



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS, REOLÓGICAS E TÉRMICAS DE
NANOCOMPÓSITO DE HMSPP (POLIPROPILENO COM ALTA RESISTÊNCIA
DO FUNDIDO) COM UMA BENTONITA BRASILEIRA**

DANILO MARIN FERMINO

**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
2011**

Inventar é imaginar o que ninguém pensou; é acreditar no que ninguém jurou; é arriscar o que ninguém ousou; é realizar o que ninguém tentou. Inventar é transcender.

Alberto Santos Dumont

The real voyage of discovery consists not in seeking new landscapes, but in having new eyes.

Marcel Proust

Aos meus pais, Valdir Fermino e Clarinda Marin Fermino, pelo apoio e incentivo a realização deste trabalho. Aos meus irmãos, Diego Marin Fermino e Talita Marin Fermino pelo incentivo.

AGRADECIMENTOS

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

Ao Dr. Francisco Rolando Valenzuela Diaz, da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP) pela doação das argilas, pela orientação na forma de tratamento da argila e discussão de resultados, e pelo apoio à realização deste trabalho.

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

A Companhia Brasileira de Esterilização (CBE) pela irradiação do material polimérico.

Aos grandes amigos do IPEN, Washington Luiz Oliani, Maria José Alves de Oliveira, Henrique Perez, Pedro Lima Forster, Sandra Scagliusi, pela amizade e pelo incentivo.

Ao colega Eleosmar Gasparin do Laboratório de Síntese e Caracterização de Polímeros do Centro de Química e Meio Ambiente – CQMA/IPEN, pelos ensaios em análise térmica.

Aos colegas Edson Takeshi e Nelson Bueno pelo suporte técnico a realização dos ensaios.

Ao colega Celso Vieira de Moraes, do Centro de Ciências e Tecnologia de Materiais CCTM/IPEN, pelas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Ao colega Vinicius Freire Elias, do Laboratório de Microscopia Eletrônica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, pelas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

A colega Valquíria, do Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não Metálicos LMPSol da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, pelas análises de Difração de Raios X.

A colega Camila Fernanda de Paula Oliveira, do Laboratório de Caracterização de Polímeros da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, pelos ensaios em reologia.

Aos amigos Rogério Parra, Mara Lúcia Siqueira Dantas, Fausto Roberto Borghoff, Marcelo Horvath, Weslei Ferreira da Silva, Helena Margot D'agostino e a Vivian Ventura Ferreira Luiz, do Laboratório de Embalagem e

Acondicionamento do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, pelo apoio.

Ao grande amigo Sebastião Santana e a toda a equipe do laboratório de desenvolvimento da Quattor (atualmente Nova Braskem) pelo processamento, injeção dos corpos de prova e pelos ensaios mecânicos.

Ao CNEN pelo apoio financeiro a realização deste trabalho.

ESTUDO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS, REOLÓGICAS E TÉRMICAS DE NANOCOMPÓSITO DE HMSPP (POLIPROPILENO COM ALTA RESISTÊNCIA DO FUNDIDO) COM UMA BENTONITA BRASILEIRA

Danilo Marin Fermino

RESUMO

Este trabalho aborda o estudo do comportamento mecânico, térmico e reológico do nanocompósito de HMSPP – polipropileno de alta resistência do fundido (obtido por radiação gama na dose de 12,5 kGy) e uma argila brasileira bentonítica do Estado da Paraíba (PB), conhecida como “chocolate” com concentração de 5 e 10 % em massa em comparação a uma argila americana, Cloisite 20A. Foi utilizado nesse nanocompósito o agente compatibilizante polipropileno graftizado com anidrido maleico PP-*g*-AM com 3 % de concentração em massa, através da técnica de intercalação do fundido utilizando uma extrusora de dupla-rosca e, em seguida, os corpos de prova foram confeccionados em uma injetora. O comportamento mecânico foi avaliado pelos ensaios de tração, flexão e impacto. O comportamento térmico foi avaliado pelas técnicas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimetria (TGA). O comportamento reológico foi avaliado em um reômetro de placas paralelas. A morfologia dos nanocompósitos foi estudada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As bentonitas organofílicas e os nanocompósitos foram caracterizados por difração de raios X (DRX) e infravermelho (FTIR). Nos ensaios mecânicos houve um aumento de 9 % na resistência à tração e no módulo de Young, para os nanocompósitos de HMSPPC com argila Cloisite 20A. No ensaio de impacto *izod*, o nanocompósito HMSPPB 10 % com argila “chocolate” obteve um aumento de 50 % na resistência ao impacto.

STUDY OF MECHANICAL, RHEOLOGICAL AND THERMAL PROPERTIES OF NANOCOMPOSITE HMSPP (HIGH MELT STRENGTH POLYPROPYLENE) WITH A BRAZILIAN BENTONITE

Danilo Marin Fermino

ABSTRACT

This work concerns to the study of the mechanical, thermal and rheological behavior of the nanocomposite HMSPP - high melt strength polypropylene (obtained at a dose of 12.5 kGy) and a Brazilian bentonite clay from State of Paraiba (PB), known as "Chocolate" in concentrations of 5 and 10 % by weight in comparison with one American clay, Cloisite 20A. The compatibilizer agent based on maleic anhydride grafted polypropylene, known as PP-g-MA, was added at 3 % weight concentration through the melt intercalation technique using a twin-screw extruder, and afterwards, the specimens were prepared by injection process. The mechanical behavior was evaluated by strength, flexural strength and impact tests. The thermal behavior was evaluated by the differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry (TGA). The rheological behavior was evaluated in parallel-plate rheometer. The morphology of the nanocomposites was studied by the technique of scanning electron microscopy (SEM). The organophilic bentonite and the nanocomposites were characterized by X-ray diffraction (XRD) and infrared (FTIR). Results of mechanical tests showed a 9 % increase in the tensile strength and Young's modulus for the nanocomposites HMSPPC, with Cloisite 20A clay. The nanocomposite HMSPPB 10 %, with "chocolate" clay obtained a 50 % increase in the impact strength in the izod impact test.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	7
2 OBJETIVO	13
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
3.1 Nanotecnologia.....	14
3.2 Nanociência X Nanotecnologia.....	16
3.3 Nanocompósitos.....	17
3.3.1 Métodos de obtenção de nanocompósitos.....	22
3.3.1.1 Intercalação por Fusão	22
3.3.1.2 Polimerização <i>in situ</i>	23
3.3.1.3 Intercalação de Polímero por Solução	24
4 IRRADIAÇÃO DE MATERIAIS.....	25
4.1 Fontes de Radiação	25
4.2 Tipos de radiação e interações com a matéria	26
4.2.1 Partículas alfa (α).....	26
4.2.2 Partículas beta (β).....	26
4.2.3 Nêutrons	27
4.2.4 Radiação Gama (γ)	27
4.2.5 Efeito Fotoelétrico	28
4.2.6 Efeito Compton	29
4.2.7 Irradiação por Feixe de Elétrons	29
4.3 Irradiação de polímeros.....	31
4.4 Radiólise de polímeros	32
4.5 Cisão de cadeias poliméricas	33
4.6 Reticulação de cadeias poliméricas	34
4.7 Espécies radiolíticas.....	35
4.7.1 Oxidação radiolítica.....	37
4.8 Enxertia	39
4.8.1 Método da irradiação simultânea	39
4.8.2 Método da pré-irradiação	42
4.8.3 Método da irradiação por peroxidação.....	42
5 HMSPP: POLIPROPILENO COM ALTA RESISTÊNCIA DO FUNDIDO.....	44
6 ARGILAS.....	48
6.1 Caracterização de uma argila.....	50
6.2 Bentonita	51
6.3 Classificação e Propriedades de Argilas	52

6.4 Identificação dos Argilominerais por Difração de Raios X pelo Método do Pó	54
6.5 Montmorilonita ou Esmectita	55
6.6 Capacidade de Troca de Cátions (CTC).....	58
6.7 Comportamento térmico da montmorilonita.....	59
6.8 Morfologia do grupo da montmorilonita ou esmectita	60
7 PARTE EXPERIMENTAL.....	62
7.1 Materiais	62
7.2 Métodos.....	62
7.2.1 Método de Obtenção do Polipropileno Com Alta Resistência do Fundido (HMSPP).....	63
7.2.2 Tratamento da argila Bentonita “chocolate” da Paraíba.....	63
7.2.3 Inchamento da argila.....	64
7.2.4 Processo de Extrusão e Injeção dos Corpos de Prova	65
7.2.5 Fração Gel/ Fração Sol	66
7.3 Caracterização	67
7.3.1 Ensaios mecânicos	67
7.3.2 Ensaio de Tração	68
7.3.3 Ensaio de Flexão	68
7.3.4 Ensaio de Impacto Izod.....	69
7.3.5 Análises Térmicas.....	70
7.3.5.1 Termogravimetria – TG	70
7.3.5.2 DSC de fluxo de calor	71
7.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	71
7.3.7 Difração de Raios X	72
7.3.8 Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	74
7.3.9 Reometria de Placas Paralelas.....	74
8 RESULTADOS E DISCUSSÃO	78
8.1 Inchamento da Argila.....	78
8.2 Espectrometria no Infravermelho (FTIR)	79
8.3 Difração de raios X (DRX)	80
8.4 Ensaios Mecânicos.....	81
8.5 Fração Gel /Fração Sol.....	86
8.6 Análises Térmicas	86
8.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	92
8.8 Ensaio de reologia.....	100
9 CONCLUSÕES	103

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Principais atividades das empresas envolvidas em pesquisa e desenvolvimento, manufatura, vendas e uso da nanotecnologia em 2004.....	9
FIGURA 2 - Estruturas dos nanocompósitos.....	19
FIGURA 3 – Esquema simplificado do processo para a produção de HMSPP.....	46
FIGURA 4 – Adaptado da literatura ^[15] . Estrutura dos filossilicatos 2:1.....	56
FIGURA 5 – Desenho representativo do espaçamento basal da argila e seu pico relativo em ensaios de DRX.....	73
FIGURA 6 – Ilustração dos diferentes estados de dispersão das argilas organofílicas em polímeros pela técnica de DRX.....	73
FIGURA 7 – Resposta reológica de COPA para a estrutura de microcompósito..	75
FIGURA 8 – Resposta reológica de COPA para a estrutura de nanocompósito intercalado.....	76
FIGURA 9 – Resposta reológica de COPA para a estrutura de nanocompósito esfoliado.....	76
FIGURA 10 – Espectro de infravermelho da argila bentonita “chocolate”.....	79
FIGURA 11 – Curvas de DRX dos nanocompósitos com argila bentonita “chocolate”.....	80

FIGURA 12 – Curvas de DRX dos nanocompósitos com argila Cloisite 20A.....	81
FIGURA 13 - Resistência a Flexão – Carga Máxima.....	82
FIGURA 14 - Módulo de Young 0-1% (MPa).....	82
FIGURA 15 - Ensaio de Tração - Tensão de ruptura (MPa).....	83
FIGURA 16 - Ensaio de Tração – Alongamento na Ruptura (MPa).....	84
FIGURA 17 - Ensaio de Impacto IZOD nos nanocompósitos.....	85
FIGURA 18 - Temperatura de cristalização para os nanocompósitos de HMSPP.....	87
FIGURA 19 - Temperatura de fusão para os nanocompósitos de HMSPP.....	88
FIGURA 20 – Curvas de TGA em atmosfera de nitrogênio com taxa de aquecimento de 10 °C min ⁻¹	90
FIGURA 21 – Curvas de TGA em atmosfera de oxigênio com taxa de aquecimento de 10 °C min ⁻¹	91
FIGURA 22 – HMSPP puro – barra de 2 µm.....	92
FIGURA 23 – HMSPP com 5 % de argila Cloisite 20A – barra de 2 µm.....	92
FIGURA 24 - HMSPP com 5 % de argila Cloisite 20A – barra de 2 µm.....	93
FIGURA 25 - HMSPP com 5 % de argila Chocolate – barra de 2 µm.....	93
FIGURA 26 - HMSPP com 10 % de argila Chocolate – barra de 2 µm.....	94

