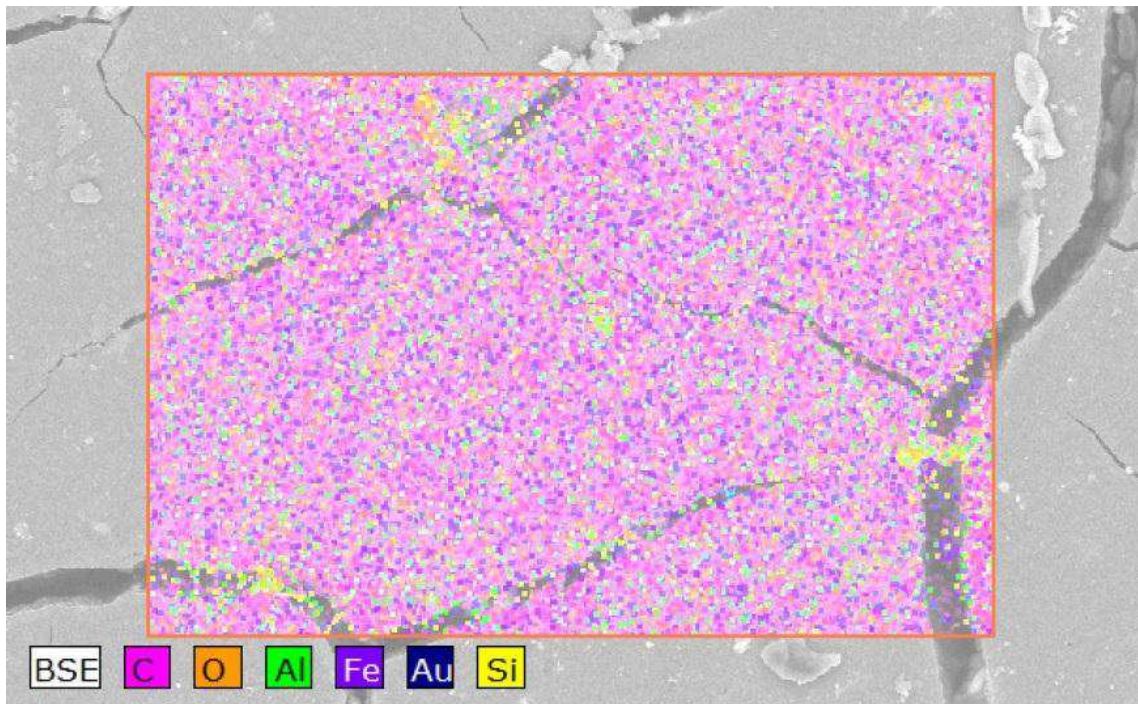


FIGURA 60 : Espectroscopia de EDS da amostra NC4 envelhecida ambientalmente por 6 meses

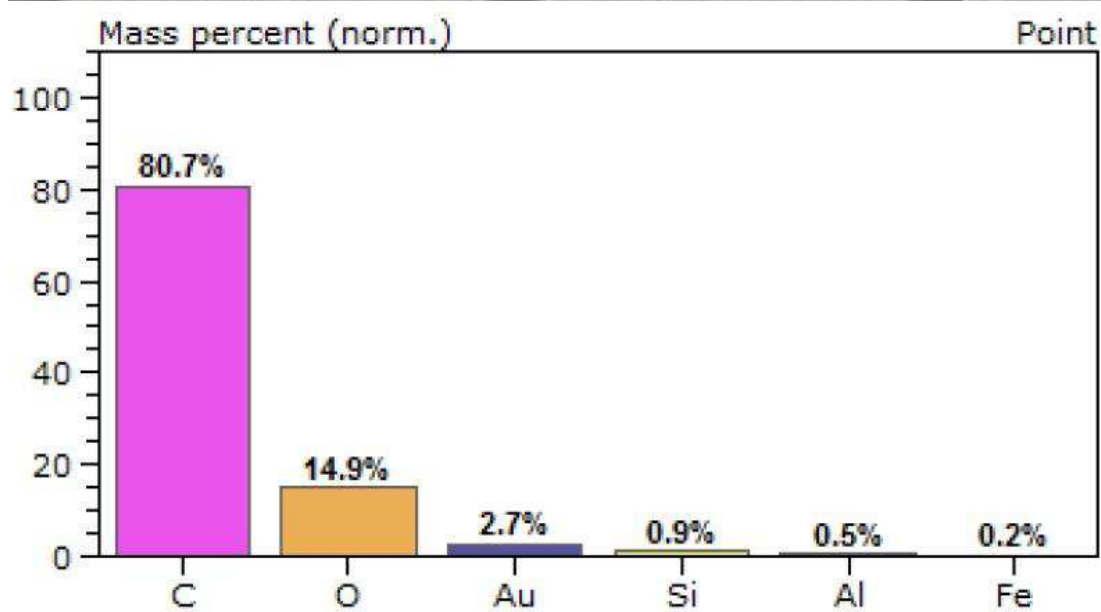
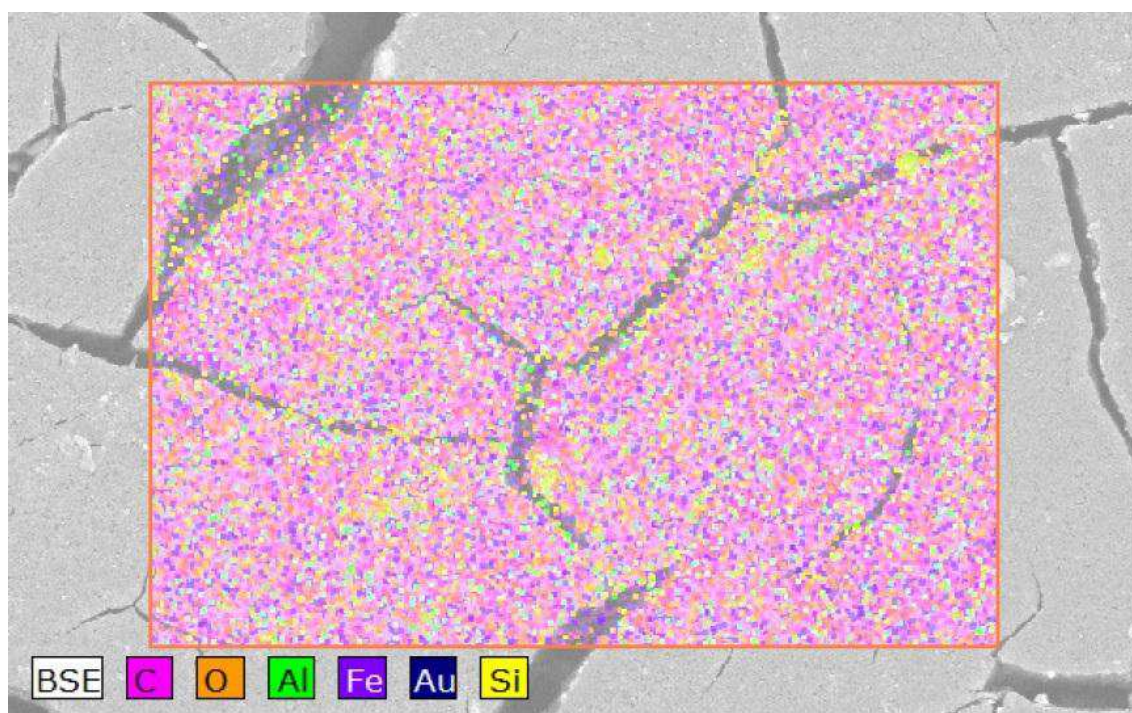


FIGURA 61 : Espectroscopia de EDS da amostra NC4 envelhecida ambientalmente por 12 meses

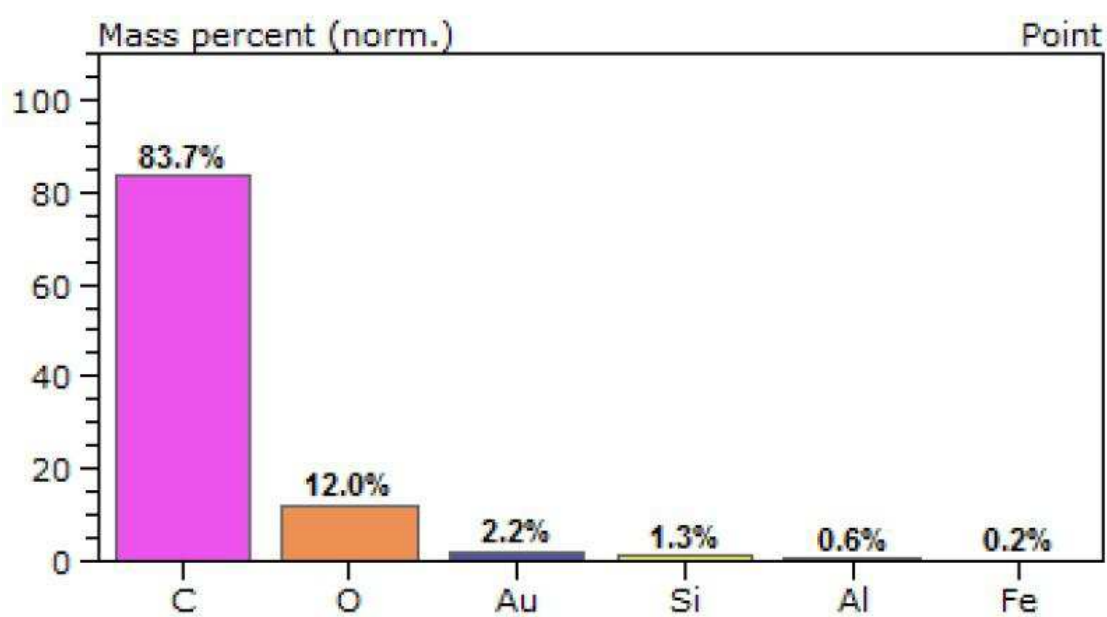
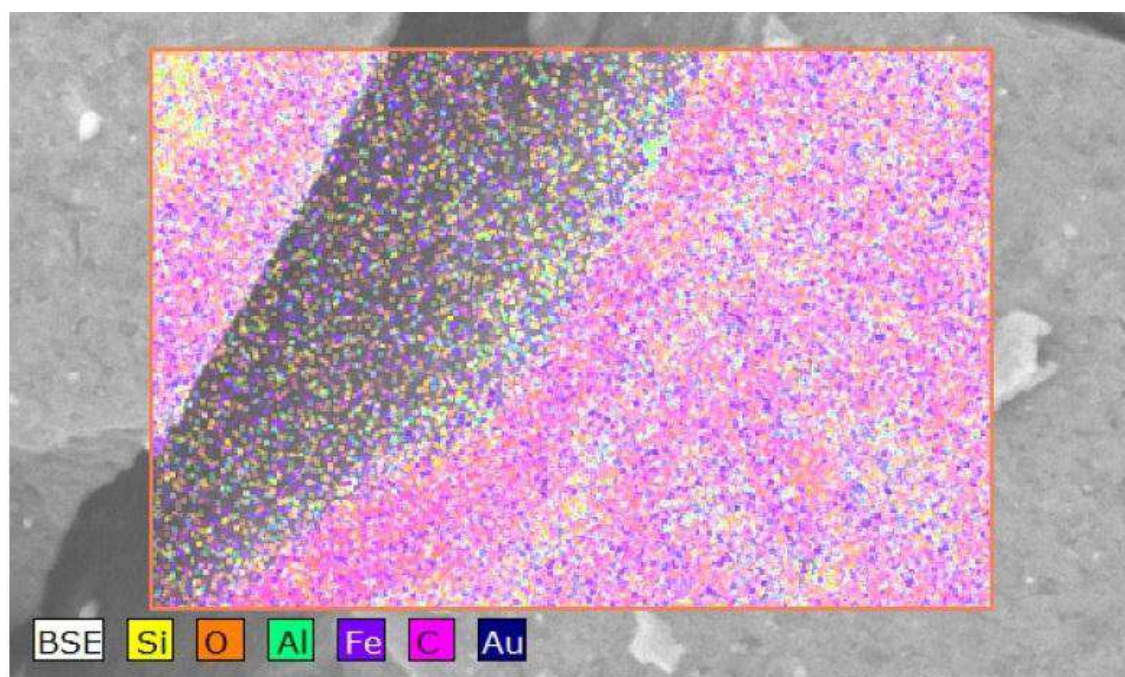


FIGURA 62 : Espectroscopia de EDS da amostra NC5 envelhecida ambientalmente por 3 meses

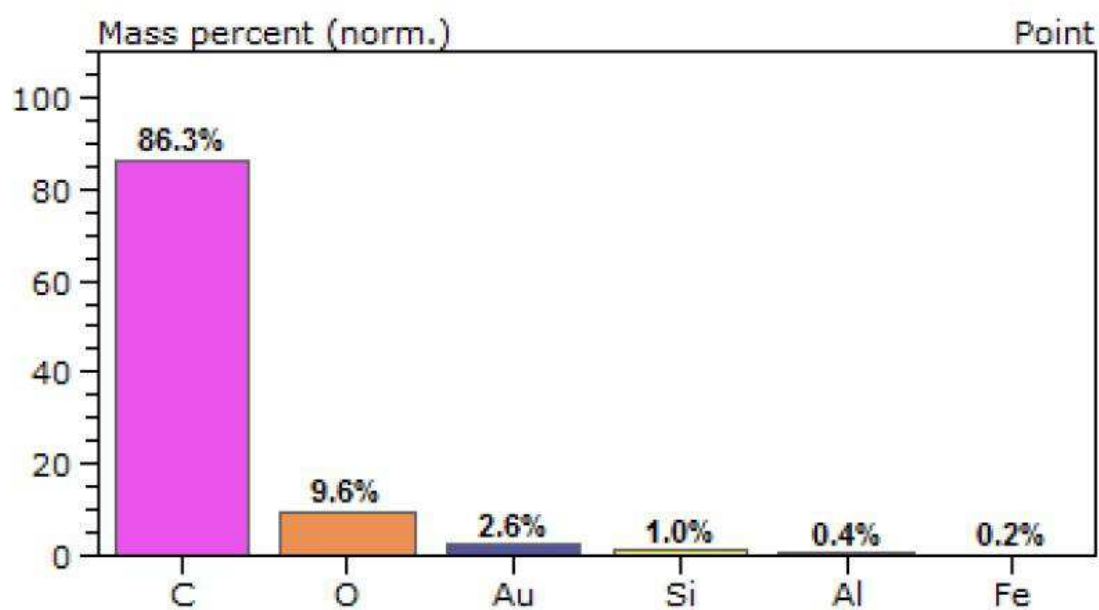
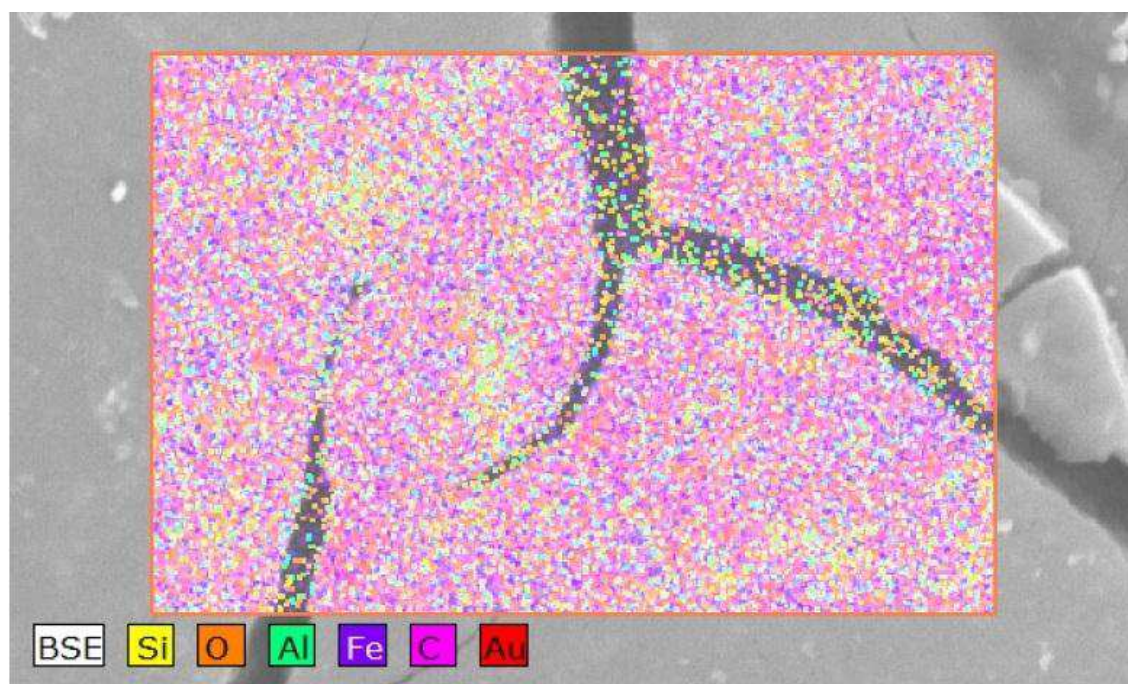


FIGURA 63 : Espectroscopia de EDS da amostra NC5 envelhecida ambientalmente por 6 meses

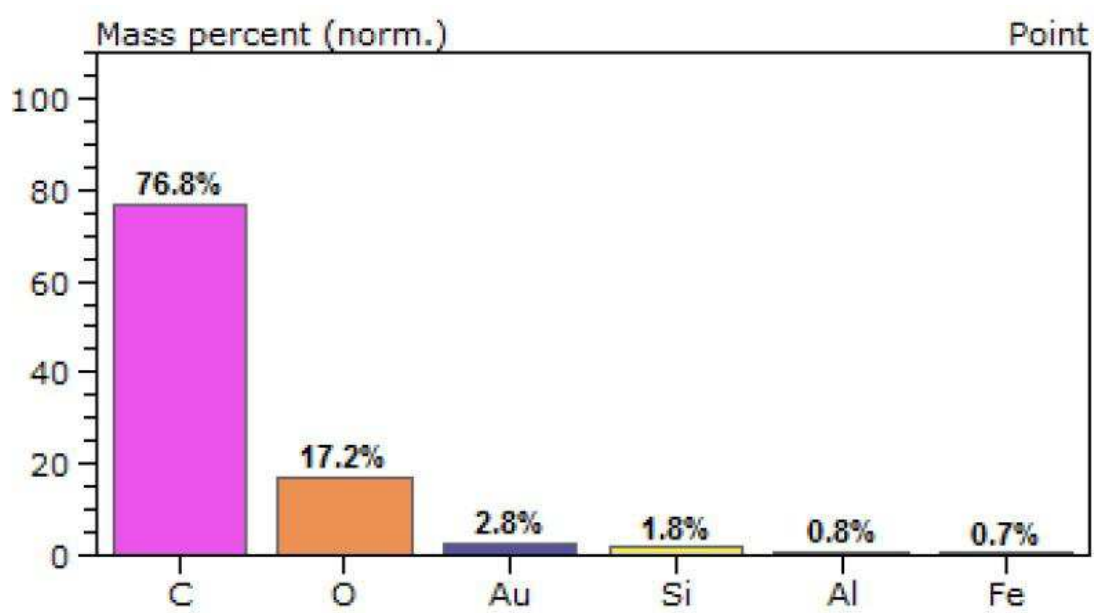
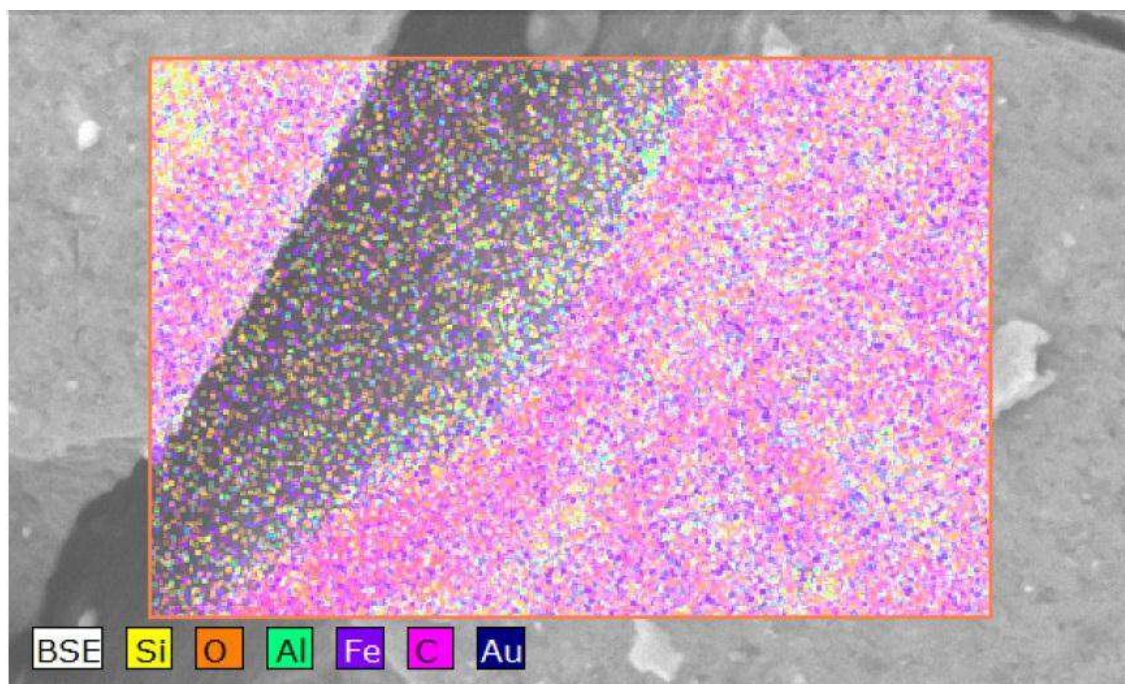
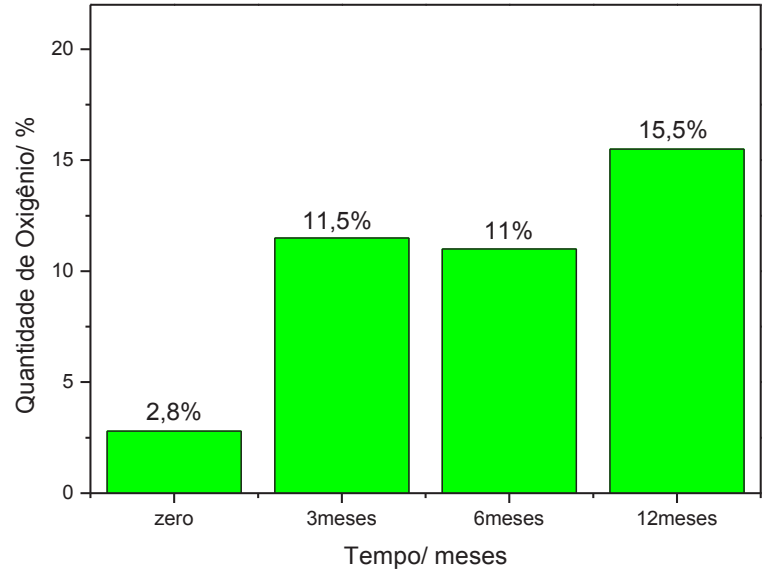
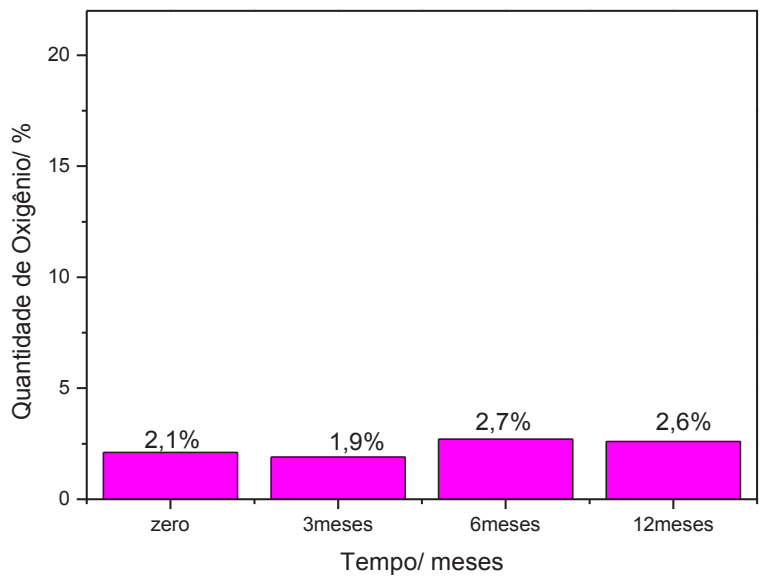