FIGURA 27 - MEV do gel de HMSPP puro: em lâmina de vidro, em 100 μm	94
FIGURA 28 - MEV do gel de HMSPP com 5 % de argila chocolate: em lâmina de vidro, em 100 μm	95
FIGURA 29 - MEV do gel de HMSPP com 5% de argila Cloisite 20A: em lâmina de vidro, em 100 μm	95
FIGURA 30 - MEV do gel de HMSPP com 10 % de argila chocolate: em lâmina de vidro, em 100 μm	96
FIGURA 31 – MEV do gel de HMSPP com 10 % de argila Cloisite 20A: em lâmina de vidro, em 100 μm	96
FIGURA 32 – MEV do gel de HMSPP puro: em tela de aço, barra de 100 μm	97
FIGURA 33 – MEV do gel de HMSPP com 5 % de argila chocolate: em tela de aço, barra de 200 μm	97
FIGURA 34 – MEV do gel de HMSPP com 5 % de argila Cloisite 20A: em tela de aço, barra de 200 μm	98
FIGURA 35 – MEV do gel de HMSPP com 10 % de argila Cloisite 20A: em tela de aço, barra de 100 μm	98
FIGURA 36 – MEV do gel de HMSPP com 10 % de argila chocolate: em tela de aço, barra de 100 μm	99
FIGURA 37 – Viscosidade complexa para os nanocompósitos de HMSPP na temperatura de 200 $^{\circ}\text{C}$ com 5 % de deformação.....	100
FIGURA 38 – Ensaio de COPA dos nanocompósitos de HMSPP a 200 $^{\circ}\text{C}$, com 5 % de deformação.....	101

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Estimativa de investimentos dos governos em pesquisa e desenvolvimento em nanotecnologia de 1997 a 2005 (em milhões de dólares).....	8
TABELA 2 – Efeitos predominantes com a redução da escala desde dimensões de metro até angstroms.....	15
TABELA 3 - Identificação dos nanocompósitos.....	78
TABELA 4 – Inchamento da argila em alguns solventes (ml/g).....	78
TABELA 5 - Valores de espaçamento basal (d_{001}) obtidos a partir das curvas de DRX dos nanocompósitos e argilas	80
TABELA 6 – Resultados da fração gel/sol nos nanocompósitos e HMSPP.....	86
TABELA 7 – Temperaturas dos picos de cristalização para os nanocompósitos de HMSPP.....	87
TABELA 8 – Temperaturas dos picos de fusão para os nanocompósitos de HMSPP.....	88
TABELA 9 – Cristalinidade dos nanocompósitos de HMSPP.....	89
TABELA 10 – Temperatura de início de decomposição do HMSPP e dos nanocompósitos, sob atmosfera de nitrogênio.....	91

1 INTRODUÇÃO

A nanociência e a nanotecnologia estão iniciando uma nova era de integração na pesquisa fundamental na escala nanométrica. Acredita-se na possibilidade de conduzir de forma coerente a educação em termos de conceito em ciência e engenharia, para fornecer economia na fabricação de produtos em nanoescala, e ser uma base para melhorar as capacidades humanas e os resultados sociais a longa duração.

Há nos Estados Unidos um programa chamado Iniciativa Nacional de Nanotecnologia (NNI) que coordena 17 departamentos e várias agências independentes. Este programa teve um orçamento total de US\$ 961 milhões de dólares nos Estados Unidos no ano fiscal de 2004 para projetos em nanotecnologia ^[1].

Em 2006, a NNI solicitou um orçamento para pesquisa e desenvolvimento em nanotecnologia através do Governo Federal dos Estados Unidos de US\$ 1,05 bilhão de dólares. O aumento nos gastos para a nanotecnologia ao longo dos últimos cinco anos (cerca de US\$ 464 milhões em 2001) reflete o interesse do governo dos EUA na manutenção do apoio e compromisso com o programa NNI, com base no seu potencial para ampliar o conhecimento, fortalecer a economia, a segurança e melhorar a qualidade de vida de todos. Desde então, pelo menos 35 países iniciaram atividades nacionais neste campo, em parte estimulada pelas visões e planos da NNI ^[1].

Após o estabelecimento da NNI no ano fiscal de 2001, o interesse mundial e o investimento em pesquisa e desenvolvimento em nanotecnologia têm crescido de forma constante. Em todo o mundo os investimentos em nanotecnologia são relatados por organizações governamentais onde houve aumento de oito vezes somente nos EUA de US\$ 432 milhões de dólares para cerca de US\$ 4,1 bilhões de dólares entre 1997 e 2005 (TAB.1). Hoje, praticamente todos os países que tem suporte em pesquisa científica e tecnológica tem um programa em nanotecnologia. O investimento total por parte de outros governos além dos Estados Unidos supera US\$ 3 bilhões de dólares anuais, com investimento comparável ao setor privado ^[1].

TABELA 1 – Estimativa de investimentos dos governos em pesquisa e desenvolvimento em nanotecnologia de 1997 a 2005 (em milhões de dólares).

Região	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005
UE	126	151	179	200	~225	~400	~650	~950	~1.050
Japão	120	135	157	245	~465	~720	~800	~900	~950
EUA	116	190	255	270	465	697	862	989	1.081
Outros	70	83	96	110	380	~550	~800	~900	~1.000
Total	432	559	687	825	~1.535	~2.350	~3.100	~3.700	~4.100

Fonte: Polymer Nanocomposites - Processing, Characterization and Applications, 2006 ^[1].

O impacto anual global de produtos no qual a nanotecnologia desempenha um papel fundamental foi estimado ultrapassar, em 2000, US\$ 1 trilhão de dólares até 2015, nos Estados Unidos o que exigiria cerca de 2 milhões de trabalhadores no campo da nanotecnologia. Esta estimativa foi baseada na análise das atividades de pesquisa e desenvolvimento existentes nas indústrias dos Estados Unidos, Japão, e Europa ocidental. Observa-se que US\$ 1 trilhão de dólares representou cerca de 10% do PIB dos EUA em 2003. Se alguém extrapolar a partir da experiência anterior, onde para cada trabalhador de tecnologia da informação mais 2,5 empregos são criados nas respectivas áreas, a nanotecnologia tem o potencial para criar 7.000.000 de empregos até 2015 no mercado global ^[1].

Com os avanços científicos e progresso técnico a continuar, parte dos cientistas concorda que a nanotecnologia ainda está em um estágio inicial e portanto seu impacto sobre a economia mundial ainda é esperado. Existe consenso a respeito de um potencial significativo de crescimento na área. A indústria tende a ganhar a confiança de que a nanotecnologia fornecerá vantagens competitivas para ambos os campos tradicionais e emergentes. O crescimento significativo está previsto para as pequenas empresas, grandes corporações, e também atrairá investidores de capital de risco ^[1].

No mundo em 2004, havia 599 empresas envolvidas com desenvolvimento e pesquisa no campo da nanotecnologia. Na FIG.1, destacam-se os principais campos de atuação das empresas envolvidas com a

nanotecnologia sendo que as duas maiores áreas são a biomédica e a de materiais ^[1].

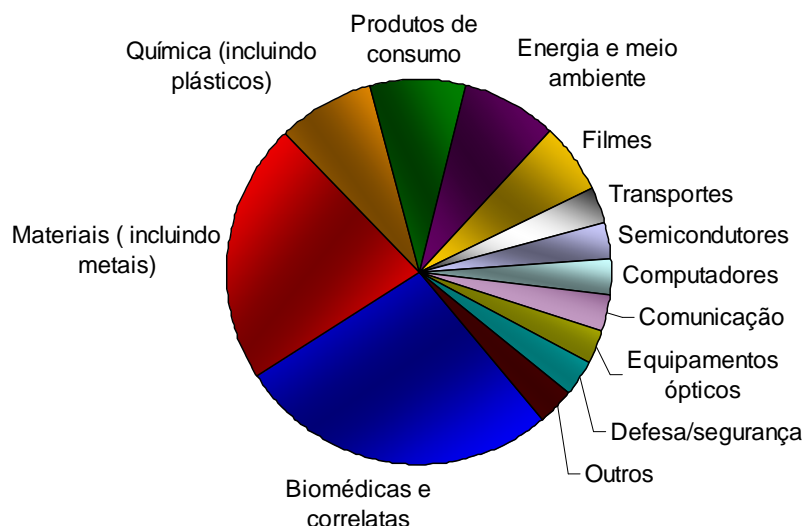


FIGURA 1 – Principais atividades das empresas envolvidas em pesquisa e desenvolvimento, manufatura, vendas e uso da nanotecnologia em 2004 ^[1].

Em Fevereiro de 2010, foi enviado ao Escritório de Política de Ciência e Tecnologia dos Estados Unidos a proposta de orçamento em pesquisa e desenvolvimento em nanotecnologia para o ano fiscal de 2011 de US\$ 1,76 bilhão de dólares. Os Estados Unidos é um dos países que mais investem em nanotecnologia em áreas como materiais manufaturados, dispositivos (eletrônicos e ópticos), energia e meio ambiente, áreas médicas, desenvolvimento de instrumentos e educação ^[2].

O Brasil também possui um programa de pesquisa e desenvolvimento em nanotecnologia, chamado de Programa Nacional de Nanotecnologia, do Ministério da Ciência e Tecnologia que foi criado em 2005. Entre 2005 e 2006 foram investidos R\$ 71 milhões em programas na área. No ano de 2008, este programa investiu mais de R\$ 27 milhões na área de nanotecnologia ^[3].

Devido à grande quantidade de investimentos em todo o mundo, em diversas áreas da nanotecnologia, principalmente na área de materiais, há

esforços grandes para a obtenção de materiais novos com combinação de propriedades químicas, físicas e reológicas únicas.

Nanocompósitos de matriz polimérica são materiais constituídos por dois ou mais componentes em distintas fases, sendo que um deles, as suas partículas possui dimensões na ordem de nanômetros.

Recentemente, os nanocompósitos argila/polímero têm atraído considerável atenção em ambos os campos de pesquisa e indústria e têm sido considerados como uma nova geração de materiais compósitos [4,5]. Frequentemente, os nanocompósitos exibem excelentes propriedades mecânicas, térmicas e propriedades de barreira a gases [4,6]. Projeta-se que o nanocompósito polímero/argila irá desempenhar um papel cada vez mais importante nas indústrias automobilística, de embalagens e aeroespacial [4, 7, 8, 9].

A adição de níveis pequenos (menores que 10%) de argilas organofílicas melhora as propriedades mecânicas, térmicas, de barreira e estabilidade dimensional dos nanocompósitos [10, 11, 12].

Um dos métodos mais utilizados no processamento de nanocompósitos é o de intercalação no estado fundido, devido à vantagens de fácil processabilidade, a ausência de solventes e pela razão custo/benefício [13-16]. Neste caso, o material polimérico é misturado com a argila organofílica no estado fundido, por processo de extrusão, de forma a permitir a intercalação das cadeias de polímero entre as lamelas da argila [17,18]. Os parâmetros de processo como temperatura, tempo de residência têm efeitos expressivos na estrutura dos nanocompósitos resultantes [19] e influência nas propriedades nanoestruturais do material processado.