FIGURA 64 : Espectroscopia de EDS da amostra NC5 envelhecida ambientalmente por 12 meses

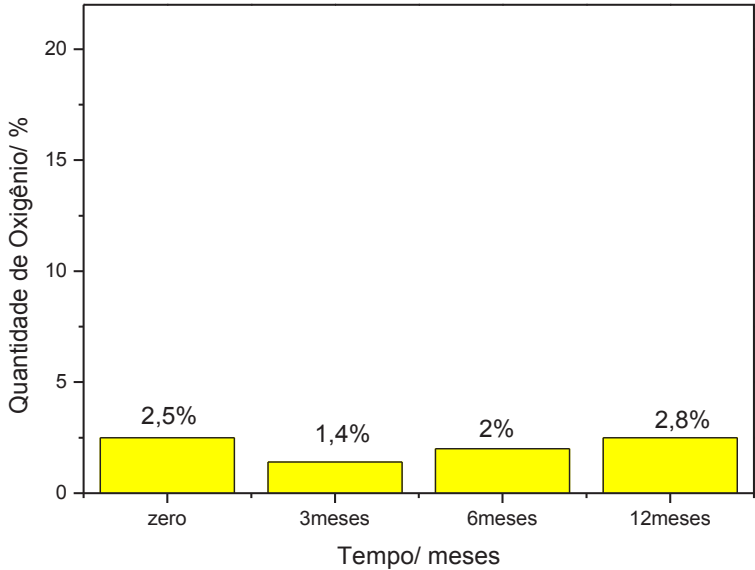
H1



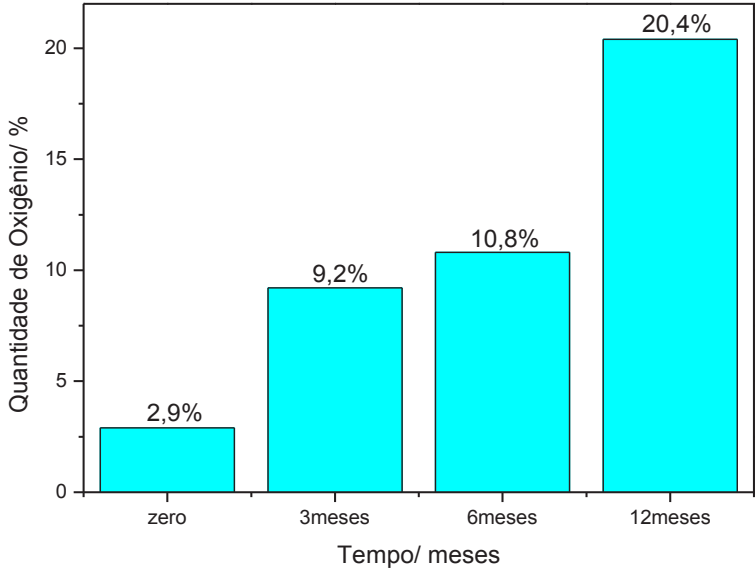
NC1



NC2



NC3



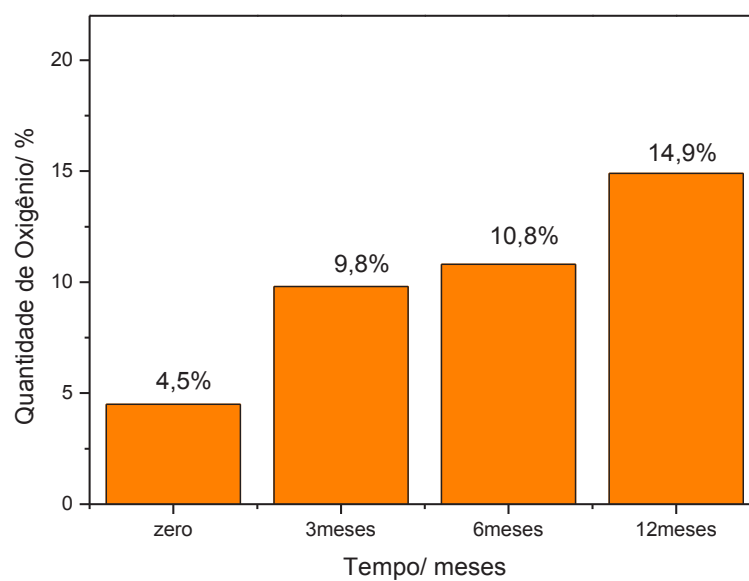
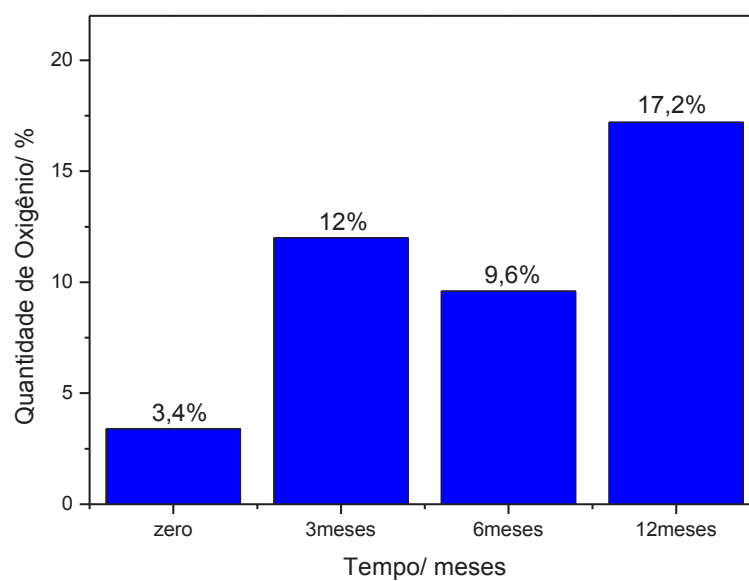
NC4**NC5**

FIGURA 65: Porcentagens de Oxigênio encontradas por meio da espectroscopia de EDS na superfície das amostras envelhecidas ambientalmente

A intensificação das trincas na superfície das amostras com o passar do tempo, é uma consequência visual dos efeitos da quimiocristalização³⁸, onde a superfície tende a se deformar com a dilatação térmica e com isso as trincas se tornam maiores e mais profundas³⁸.

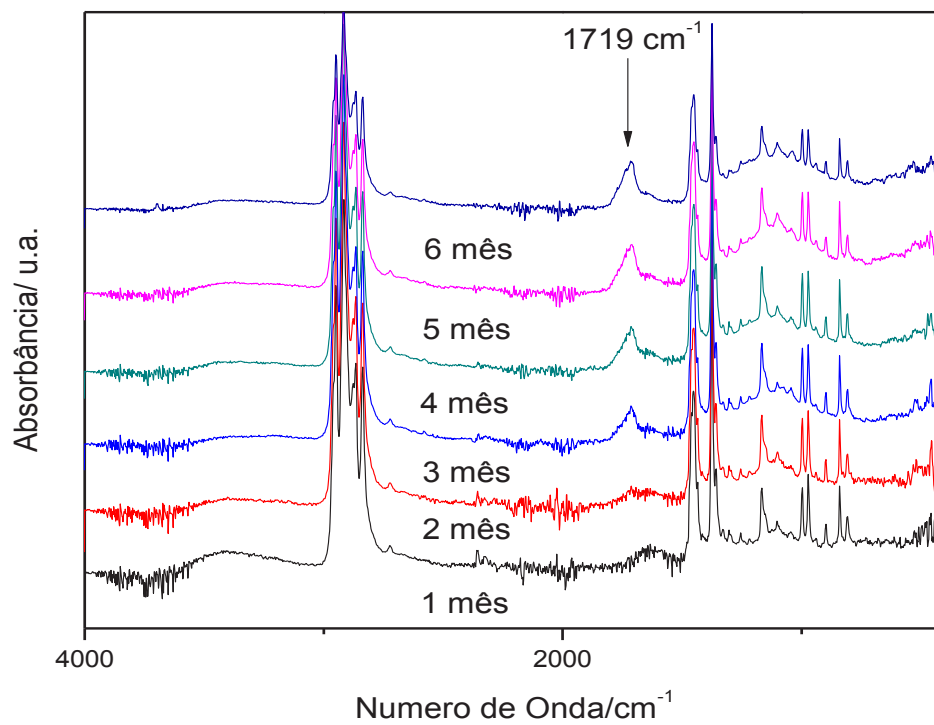
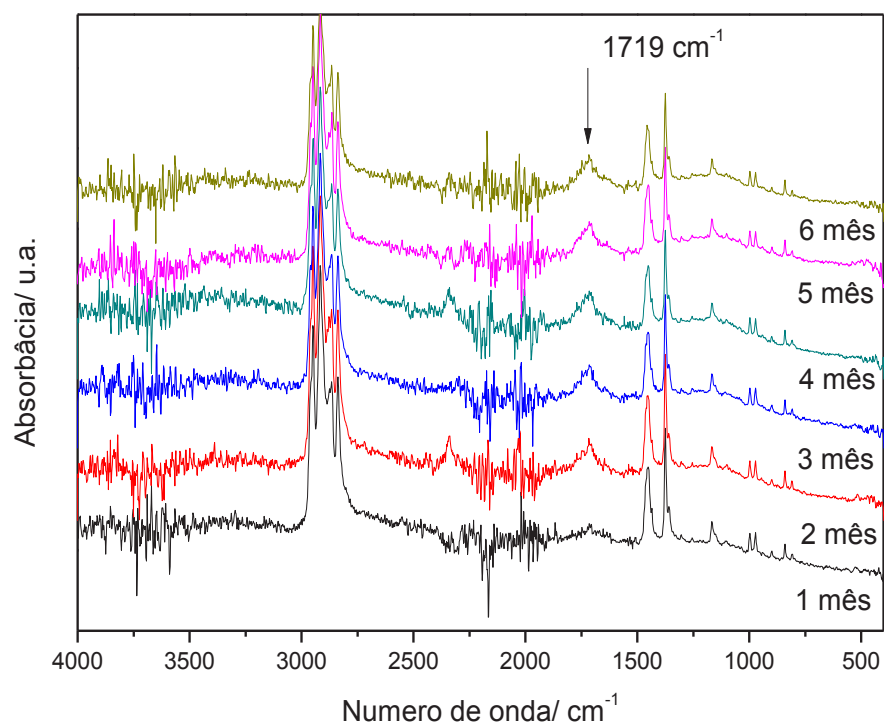
Já no último período, além da formação das trincas, existe também a formação de poros na superfície, que são consequência do processo de oxidação, que é visto nos espectros de EDS e na FIG. 65. Na amostra H1, a porosidade na superfície é maior e por consequência, os níveis de oxigênio quantificados no EDS são maiores do que comparados aos meses anteriores desde a amostra zero, esta mesma constatação também pode ser feita nas demais amostras.

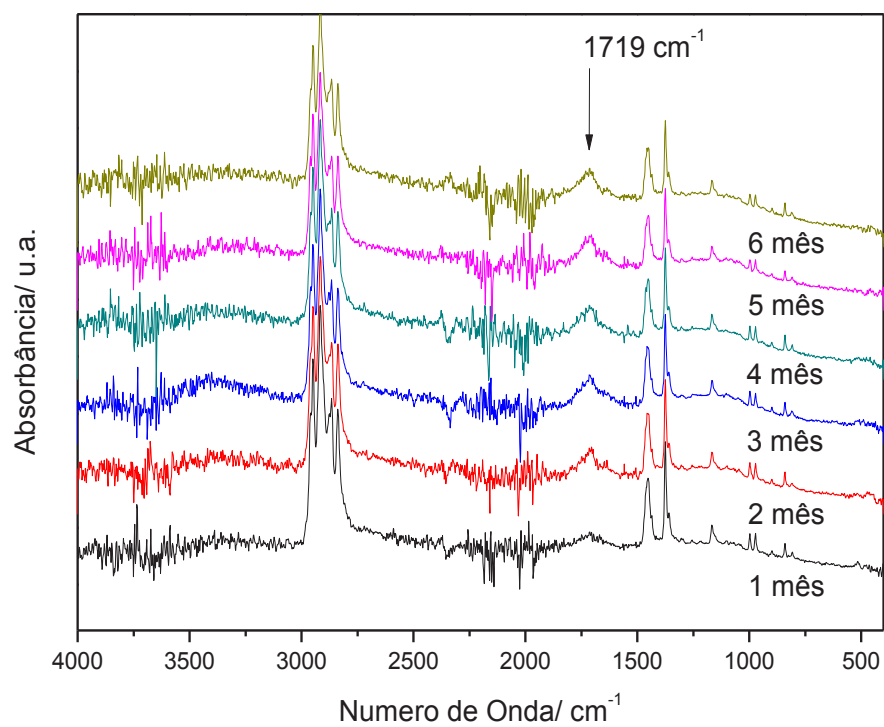
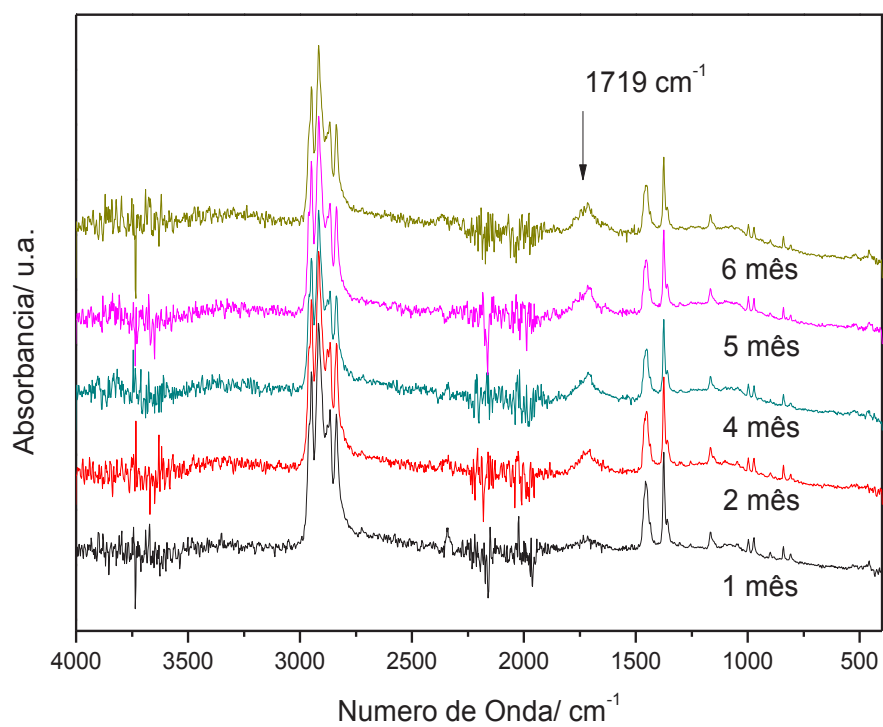
A quantidade maior de oxigênio observada na superfície da amostra como consequência do envelhecimento ambiental, além do oxigênio que constitui a própria argila, pode justificar algumas hipóteses, como:

- Processo de difusão do oxigênio para o interior da amostra, uma parte do oxigênio está presa nas galerias da argila;
- Maior área de contato da superfície com o oxigênio como consequência do aumento das trincas.

De fato, o processo oxidativo causado pela radiação UV, inicia-se na ligação do carbono terciário, pois os radicais livres formados nesse local são mais estáveis e se tornam mais suscetíveis ao ataque por oxigênio. O grupo carbonila (um dos indicadores do processo de degradação no polímero), pode ainda oxidar-se, fazendo com que o material perca massa molecular, cujo efeito é verificado no DSC, e as trincas começam a aumentar em razão disso⁵⁶.

O aumento da presença do grupo carbonila (C=O) pode ser monitorado pela espectroscopia de FT-IR, observando-se a banda 1719 cm^{-1} ⁴⁸, que é correspondente a grupos carbonila, de acordo com os espectros representados na FIG. 66.

H1**NC1**

NC2**NC3**

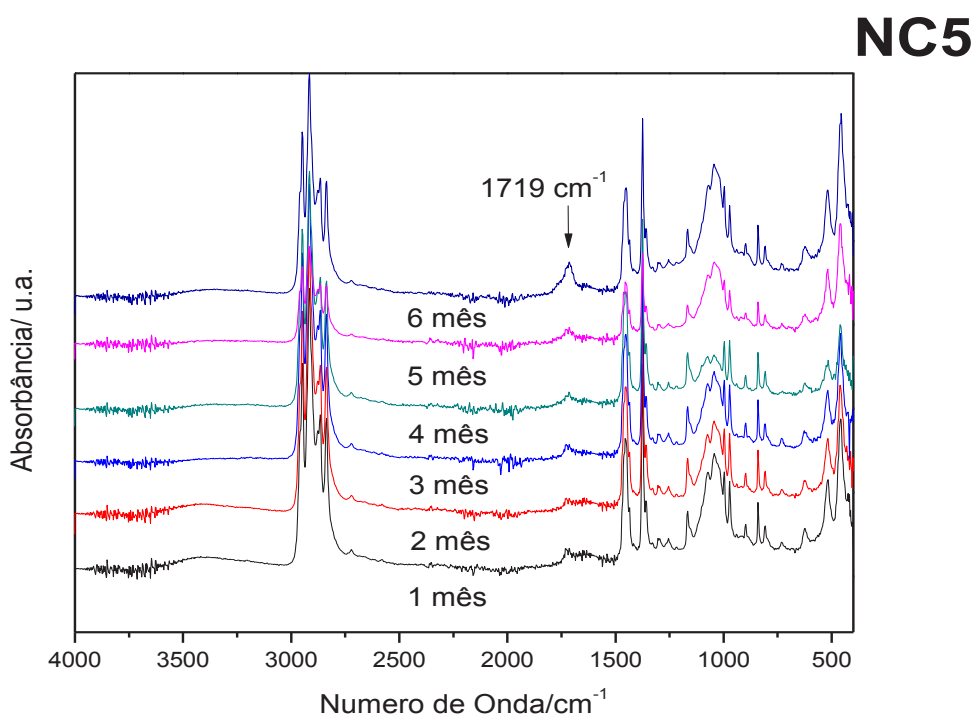
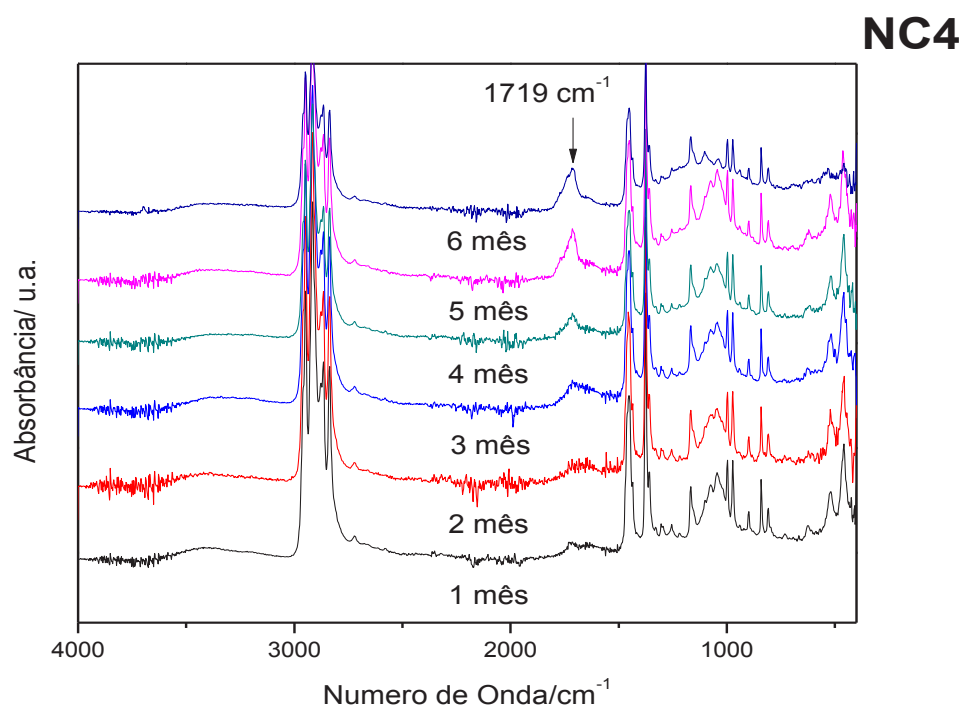


FIGURA 66: Espectros do FT-IR da superfície dos H1, NC1, NC2, NC3, NC4, NC5 envelhecidos ambientalmente no período de 6 meses com destaque na banda de carbonila

Os espectros das amostras NC1, NC2 e NC3, demonstraram o aumento da banda de carbonila já no segundo mês de envelhecimento, indicando que uma baixa porcentagem de argila pode atuar como um acelerador do processo óxido degradativo.

As nanoargilas podem acelerar a foto degradação do PP, mas, não alteram o seu mecanismo de degradação. Por essa razão, algumas hipóteses puderam ser oferecidas: o efeito catalítico de íons metálicos, verificados na fluorescência de raios-X, e a decomposição do agente surfactante utilizado na modificação da argila⁵⁷.

O índice de carbonila foi utilizado como ferramenta em conjunto para auxiliar no monitoramento do processo degradativo nos materiais. Usualmente, o índice de carbonila é definido como a razão entre a área da absorbância da banda de carbonila e uma banda que não sofre alteração durante o processo degradativo⁵⁸. Utilizando como referência a banda 2720 cm⁻¹, por ser considerada uma das bandas que não sofre alteração durante o envelhecimento²⁸, o cálculo foi seguido de acordo com a equação 2, cujos gráfico e valores estão apresentados na FIG. 67 e TAB. 9.

$$IC = \frac{Abs(1720)}{Abs(2720)} \quad (2)$$

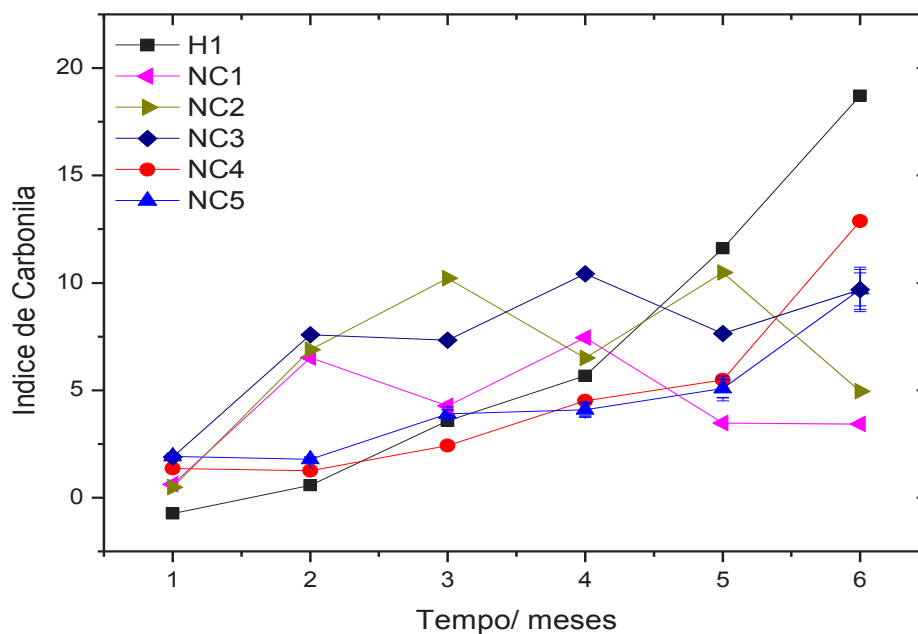


FIGURA 67 : Índice de Carbonila

Nas amostras NC4 e NC5, ocorre o aumento da banda de carbonila um pouco mais tardio. Uma explicação para que este fenômeno ocorra, é a difusão do oxigênio para o interior da amostra ser dificultada pela presença da argila.

Na amostra H1, a formação de carbonila se deve a oxidação das cadeias fragmentadas pelo processo de cisão de cadeias.

TABELA 9 : Valores de Índice de Carbonila, Tempo em Meses

Tempo (meses)	H1	NC1	NC2	NC3	NC4	NC5
1	0,74 (0,06)	0,621 (0,04)	0,487 (0,43)	1,890 (0,16)	1,36	1,92
2	0,58 (0,03)	6,512 (0,03)	6,882 (0,05)	7,582 (0,11)	1,26	1,78
3	3,58 (0,12)	4,277 (0,15)	10,210 (0,14)	7,327 (0,19)	2,42 (0,16)	3,91 (0,21)
4	5,68 (0,02)	7,445 (0,09)	6,504 (0,96)	10,428 (0,07)	4,50 (0,16)	4,09 (0,15)
5	11,61 (0,05)	3,470 (0,09)	10,487 (0,25)	7,647 (0,19)	5,48 (0,08)	5,08 (0,24)
6	18,71 (0,12)	3,428 (0,09)	4,949 (0,10)	9,689 (0,24)	12,88 (0,11)	9,69 (0,07)
12	8,1848 (0,06)	3,571 (0,11)	9,336 (0,26)	5,781 (0,16)	7,30 (0,40)	9,823 (0,21)

Ao 3° mês o IC do H1 ultrapassa os dos nanocompósitos NC4 e NC5. Apesar da cisão de cadeia no nanocompósito de Cloisite estar formando radicais, existe a dificuldade do oxigênio em se combinar com o polipropileno, este fato pode ser explicado pela dificuldade de penetração do O₂ devido ao efeito barreira das camadas da Cloisite. Por outro lado, o processo de cisão de cadeias ainda ocorre, comprometendo a integridade do material e alterando a sua fluidez, como podemos ver na TAB. 10 e FIG 68.

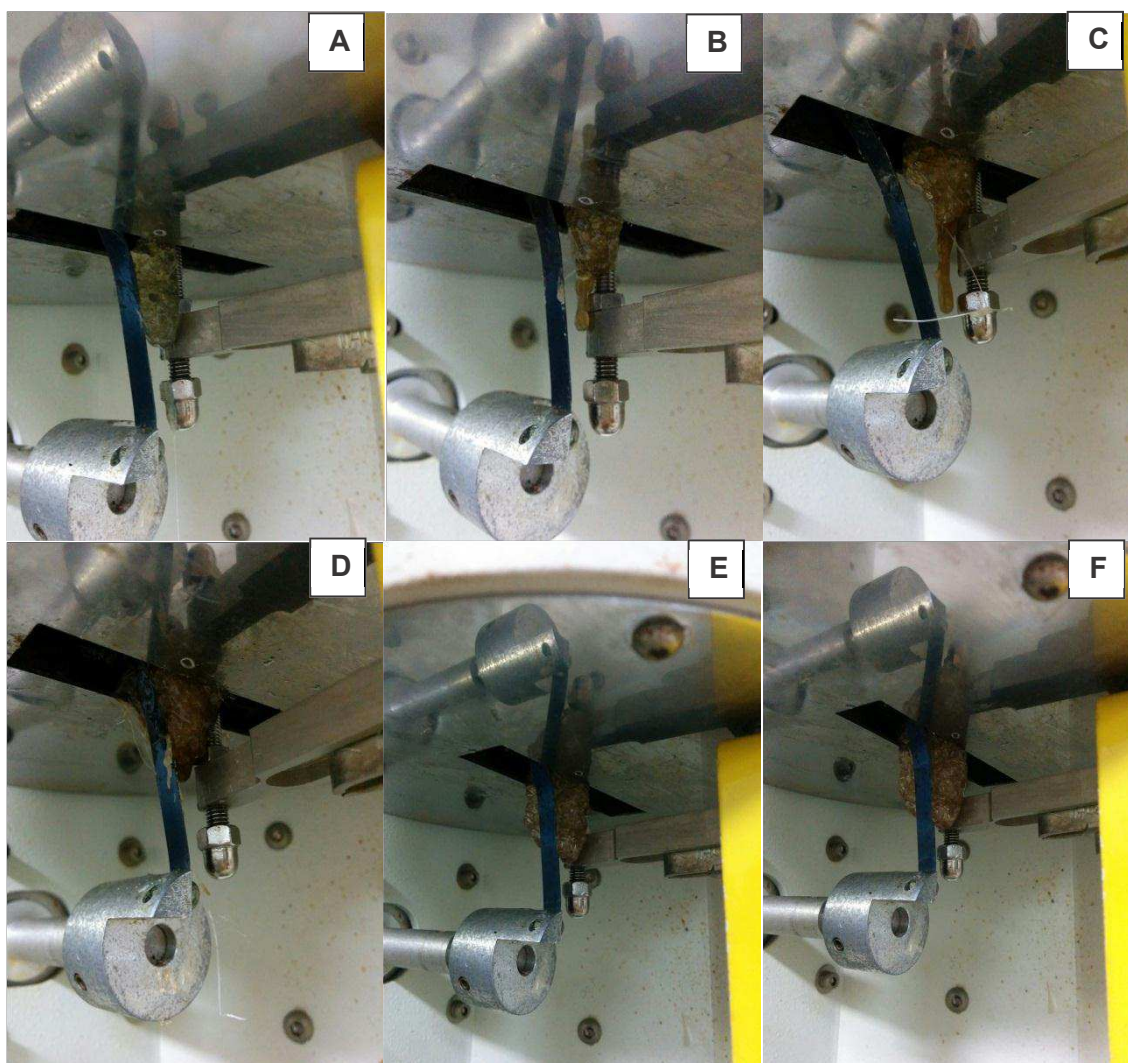


FIGURA 68: Índice de Fluidez realizado nas amostras envelhecidas ambientalmente por 6 meses, H1 (A), NC1 (B), NC2 (C), NC3 (D), NC4 (E), NC5 (F)

TABELA 10 : Índice de Fluidez das amostras envelhecidas ambientalmente

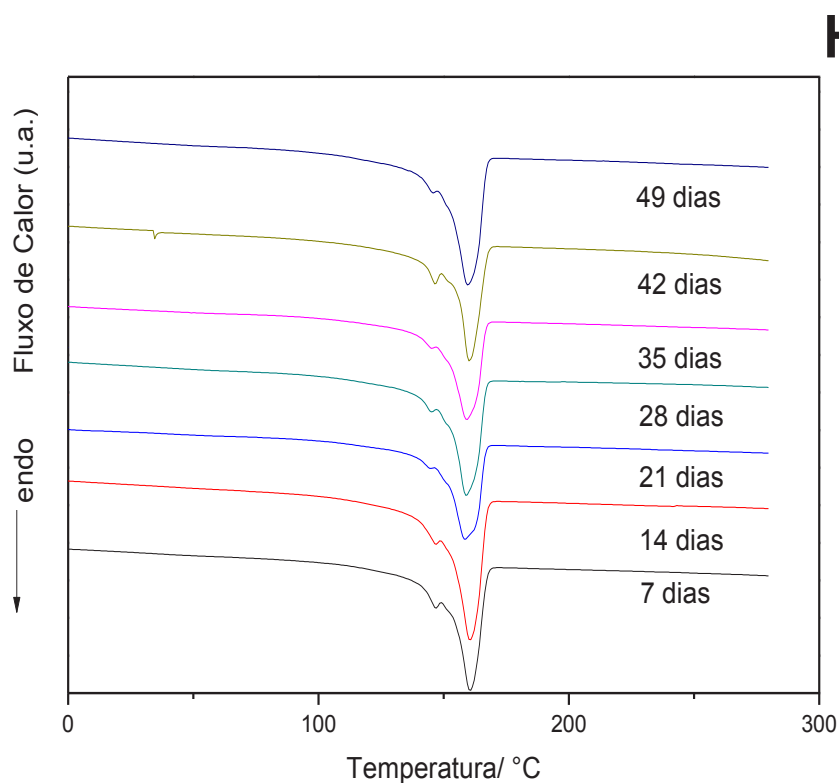
	3 mês (g.10min ⁻¹)	6 mês (g.10min ⁻¹)
H1	45,248	39,79
NC1	39,168	38,40
NC2	43,249	37,30
NC3	42,772	46,05
NC4	9,264	42,75
NC5	5,684	10,45

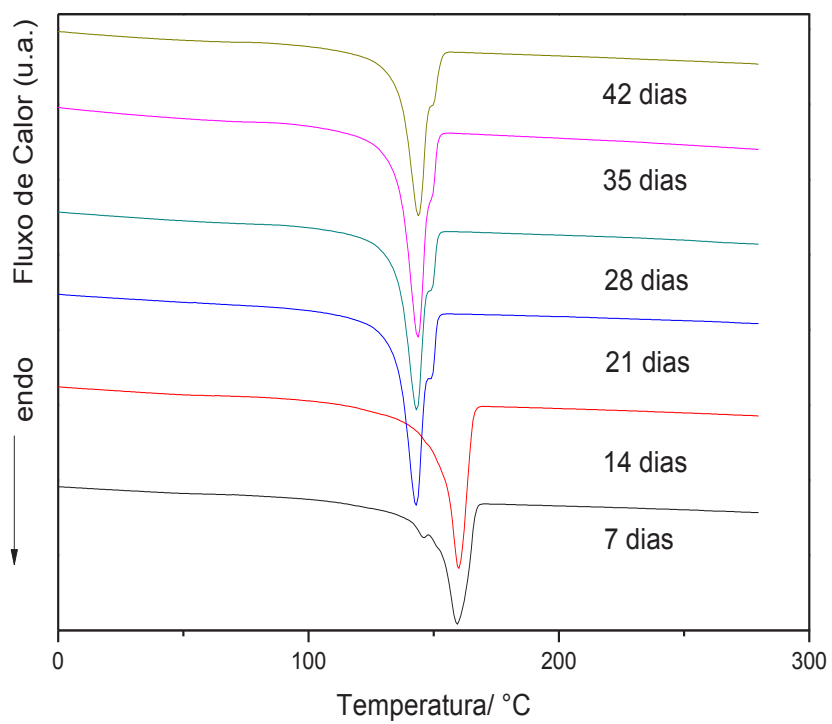
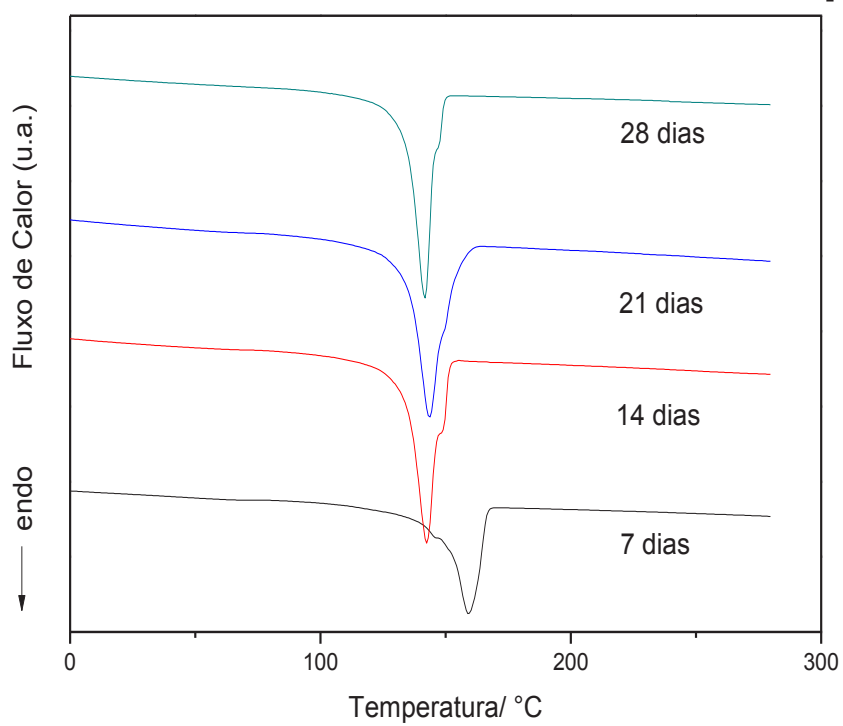
Ainda mesmo com o pino de bloqueio no capilar do equipamento para ensaio de índice de fluidez, o material já fluiu indicando que há um forte processo de cisão de cadeias acompanhado de oxidação dos terminais de cadeia.

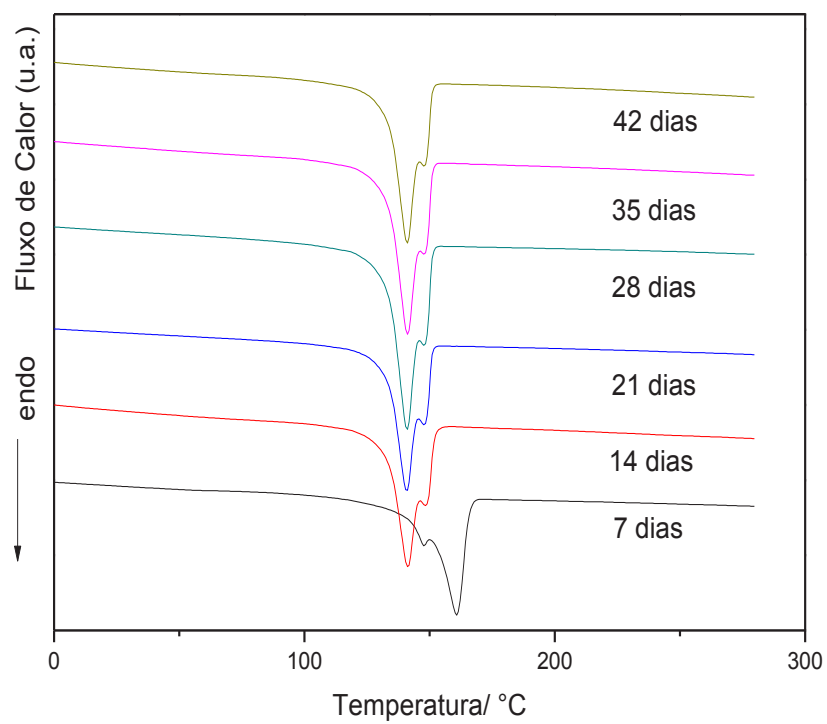
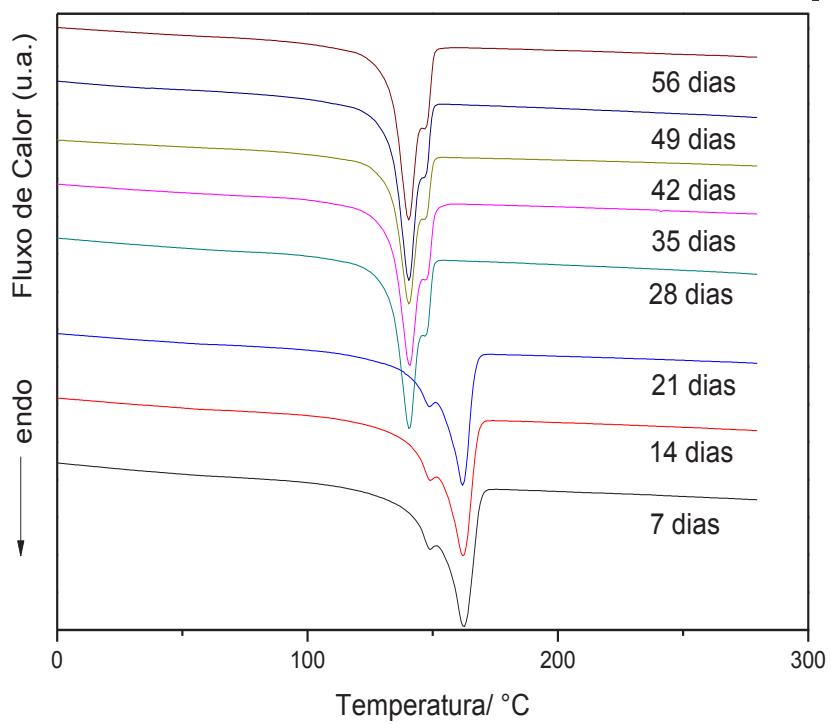
No caso das amostras com maior concentração de argila NC4 e NC5 , a estrutura física da argila tem forte influência na fluidez do material, impedindo com que o material escoar. Por outro lado, quimicamente o material sofre com o processo de cisões de cadeias, assim como pode ser visto no IC e no DSC, cujos valores indicam que há catálise da cisão provocada pelos íons metálicos que constituem da argila.

4.2.2. Envelhecimento Acelerado em estufa

Na FIG. 69 e na TAB. 11 estão representados os valores de cristalinidade e temperatura de fusão primária e secundária dos nanocompósitos envelhecidos em estufa.



NC1**NC2**

NC3**NC4**

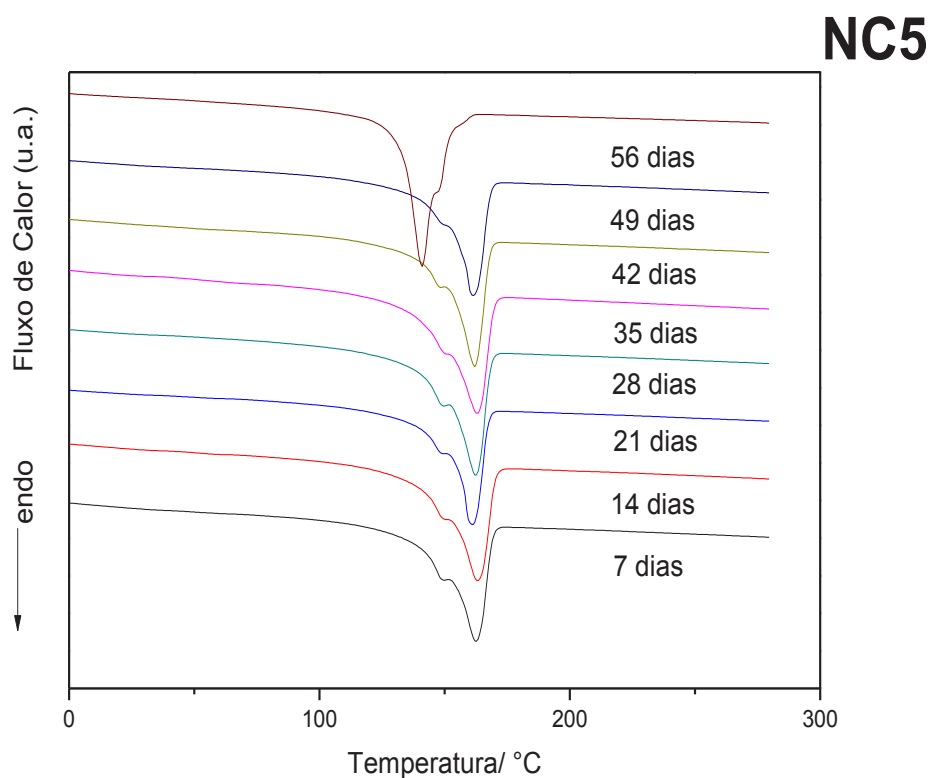


FIGURA 69 : DSC das amostras: H1, NC1, NC2, NC3, NC4 e NC5 envelhecidas em estufa

TABELA 11 : Valores de DSC de temperatura de fusão avaliadas na superfície das amostras

H1					
Tempo (dias)	T_{m1} (°C)	X_c (%)	T_c (°C)	T_{m2} (°C)	X_c (%)
7	164,2	48,0	118,8	160,6	47,7
14	165,6	51,2	119,1	160,4	47,9
21	166,5	47,7	114,4	158,5	48,5
28	161,2	50,9	121,1	158,9	49,4
35	163,9	51,3	115,8	159,2	48,8
42	160,5	49,2	119,3	160,1	48,9
49	164,4	51,4	116,8	159,6	49,8

NC1					
Tempo (dias)	T_{m1} (°C)	X_C (%)	T_c (°C)	T_{m2} (°C)	X_c (%)
7	164,8	48,7	117,4	159,3	48,9
14	165,7	51,8	120,7	159,6	51,2
21	152,2	57,4	112,0	142,4	47,0
28	152,8	57,9	112,1	142,6	46,1
35	154,1	60,1	111,9	143,2	46,3
42	153,8	60,2	113,1	143,5	46,3

NC2					
Tempo (dias)	T_{m1} (°C)	X_C (%)	T_c (°C)	T_{m2} (°C)	X_c (%)
7	160,7	49,6	117,4	159,1	49,1
14	152,7	57,2	110,0	141,9	46,8
21	154,5	52,9	111,2	143,1	44,6
28	151,7	57,7	111,3	141,0	44,7

NC3					
Tempo (dias)	T_{m1} (°C)	X_C (%)	T_c (°C)	T_{m2} (°C)	X_c (%)
7	164,8	45,9	121,8	160,8	45,4
14	153,5	52,4	107,7	140,9	40,9
21	153,6	56,6	107,6	140,4	42,2
28	154,3	56,3	107,9	140,4	43,8
35	153,3	58,1	108,0	140,6	43,6
42	153,9	56,6	107,9	140,7	42,9

NC4					
Tempo (dias)	T_{m1} (°C)	X_C (%)	T_c (°C)	T_{m2} (°C)	X_c (%)
7	165,3	46,2	121,8	162,3	45,8
14	164,5	50,3	121,9	162,2	45,9
21	163,9	49,2	121,8	161,9	45,2
28	153,7	56,4	107,5	140,1	43,7
35	154,7	54,7	108,1	140,3	41,6
42	153,8	56,0	107,8	140,2	41,7
49	153,3	53,7	107,9	140,1	42,1
56	153,3	54,6	107,7	140,1	42,7

NC5					
Tempo (dias)	T_{m1} (°C)	X_c (%)	T_c (°C)	T_{m2} (°C)	X_c (%)
7	165,6	45,7	121,3	162,4	45,5
14	164,7	43,4	120,7	163,2	44,4
21	163,7	44,5	120,3	161,1	45,2
28	162,9	45,6	121,2	162,4	43,9
35	163,5	44,7	119,4	162,9	44,3
42	164,8	46,7	120,5	162,0	44,8
49	163,8	43,3	118,5	161,3	43,8
56	155,0	52,7	108,0	132,6	40,6

Assim como mencionado anteriormente, o ensaio de algumas amostras foi interrompido devido ao elevado estado de decomposição.

Neste ensaio ficou evidente que apenas uma quantidade pequena de argila foi capaz de acelerar o processo degradativo em adição da temperatura constante e de ar. Nesse caso a amostra NC2 teve maior degradação causada pela cisão de cadeias e catálise dos íons metálicos. Enquanto que nas amostras com uma porcentagem maior de argila NC3, NC4 e NC5, o ensaio pôde se estender por um tempo maior, ficando evidente a contribuição do efeito barreira da argila. As galerias da argila aumentam o caminho para difusão do oxigênio para o interior da amostra. No interior da amostra o oxigênio reage com os hidroperóxidos e carbonilas, formados pela cisão de cadeias; formando grupos voláteis que quando vão sair do interior da amostra acabam parando na galeria da argila, por serem moléculas maiores que o oxigênio. No decorrer do teste, estes produtos voláteis acabam acumulando e transformando-se em uma barreira física tanto para a saída de voláteis quanto que para a difusão do oxigênio no interior da amostra²⁹. Isso pode ser melhor constatado nas amostras NC4 e NC5 em que o ensaio estender-se até 56 dias.

Semelhantemente ao ambiental, no ensaio térmico as amostras também apresentam aumento da cristalinidade devido a formação de pequenos segmentos de cadeias que se cristalizam mais facilmente, como consequência do processo de cisão de cadeias.

Na TAB. 12, estão representados os valores de T_{onset} das amostras envelhecidas termicamente.