A melhoria das propriedades dos nanocompósitos, tais como resistência à tração, compressão, fratura e o módulo de Young tem sido relacionada com a dispersão das argilas; ao grau de delaminação; ao fator de forma da argila; e às interações interfaciais polímero/argila [19,20]. A montmorilonita tem sido extensivamente empregada para preparar argilas organofílicas devido a suas excelentes propriedades, como alta capacidade de troca de cátions, inchamento, propriedades de adsorção e grande área de superfície [21]. Os argilominerais do grupo da montmorilonita (montmorilonita propriamente dita, beidelita, nontronita, volconscoíta, saponita, sauconita, hectorita) são formados

por duas folhas de silicato tetraédrico, com uma folha central de octaédricos, ligadas entre si por oxigênios comuns às folhas [22].

A argila na natureza é um material hidrofílico, o que torna difícil a esfoliação na matriz polimérica. Conseqüentemente, o tratamento de superfície das camadas de argila é imprescindível para tornar a superfície mais hidrofóbica, o que facilita a esfoliação. Na maioria das vezes, isso pode ser feito através de troca iônica, reações com tensoativos catiônicos, incluindo cátions primários, secundários, terciários e quaternários de alquilamônio [23-25]. Entretanto, para os polímeros apolares, como poliolefinas, uma adição de compatibilizante contendo grupos polares, tais como anidrido maleico, e este enxertado ao polipropileno (PP-*g*-MA), faz-se necessária para aumentar a difusão de polímeros dentro das galerias (lamelas) da argila [14].

Uma enorme variedade de polímeros tem sido usada como matriz em preparação de nanocompósitos de polímero/argila. Dentre eles, o polipropileno é o mais comumente utilizado, devido a uma combinação interessante de benefícios como baixo custo, baixa densidade, bom balanço de propriedades e vasto campo de aplicações [26, 27].

Na literatura, há trabalhos de nanocompósitos de polipropileno com as argilas modificadas com diferentes tipos de sais quaternários, formas de obtenção diversas como: polimerização *in situ*, em solução e intercalação do fundido. Ocorre também a utilização de variações em concentração e tipos de argilas, entre outros, contudo, não foi encontrado nenhum trabalho de nanocompósitos com o polipropileno reticulado. Diante disso, a obtenção de nanocompósitos de argila com polipropileno irradiado com radiação ionizante de fonte gama é um novo desafio para estudos acadêmicos em nanotecnologia.

O polipropileno sem reticulação em processamento não oferece resistência ao estiramento durante o alongamento do material fundido. A massa fundida do polipropileno sendo alongada ou estirada não resiste e apresenta rupturas indevidas, falta de homogeneidade dimensional, defeitos visíveis durante o processamento. Essa falta de resistência no fundido se deve a sua estrutura molecular inteiramente linear e às forças fracas de interação moleculares. Devido a essa deficiência há inúmeros problemas em processos de produção que exijam um rápido estiramento da massa polimérica fundida como o escoamento sem controle durante termoformagem, a falta de estabilidade de bolhas na obtenção

de espumas, ocorrência de rasgo na direção de puxamento, formação de rugas e ausência de homogeneidade na espessura^[28].

A modificação de polipropileno adicionando-lhe características reológicas diferenciadas é obtida entre outros métodos, por radiação ionizante, sendo esta capacitação própria desta instituição (IPEN)^[29]. Por meio da radiação é obtido um polipropileno de maior viscosidade elongacional e maior resistência do fundido (maior força tênsil), denominado polipropileno de alta resistência do fundido, ou, High Melt Strength Polypropylene (HMSPP)^[29].

O enxerto de ramificações de cadeia longa por meio do processo de irradiação deste polímero confere-lhe melhoria na viscosidade extensional, no estado fundido. O acréscimo da resistência do fundido e da extensibilidade do polímero fundido deve-se ao fato do crescimento da densidade de emaranhamento das macromoléculas. Esse emaranhamento pode ser resultado da presença e da quantidade de ramificações na cadeia, da polidispersividade do material e da reticulação entre cadeias^[29, 30].

2 OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo a obtenção de um nanocompósito de HMSPP (obtido sob dose de 12,5 kGy) com uma argila bentonita “chocolate” do estado da Paraíba tratada em laboratório com o sal quartenário de amônio (hexadeciltrimetilamônio). A comparação com um nanocompósito de uma argila americana, Cloisite 20A, na matriz de HMSPP. Avaliação do tratamento organofílico da argila “chocolate” e da estrutura de formação desses nanocompósitos. Análise das propriedades mecânicas, reológicas e térmicas desses nanocompósitos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Nanotecnologia

O prefixo nano é proveniente da palavra grega νῆνος < nános> que significa “anão”. Na definição moderna, nano é um termo técnico usado em qualquer unidade de medida, (um nanômetro equivale a um bilionésimo de um metro) ou algo próximo a distância ocupada por cerca de 5 a 10 átomos, empilhados de modo a formar uma linha ^[17,31].

A nanotecnologia está compreendida entre 0,1 e 100 nm, região onde as propriedades dos materiais são determinadas e podem ser controladas. Embora a ciência dos átomos e moléculas simples, em um sentido, e a ciência da matéria, desde microestrutura até a macroestrutura, em outro sentido, estarem bem estabelecidas e fundamentadas, a nanotecnologia está na sua etapa inicial, uma vez que há muito a ser entendido com respeito ao desempenho dos materiais em nanoescala. Recentemente, somente dispositivos e estruturas simples podem ser criados de modo controlado e reprodutivo.

Claramente, a nanotecnologia é uma área de pesquisa e desenvolvimento ampla e interdisciplinar uma vez que se baseia na tecnologia dos mais diferentes tipos de materiais (polímeros, cerâmicas, metais, semicondutores, compósitos e biomateriais), estruturados em escala nanométrica – nanoestruturados – de maneira a serem formados blocos de construção como *clusters*, nanopartículas, nanotubos e nanofibras, que por sua vez são desenvolvidos a partir de átomos ou moléculas. Nesse sentido, a síntese controlada desses blocos de construção e seu consecutivo arranjo para desenvolver materiais e/ou dispositivos nanoestruturados formam os objetivos principais da nanotecnologia.

A síntese e o controle nanométrico adiantam a fabricação e o controle da estrutura da matéria em um nível molecular e representa a abertura de novos métodos na qual poder-se-á ter acesso a novas propriedades e comportamento dos materiais ^[17].

Na escala nanométrica passam a existir fenômenos que não aparecem na macroescala. As alterações mais significativas no comportamento são ocasionadas não apenas pela ordem de redução de tamanho, mas por novos fenômenos intrínsecos, observados ou que se tornam predominantes na escala nanométrica, e que não são essencialmente previsíveis a partir do comportamento observável em escalas maiores. Essa modificação de comportamento está relacionada com as forças fundamentais (gravidade, atrito, eletrostática) que alteram a importância quando a escala é diminuída.

Com a redução das dimensões dos corpos, as forças de atrito, gravitacional e de combustão tornam-se de menor importância, no entanto novas forças, como a força eletrostática, aumentam a sua intensidade. Em escala subatômica, a força de atração eletrostática entre dois prótons é cerca de 10^{36} vezes mais forte que a força gravitacional que atua quando uma quantidade expressiva de matéria se faz presente ^[17].

Na TAB. 2 pode-se ter uma noção dos efeitos dominantes nos mundos macro, micro e nanométrico.

TABELA 2 – Efeitos predominantes com a redução da escala desde dimensões de metro até angstroms ^[17].

Unidade de Medida	Do tamanho de	Efeitos Predominantes
Metro (m) 1,0 m	Criança pequena, bicicleta, entre outros.	Gravidade, atrito, combustão.
Centímetro (cm) 0,01 m	Polegar humano, moedas, entre outros.	Gravidade, atrito, combustão.
Milímetro (mm) 0,001 m	Grão de açúcar, entre outros.	Gravidade, atrito, combustão, força eletrostática.
Micrômetro (μm) 0,000001 m	1/40 do diâmetro de um cabelo humano	Força eletrostática, van der Waals, movimento browniano.
Nanômetro (nm) 0,000000001 m	Comprimento de uma fila de 5 a 10 átomos	Força eletrostática, van der Waals, movimento browniano, mecânica quântica.
Angstrom (Å) 0,0000000001 m	1 átomo, 10 vezes o comprimento de onda de um elétron.	Mecânica quântica.

Fonte: Nanotecnologia: Introdução, Preparação e Caracterização de Nanomateriais e Exemplos de Aplicação, 2006 ^[17].

Existem dois aspectos nas forças eletrostáticas que são importantes em nanotecnologia: são as forças de van der Waals e o movimento browniano. Como a maior parte das moléculas não é totalmente simétrica, a falta de distribuição uniforme de cargas espaciais gera campos elétricos assimétricos, permitindo a atração ou repulsão de diferentes moléculas. O movimento browniano incide em pequenas partículas nas quais a influência da gravidade não é considerada. Devido a esse movimento, as moléculas não permanecem na posição na qual foram colocadas, tornando difícil a nanomanipulação. Mas, por outro lado, nanodispositivos podem ser movidos.

Além dos fatores citados surge outro efeito que é induzido pelo aumento na área superficial de nanomateriais. Esse efeito provoca um crescimento significativo na sua reatividade. O aumento na reatividade pode proporcionar uma redução na temperatura de processamento de certos materiais finamente dispersos de até algumas dezenas de graus centígrados reduzindo, conseqüentemente, consumo de energia, bem como permitindo a moldagem a frio de diversos materiais tradicionais.

No entanto os efeitos de tamanho de partícula descrevem as propriedades físicas dos materiais nanoestruturados, os efeitos promovidos pelo aumento na área superficial desempenham um papel importante em processos químicos, de maneira especial em catálise heterogênea e em sensores ^[17].

3.2 Nanociência X Nanotecnologia

O termo nanotecnologia é utilizado, pois é uma expressão mais comum, embora conhecemos que a distinção entre os termos nanociência e nanotecnologia é igualmente comparável à diferenciação entre a ciência e tecnologia na definição moderna de ambas as palavras.

A ciência é um conjunto de conhecimentos adquiridos ou produzidos que se propõem a entender a natureza e as atividades humanas, entretanto a tecnologia é o conjunto de conhecimentos, de maneira especial, princípios científicos que se aplicam a um determinado ramo de atividade, comumente, com fins industriais. A tecnologia é o bom emprego do conhecimento científico obtido de forma prática, técnica e de maneira econômica viável ^[17].

3.3 Nanocompósitos

Segundo, Mano (1991) ^[32], compósito é um material que possui dois ou mais materiais, que são insolúveis entre si, que são combinados para formar um material com certas propriedades que não se encontram nos materiais separados. A designação desses materiais é bem diferenciada, podendo ser chamados na literatura como: compostos, conjugados ou compósitos.

Outra definição para compósito, utilizada por Callister (2004) ^[33], consiste em um material multifásico feito artificialmente, em contraste com um material que ocorre ou se forma naturalmente. Além do mais, as fases constituintes precisam ser quimicamente diferentes e devem estar separadas por uma interface distinta. A maior parte dos compósitos foi desenvolvida para melhorar as características mecânicas, tais como rigidez, tenacidade e resistência nas condições ambiente e a altas temperaturas.

O início da utilização em larga escala de nanocompósitos deu-se pela Toyota, no ano de 1988, com a poliamida 6 reforçada com 5 % em massa de argila. Com a adição dessa argila na poliamida 6 houve um aumento de 40 % da tensão na força máxima, em 68 % o módulo, em 60 % a tensão máxima de flexão e em 126 % o módulo de flexão. A temperatura de deflexão térmica aumentou de 65 °C para 145 °C ^[34-36].

Os nanocompósitos se distinguem dos compósitos convencionais não pelo simples fato de as partículas terem dimensões nanométricas, mas pelo fato de as suas propriedades serem determinadas por essas dimensões nanométricas. Para esclarecer podemos usar o caso das argilas ^[34-36].

Uma argila simplesmente dispersa em uma matriz polimérica irá atuar como uma carga convencional, mesmo se as partículas tiverem dimensões nanométricas. Se ela for esfoliada durante o processamento em extrusora dupla rosca, poderá atuar como um nanocompósito promovendo propriedades de reforço ou de retardamento de chama, que não são obtidas com a argila simplesmente dispersa. A vantagem adicional é que essas propriedades são obtidas com concentrações abaixo de 5 % em massa ^[34-36].

São justamente as argilas da classe montmorilonita que têm sido mais frequentemente utilizadas para preparar nanocompósitos. Isso decorre de duas de suas características: elas são obtidas diretamente da natureza e têm estrutura lamelar que pode ser esfoliada tanto por processos químicos como físicos. Como todo o mineral extraído em jazidas, o teor de contaminação vai depender do local da jazida, da forma de extração e da forma de purificação do produto final. Infelizmente, esses materiais sempre estão contaminados com óxido de ferro e de outros metais de transição abundantes na natureza, e a sua purificação aumenta os custos de produção em grande escala. Assim, para evitar que ocorra uma aceleração dos processos de degradação oxidativos catalisados por essas contaminações ou pela umidade, é necessário purificar a argila ou aumentar o teor de aditivos antioxidantes no nanocompósito ^[34-36].

No caso das poliolefinas, a preparação de nanocompósitos apresenta o mesmo problema dos compósitos tradicionais no que se refere à utilização de agentes de acoplamento. Isso ocorre pelo fato de que as argilas, como a montmorilonita, possuem grupos químicos polares em sua superfície e as poliolefinas, como o polipropileno, são moléculas apolares ^[34-36].

No caso das argilas organofílicas adicionadas ao polímero, o caráter de reforço que as partículas das argilas desempenham deve-se às restrições da mobilidade das cadeias poliméricas em contato com as partículas da argila. Neste sentido, o crescimento das propriedades dos nanocompósitos, tais como resistência à tração e à flexão, compressão, fratura, impacto e do módulo de Young têm sido relacionados com a dispersão das argilas; o grau de delaminação; o fator de forma da argila; e as interações interfaciais polímero/argila ^[10, 18].

Outras propriedades também podem ser melhoradas com a adição de argila no polímero, como: propriedades térmicas, ópticas, de inflamabilidade e de resistência a solventes. A maior estabilidade térmica está relacionada com a diminuição da difusão das moléculas de oxigênio para o interior do nanocompósito devido à barreira formada pelas partículas da argila. Portanto, sem a presença de oxigênio, o nanocompósito é mais resistente à degradação oxidativa ^[10, 19].

Na FIG. 2, são apresentados três tipos de estruturas que podem ocorrer quando uma argila é dispersa em uma matriz polimérica: (a) estrutura de

fase separada (propriedades iguais ao compósito convencional), (b) estrutura intercalada (cadeias poliméricas são intercaladas entre as camadas da argila, com propriedades superiores ao compósito convencional) e (c) estrutura esfoliada (argila uniformemente dispersa na matriz polimérica, melhores propriedades físicas e mecânicas em relação aos outros tipos de estruturas já citados) [37].

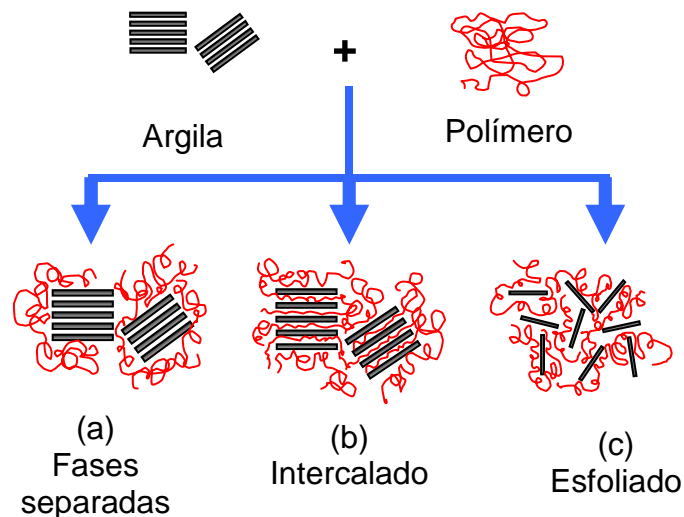


FIGURA 2 - Estruturas dos nanocompósitos [39].

Os resultados obtidos em materiais densos têm mostrado que, finalmente, o módulo de elasticidade cai gradualmente apenas para tamanhos de grãos abaixo de 10 nm, ou seja, quando a fração de átomos associados com o contorno de grão e junções triplas torna-se muito alta. No entanto, a mudança no módulo mensurado desta forma nunca excede de 10 a 20 % do valor para o material com tamanho de grão convencional [35].

Uma primeira razão é que, nesta escala, certos fenômenos surgem. Um exemplo é o espalhamento da luz, ou a concentração de tensões em torno de inclusões, que é menos pronunciada no caso de inclusões muito pequenas, limitando qualquer enfraquecimento do material. O reforço do campo elétrico reage da mesma forma com o tamanho de partícula reduzida, aumentando a resistência dielétrica [35].

A segunda razão é que na medida em que as propriedades da matriz polimérica são modificadas pela proximidade de uma superfície sólida (mais de poucos nanômetros, por exemplo), as propriedades da matriz logo são

modificadas por toda parte. A enorme área de interface entre a nanocarga e a matriz significa que, dada uma determinada espessura (espessura da interface ou região interfacial), as propriedades da matriz podem ser modificadas ao longo de uma fração significativa do seu volume total ^[35].

A noção de região de interface não é nova. Ela foi conhecida por Gibbs, que as interfaces não são estritamente espaços 2D, e que a composição modificada de propriedades se estendem por uma certa distância. A determinação direta destas variações é possível agora, e observa-se que, em alguns casos, a região de interface pode ser de várias dezenas de nanômetros de espessura. A temperatura de transição vítrea é uma dessas propriedades influenciadas por distâncias consideráveis pela superfície sólida da partícula. Em tais condições, a combinação de uma grande região de interface e uma região de interface compacta pode resultar em um grande volume durante o qual as propriedades diferem daquelas dos polímeros puros. É fácil ver como uma pequena porcentagem de partículas com alta área específica pode modificar as propriedades em todo o volume da matriz ^[35].

Há uma terceira explicação, bastante próxima à segunda, para a eficiência das nanocargas, em comparação com cargas tradicionais ou de reforço: este é o efeito do confinamento, particularmente forte no caso das partículas em forma de placas. Quando as placas têm espessura em nanoescala, uma fração de volume de poucos por cento é suficiente para atingir distâncias médias entre as partículas da mesma ordem de grandeza que o raio de giro das macromoléculas ^[35].

A matriz polimérica é cortada em fatias cada vez menores em que as moléculas poliméricas estão confinadas, e interagidas com duas superfícies sólidas. O número de conformações que as moléculas podem adotar e, portanto, a sua entropia, é ainda mais reduzida, com o aumento do confinamento. O confinamento também impõe complexos caminhos de difusão, muito mais do que a distância em linha reta. Na verdade, o meio se comporta como um caminho extremamente tortuoso e poroso ^[35].

Existe potencialmente uma grande quantidade de cargas que servem para a síntese de nanocompósitos. Tais cargas, cristalinas ou amorfas com dimensões tão pequenas como o nanômetro, em alguns casos, podem ser sintetizados *in situ* no polímero, ou mais frequentemente, no monômero antes da

polimerização. Elas são normalmente reservadas para aplicações especiais, por exemplo, polímeros, com características específicas elétricas, magnéticas ou ópticas ^[35].

Em relação a propriedades termomecânicas ou de barreiras, a parte principal do esforço dos pesquisadores tem se concentrado em sílicas e silicatos lamelares ^[35].

Diferentemente dos compósitos onde o reforço é da ordem de micron, os nanocompósitos poliméricos são exemplificados por constituintes discretos na ordem de poucos nanômetros ^[1].

A dispersão uniforme das cargas nanométricas gera uma grande área interfacial por unidade de volume entre as nanopartículas e o polímero. A grande área interfacial de nanopartículas diferencia basicamente os compósitos poliméricos nanoestruturados dos compósitos tradicionais. Estas características simplesmente implicam em que o desempenho dos nanocompósitos não pode ser entendido por meio de simples regras que são aplicadas aos compósitos poliméricos tradicionais. Entretanto, novas combinações de propriedades derivadas da estrutura em nanoescala de nanocompósitos proporcionam oportunidades para melhorar o desempenho dos compósitos tradicionais ^[1].

O desenvolvimento da nanotecnologia envolve diversos passos. Primeiramente, o tamanho e a forma controlada das nanopartículas são fatores muito importantes para desenvolvimento de polímeros nanoestruturados. Em segundo está a seleção correta do processamento e a forma de fabricação para alcançar a dispersão uniforme das nanopartículas em um polímero. Em terceiro, a caracterização das nanopartículas, que é extremamente importante para o entendimento do comportamento das nanopartículas. E por último, é determinar o desempenho desses polímeros nanoestruturados utilizando métodos de ensaio estabelecidos para aplicações específicas ^[1].

Sharma *et al.* (2009) ^[9] estudaram nanocompósitos de polipropileno com argila e constataram que a formação de nanocompósitos depende do tipo e de polaridade do sal utilizado no tratamento da argila, da polaridade do polímero (polar e apolar) e das condições do processo.

3.3.1 Métodos de obtenção de nanocompósitos

Nesta seção serão discutidos os principais métodos usados para a obtenção de nanocompósitos poliméricos. Basicamente, há três principais técnicas utilizadas na obtenção de nanocompósitos poliméricos: intercalação por fusão, polimerização *in situ* e intercalação de polímero por solução.

3.3.1.1 Intercalação por Fusão

O método de intercalação por fusão para a obtenção de nanocompósitos consiste na mistura mecânica da argila ao polímero durante o processamento no estado fundido. Se existir afinidade química entre o polímero/argila, as moléculas do polímero poderão se inserir entre as camadas da argila e conseqüentemente, formar nanocompósitos de estrutura intercalada ou, ocasionalmente esfoliada [38, 39].

No processamento, os fluxos de cisalhamento auxiliam na dispersão da argila, tornando equipamentos comuns de processamento de polímeros, como extrusoras e misturadores, equipamentos largamente empregados na preparação de nanocompósitos. A obtenção de nanocompósitos por intercalação por fusão é o método mais atrativo devido à fácil processabilidade e à não necessidade de solventes e pelo custo/benefício [13-16].

No processo de extrusão e injeção, os fatores como temperatura, tempo de residência têm efeitos significativos na estrutura dos nanocompósitos resultantes [19], influenciando nas propriedades do material processado.

Morelli e Ruvolo Filho (2010) [40] estudaram a permeabilidade ao vapor de água de nanocompósito de polipropileno com Cloisite 20A com concentrações entre 1,5 % e 7,5 % em massa, por meio da técnica de intercalação do fundido, utilizando uma extrusora dupla rosca. Neste estudo, obtiveram intercalação e esfoliação nas concentrações de 1,5 % e 2,5 % em massa de argila. Houve um resultado expressivo da redução na permeabilidade ao vapor de água na ordem de 46 % e 40 % para os mesmos nanocompósitos com concentração de argila organofílica de 1,5 % e 2,5 %, respectivamente.

Ladhari *et al.* (2010) [41] estudaram a absorção de água destilada e salgada de nanocompósito de polipropileno com Cloisite 20A em diferentes

temperaturas. A presença da argila melhorou o módulo elástico e a tensão de ruptura. Porém, a presença de nanopartículas de argila e o agente compatibilizante (PP-*g*-AM) na matriz de polipropileno promoveram o processo de absorção de água em todas as temperaturas propostas neste estudo, devido o agente compatibilizante e a argila serem hidrofílicos.