TABELA 12 : TGA das amostras envelhecidas em estufa

H1		
T (dias)/Tonset	O ₂	N ₂
Zero	237,4	419,5
7	238,4	347,2
14	235,8	355,5
21	235,2	368,2
28	229,5	364,8
35	233,1	383,5
42	231,1	388,5
49	228,6	369,2

NC1		
T (dias)/Tonset	O ₂	N ₂
Zero	221,1	398,6
7	226,3	341,2
14	230,0	362,4
21	219,6	236,1
28	211,8	230,2
35	215,4	256,9
42	213,2	268,7

NC2		
T (dias)/Tonset	O ₂	N ₂
Zero	234,3	423,4
7	218,0	417,1
14	205,9	210,8
21	214,6	210,3
28	200,4	254,0

NC3		
T (dias)/Tonset	O ₂	N ₂
Zero	230,7	430,7
7	218,4	421,8
14	211,4	224,2
21	216,4	255,8
28	211,0	275,2
35	219,5	237,7
42	220,6	269,6

NC4		
T (dias)/Tonset	O ₂	N ₂
Zero	264,5	433,1
7	223,2	412,5
14	219,7	419,0
21	224,9	421,8
28	218,2	353,6
35	225,7	302,3
42	224,8	328,5
49	224,1	374,1
56	227,4	344,7

NC5		
T (dias)/Tonset	O ₂	N ₂
Zero	251,9	436,4
7	225,3	419,0
14	221,9	422,8
21	226,2	423,9
28	226,3	421,8
35	224,3	415,1
42	225,3	416,3
49	228,1	421,4
56	226,5	382,2

No TGA o processo de cisão de cadeias nas amostras NC4 e NC5 foi mais sensivelmente visto na queda da temperatura de T_{onset} após 56 dias de ensaio, realizado em atmosfera de N₂. Na amostra NC2 teve um processo de

oxidação mais intensa, observando que com 14 dias a queda foi de 200 °C em atmosfera inerte de N₂. Este efeito também foi observado na amostra NC3. O NC1 já teve um decaimento no T_{onset} um pouco mais tardio, entre 14 e 21 dias de ensaio, isso se deve por alguns fatores como: a baixa concentração de argila, 0,1% suficiente para reduzir as contaminações metálicas e após o período de 14 dias se inicia o processo catalítico da argila; ou, a massa polimérica é maior que a concentração de argila o que sobrepõe os seus efeitos sobre a matriz. No H1, semelhantemente ao ambiental, o decaimento do T_{onset} é constante, quando comparado aos nanocompósitos.

Para este ensaio não foi possível realizar os ensaio mecânicos devido aos corpos de prova estarem em um avançado estado de degradação, e se quebrarem facilmente já no transporte até o equipamento.

Na FIG. 70 à 75, semelhante ao envelhecimento ambiental, o envelhecimento acelerado também mostra o processo visual da quimicristalização: a formação de trincas na superfície da amostra, que com o aumento do tempo de degradação se tornam maiores e mais profundas e nas FIG. 76 à 87, estão representadas os espectros de EDS.

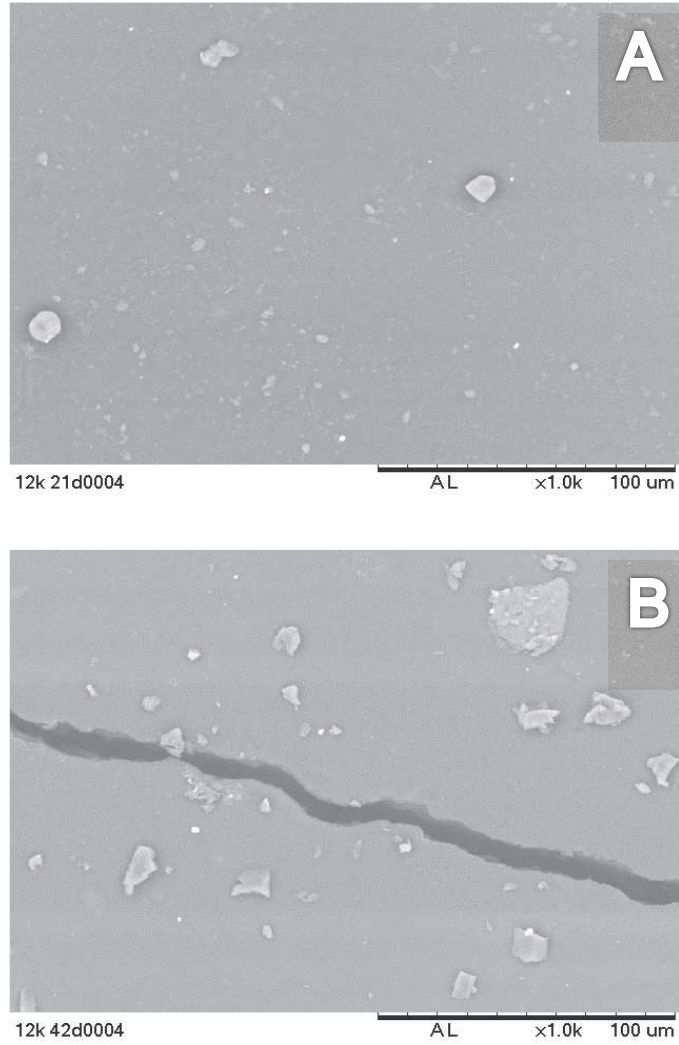


FIGURA 70 : Micrografia de MEV do H1 envelhecido em estufa por: 21 dias (A), 42 dias (B)

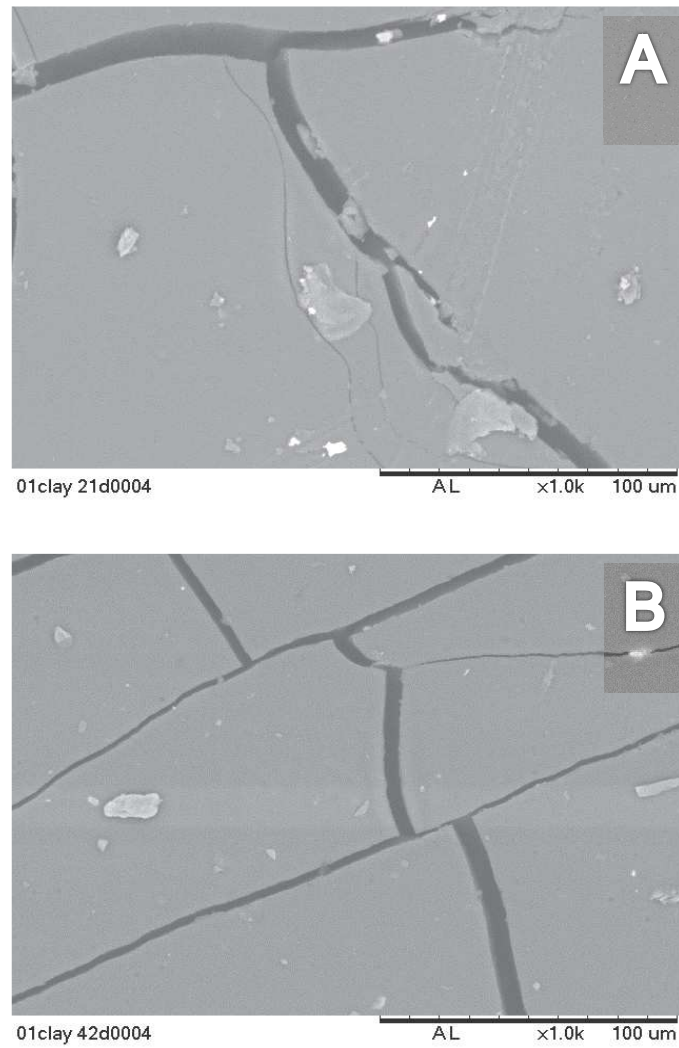


FIGURA 71 : Micrografia de MEV do NC1 envelhecido em estufa por: 21 dias (A), 42 dias (B)

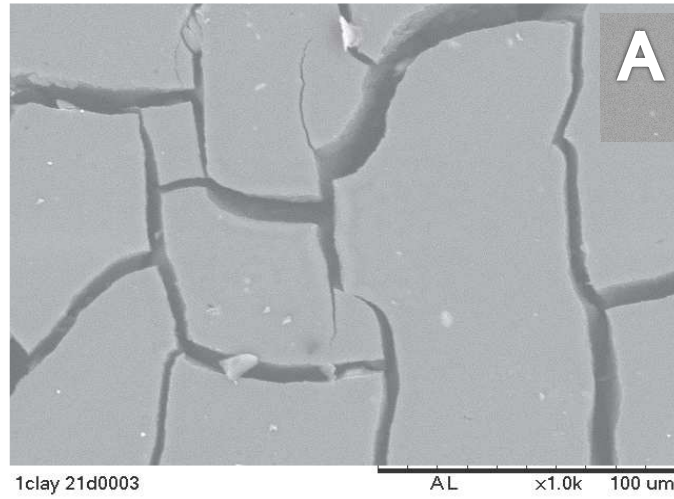


FIGURA 72 : Micrografia de MEV do NC2 envelhecido em estufa por: 21 dias (A)

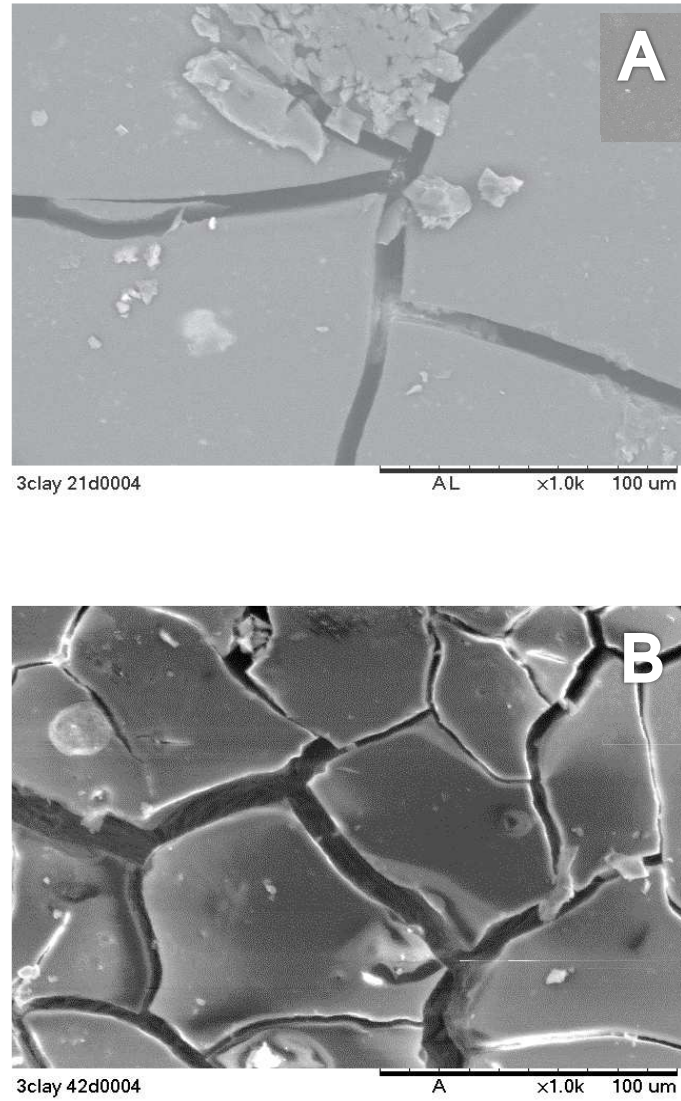


FIGURA 73 : Micrografia de MEV do NC3 envelhecido em estufa por: 21 dias (A), 42 dias (B)

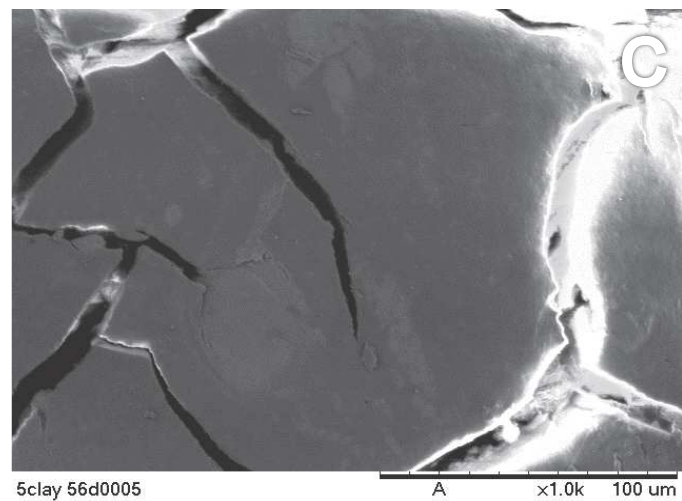
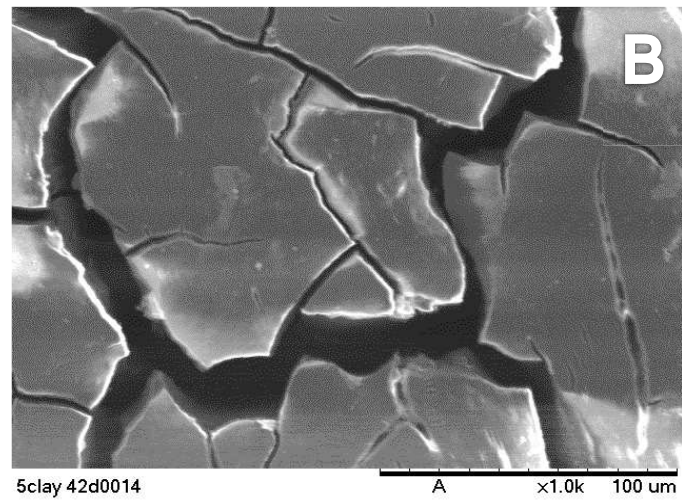
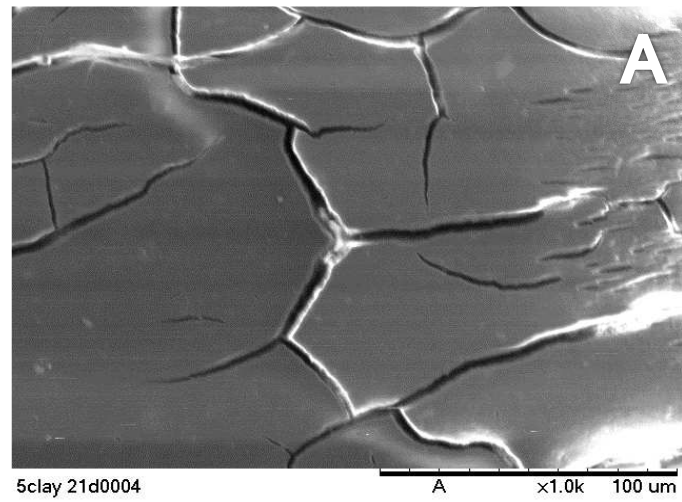


FIGURA 74 : Micrografia de MEV do NC4 envelhecido em estufa por: 21 dias (A), 42 dias (B), 56 dias (C)

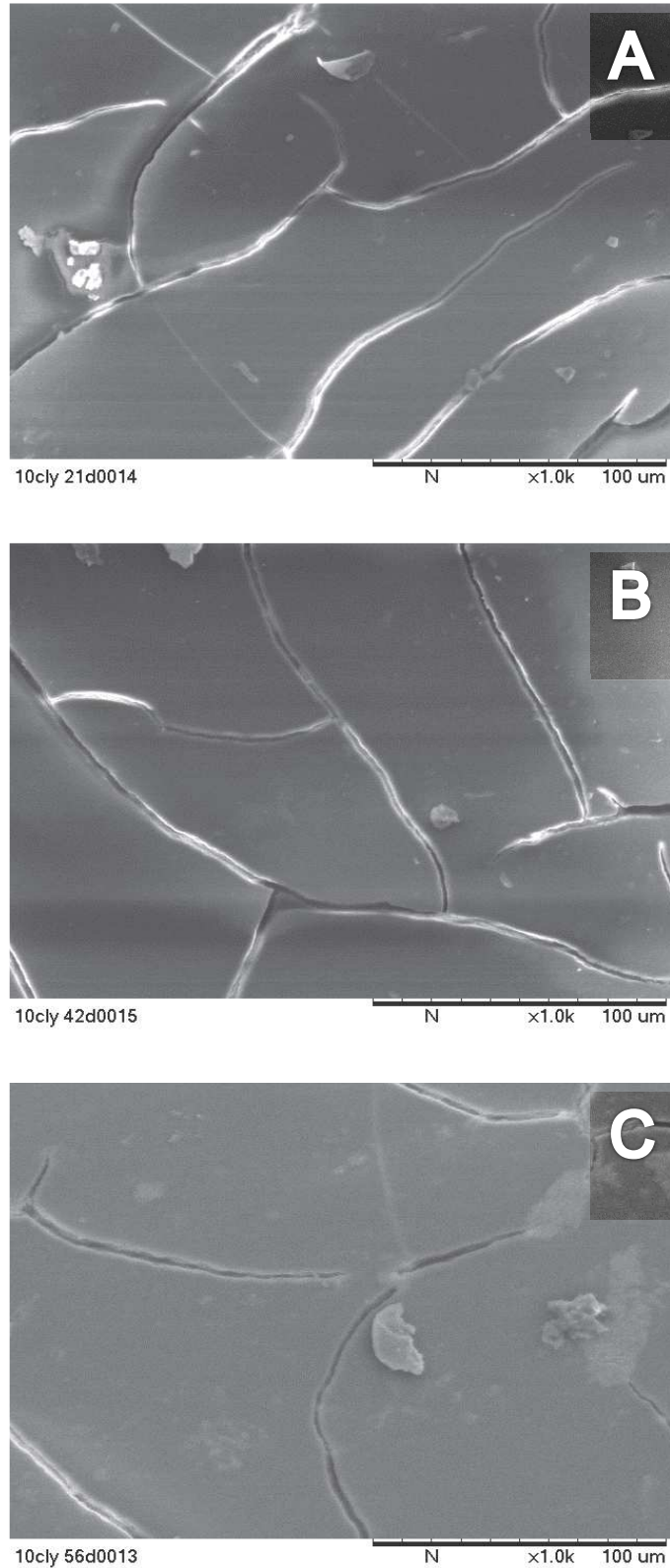


FIGURA 75:Micrografia de MEV do NC5 envelhecido em estufa por: 21 dias (A), 42 dias (B), 56 dias (C)

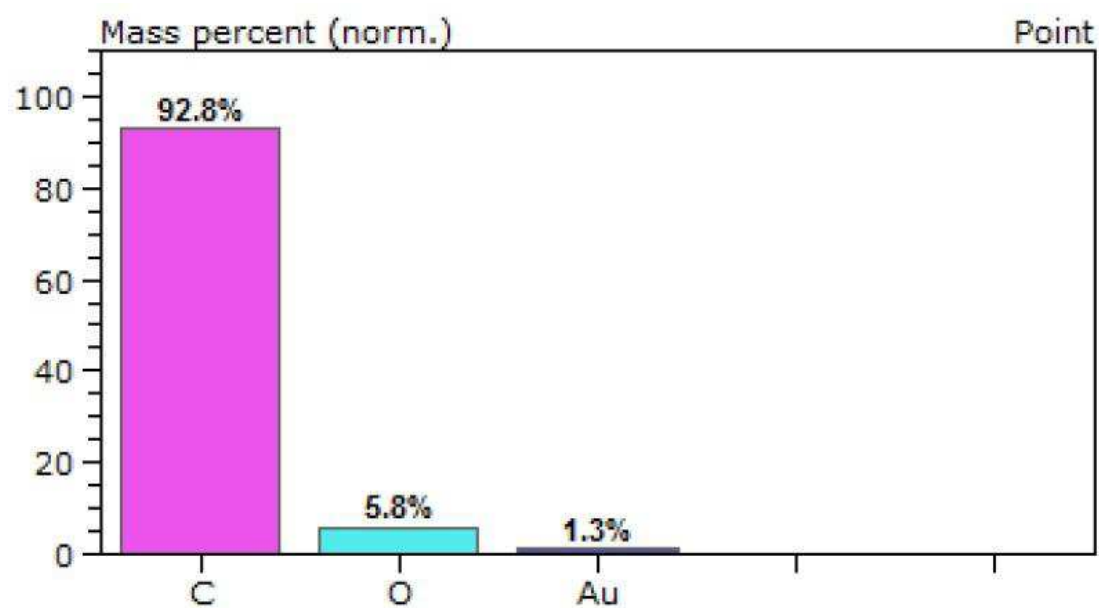
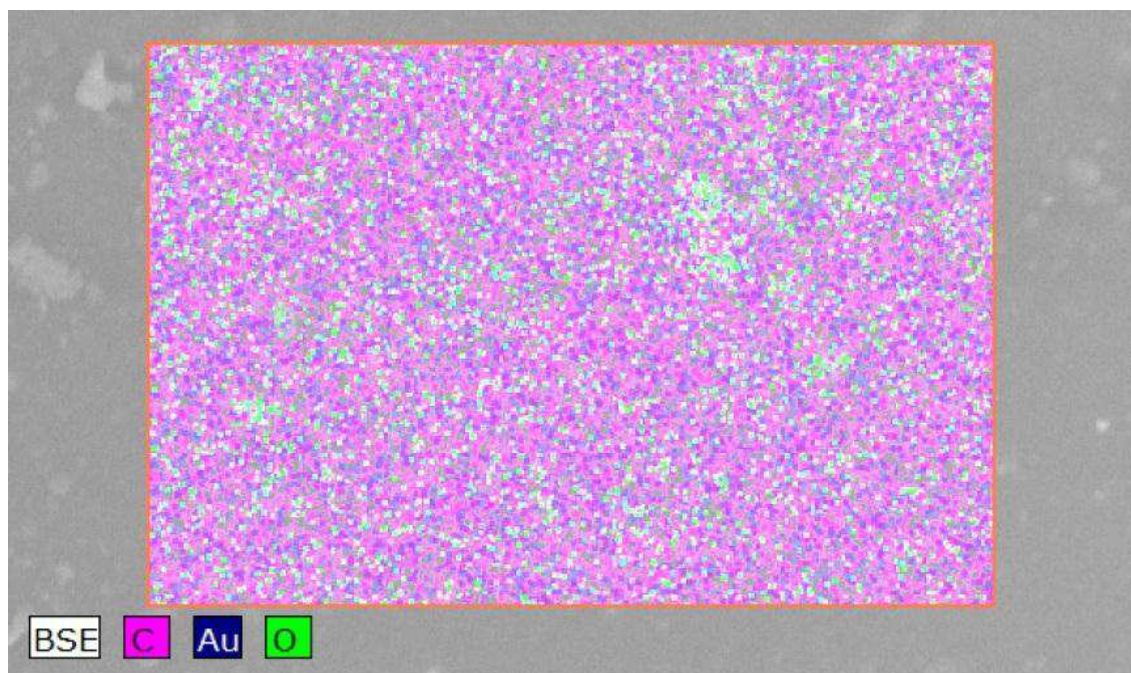


FIGURA 76: : Espectroscopia de EDS da amostra H1 envelhecida em estufa por 21 dias