Paiva *et al.* (2006) ^[37] estudaram as propriedades mecânicas de nanocompósitos de polipropileno com a argila Cloisite 20A com concentrações entre 2,5 % e 10 % em massa de argila, também pela técnica de intercalação do fundido, utilizando uma extrusora de dupla rosca. Eles também obtiveram nanocompósitos com estrutura intercalada e parcialmente esfoliada. Houve um pequeno aumento no módulo de elasticidade em função do aumento da concentração de argila. Também houve um pequeno aumento na tensão à ruptura dos nanocompósitos em relação ao polipropileno puro. Foi observada redução da resistência ao impacto dos nanocompósitos com o aumento da porcentagem em massa do agente de acoplamento (PP-*g*-AM).

3.3.1.2 Polimerização *in situ*

A argila é dispersa em um monômero ou uma solução do mesmo, para que o monômero entre no espaço interlamelar da argila provocando a sua esfoliação. No entanto é necessária uma boa afinidade química entre a argila e o monômero para ocorrer uma boa dispersão no sistema (monômero/argila). Após essa etapa, pode-se dar início ao processo de polimerização. A argila é usualmente tratada com cátions funcionais que podem reagir com um monômero durante a polimerização. Por meio deste método, são obtidos nanocompósitos esfoliados com maior incidência. O sucesso na obtenção de nanocompósitos esfoliados deve-se, sobretudo, ao fato de que é possível escolher os reagentes e rotas de polimerização mais capazes a obter melhor afinidade química entre a argila e o polímero ^[42, 43].

3.3.1.3 Intercalação de Polímero por Solução

O método de intercalação de polímero por solução consiste em utilizar um solvente que, além de dissolver polímero, também disperse a argila, portanto o sistema possa ser misturado de modo semelhante ao da intercalação por fusão, mas com uma viscosidade reduzida.

Por intermédio desta técnica o polímero será adsorvido na superfície das lamelas da argila, e com a evaporação do solvente, as lamelas se reagrupam, aprisionando o polímero e constituindo assim uma estrutura multicamada. A similaridade com o método de intercalação por fusão também é percebida na dificuldade de obter nanocompósitos esfoliados.

Pela utilização de grandes quantidades de solventes no processo de produção desses nanocompósitos, a produção em escala industrial é dificultada [44, 45].

4 IRRADIAÇÃO DE MATERIAIS

4.1 Fontes de Radiação

As fontes de radiação podem ser separadas em dois grupos, os que utilizam isótopos radioativos naturais ou artificiais e os que aplicam alguma forma de acelerar partículas. O primeiro grupo consiste das fontes de radiação clássicas (radônio e rádio) e alguns radioisótopos artificiais como ^{60}Co , ^{90}Sr e o ^{137}Cs . O segundo grupo inclui os geradores de raios X, os aceleradores lineares, gerador de Van de Graaff e os cíclotrons, que são utilizados como fontes de radiação, na maioria das vezes como fontes de nêutrons^[46].

As fontes de radiação mais empregadas são ^{60}Co (de radiação gama) e os aceleradores (de feixes de elétrons). A opção de uma determinada fonte de radiação depende da natureza e do tipo de componente a ser irradiado. Materiais gasosos podem ser irradiados com sucesso utilizando-se qualquer tipo de radiação ionizante, entretanto a irradiação de massas líquida ou amostras sólidas necessitam uma radiação mais penetrante como a radiação gama ou a de feixe de elétrons (EB).

As radiações com menor poder de penetração como α , β ou elétrons de baixa energia, podem ser usadas se deseja irradiar somente a camada superficial da amostra. Em determinadas circunstâncias, a perda de energia, ao atravessar o meio, é muito importante e influenciará na escolha da fonte de radiação^[46].

A taxa de perda de energia é descrita pela transferência linear de energia, (LET) da radiação e estes valores estão contidos nos manuais das fontes radioativas. Os radioisótopos são utilizados de acordo com a energia da radiação empregada^[47].

4.2 Tipos de radiação e interações com a matéria

4.2.1 Partículas alfa (α)

As partículas α são núcleos de hélio (${}^4_2\text{He}^{2+}$), emitidas por núcleos radioativos com energia pequena, que são típicas do decaimento de radioisótopos. Estas partículas perdem muita energia ao atravessar materiais líquidos ou sólidos e têm alcance muito restrito em sistemas condensados. Nos gases a penetração é maior, porém a pressão atmosférica restringe a penetração a alguns centímetros. O alcance da partícula α é dependente da densidade do meio e da pressão do gás ^[46].

A redução de energia ocorre especialmente por meio de colisões com elétrons que se depararam no caminho das partículas α , que tem a massa bem maior que a do elétron. Estas colisões provocam a redução de uma pequena parte de sua energia, fazendo com o que as partículas sejam lentamente freadas, sem haver alteração de seus sentidos ^[46].

As modificações químicas nas amostras expostas à radiação ionizante são o efeito da transferência de energia da radiação para a amostra. Os efeitos químicos são dependentes da LET e da radiação. A LET pode ser calculada dividindo-se a energia inicial de uma partícula por seu alcance médio ^[46].

4.2.2 Partículas beta (β)

As partículas β são elétrons rápidos emitidos por núcleos radioativos. Diferentes das partículas α , as partículas β de um mesmo elemento radioativo não são completamente emitidas com a mesma energia, mas com energias distintas que variam de zero até um valor máximo que é característico do elemento. A energia máxima das partículas β indica o maior alcance que esta partícula terá no material ^[46].

Ao atravessarem a matéria, as partículas β perdem energia devido a choques inelásticos com elétrons, de maneira similar ao das partículas α . Entretanto, como as partículas β têm a mesma massa dos elétrons, perdem mais

da metade da sua energia em um único choque e podem ser desviadas em grandes ângulos. O desvio também pode acontecer quando a partícula passa muito próxima a um núcleo atômico, devido à diferença de cargas ^[46].

As partículas β não possuem alcance fixo nos materiais, mas oferecem uma extensão máxima de penetração ou alcance máximo. Este alcance pode ser obtido empregando absorvedores de alumínio ^[46].

4.2.3 Nêutrons

Os nêutrons não possuem carga, não conseguem produzir ionização direta na matéria, porém interagem quase que unicamente com o núcleo atômico. No entanto, os produtos da interação com nêutrons, produzem ionização e promovem as alterações características da química das radiações.

As principais espécies são prótons ou íons positivos pesados e os efeitos químicos da irradiação com nêutrons são semelhantes aos produzidos por essas partículas. Contudo, os nêutrons podem penetrar materiais de espessura maior, devido a isso o efeito é que a irradiação com nêutrons não é restringida às regiões superficiais do absorvedor.

As reações principais pelas quais os nêutrons e os núcleos interagem são captura eletrônica, espalhamento elástico e inelástico, e reações nucleares. O espalhamento elástico ocorre com mais eficiência com núcleos que possuam número atômico baixo, tecidos biológicos e materiais que possuam uma grande quantidade de hidrogênio. A excitação e a ionização produzidas são causadas pelos prótons ^[46].

4.2.4 Radiação Gama (γ)

São radiações eletromagnéticas de origem nuclear, sem carga e sem massa, com comprimentos de onda na região entre 3×10^{-9} cm a 3×10^{-11} cm ^[46].

Os raios gama emitidos por isótopos radioativos são monoenergéticos ou têm um pequeno número de energias discretas. O cobalto 60 e césio 137 são dois radioisótopos artificiais, usados recentemente como fontes de raios gama ^[46].

O cobalto 60 é obtido pela irradiação do cobalto 59 em reatores nucleares, enquanto que o cézio 137 é retirado do combustível nuclear consumido no reator nuclear. O cobalto 60 fornece radiação gama de alta energia, que é muito mais penetrante, mas o cézio 137 possui a vantagem de ter uma meia-vida maior, assim sendo, uma menor frequência de troca da fonte ^[46].

Diferentes das partículas α e β , que reduzem a suas energias através de pequenas transferências de energia, os fótons gama tem tendência de perder a maior parte de sua energia por meio de interações únicas. A decorrência é que, enquanto as partículas α e os elétrons são freados por absorvedores finos, uma fração dos fótons γ , na mesma condição, são completamente absorvidos, mas os restantes são transmitidos com sua energia inicial total.

Os raios gama não possuem alcance definido na matéria, utiliza-se o termo valor de espessura média para descrever o número de fótons transmitidos sem perda de energia para a espessura do material absorvedor. O valor de espessura média corresponde à espessura do absorvedor que é necessária para diminuir a intensidade da radiação gama à metade e pode ser calculado, se o coeficiente de atenuação linear total do material for conhecido. O coeficiente de atenuação linear total é a fração do feixe incidente desviado por unidade de espessura do absorvedor, que é constante para cada material e uma radiação de determinada energia, porém varia segundo o material e energia dos fótons de energias diferentes ^[46].

O polipropileno, quando irradiado por radiação gama à temperatura ambiente e sob vácuo ou na presença de um gás inerte, sofre predominantemente o processo de reticulação ^[48-50] e quebra de cadeias na degradação térmica e fotoquímica ^[49, 51].

4.2.5 Efeito Fotoelétrico

Os fótons de baixa energia interagem especialmente por meio do efeito fotoelétrico. Para os fótons de baixa energia, os elétrons são ejetados perpendiculares no sentido do fóton incidente, contudo, quando há um aumento na energia, a distribuição modifica imensamente. A energia e o momento são conservados pelo recuo do átomo ^[46].

Em materiais de baixo número atômico, a energia de ligação dos elétrons internos é pequena e os raios X e os elétrons secundários possuirão baixas energias e serão absorvidos nas proximidades da interação original. No entanto, materiais que possuem alto número atômico podem fornecer radiação secundária, com moderação energética. As interações fotoelétricas são mais possíveis para materiais com alto número atômico e para fótons de baixa energia [46].

4.2.6 Efeito Compton

O efeito Compton acontece quando um fóton interage com um elétron que está fracamente ligado ou livre, de uma maneira que o elétron é acelerado e o fóton espalhado com menor energia. A energia e o momento do fóton incidente são separados entre o fóton espalhado e o elétron recuado. O termo espalhamento incoerente pode ser empregado ao efeito Compton. Uma parte da energia destes fótons é mantida pelos fótons espalhados.

As interações Compton prevalecem para fótons de energias entre 1 e 5 MeV, em materiais que possuem número atômico alto, e podem possuir um alcance de energia alargado para materiais que possuem número atômico baixo [46].

4.2.7 Irradiação por Feixe de Elétrons

O processo de radiação por feixe de elétrons é largamente empregado para modificação de materiais poliméricos. A energia do feixe de elétrons é o produto da aceleração de voltagem pela corrente do feixe de elétrons, expressa em kW ($1 \text{ kW} = 10 \text{ mA} \times 100 \text{ kV}$) [52,53].

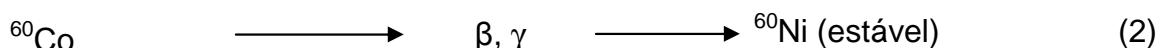
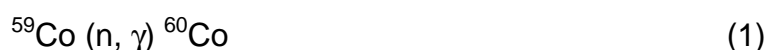
A corrente do feixe de elétrons que é o número de elétrons por segundo emitido pelo cátodo, medido em mA ($1 \text{ mA} = 6,25 \times 10^{15}$ elétrons por segundo) unidade de alta voltagem. A dose absorvida é um meio de cálculo da energia da radiação ionizante absorvida por unidade de massa do material processado. A unidade de dose absorvida é 1 Gray (Gy) = 1 J kg^{-1} e a taxa de dose é a dose absorvida por unidade de tempo, expressa em $\text{Gy s}^{-1} = \text{J kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Uma constante de aceleração de voltagem é proporcional à corrente do feixe de elétrons ^[52,53].