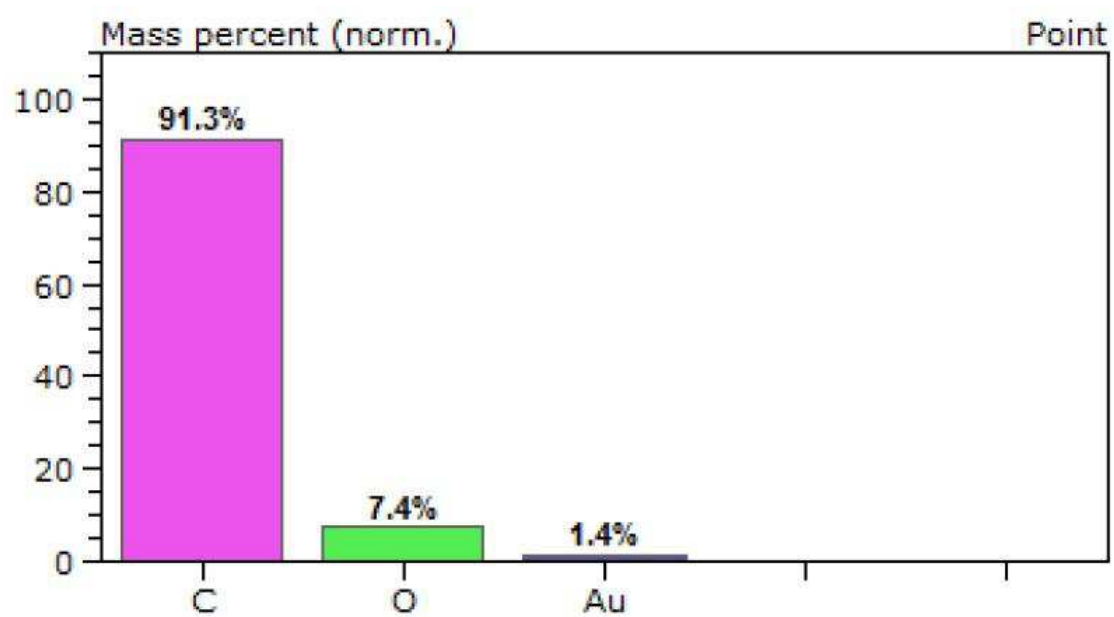
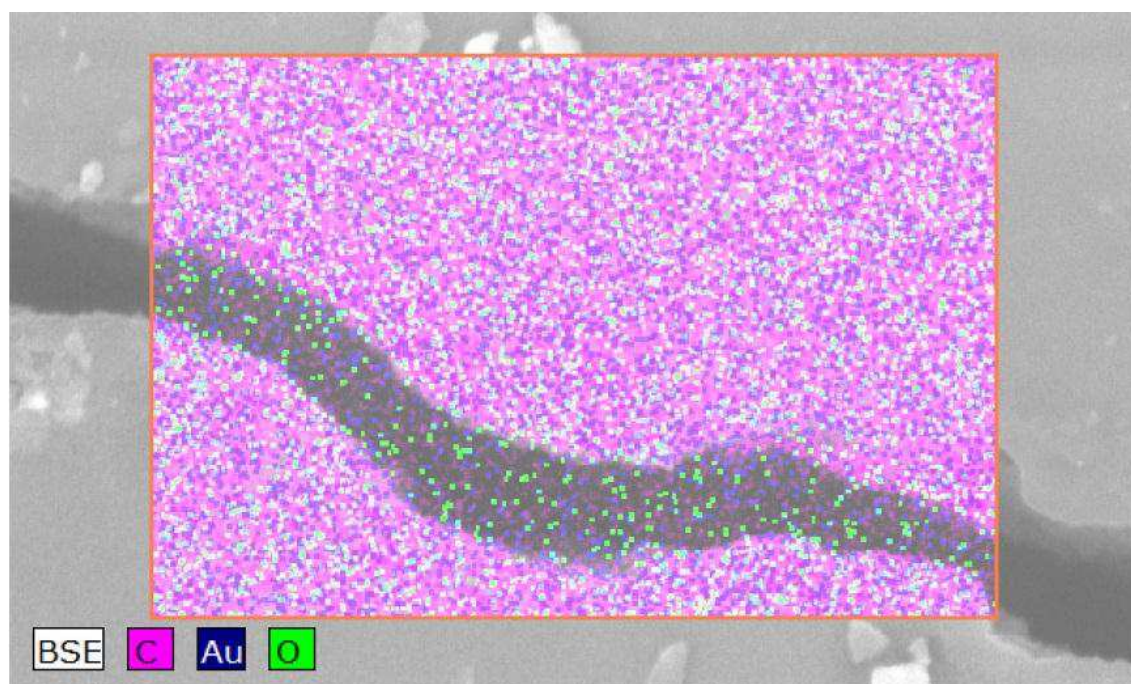


FIGURA 77 : Espectroscopia de EDS da amostra H1 envelhecida em estufa por 42 dias

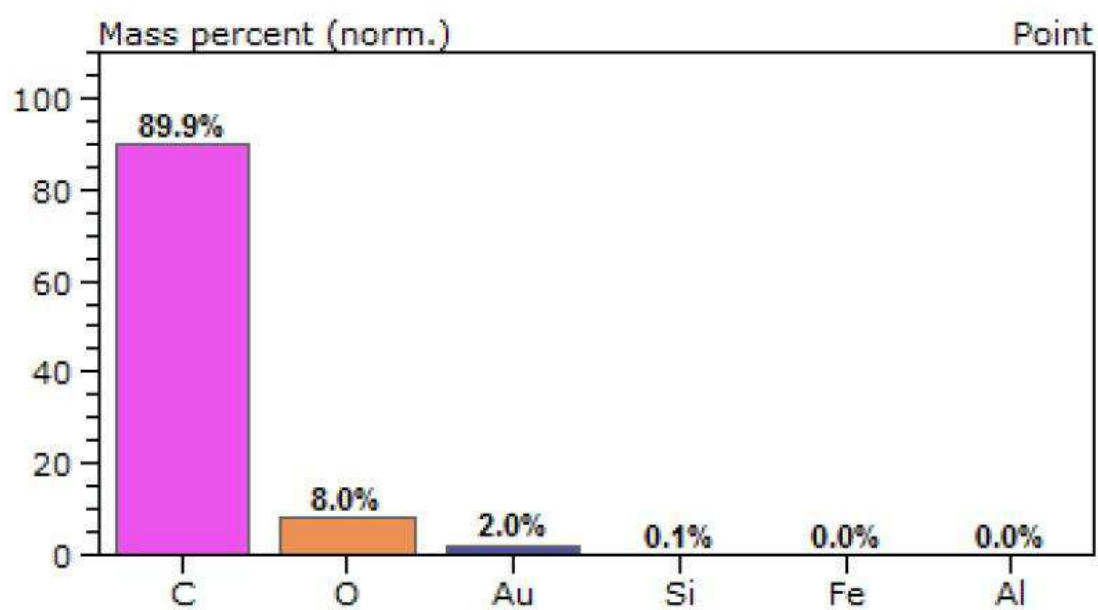
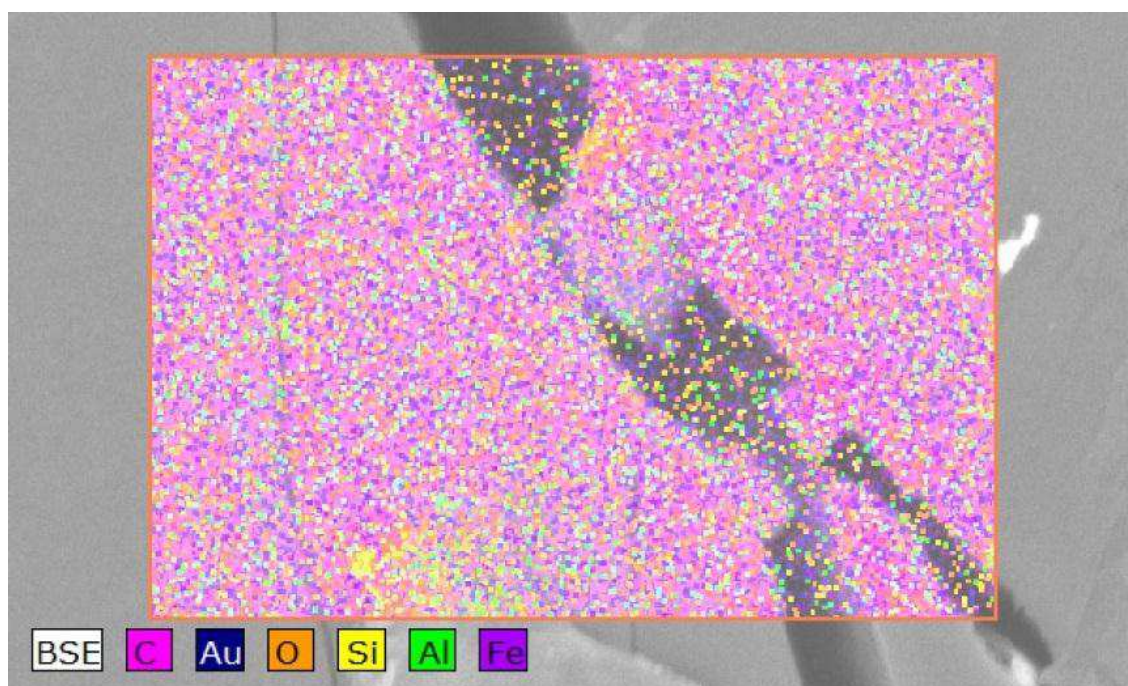


FIGURA 78: Espectroscopia de EDS da amostra NC1 envelhecida em estufa por 21 dias

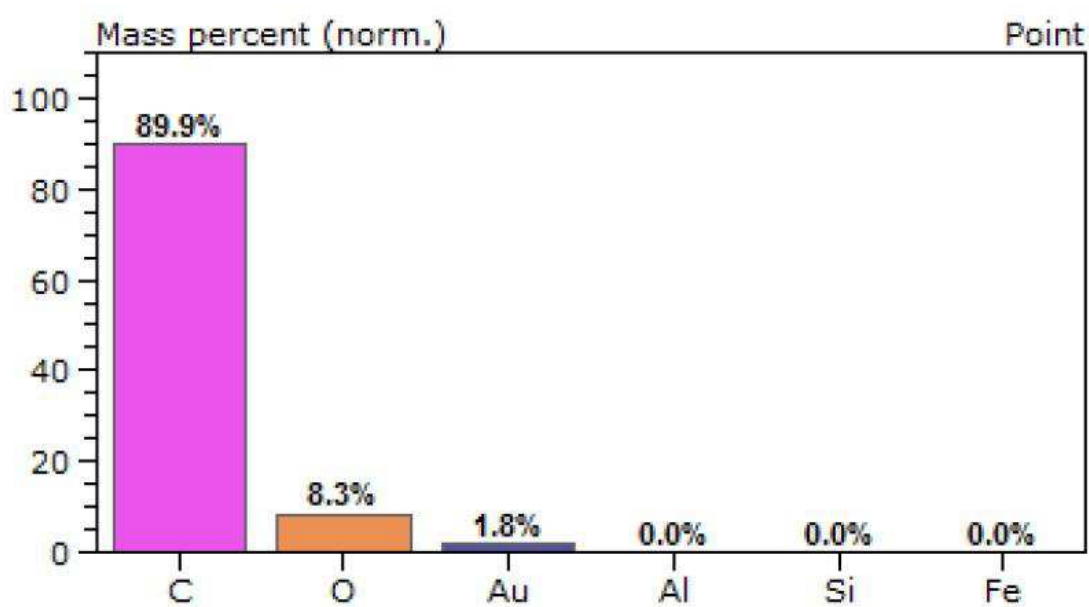
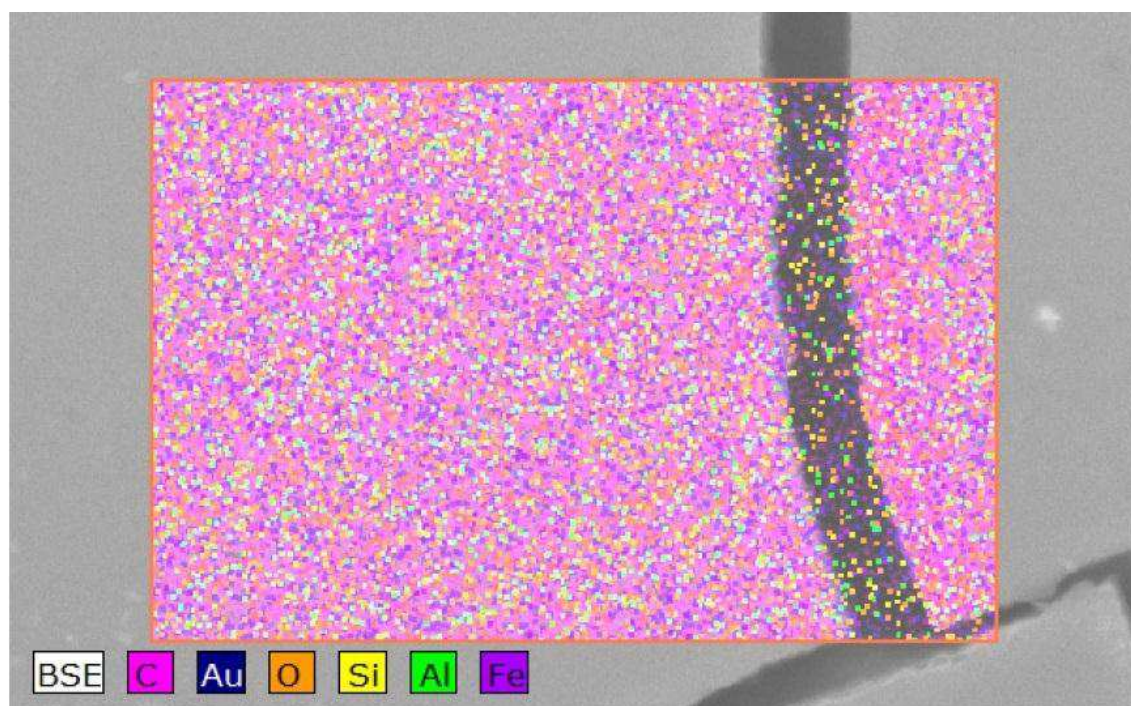


FIGURA 79: Espectroscopia de EDS da amostra NC1 envelhecida em estufa por 42 dias

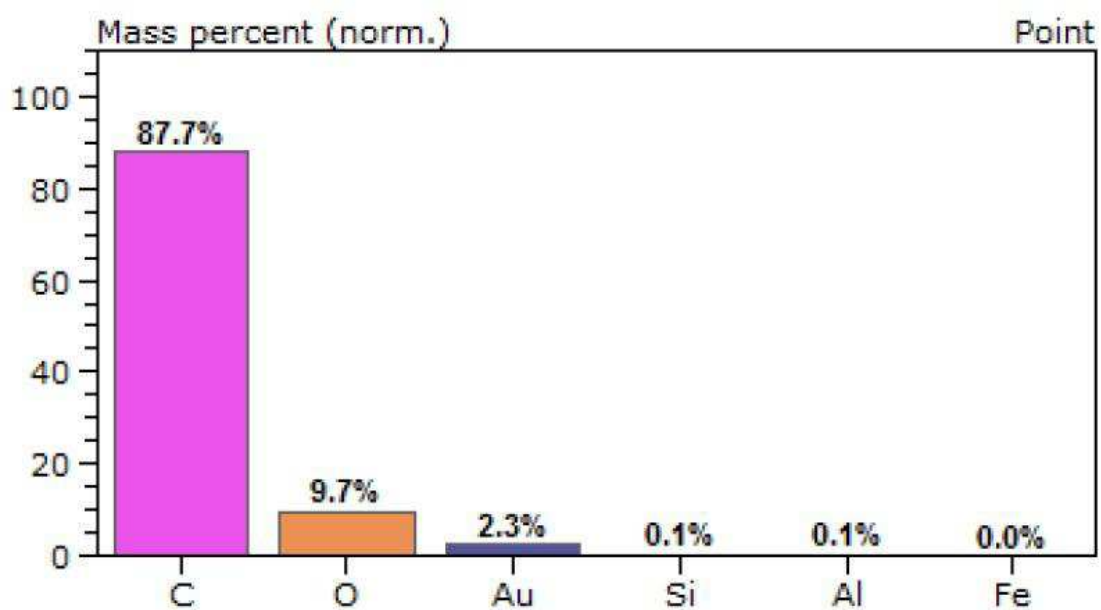
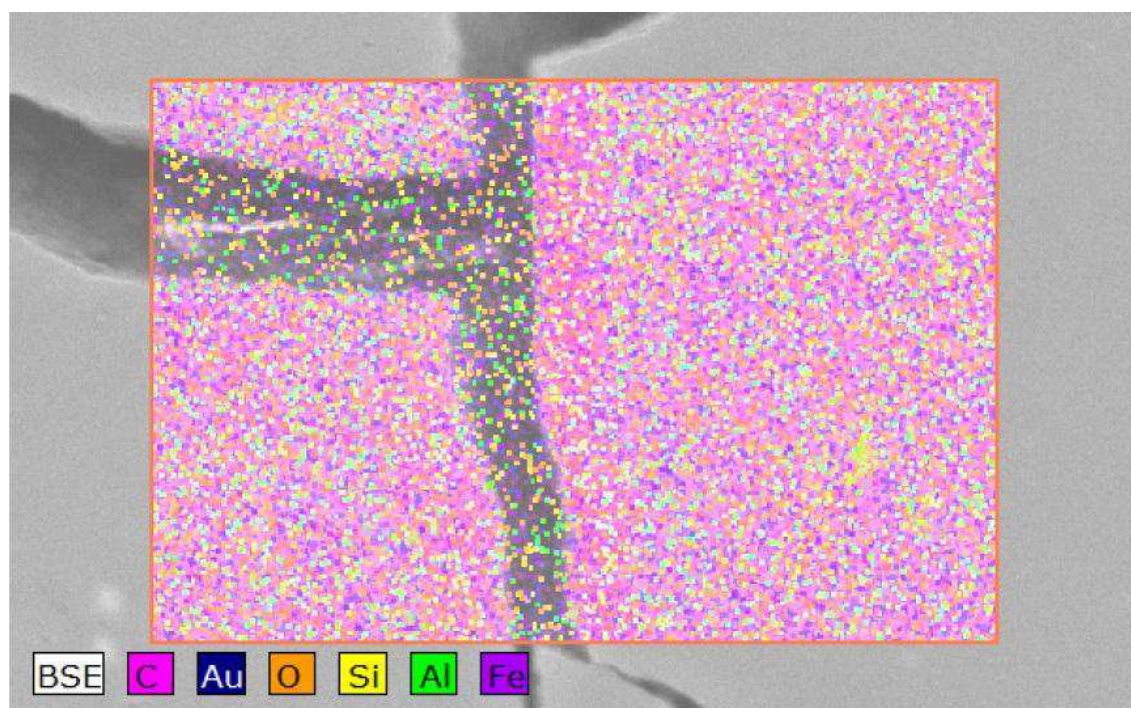


FIGURA 80 : Espectroscopia de EDS da amostra NC2 envelhecida em estufa por 21 dias

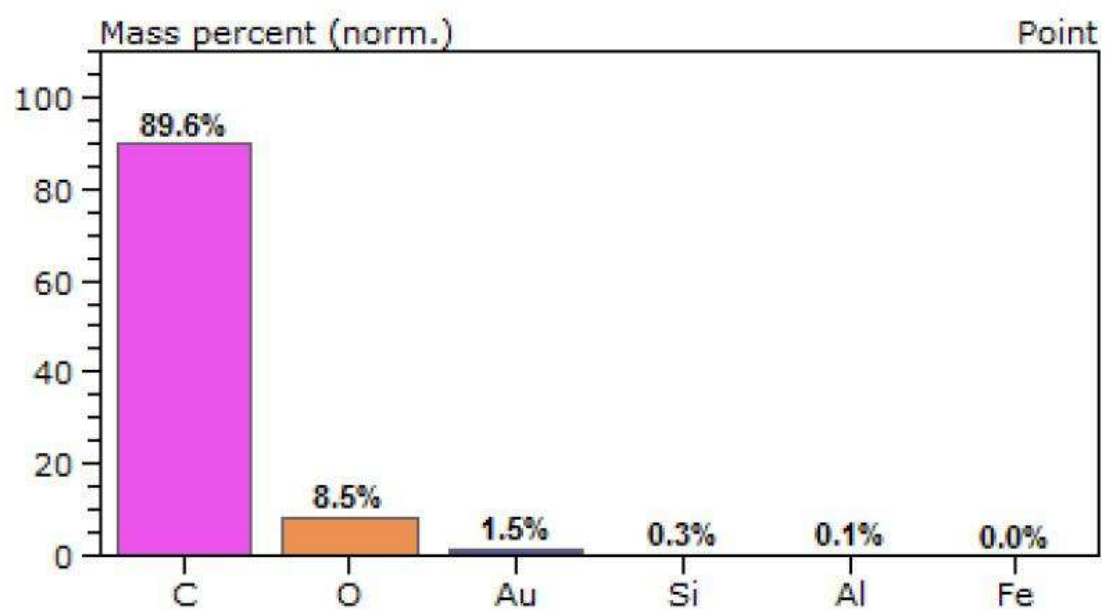
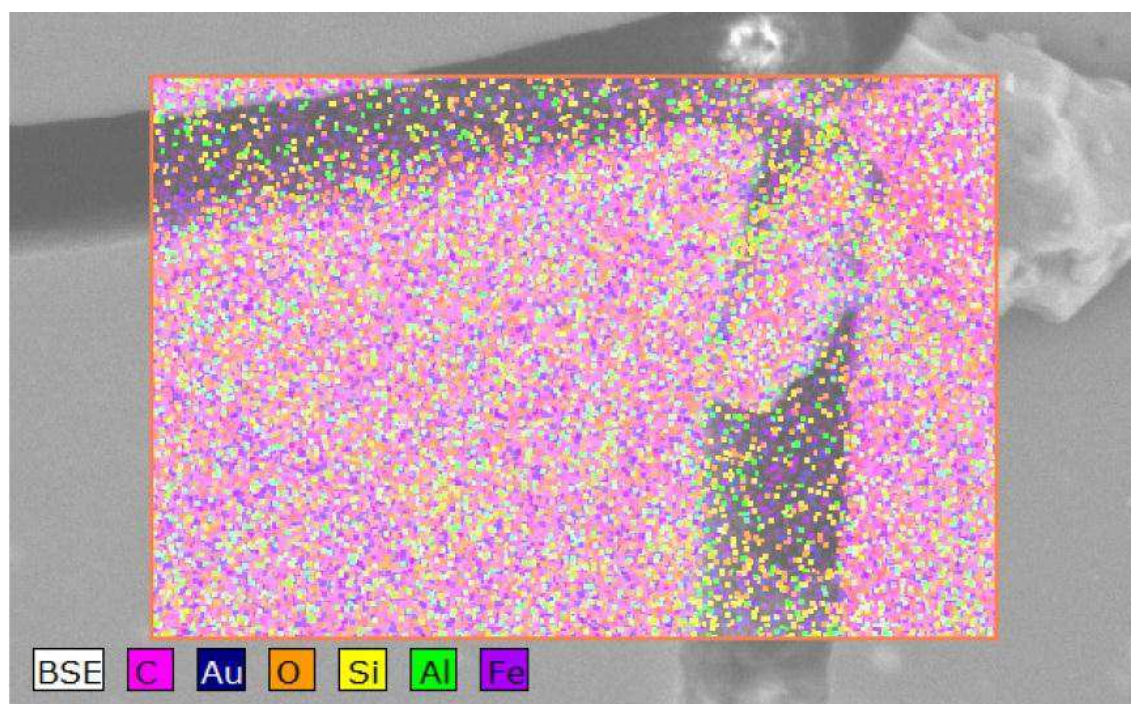


FIGURA 81 : Espectroscopia de EDS da amostra NC3 envelhecida em estufa por 21 dias

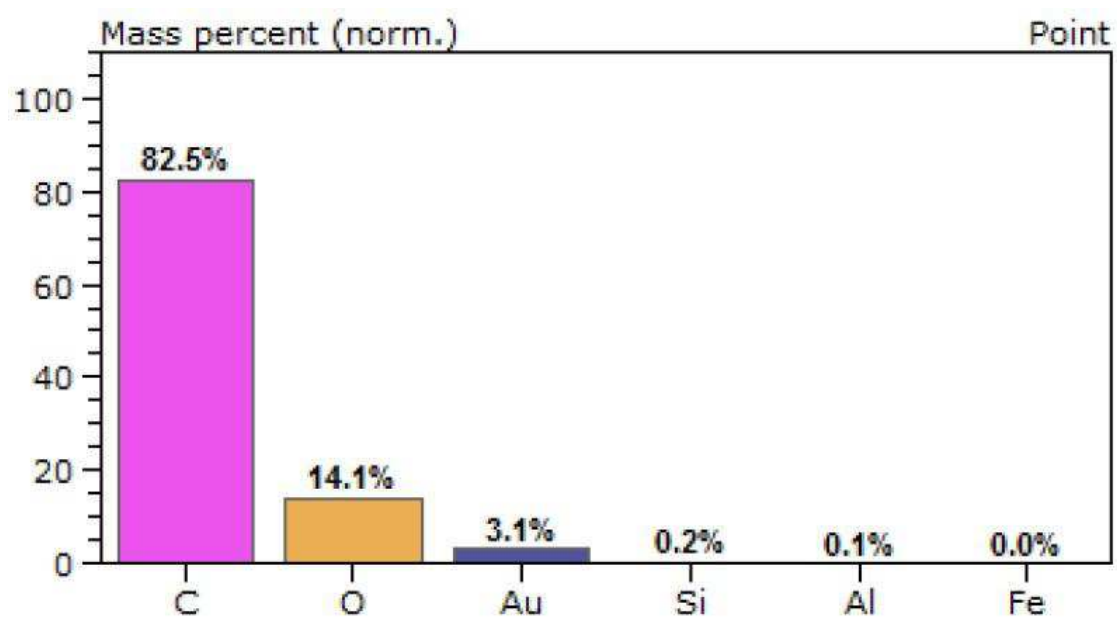
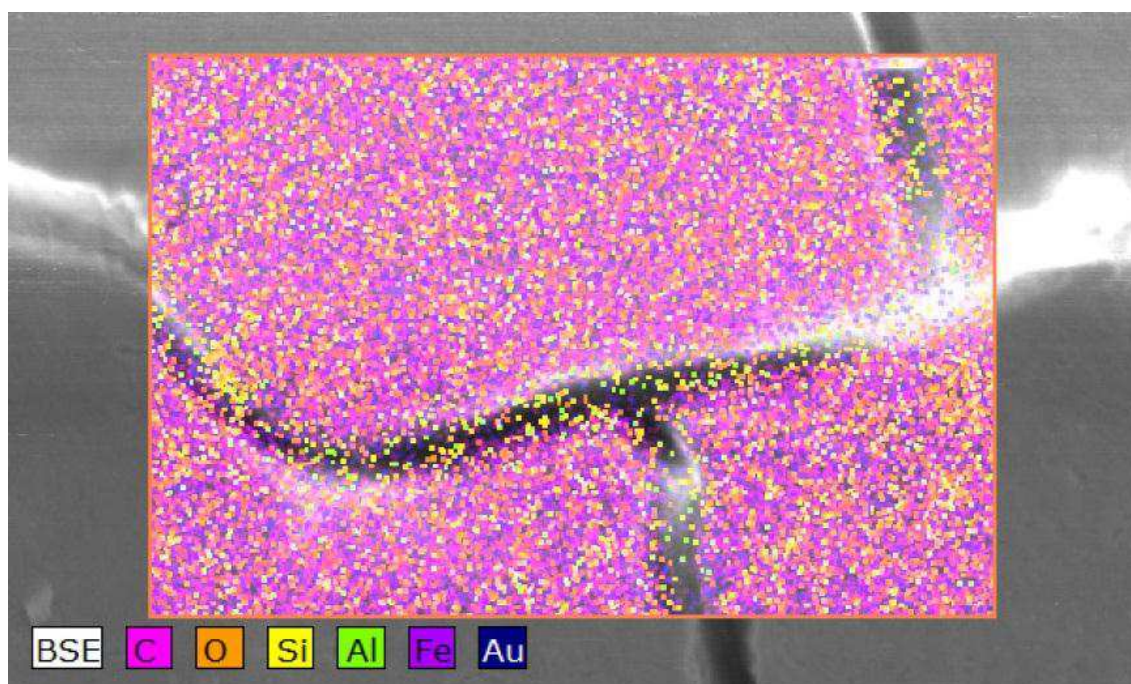


FIGURA 82 : Espectroscopia de EDS da amostra NC4 envelhecida em estufa por 21 dias

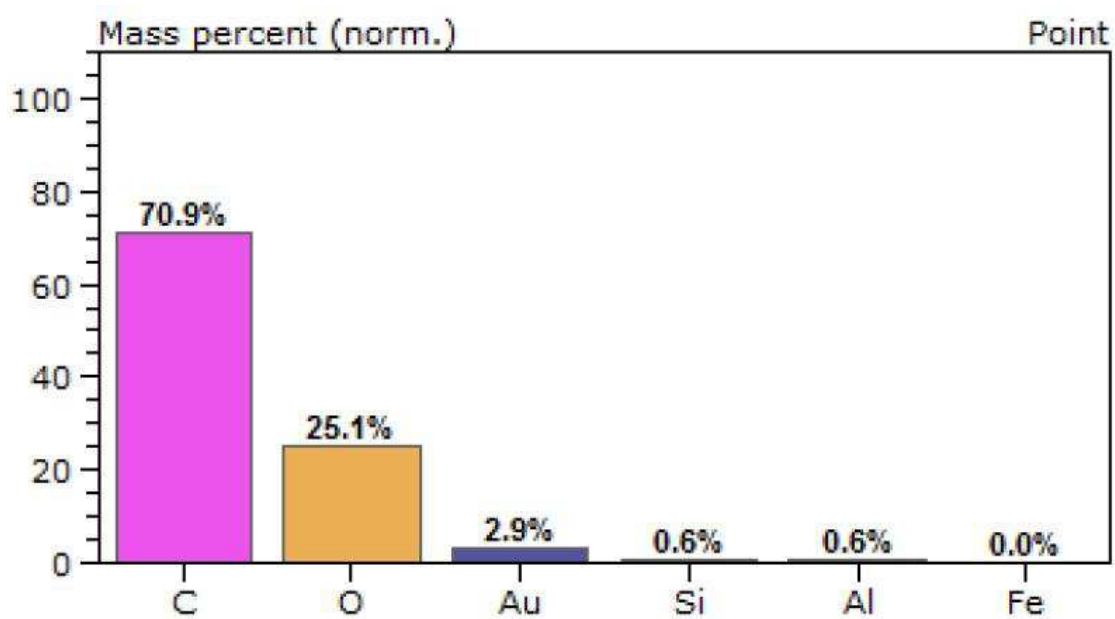
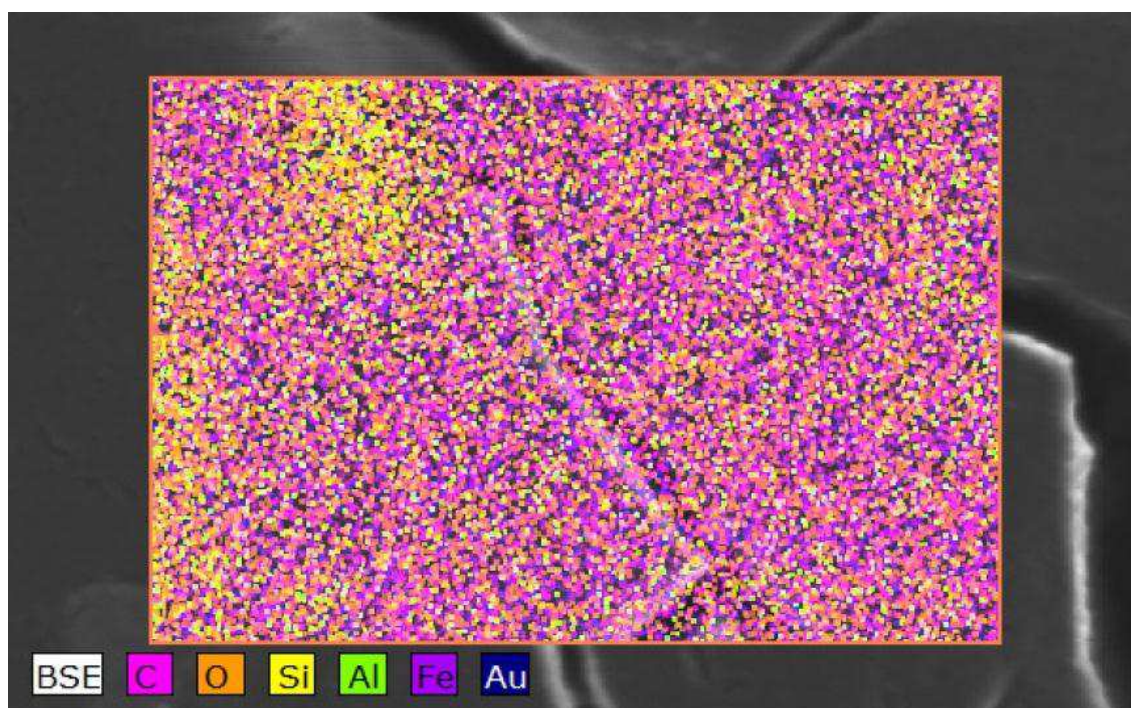


FIGURA 83 : Espectroscopia de EDS da amostra NC4 envelhecida em estufa por 42 dias

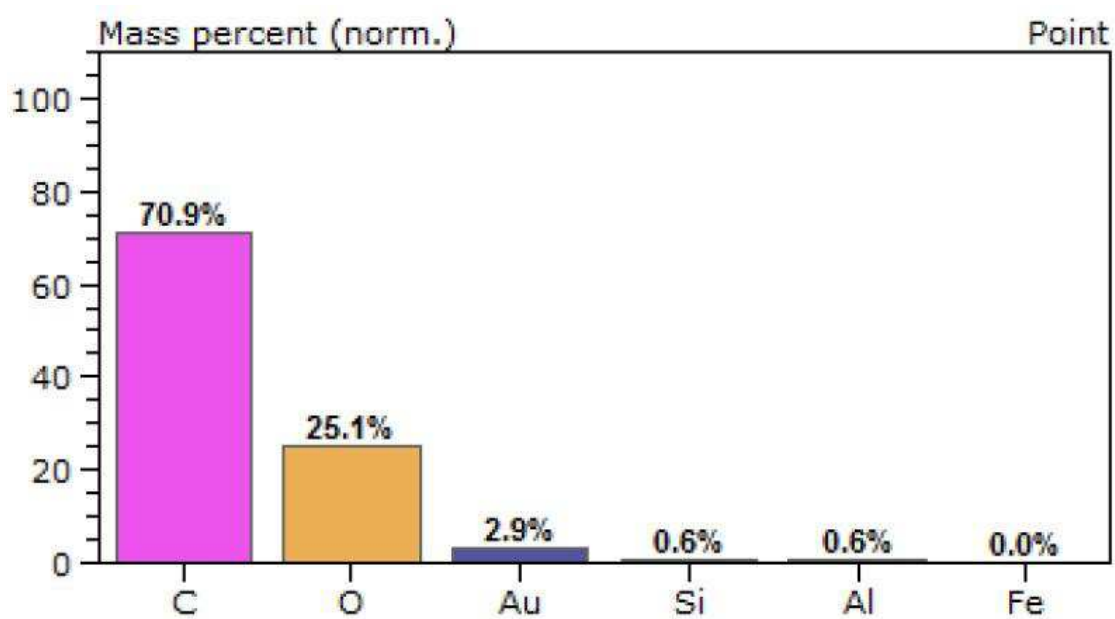
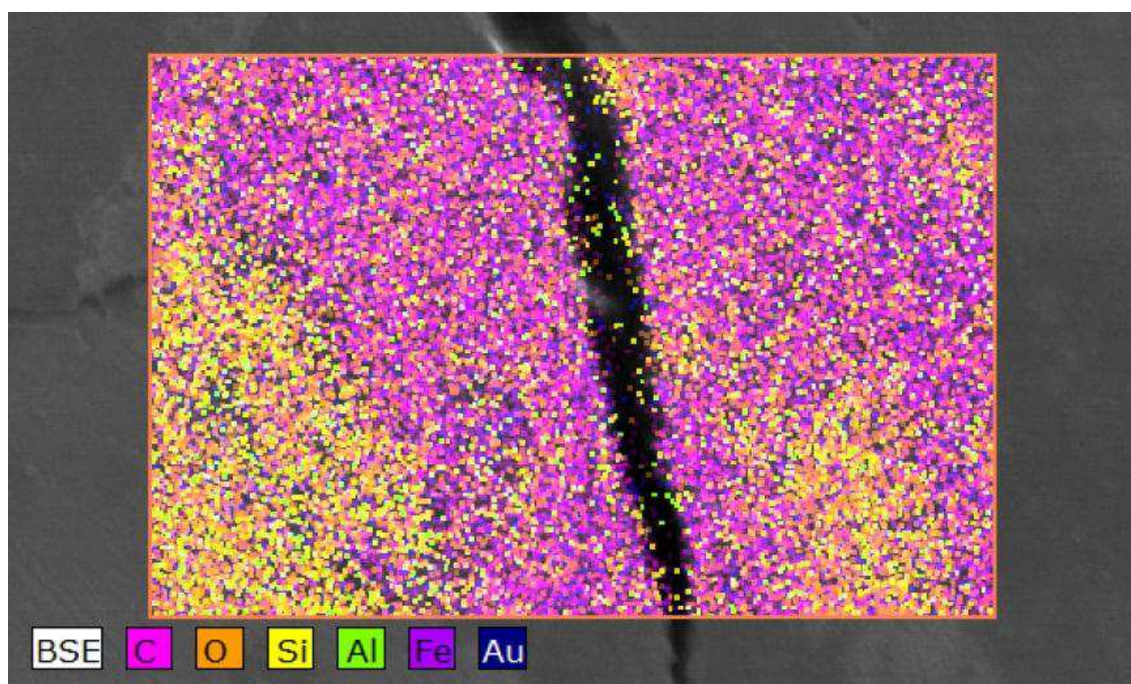


FIGURA 84 : Espectroscopia de EDS da amostra NC4 envelhecida em estufa por 56 dias

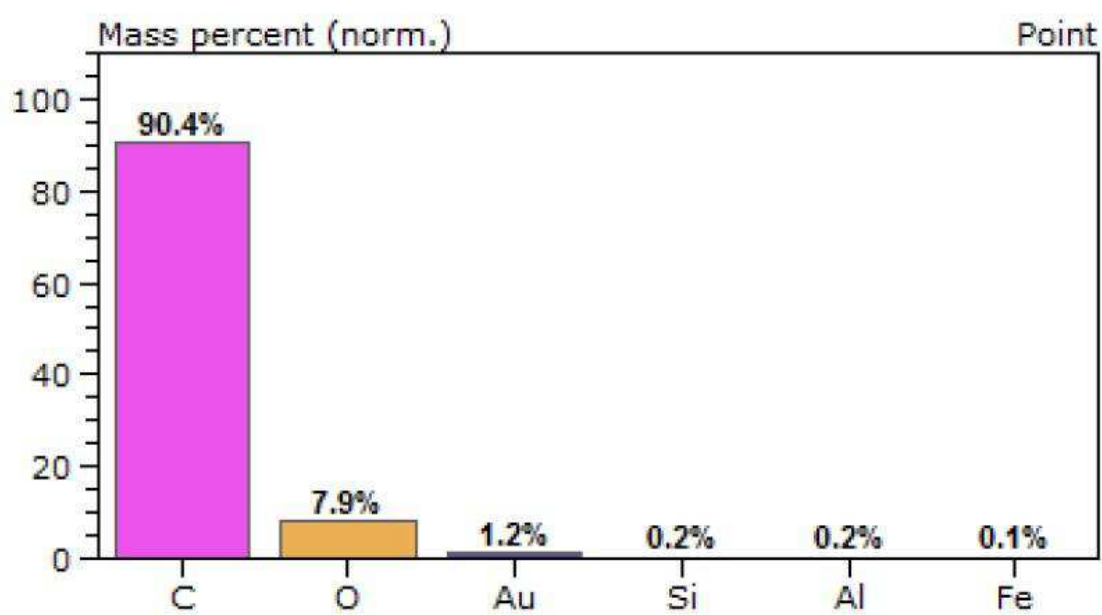
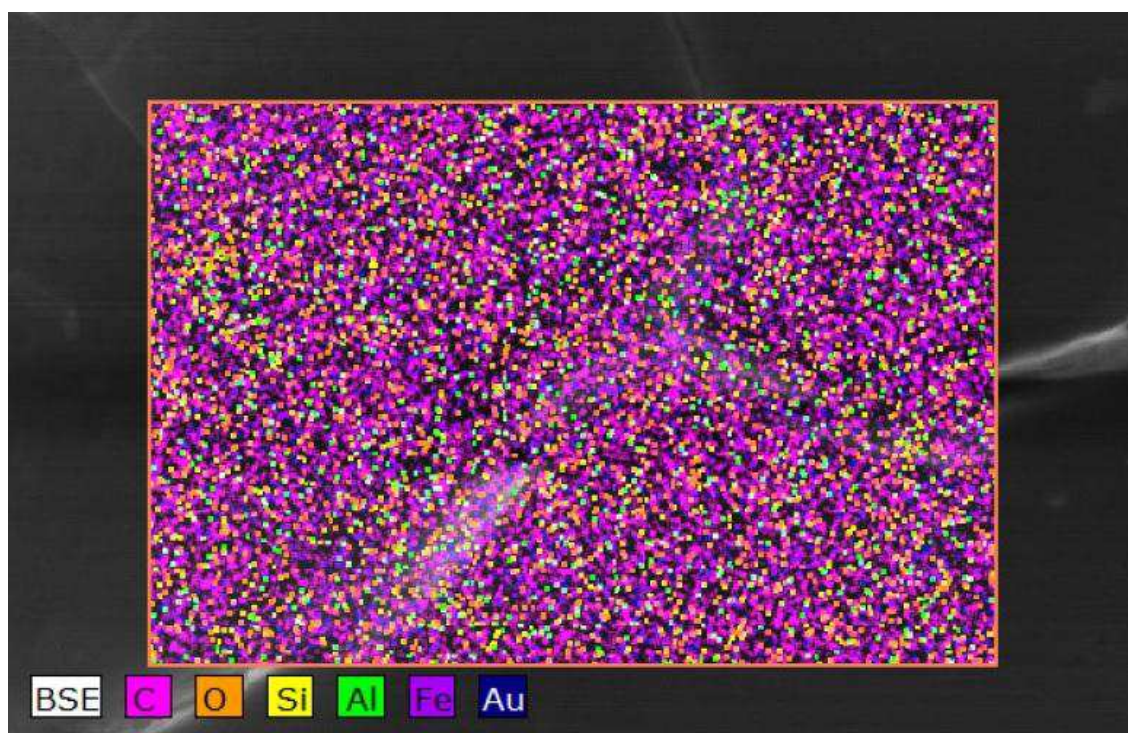


FIGURA 85: Espectroscopia de EDS da amostra NC5 envelhecida em estufa por 21 dias

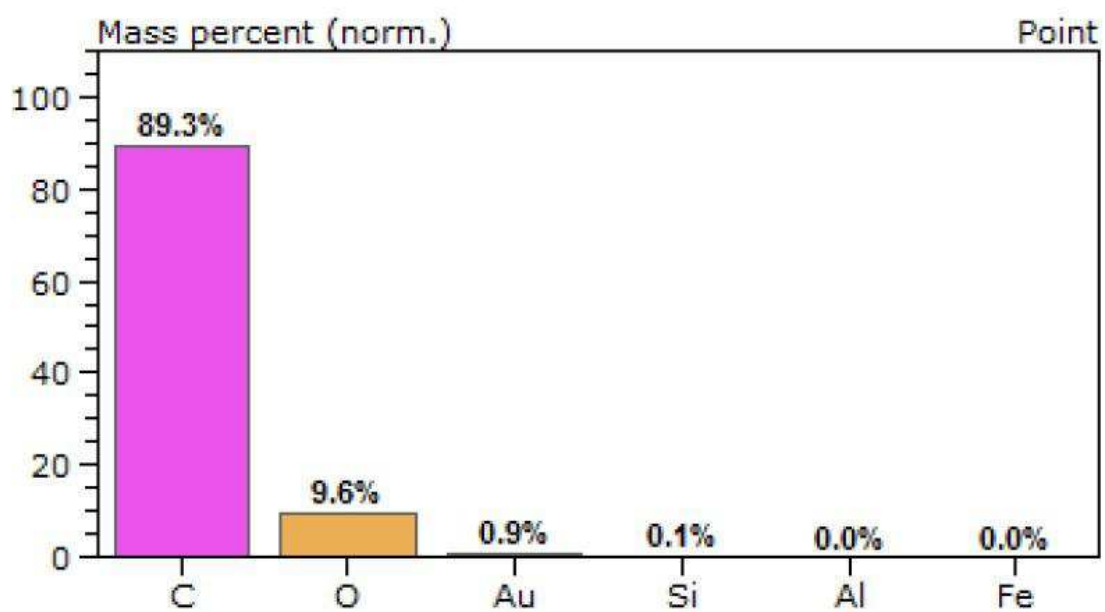
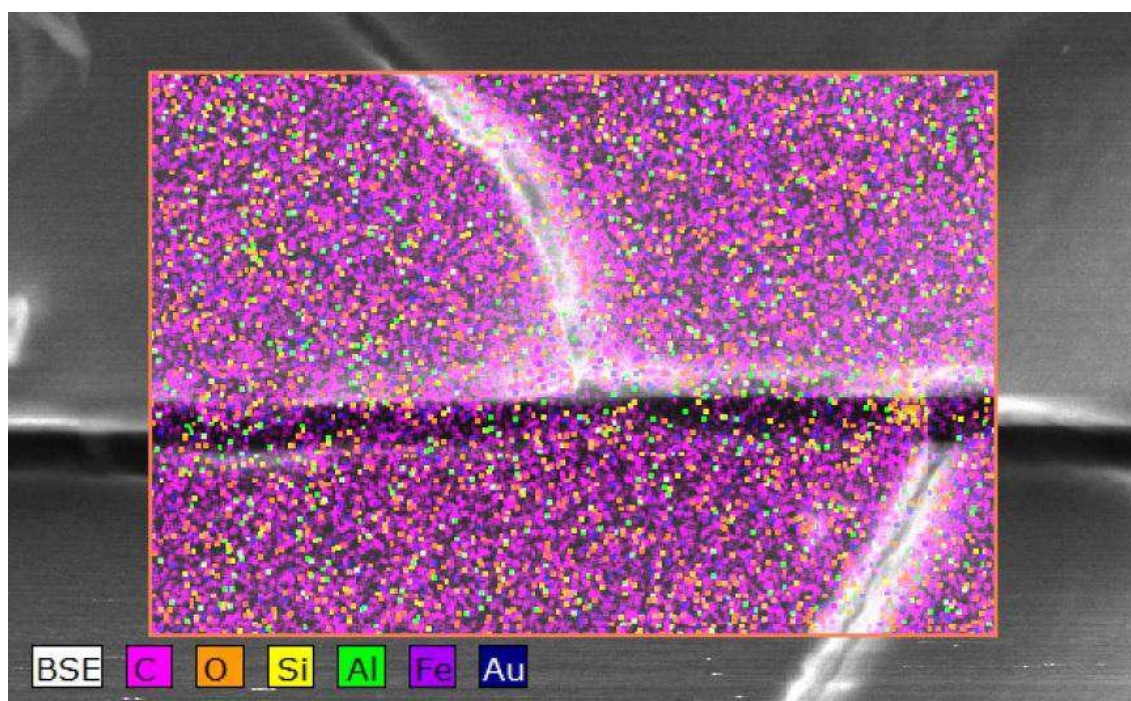


FIGURA 86: Espectroscopia de EDS da amostra NC5 envelhecida em estufa por 42 dias