4.3 Irradiação de polímeros

Entende-se que o termo radiação de alta energia abrange todos os tipos de radiação eletromagnética ou corpuscular com energia quântica ou cinética, consideravelmente maior que as energias de ligação das moléculas [54, 55].

Os raios gama são ondas eletromagnéticas de alta energia da mesma natureza da luz visível ou ultravioleta, mas com um comprimento de onda menor. São formados por núcleos de isótopos radioativos naturais ou artificiais, sendo o mais utilizado, o cobalto 60. Por causa de sua longa meia-vida de 5,3 anos, e facilidade de preparação, este isótopo é obtido em reator nuclear e apresenta a seguinte reação de formação (EQ. 1), e o seguinte esquema de decaimento (EQ.2) [56].



A energia de β é de 0,314 MeV e a energia de γ é entre 1,173 MeV e 1,332 MeV [54].

A fonte de cobalto 60 emite raios gama que carregam uma energia média de 1,25 MeV que, ao interagir com o polímero, produzem alterações na sua estrutura. Quando o material polimérico é irradiado pode ocorrer a cisão de cadeia principal com a formação de radicais livres. Os radicais livres são átomos ou moléculas que têm um ou mais elétrons sem par disponível para formar as ligações químicas. Esses radicais podem se recombinar entre si, com o oxigênio do ar ou promover a reticulação entre as cadeias poliméricas [56].

De maneira geral, as mudanças químicas mais evidentes que incidem em polímeros pela ação da radiação de alta energia são: formação de produtos voláteis de baixa massa molar e ligações duplas C=C conjugadas ou não, quebra da cadeia principal ou reticulação. O produto volátil mais corriqueiro em

poliolefinas é o hidrogênio ou os produtos resultantes da decomposição dos substituintes ^[49].

Quando se discutem os efeitos da radiação de alta energia em polímeros, três aspectos devem ser considerados: a dose de radiação por tempo e de área, a temperatura e a presença ou não de oxigênio. Sabendo a dose aplicada no material é possível determinar o teor de radicais livres formados em função do tempo e isso vai influenciar na ocorrência de cisão de cadeias ou reticulação. A maior ou menor mobilidade dos macrorradicais formados impedirá ou favorecerá a recombinação. Neste caso, a associação da radiação com o aquecimento aumentará a movimentação dos radicais livres e diminuirá as recombinações ^[49].

No polipropileno exposto à radiação ionizante, há formação de radicais livres devido a mudanças químicas em sua estrutura. O polipropileno possui alta cristalinidade, e os radicais criados nesta fase possuem pouca mobilidade, portanto podem estar pouco disponíveis para reações em um longo período de tempo ^[50, 53].

Em materiais poliméricos sob radiação de alta energia e/ou feixe de elétrons, pode existir a possibilidade de formação de radical no grupo metila (CH₃) pendente que conduz a reticulação. Portanto, se o radical for formado na cadeia principal, o final da cadeia polimérica poderá reagir com o hidrogênio, provocando cisão irreversível. Ainda que os processos de cisão e reticulação de cadeias ocorram simultaneamente, o efeito global é a perda de propriedades físicas, químicas e térmicas do polímero ^[50, 53].

4.4 Radiólise de polímeros

Como já foi dito, os efeitos da radiação em polímeros incluem a formação de produtos gasosos, a diminuição de insaturações existentes e a produção de novas insaturações. Porém as duas reações que provocam as maiores alterações nas propriedades de um polímero são: a cisão das ligações na cadeia principal e a reticulação, que é a formação de ligações químicas entre moléculas poliméricas diferentes ^[56, 57].

Os polímeros são classificados em dois grupos, conforme o seu comportamento quando expostos à radiação. Os que predominantemente reticulam e os que cindem. Nos polímeros do tipo vinílico, normalmente predomina a cisão, quando há um átomo de carbono tetrassubstituído. Nos polímeros poliolefinicos, predomina a reticulação ^[47].

Normalmente é sugerido que a peça fundamental para a determinação do tipo de reação que irá acontecer é a energia livre de propagação. Quando essa energia é baixa, os fatores eletrônicos e estéricos favorecem a cisão. Frequentemente, a cisão e a reticulação ocorrem simultaneamente, dependendo da temperatura, cristalinidade, estereorregularidade e atmosfera ^[58].

4.5 Cisão de cadeias poliméricas

A cisão de cadeias ou o rompimento de uma ligação química ocorrerá quando a energia localizada nesta determinada ligação química for superior à energia de ligação. Esta energia pode ser fornecida de várias formas: luz (fotólise), radiação gama (radiólise), calor (termólise) ou cisalhamento (rompimento mecânico).

A fotólise é a quebra de ligação química por reação fotoquímica causada por absorção de luz de energia correspondente a uma transição eletrônica ou por transferência de energia de um sensibilizador em seu estado excitado.

A radiólise acontece pelo rompimento de ligações químicas com radiação de alta energia. A reação não é específica e ocorre de forma absolutamente aleatória.

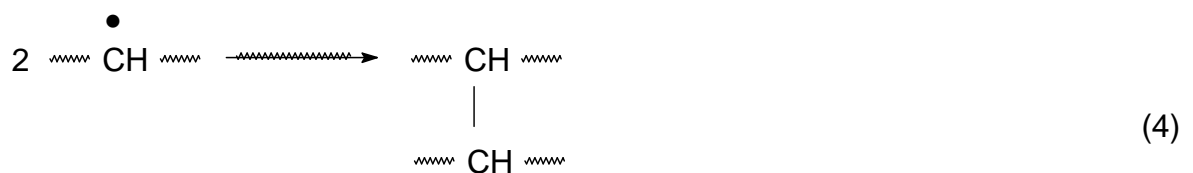
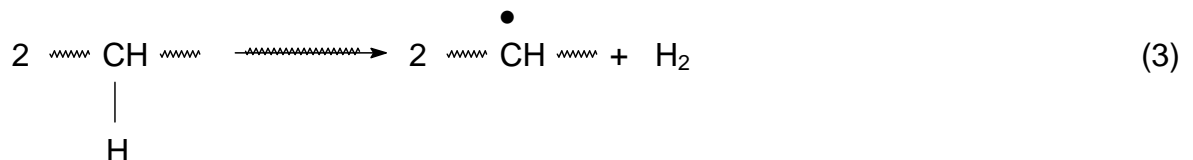
A termólise ocorre por rompimento de ligação química por efeito térmico. A energia da ligação dependerá, por exemplo, do número de ramificações do polímero, do tipo de substituintes ao longo da cadeia polimérica, da estereorregularidade, da existência ou não de defeitos originados da polimerização, entre outras. Está sujeita também a como esta energia se propaga ao longo da cadeia polimérica, podendo ocorrer mesmo à temperatura ambiente ^[49].

A cisão mecânica de ligações químicas pode ocorrer quando estes polímeros são submetidos a um esforço de cisalhamento. Também pode ser chamada de mecanólise ou triboquímica ^[49].

4.6 Reticulação de cadeias poliméricas

A reticulação consiste de reações bimoleculares dos radicais formados basicamente por reações de combinação entre as cadeias poliméricas adjacentes, contudo isso só é possível se as cadeias poliméricas não forem estericamente impedidas ^[46]. Os principais processos, nos quais as reações de reticulação de cadeias poliméricas podem ocorrer, são apresentados a seguir ^[47]:

1- Pode ocorrer a quebra de uma ligação C-H da cadeia polimérica (EQ. 3), gerando um átomo de hidrogênio, em seguida pela separação e um segundo átomo de hidrogênio de uma cadeia polimérica próxima, para produzir hidrogênio molecular. Os dois radicais poliméricos podem reagir, reticulando-se (EQ. 4).



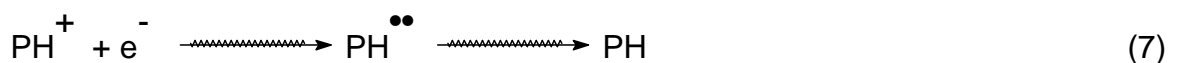
2 – Pode ocorrer a migração dos radicais, fruto da quebra das ligações C-H, ao longo das cadeias poliméricas até que dois destes radicais fiquem próximos o suficiente para formar a reticulação.

3 – As reações de grupos insaturados com átomos de hidrogênio para formar radicais de cadeias poliméricas para que possam se combinar.

A reticulação das cadeias poliméricas promove um aumento da massa molar média e há melhoria nas propriedades mecânicas e térmicas do material.

4.7 Espécies radiolíticas

A radiação ionizante em materiais poliméricos pode produzir espécies excitadas, por interação direta (EQ. 5) ou indireta (EQ. 6 e 7), por intermédio da neutralização dos íons formados [46].



Na qual, PH representa a molécula de um polímero.

As espécies excitadas ($\text{PH}^{\bullet\bullet}$) perdem uma parte de sua energia ligeiramente, por meio de choques com outras moléculas, atingindo um estado menos excitado (PH^{\bullet}) (EQ. 8) [46]:

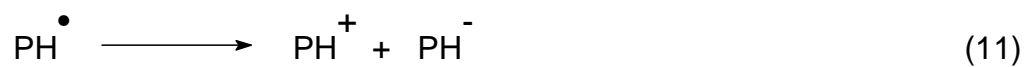
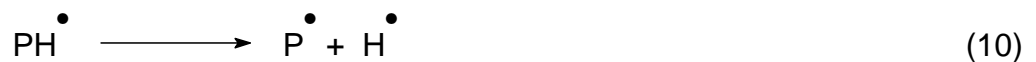


O que pode acontecer ainda é a formação de um ânion quando a captura do elétron é realizada por uma molécula neutra (EQ. 8) [58].

Essas moléculas excitadas podem retornar ao seu estado fundamental por emissão do excesso de energia, por meio da luminescência, sem que aconteça nenhuma reação (EQ. 9), por cisão homolítica das ligações, gerando

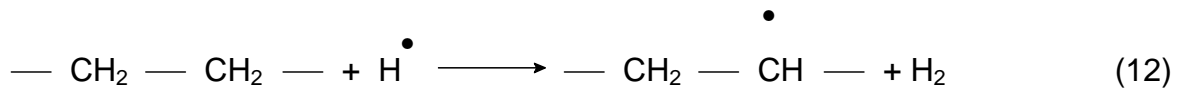
duas espécies radicalares (EQ. 10) ou por cisão heterolítica, formando um par iônico (EQ. 11) [46].

Contudo, a interação da radiação ionizante com materiais orgânicos promove, especialmente, a formação de radicais que podem ser observados por ressonância paramagnética eletrônica [58].

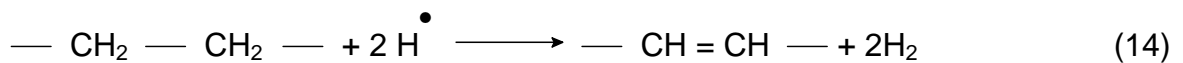


Quando os polímeros estão sendo irradiados podem ocorrer às seguintes reações (EQ. 12 a 19).