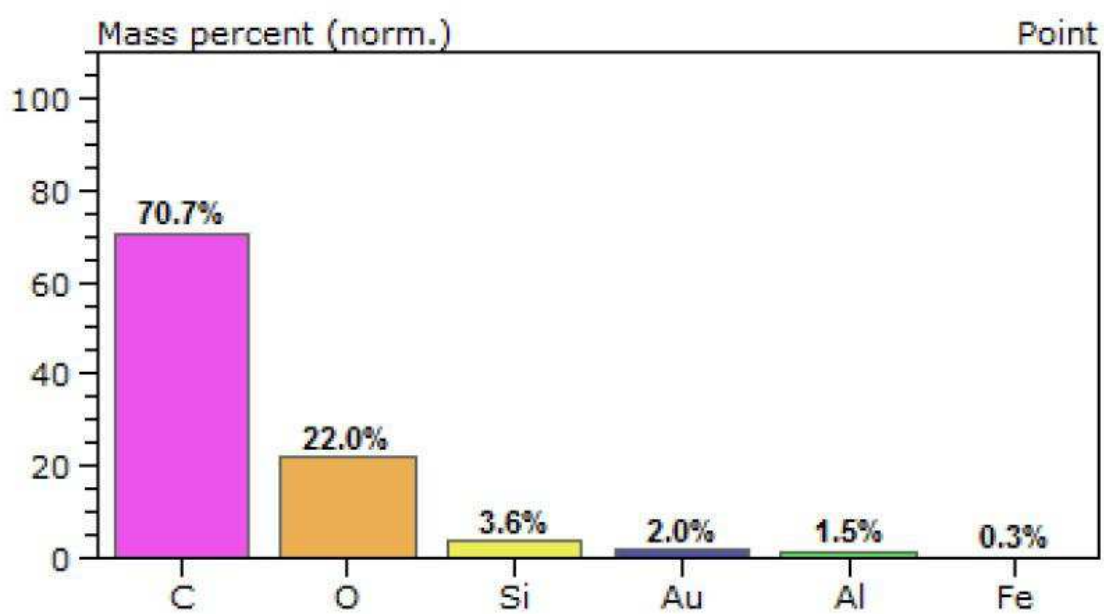
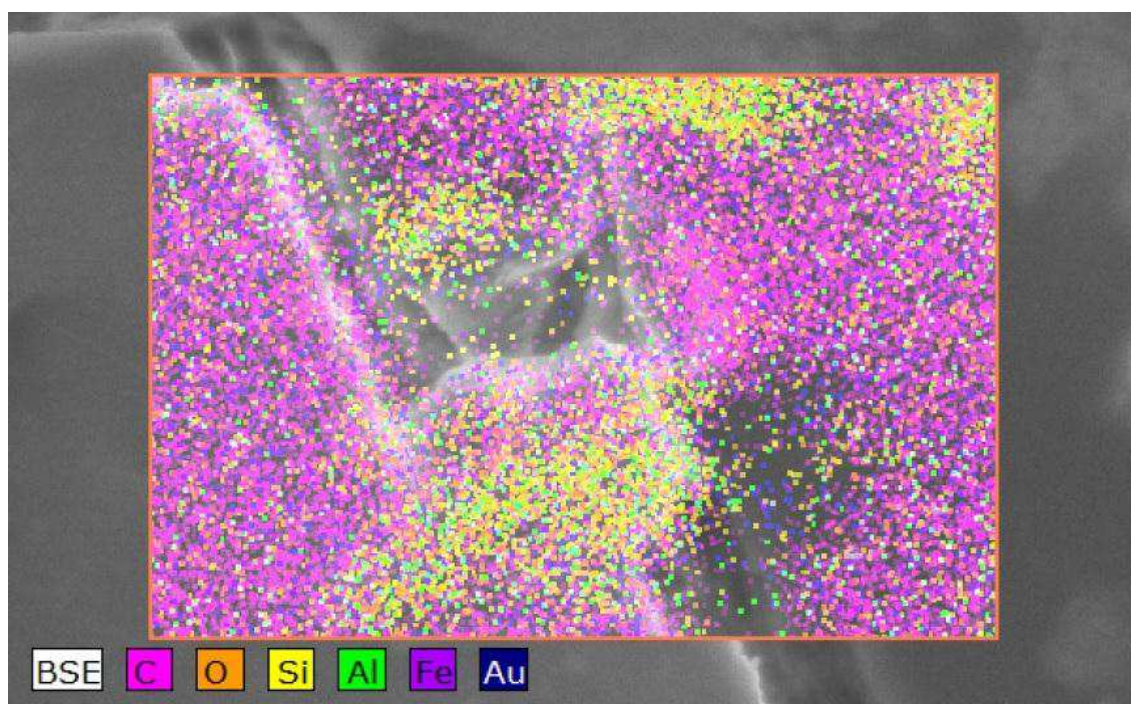
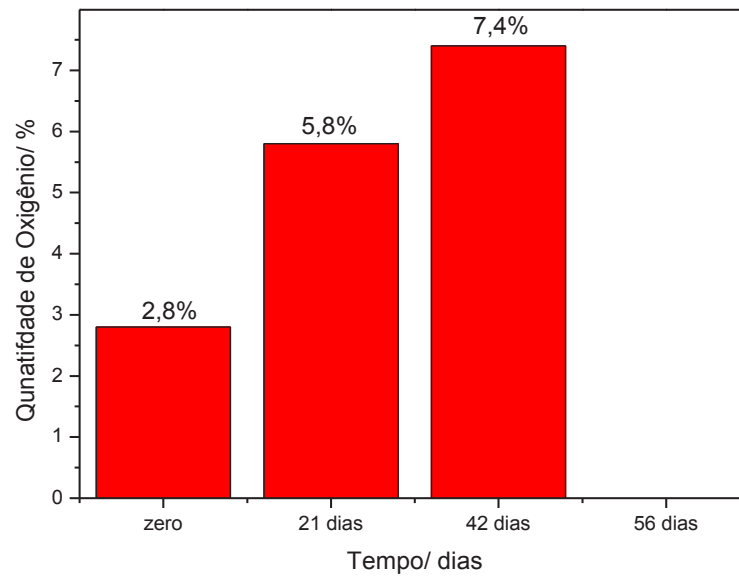
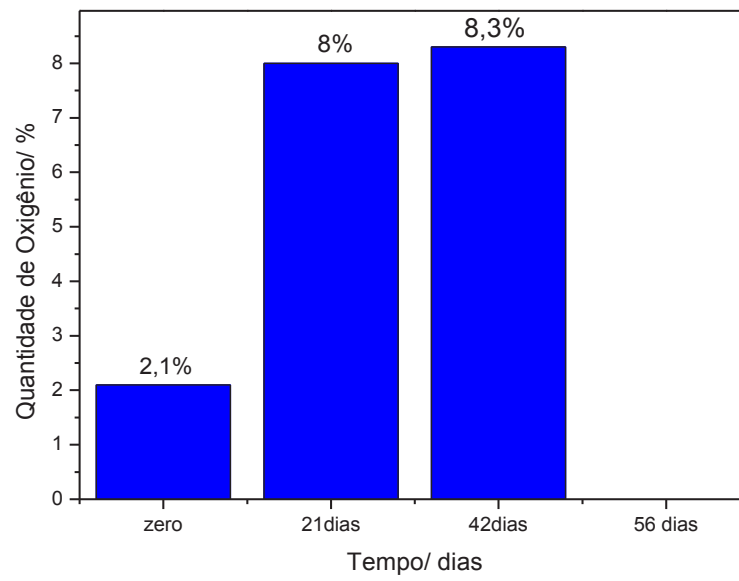
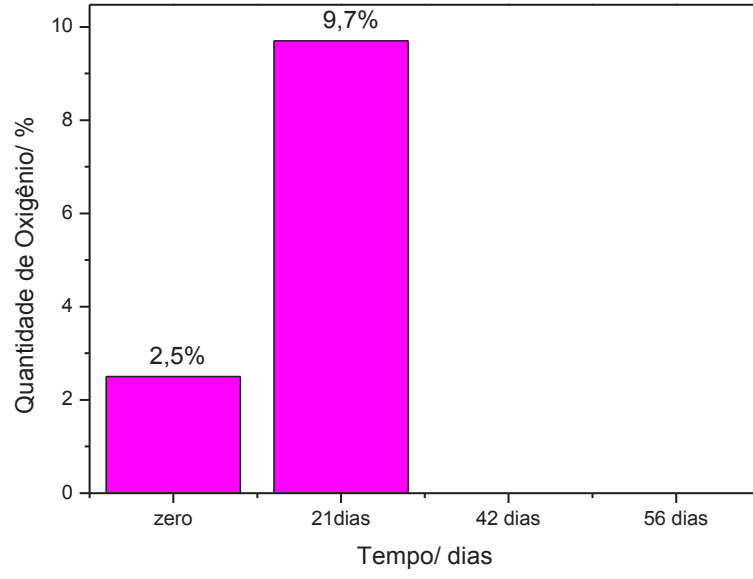


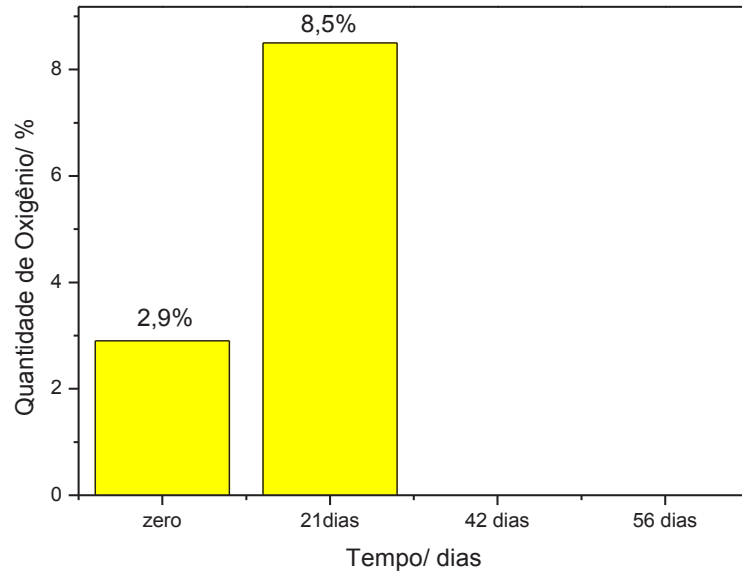
FIGURA 87: Espectroscopia de EDS da amostra NC5 envelhecida em estufa por 56 dias

H1**NC1**

NC2



NC3



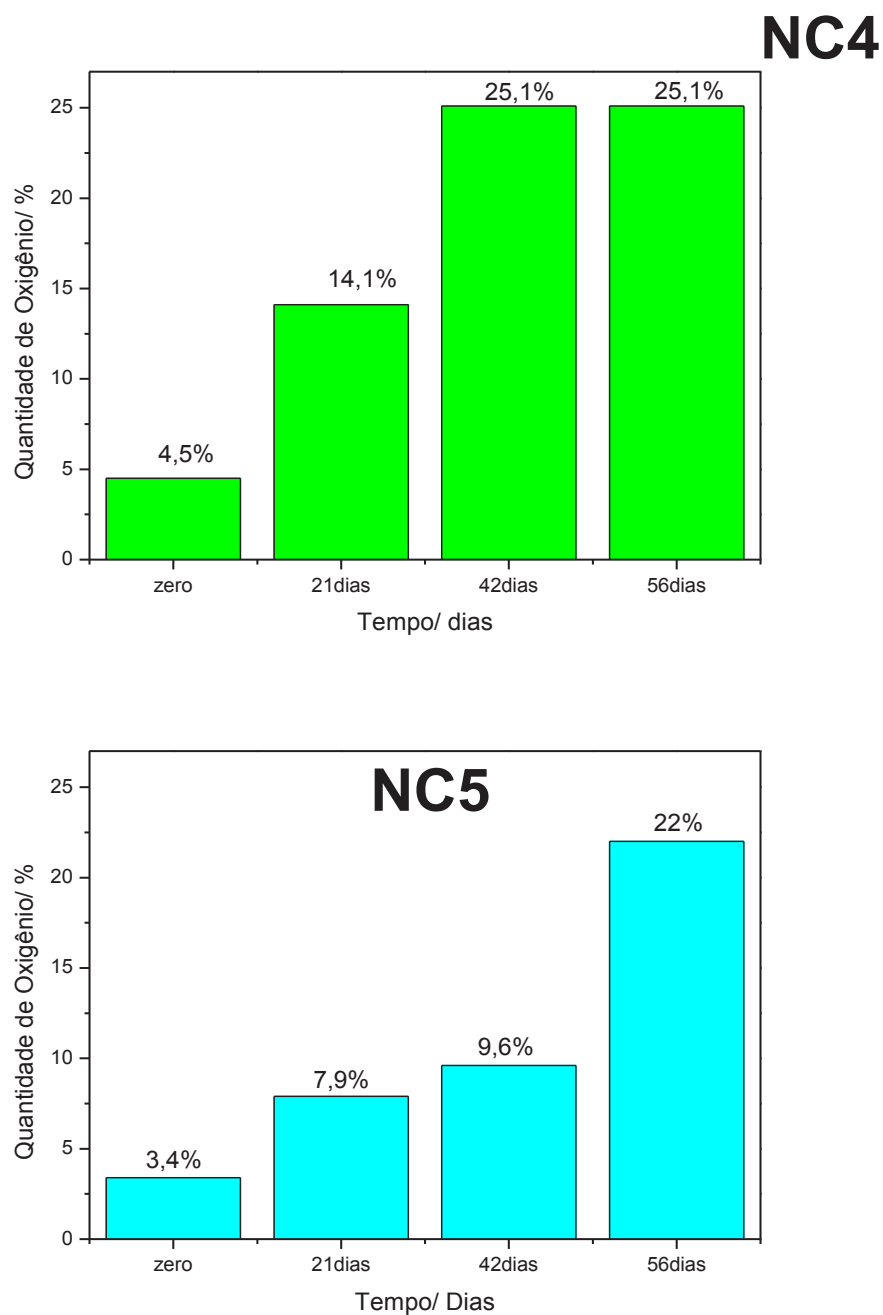


FIGURA 88: Porcentagens de Oxigênio encontradas por meio da espectroscopia de EDS na superfície das amostras envelhecidas em estufa

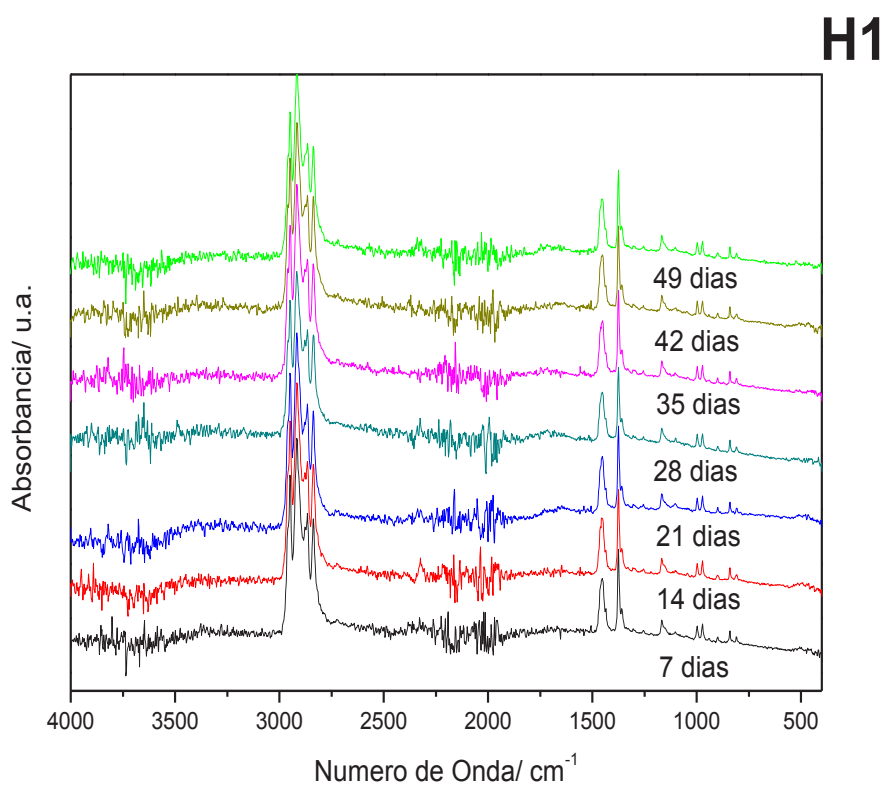
A difusão do oxigênio é bem significativo nos ensaios de envelhecimento acelerado, especialmente rápido em polímeros oxidados. Nas poliolefinas, e em particular no polipropileno, oxidam exclusivamente na fase amorfa devido a fase cristalina ser impermeável ao oxigênio^{58, 59}, assim como foi constatado no TGA e

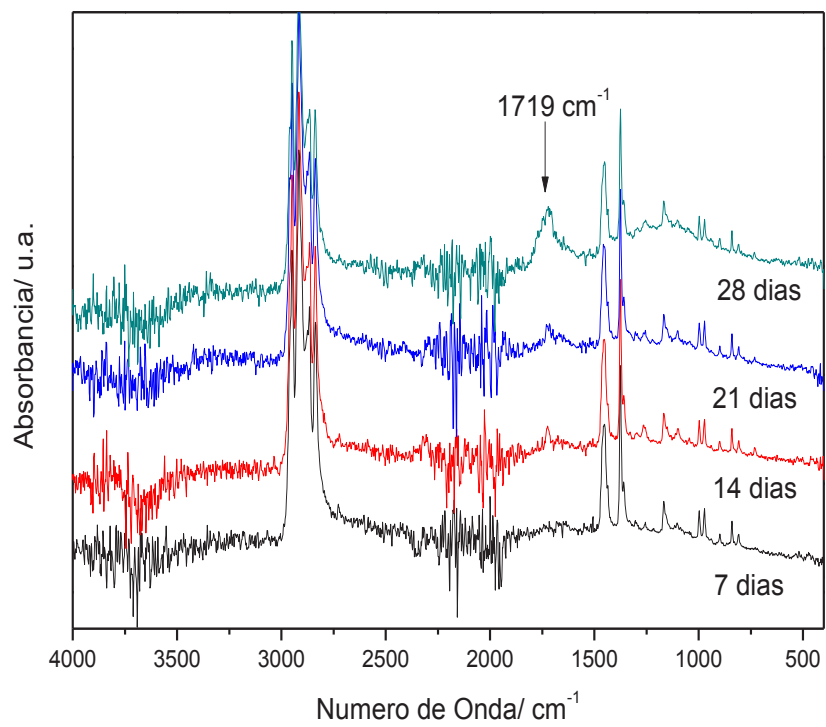
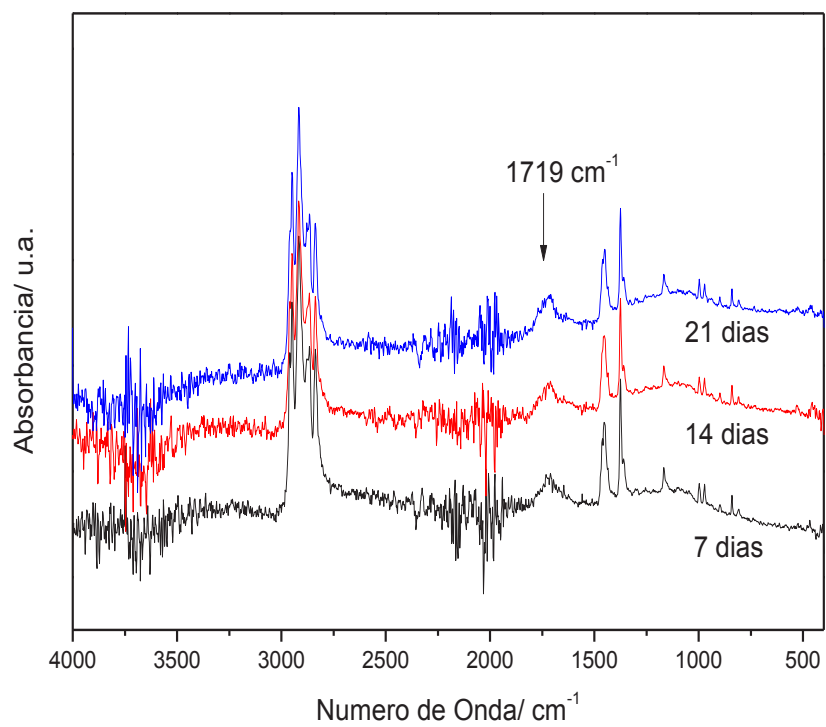
DSC.

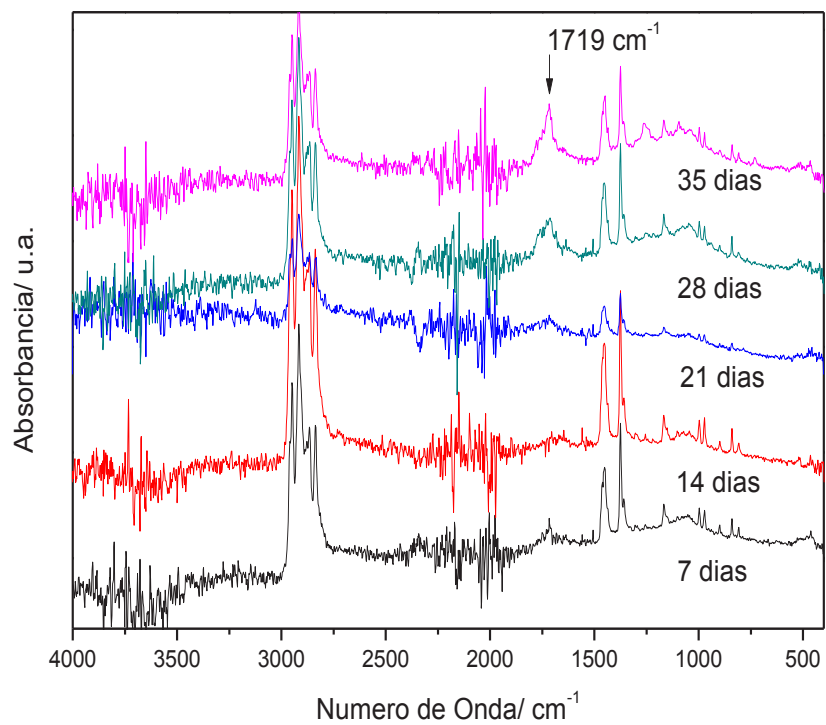
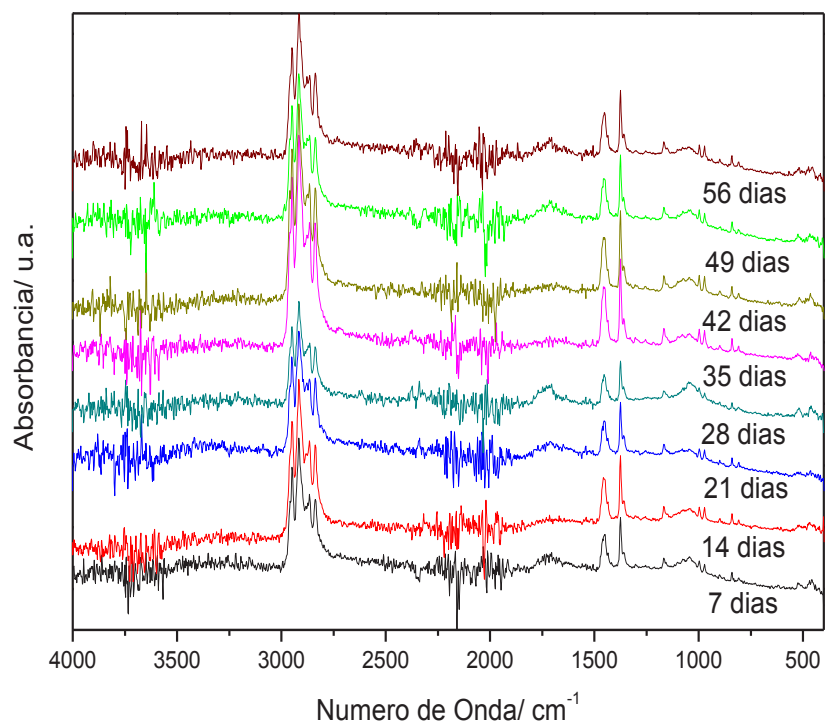
Nos últimos períodos das amostras NC4 e NC5 demonstrou-se uma alta concentração de oxigênio na superfície do material, assim como pode ser constatado na FIG. 88. Isso pode ser relacionado também com as mesmas hipóteses levantadas no ensaio ambiental.