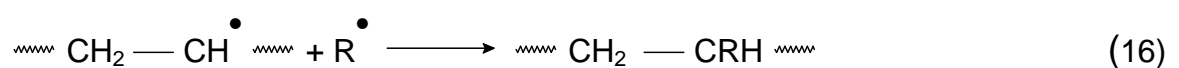
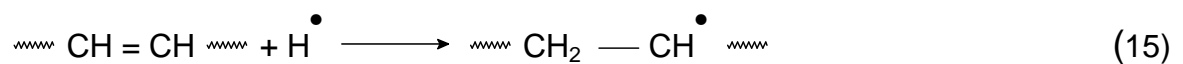
1 – A formação de hidrogênio molecular pela retirada de um átomo de hidrogênio da cadeia polimérica (EQ. 12) ou por recombinação do radical hidrogênio (EQ. 13):



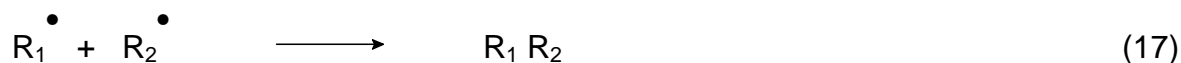
2- A formação de duplas ligações:



3 – A saturação da dupla ligação na cadeia polimérica:



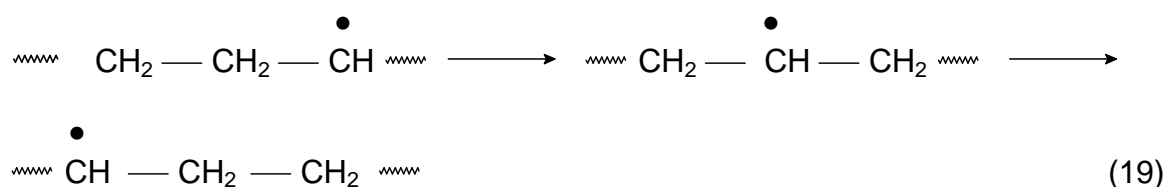
4 – A recombinação dos radicais formados, com resultado no aumento da cadeia, ramificações e grupos laterais:



5 – A transferência entre cadeias:



6 – As migrações dos radicais pela cadeia central:



Os radicais formados pela cisão de cadeia principal têm tendência a reagir por meio de reações de desproporcionamento.

4.7.1 Oxidação radiolítica

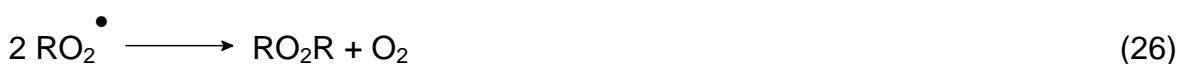
A irradiação de polímeros na presença de ar pode provocar a degradação oxidativa. Em certas condições, o oxigênio tem grande influência na degradação química. As propriedades físicas e químicas do material resultante podem ser bem diferentes daquelas obtidas sob atmosfera inerte. Para diversos polímeros, a irradiação na presença de ar promove a cisão de cadeia principal. Devido a isso, materiais que habitualmente reticulam em atmosfera inerte, sofrem predominantemente cisão da cadeia principal sob condições oxidantes. Deste modo, em diversos casos, os danos decorrentes da irradiação acontecem com doses muito menores que as necessárias para causar alterações significativas na falta de oxigênio ^[59].

O oxigênio reage com os radicais livres, formados pela irradiação do polímero, e as reações de degradação são similares às que acontecem por outros

meios, como temperaturas elevadas, luz ultravioleta, tensão mecânica, iniciação química envolvendo radicais, entre outras [59].

Com a sua elevada mobilidade de difusão e a sua grande afinidade por radicais, o oxigênio age como um aprisionador de radicais, evitando que as reações aconteçam por intermédio dos processos mencionados na ausência de ar e direcionando o sentido das reações para caminhos predominantemente oxidativos. Os produtos das reações químicas abrangem estruturas oxidadas no polímero, como cetonas, ácidos carboxílicos e álcoois, e também espécies peroxidadas, incluindo produtos gasosos, como CO, CO₂ e H₂O [59].

A decomposição de peróxidos (EQ. 20 a 26), nos passos de ramificação da cadeia, ajuda na formação de radicais similares a aqueles formados pela irradiação direta do material. Devido a este fato, podemos citar duas implicações importantes.



1 – Com a possibilidade de um grande número de peróxidos serem formados por intermédio de passos repetitivos de propagação e cada peróxido pode decompor-se para formar dois novos radicais. Por meio deste mecanismo pode-se levar a um acréscimo no total de radicais presentes no sistema, se comparado com o sistema sob atmosfera inerte.

2 – O processo de decomposição de peróxidos possui energia de ativação discretamente baixa, induzindo termicamente, introduzindo uma

dependência tempo-temperatura neste processo. Essa dependência pode levar a outros efeitos como a taxa de dose, efeitos térmicos e efeitos pós-irradiação.

4.8 Enxertia

Essencialmente, existem três diferentes métodos de enxertia por irradiação, que são utilizados na produção de copolímeros ^[54]:

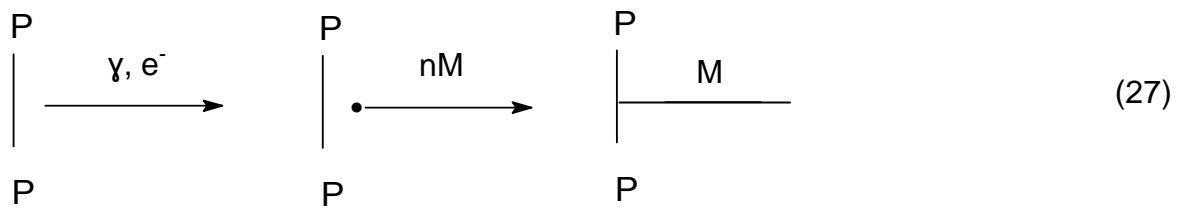
- Método da irradiação simultânea: o polímero é irradiado em presença do monômero ou de uma solução monomérica;
- Método da pré-irradiação: o polímero é irradiado sem a presença do monômero e do ar; Após a criação de sítios ativos, a matriz polimérica é colocada em contato com o monômero.
- Método da peroxidação induzida por radiação (ou método indireto).

Neste método deve-se tomar cuidado para a total eliminação de resíduos de peróxidos, pois se não houver esse cuidado, o polímero pode apresentar, por exemplo, quebra de cadeia principal ^[54].

4.8.1 Método da irradiação simultânea

Vários procedimentos foram desenvolvidos para modificar as propriedades de uma matriz polimérica por meio de copolimerização utilizando a iniciação via radiação ionizante. As técnicas de enxertia têm como alicerce a capacidade da radiação ionizante de gerar um sítio ativo na cadeia polimérica. Esses sítios ativos são, habitualmente, radicais livres, e a maior parte das reações de enxertia por radiação ocorre via mecanismo de radicais livres ^[60].

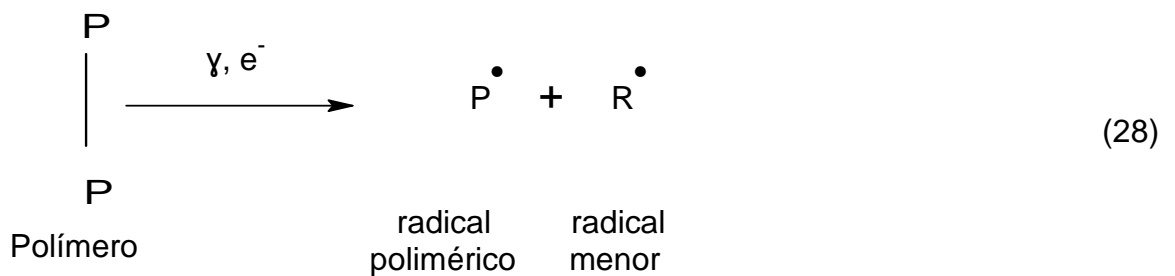
Por esse método, uma superfície polimérica é colocada em contato com o monômero M (que podem estar na forma líquida, vapor ou ainda diluído em um dado solvente) e ambos são irradiados simultaneamente ^[61, 62]. A irradiação induz a formação de sítios ativos na cadeia polimérica da superfície do substrato e/ou monômero M, resultando deste modo na copolimerização por enxertia (EQ. 27):



Esse mecanismo de copolimerização por intermédio da radiação ionizante pode ser dividido em três etapas ^[63], que serão descritas a seguir:

1ª Etapa - Iniciação

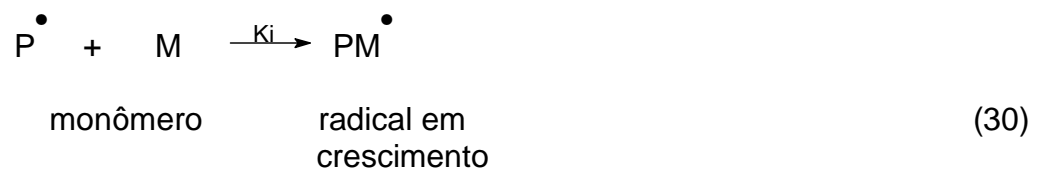
A matriz polimérica quando exposta à radiação ionizante produz os radicais da reação (EQ. 28):



A velocidade de constituição dos radicais, P^\bullet e R^\bullet , depende da intensidade da radiação (I), onde K é uma constante de velocidade (EQ 29).

$$R = K I \quad (29)$$

O radical P leva à reação de propagação (EQ 30):



A velocidade na qual a iniciação da reação de enxertia é descrita está apresentada na EQ 31.

$$R_i = K_i [P^\bullet] \times M \quad (31)$$

na qual, K_i é uma constante para a iniciação da reação de enxertia.

2ª Etapa – Propagação (EQ 32).



Nesta etapa, a velocidade de propagação (R_p) depende unicamente da concentração de radicais livres e do monômero (EQ 33).

$$R_p = K_i [PM_n^\bullet] \times [M] \quad (33)$$

3ª Etapa – Terminação

Se dois macroradicaís se combinam logo, a reação está terminada e o copolímero de enxerto é constituído. A velocidade de terminação (R_t) depende unicamente do quadrado da concentração de radicais (EQ 34):

$$R_t = 2K_t [PM_n^\bullet]^2 \quad (34)$$

Dessa maneira, a velocidade da reação de terminação cresce mais rapidamente que a reação de propagação quando a concentração de radicais é aumentada.

Quando o monômero M está sendo irradiado no mesmo instante durante o processo de enxertia, fatalmente se formam cadeias de homopolímero (pM) resultantes da reação envolvendo radicais M^\bullet . Esses homopolímeros, na

maioria das vezes, necessitam ser removidos por exaustiva extração com solvente adequado, separando-se assim o copolímero desejado (EQ 35 a 37):



Fora a dose de irradiação, a taxa de dose e concentração do monômero, o solvente empregado também é fator de grande importância no grau de enxertia. O processo de enxertia pode ser modificado pela difusão das moléculas do monômero e do solvente dentro da matriz polimérica. Para alcançar um alto nível de enxertia, o monômero deve atingir o maior número possível dos radicais formados na matriz polimérica ^[64].

4.8.2 Método da pré-irradiação

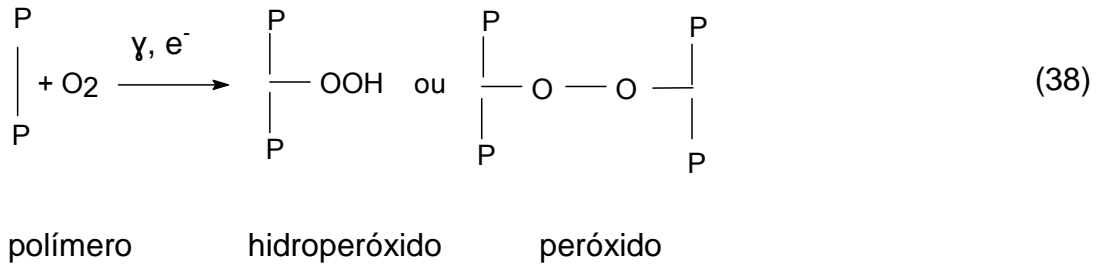
A pré-irradiação envolve a irradiação da matriz polimérica com ausência do monômero e depois de criados os sítios ativos, apenas então a matriz polimérica é colocada em contato com o monômero. A enxertia por esse método acontece pela reação do monômero com os radicais capturados na matriz polimérica. Esta técnica é quase inteiramente inibida pelo oxigênio, exigindo procedimentos de aeração ^[58].