Semelhantemente as amostras envelhecidas ambientalmente, as trincas na superfície das amostras tendem a aumentar com o passar do tempo como efeito visual do processo de quimicristalização³⁸. Por outro lado o índice de carbonila reflete significativamente o processo de oxidação nas amostras.

A observação de formação de carbonilas devido ao processo de oxidação foi realizada a partir dos espectros de FT-IR, FIG. 89.



NC1**NC2**

NC3**NC4**

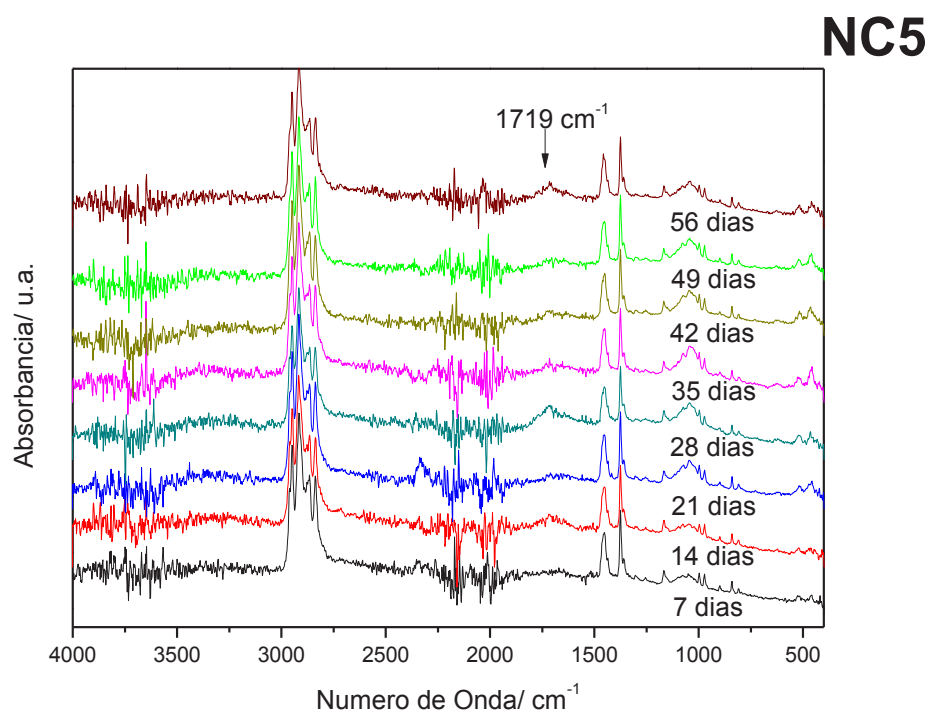


FIGURA 89: Espectroscopia de FT-IR das amostras H1, NC1, NC2, NC3, NC4, NC5 envelhecidas em estufa

A carbonila é mais facilmente observada nos nanocompósitos, quando comparada a amostra de referência, H1. As alterações na estrutura química do H1, puderam ser vistas no índice de fluidez, TAB. 13, e no índice de carbonila, FIG. 90.

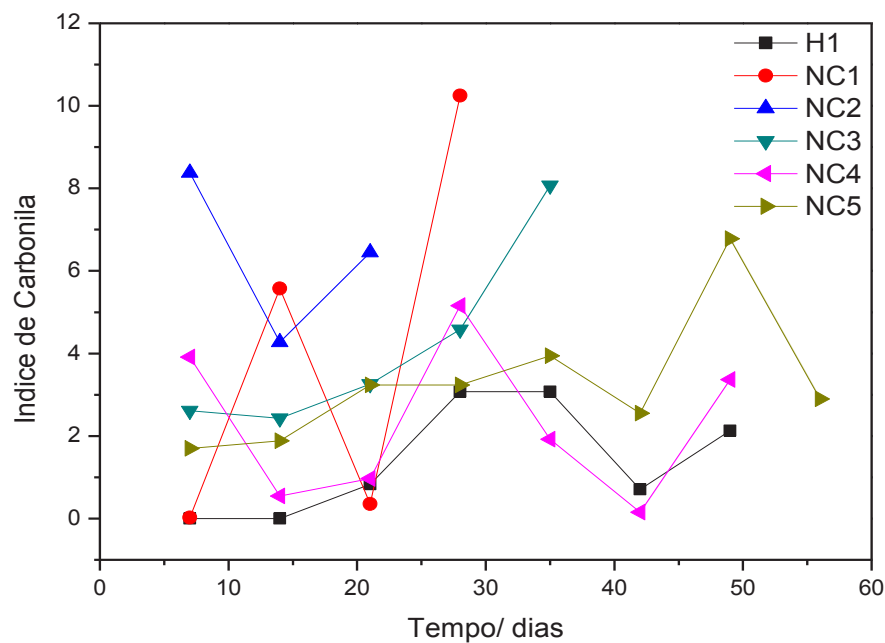


FIGURA 90 : Índice de carbonila das amostras envelhecidas

TABELA 13: Índice de Carbonila

Tempo (dias)	7	14	21	28	35	42	49	56
Amostras								
H1	-	-	-	3,1 (0,07)	3,1 (0,82)	0,7 (0,13)	2,1 (0,14)	
NC1	-	5,6 (0,19)	0,4 (0,53)	10,2 (0,13)				
NC2	8,4 (0,33)	4,3 (0,48)	6,5 (0,13)					
NC3	2,6 (0,14)	2,4	3,3 (0,18)	4,6 (0,38)	8,1 (0,13)			
NC4	-	-	0,9 (0,27)	5,2 (0,35)	1,6	1,9 (0,33)	0,2 (0,07)	3,4 (0,21)
NC5	-	1,9 (0,32)	-	3,9 (0,43)	-	6,8 (0,09)	-	2,9 (0,24)

TABELA 14: Índice de Fluidez das amostras envelhecidas em estufa

Amostra	7d (g.10min ⁻¹)	28d (g.10min ⁻¹)	42d (g.10min ⁻¹)	49d (g.10min ⁻¹)	56d (g.10min ⁻¹)
H1	9,3	8,1	-	36,7	
NC1	11,4	40,9	60,8		
NC2	21,5	39,6	-	-	-
NC3	6,6	43,7	37,6	-	-
NC4	4,4	36,8	-	-	45,2
NC5	3,7	4,30	-	-	48,2

O cálculo de IC seguiu os mesmos parâmetros que foram utilizados no envelhecimento ambiental.

O H1 não apresenta índice de carbonila até 21 dias, indicando que houve uma resistência ao processo de oxidação.

As amostras com argila, NC1, NC4 e NC5, não apresentaram índice de carbonila até 7 dias, indicando que o tempo de indução para o processo degradativo tornou-se maior. No caso das amostras NC2 e NC3, já nos primeiros dias de ensaio demonstraram um alto índice de carbonila com ausência do tempo de indução à oxidação.

Analisando-se os resultados do índice de fluidez do material envelhecido constatou-se que, no caso da amostra H1, o processo oxidativo nos primeiros períodos pôde ser melhor visto no IF, TAB. 14, entre 7 e 28 dias, após esse período a fluidez tende a aumentar, como consequência da cisão de cadeias (degradação).

Em outros casos existe o aumento de fluidez sem o aumento do IC o que indica que a oxidação está ligada a formação de cadeias cindidas de terminais oxidados. NC5 em que o índice de fluidez é mais alto em 56 dias sem que o IC seja mais alto, o que sugere que há a participação da argila na cisão de cadeias.

5. Conclusão

Existe uma grande semelhança dos efeitos degradativos em ambos ensaios, porém com intensidades diferentes. De fato o processo oxidativo está presente em ambos os ensaios, sendo que a concentração de argila é o grande diferencial para cada um deles.

As amostras H1 e NC1 são semelhantes no processo de degradação em ambos os ensaios, entretanto com intensidades diferentes. O NC1 é um pouco mais degradado devido a porcentagem de argila, demonstrando que uma pequena quantidade de argila pode colaborar com a degradação do material, entretanto sofre uma forte influência do HMSPP.

Na condição de envelhecimento ambiental, é interessante observar que as amostras com concentração até 3% de argila, NC1, NC2 e NC3, com o decorrer do ensaio conseguem sobrepor os efeitos da adição do compatibilizante, agindo principalmente sob processo de cisão de cadeias. Em concentrações maiores, NC4 e NC5, outro fator atua em conjunto que é o efeito barreira. Este efeito apenas retarda o processo oxidativo, mas não altera o mecanismo de degradação.

Em termos de efeito da oxidação nos nanocompósitos, amostra NC5 teve o melhor resultado, levando-se em consideração, que a alta concentração da argila está influenciando diretamente como efeito barreira inclusive impedindo a fluidez do material.

No envelhecimento acelerado em estufa ocorreu o efeito inverso do observado no envelhecimento ambiental, a amostra com pequena porcentagem de argila, apenas 1% (NC2), teve um fator de aceleração do processo de oxidação maior em comparação com a amostra com maior porcentagem 10% (NC5). Realizando as análises, a amostra NC2 teve um processo mais intenso de cisão de cadeias conduzindo a valores mais altos de cristalinidade e uma temperatura menor de fusão, que causou o aumento da fluidez da amostra, onde os valores chegaram ao ponto de não ser possível quantificar. Por outro lado a amostra com 10 % de argila (NC5), teve o melhor resultado neste ensaio. Nesta amostra o processo de

oxidação também ocorreu, porém em uma intensidade diferente quando comparada as demais amostras, nesse caso também como decorrente do efeito barreira .

É interessante observar a atuação da argila em ambos os ensaios de envelhecimento. Além do efeito catalítico dos íons metálicos da argila no processo degradativo, acelerando o processo, como pode ser visto na amostras com concentrações menores que 3% de argila, e a argila também atua como β nucleante, intensificada durante o processo degradativo.

Portanto há um equilíbrio entre o efeito barreira que estabiliza e a quantidade de impurezas de íons metálicos que aceleram a degradação de nanocompósitos de HMSPP contendo argila montmorilonita.

6- Referências Bibliográficas

- 1- CANEVAROLO, S.V. **Ciência dos Polímeros**. São Paulo, Ed. Artliber, 2002.
- 2- Disponível http://file.abiplast.org.br/download/links/2015/perfil_abiplast_2014_web.pdf, acessado em 22 de outubro de 2015.
- 3- MANDRICH, S. **Processamento de Termoplásticos**. São Paulo: Artliber, p. 230-275, 2005.
- 4- MANO, E.L.; MENDES, L.C. **Introdução a Polímeros**. Ed. Edgard Blüncher Ltda, 2009.
- 5- GUPTA, R.K.; KENNEL, E.; KIM, K.J. **Polymer nanocomposites handbook**. CRC Press Taylor & Francis Group, 2010.
- 6- DE PAOLI, M.A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. ChemKeys, 2008.
- 7- LUGAO, A.B.; OTAGURO, H.; PARRA, D.F.; YOSHIGA, A.; LIMA, L.F.C.P.; ARTEL, B.W.H.; Liberman, S. Review on the production process and uses of controlled rheology polypropylene – gamma radiation versus electron beam processing. **Radiat. Phys. Chem.**, v. 76, p. 1688-1690, 2007.
- 8- Disponível <<http://www.petrochemconclave.com/presentation/2013/Mr.SMoolji.pdf>> acessado em 23 de outubro de 2015.
- 9- BRANDRUP, J.; IMERGUT, E.H.; GRULKE, E.A. **Polymer Handbook.**, v.1. 4. Ed. Wiley – Interscience, 1999.
- 10-GOTSIS, A.D., ZEEVENHOVEN. The effect of long chain branching on the processability of polypropylene in thermoforming, **Polym. Eng. Scie.**, 44, 973 - 982. 2004
- 11-LUGAO, A.B.; CARDOSO, E.C.L.; LIMA, L.F.C.P; HUSTZLER, B.; TOKUMOTO, S. Characterization study of gamma irradiated, high melt-strenght polypropylene. **Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.**, v.208, p. 252- 255, 2003.
- 12-AN, Y; ZHANG, Z.; BI, W.; WANG, Y.; TANG, T. Characterization of high melt strenght polypropylene synthesized via silane grafting initiated by in situ heat induction reaction. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 110, p. 3727-3732, 2007.
- 13-YOSHIGA, A.; OTAGURO, H.; PARRA, D.F.; LIMA, L.F.C.P.; LUGAO, A.B. Controlled degradation and crosslinking of prolypropylene induced by gamma radiation and acetylene. **Polym. Bull.**, v. 63, p. 397-409. 2009.
- 14-MAKUUCHI, K.; CHENG, S. **Radiation processing of polymer materials and its**

- applications.** John Wiley & Sons, Inc. 2012.
- 15-OLIANI, W.L.; LIMA, L.F.C.P.; ROGERO, S.O.; RIELLA, H.G.; LUGAO, A.B.; PARRA, D.F. AgNPs polypropylene gel films-thermal study and antibacterial activity. *J. Therm. Anal. Cal.*, v. 119, p. 1963-1970, 2015.
- 16-FERMINO, D.M.; PARRA, D.F.; OLANI, W.L.; LUGAO, A.B.; DÍAZ, F.R.V. HMSPP nanocomposite and Brazilian bentonite properties after gamma radiation exposure *Radiat. Phys. Chem.*, v. 84, p. 176-184, 2013.
- 17-GOLEBIWSKI, J.; GELESKI, A. Thermal stability of nanoclay polypropylene composites by simultaneous DSC and TGA. *Compos. Sci. Technol.*, v. 67, p. 3442-3447, 2007.
- 18-HUSSAIN, F.; HOJJATI, M.; OKAMOTO, M.; GORGA, R.E. Review article: Polymer- matrix Nanocomposites, processing, manufacturing and application: an overview. *J. Compos. Mater.*, v. 50, p. 1511-1575, 2006.
- 19-ROUSSEAU, D.D.J.; SALLEM-IDRISSI, N.; BAUDOUIN, A.C.; DEVAUX, J.; GODARD, P.; MARCHAND-BRYNAERT, J.; SCLAVONS, M. Water-assisted extrusion of polypropylene/clay nanocomposites: A comprehensive study. *Polymer*, v. 52, p. 443-451, 2011.
- 20-PALZA, H.; VERGARA, R.; YAZDANI-PEDRAM, M.; QUIJADA, R. Polypropylene/clay nanocomposites: effect of different clays and compatibilizers on their morphology *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 112, p. 1278-1286, 2009.
- 21-PAIVA, L.B.; MORALES, A.R.; GUIMARAES, T.R. Propriedades mecanicas de nanocompositos de polipropileno e montmorilonita organofilica. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 16, p. 136-140, 2006.
- 22-PAUL, D.R.; ROBESON, L.M. Polymer Nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer*, v. 49, p 3187 – 3204. 2008.
- 23-FERMINO, D.M.; PARRA, D.F.; OLIANI, W.L.; LUGAO, A.B.; DÍAZ, F.R.V. HMSPP nanocomposite and Brazilian bentonite properties after gamma radiation exposure. *Radiat. Phys. Chem.*, v. 84, p. 176, 2012.
- 24-KOMATSU, L.G.H.; OLIANI, W.L.; LUGAO, A.B.; PARRA, D.F. Nanocompósitos de polipropileno (HMSPP)/ argila montmorilonita: Avaliação das propriedades térmicas e mecânicas. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 9-Nov, 2014, Cuiabá, MT. *Anais do CBECIMAT 2014*.

- 25-KLINTKOU, R.; JENSEN, E.A.; CHRISTANSEN, J. DE C. Effect of multiple extrusions on the impact properties of polypropylene/clay nanocomposites. **J. Appl. Polym. Sci.**, v.126, p. 620 – 630, 2012.
- 26-ALLEN, N.S. **Photochemistry and Photophysics of Polymer Materials**. John Wiley & Sons, Inc., 2010.
- 27-ASLANZADEH, S.; RAHBAR, R.S.; NAZI, M. Accelerating role of clay in photo-oxidation of polypropylene/clay multifilament yarns. **Chinese. J. Polym. Sci.**, v. 32, p. 609-619, 2014.
- 28-FECHINE, G.J.M.; SANTOS, J.A.B.; RABELLO, M.S. Avaliação da fotodegradação de poliolefinas através de exposição natural e artificial. **Quim. Nova**, v. 29, p. 674-680, 2006.
- 29-SILVANO, J.R.; RODRIGUES, S.A.; MARINI, J.; BRETAS, R.E.S.; CANEVAROLO, S.V.; CARVALHO, B.M.; PINHEIRO, L.A. Effect of processing and clay concentration on the degradation of polypropylene/montmorillonite nanocomposites during twin screw extrusion. **Polym. Deg. Stab.**, v. 98, p. 801-808, 2013.
- 30-PANDEY, J.K.; REDDY, K.R.; KUMAR, A.P.; SINGH, R.P. An overview on the degradability of polymer nanocomposites. **Polym. Deg. Stab**, v. 88, p. 234-250, 2005.
- 31-WASHINGTON LUIZ OLIANI. **Estudo do Comportamento de HMS-PP (Polipropileno com Alta Resistência do Fundido) Sob Condições de Degradação Ambiental e Acelerada**. 2008. Dissertação (Mestrado) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-25082009-155558/pt-br.php>> Acesso em 23 de agosto de 2015.
- 32-SCOOT, G. **Degradable Polymers – Principles and Applications**, 2 ed., Chapter 3 – Degradation and Stabilization of Carbon-Chain Polymers, 2002.
- 33-OTAGURO, H.; LIMA, L.F.C.P.; PARRA, D.F.; LUGAO, A.B.; CHINELATTO, M.A.; CANEVAROLO, S.V. High-energy radiation forming chain scission and branching in polypropylene. **Radiat. Phys. Chem.**, v. 79, p. 318-324, 2010.
- 34-SINGH, B., SHARMA, N. Mechanistic implications of plastic degradation, **Polym. Deg. Stab.**, v. 93, p. 561-584. 2008.

- 35-OLIANI, W.L.; PARRA, D.F.; LUGAO, A.B. UV stability of HMS-PP (high melt strength polypropylene) obtained by radiation process. *Radiat. Phys. Chem.*, v. 79, p. 383-387, 2010.
- 36-LI, J.; YANG, R.; YU, J.; LIU, Y. Natural photo-aging degradation of polypropylene nanocomposites. *Polym. Deg. Stab.*, v. 93, p. 84-89, 2008.
- 37-TIDJANI, A.; WILKIE, C.A. Photo-oxidation of polymeric-inorganic nanocomposites: chemical, thermal stability and fire retardancy investigations. *Polym. Deg. Stab.*, v. 74, p. 33-37, 2001.
- 38-RABELLO, M.S.; WHITE, J.R. Crystallization and melting behavior of photodegraded polypropylene – I chemi crystallization. *Polymer*, v. 38, p. 6379-6387, 1997.
- 39-MOUZAKIS, D.E.; KANDILIOTI, G.; ELENIS, A.; GREGORIOU, V.G. Ultraviolet radiation induced cold chemi-crystalization in syndiotactic polypropylene clay-nanocomposites. *J. Macromol. Scie.*, v. 43, p. 259-267. 2006.
- 40-FECHINE, G.J.M.; SANTOS, J.A.B.; RABELLO, M.S. Avaliação da fotodegradação de poliolefinas através de exposição natural e artificial. *Quim. Nova*, v. 29, p. 674-680, 2006.
- 41-AZUMA, Y.; TAKEDA, H.; WATANABE, S.; NAKATANI, H. Outdoor and accelerated weathering tests for polyporpylene and polypropylene/talc composites: A comparative study of their weathering behavior. *Polym. Degr. Stab*, v. 94, p. 2267-2274, 2009.
- 42-ZANETTI, M.; CAMINO, G.; REICHERT, P.; MÜLHAUOPT, R. Thermal behaviour of Poly(propylene) layered silicate nanocomposites. *Macromol. Rapid. Comm.*, v. 22, p. 176-180, 2001.
- 43-DROZDOV, A.D. A model for thermal degradation of hybrid nanocomposites. *Eur. Polym. J.*, v. 43, p. 1681-1690, 2007.
- 44-REDDY, B.S.R. *Advances in diverses industrial applications of nanocomposites*. Intech.Org. chap 6, 122 , 2011.
- 45-GARDETTE, J.L.; RIVATON, A.; THERIAS, S. *Cap 15 Photodegradation processes in polymeric materials in Photochemistry and photophysics of polymer materials*. John Wiley & Sons., 2010.

- 46-ABDULLA, W.A.A.; HILL, D.J.T.; WHITTAKER, A.K. Photodegradation of some low-density polyethylene-montmorillonite nanocomposites containing an oligomeric compatibilizer. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 131, p. 40788, 2014.
- 47-UTRACKI, A.L. Polymer Nanocomposites Handbook: Cap. 13 – Mechanical Properties of Clay-Containing Polymeric Nanocomposites. **CRC Press, Taylor & Francis Group**, 2010.
- 48-KOMATSU, L.G.H.; OLIANI, W.L.; LUGAO, A.B.; PARRA, D.F. Environmental ageing of irradiated polypropylene/montmorillonite nanocomposites obtained in molten state. **Radiat. Phys. Chem.**, v. 97, p. 233-238. 2014.
- 49-ASTM D 638 – 03 – Standard test method for tensile properties of plastics.
- 50-ASTM D 1435-05 – Standard Practice for Outdoor weathering of plastics.
- 51-LUIZA MELLO DE PAIVA CAMPOS. **Estudo da aplicação de argilas minerais nanoestruturadas em resinas restauradoras fotoativadas, utilizadas em odontologia. 2012.** Tese (Doutorado). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Disponível em: <
<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-08032013-162930/pt-br.php>> Acesso em 23 de agosto de 2015.
- 52-MARCO ANTONIO SCAPIN. **Aplicação da difração e Fluorescência de Raios X (WDXRF): Ensaios em Argilominerais. 2003.** Dissertação (Mestrado). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Disponível em:<
<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-07052007-161852/pt-br.php>> Acesso em 25 de agosto de 2015.
- 53-DURMUS, A.; WOO, M.; KASGÖZ, A.; MACOSKO, C.W.; TSAPATSI, M. Intercalated linear low density polyethylene (LLDPE)/clay nanocomposites prepared with oxidized polyethylene as a new type compatibilizer: structural, mechanical and barrier properties. **Eur. Polym. J.**, v. 43, p. 3737-3749, 2007.
- 54-FILHO, F.G.R.; MÉLO, T.J.A.; RABELLO, M.S.; SILVA, S.M.L. Thermal stability of nanocomposites based on polypropylene and bentonite. **Polym Deg. Stab.**, v. 80, p. 383-392, 2005.
- 55-MINGXIAN, L., GUO, B., DU, M., CHEN, F., JIA, D.. Halloysite nanotubes as a novel β -nucleant agent for isotactic polypropylene. **Polymer**, v. 50, p. 3022-3030. 2009.

- 56-SALAH, H.B.H., DALY, H.B., DENAULT, J., PERRIN, F. UV degradation of clay-reinforced polypropylene nanocomposites. *Polym. Eng. Sci.*, v. 56, p. 1-10, 2016.
- 57-DOMINKOVICS, Z.; HÁRI, J.; FEKETE, E.; PUKÁNSKY, B. Thermo-oxidative stability of polypropylene/layered silicate nanocomposites. *Polym. Deg. Stab.*, v. 96, p. 581-587, 2011.
- 58-T. KAGIYA, S. NISHIMOTO, Y. WATANABE, M. KATO. Importance of the amorphous fraction of polypropylene in the resistance to radiation-induced oxidative degradation. *Polym. Degr. Stab*, v. 12, p. 261-275, 1985.
- 59- POSPISIL, J.; HORAK, Z.; PILAR, J.; BILLINGHAM, N. C.; ZWEIFEL, H.; NESPUREK, S. Influence of testing conditions on the performance and durability of polymer stabilisers in thermal oxidation. *Polym. Deg. Stab.*, v. 82, p. 145-162, 2003.