4.8.3 Método da irradiação por peroxidação

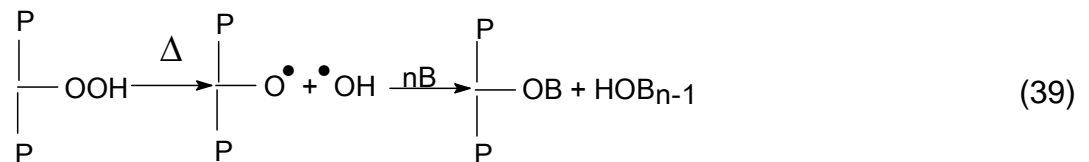
Este método consiste na irradiação de uma matriz polimérica em presença de ar, induzindo a obtenção de peróxidos e hidroperóxidos. Esses grupos peróxidos são estáveis e o polímero pode ser guardado a baixas temperaturas sem a perda de sua atividade. Se os grupos peróxidos forem aquecidos na presença de monômeros vinílicos e ausência de ar, podem se

decompor, liberando radicais livres que podem dar início ao processo de enxertia ^[65]. A sequência reacional pode ser representada nas equações EQ. 38 e 39.

a) A formação de hidroperóxido ou de peróxido (EQ. 38).



b) A formação de um copolímero de enxerto (EQ. 39).



Por intermédio deste processo, uma elevada eficiência de enxertia pode ser atingida, sendo que a dose e a taxa de dose da irradiação são fatores de extrema importância.

Por teoria qualquer polímero pode ser enxertado empregando-se a radiação. Entretanto, a eficiência do processo de enxertia depende da natureza da matriz polimérica bem como o monômero usado. A eficiência da enxertia induzida pela radiação ionizante depende do rendimento dos radicais livres da matriz polimérica e do monômero utilizado ^[66].

5 HMSPP: POLIPROPILENO COM ALTA RESISTÊNCIA DO FUNDIDO

A resistência do fundido ou força tênsil é uma propriedade similar a resistência à tração de materiais sólidos. Mas nesse caso a resistência à tração é mensurada em uma massa de material fundido.

Os polímeros são considerados materiais viscoelásticos, uma vez que, possuem uma fase elástica e uma fase viscosa. Quando é estudada a resistência do fundido sob fluxo, estamos mencionando a viscosidade elongacional. O conceito de viscosidade está ligado ao cisalhamento de um fluido em uma superfície.

Em reologia, a viscosidade elongacional (fluxo livre de moléculas de um material contra elas mesmas) pode ser expressa como forças normais, pois são perpendiculares ao sentido do fluxo e estão sujeitas às forças de atração intermoleculares, conferindo ao fluido uma propriedade elástica.

É muito importante entender a resistência do fundido, pois os polímeros precisam ser processados no estado fundido e é necessária certa resistência em alguns processos como sopro, extrusão de filmes, formação de espumas, termoformagem, estiramento de fibras, entre outras.

O polipropileno não oferece resistência ao estiramento durante o alongamento no estado fundido, e isso causa rupturas indevidas, falta de homogeneidade dimensional e defeitos visíveis durante o processamento. Isso ocorre devido ao polipropileno possuir uma estrutura molecular totalmente linear e também possuir baixa interação molecular ^[29]. Essa carência ocasiona diversos problemas em processos de produção que necessitam de um rápido estiramento da massa polimérica fundida. Os mais comuns são: escoamento sem controle durante o processo de termoformagem, instabilidade de bolhas na obtenção de espumas, ocorrência de rasgo na direção de puxamento, formação de rugas e falta de homogeneidade de espessura ^[28].

Devido a esses problemas, foi desenvolvido um novo polipropileno com estrutura molecular modificada e com características únicas: maior resistência do fundido e da viscosidade elongacional. É chamado de polipropileno de alta

resistência do fundido, conhecido também como *high melt strenght polypropylene* (HMSPP) [29].

Com a enxertia de ramificações de cadeia neste polímero, há melhorias na sua viscosidade elongacional no estado fundido, resultando no HMSPP. O aumento da resistência do fundido e da extensibilidade do polímero fundido se deve ao aumento da densidade de emaranhamento das macromoléculas. Este emaranhamento pode ser consequência da presença e da quantidade de ramificações na cadeia, da polidispersividade do material e da reticulação entre cadeias [29,30].

O polipropileno com ramificações está sendo utilizado em novos produtos, sobretudo para aplicação em filmes onde a resistência do fundido durante o estiramento torna-se fator muito importante para a qualidade do filme [29, 67].

Gradativamente o HMSPP está ganhando mercado em diversas aplicações como: produção de filmes, pratos e folhas de polipropileno espumado, bandejas translúcidas para embalagens em geral, espumas técnicas para preencher portas, painéis acústicos e coberturas fronteiriças na indústria automobilística, fibras de alta tenacidade, recipientes para alimentos e de aquecimento em micro-ondas, devido às propriedades de alta resistência do fundido e tenacidade [28].

Galli e Vecellio (2001) [68] estudaram o mercado em crescimento de poliolefinas e suas tendências. Nesta conjuntura se insere o fato de que o polipropileno tem baixa resistência do fundido, o que limita seu uso em determinadas aplicações. Porém, com as tecnologias disponíveis no mercado, empresas como Montell e Himont foram capazes de produzir, com eficiência, longas ramificações na cadeia principal do polipropileno e, portanto, obter uma nova família de polipropilenos exibindo a característica de alta resistência do fundido. Essas tecnologias empregam o processo de radiação.

O polipropileno irradiado, após o processo de desativação dos radicais livres, FIG. 3, pode ser misturado ao polipropileno tradicional ou vendido puro. Este processo patenteado pela Montell é bem simples e ambientalmente limpo.

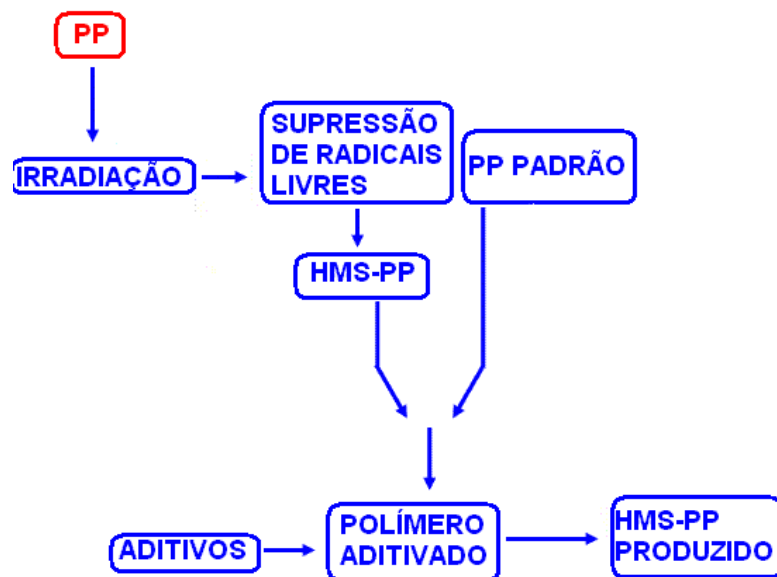


FIGURA 3 – Esquema simplificado do processo para a produção de HMSPP

O polipropileno sem irradiação possui um mercado limitado, em relação a algumas tecnologias de processamento como, por exemplo, a termoformagem, moldagem por sopro, espumas e extrusão de filmes. O HMSPP como novo material tem características reológicas que o diferem das resinas de polipropileno convencionais e abre novas oportunidades para o polipropileno antes limitadas por algumas tecnologias de processamento em novos campos de aplicação:

- Termoformagem para o mercado de refrigeradores (competindo com os polímeros, acrilonitrila-butadieno-estireno - ABS e poliestireno - PS);
- No processo de extrusão, podendo utilizar a velocidade de duas vezes a do processo convencional;
- Em filmes e embalagens para indústria alimentícia;
- Em tecidos;
- No processo de moldagem por sopro (HMSPP é mais competitivo que o polietileno de alta densidade - HDPE);
- Em espumas e isolamento (competindo com PS).

As empresas Chisso, Borealis e Montell comercializam o polipropileno de alta resistência do fundido obtido por radiação, permitindo competir

efetivamente na extrusão de espumas, extrusão de placas e termoformagem, produção de fibras e parte de moldagem por sopro [28].

Touati *et al.* (2007) [4] estudaram o efeito da radiação gama (nas doses entre 0-100 kGy) na degradação oxidativa e na estrutura e propriedades de nanocompósitos de polipropileno com a adição de 5 % de argila Cloisite 15A e 20 % de polipropileno graftizado com anidrido maleico (PP-*g*-AM). Amostras com adição ou sem adição de anidrido maleico, causaram mudanças drásticas na estrutura, morfologia, propriedades mecânicas e térmicas, especialmente para doses acima de 20 kGy. Entretanto, os resultados obtidos indicam que os nanocompósitos são mais sensíveis à irradiação gama em relação ao polipropileno puro. Foi proposto que as amostras dos nanocompósitos sujeitaram-se oxidação por catálise e subsequente formação de radicais livres na matriz de polipropileno, reduzindo as propriedades mecânicas e térmicas desses nanocompósitos.

Bhattacharya *et al.* (2009) [69] estudaram o comportamento de espuma de nanocompósito de HMSPP com a argila Cloisite 20A com concentrações entre 2 % e 10 % em massa desta argila. Houve um aumento na nucleação das células de espuma com a adição de argila até 4 % em massa. Acima de 4 % em massa houve redução da nucleação das células, que pode ser atribuída à dispersão aleatória da argila e também a uma interação entre as partículas de argila.

6 ARGILAS

A argila é definida como um material natural, terroso, de granulação fina, que na maioria das vezes adquire, quando umedecido com água, certa plasticidade. As argilas são formadas basicamente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. Argila também pode designar o nome de um grupo de partículas do solo cujas dimensões se encontram entre uma faixa delimitada de valores ^[22].

Desde a década de 1920, diversos estudos têm sido realizados sobre a composição, a estrutura e as propriedades fundamentais dos constituintes das argilas e solos. Há estudos das formas de ocorrência e a gênese das diversas formas de argilas, dos solos e dos depósitos de interesse industrial e, em específico, a relação dos argilominerais presentes nas argilas com suas propriedades tecnológicas ^[22].

As argilas são constituídas geralmente por partículas cristalinas muito pequenas de um número restrito de minerais conhecidos como argilominerais. Qualquer argila pode ser composta por partículas de um argilomineral ou por uma mistura de vários argilominerais. Os argilominerais, como foi mencionado, são compostos por silicatos hidratados de alumínio, magnésio e ferro, contendo ainda, na maioria das vezes, certo teor de elementos alcalinos e alcalino terrosos. Além dos argilominerais, as argilas possuem normalmente, outros materiais e minerais tais como “matéria orgânica”, sais solúveis e partículas de quartzo, pirita, mica, calcita, dolomita e outros minerais residuais, e podem ter também minerais não cristalinos ou amorfos ^[22].

Segundo (Grim, 1953 e 1958), o nome “argila” é empregado para designar uma rocha e também como um termo para apontar uma faixa de dimensões de partículas na análise mecânica de rochas sedimentares e solos.

A plasticidade pode ser entendida como uma propriedade do material úmido permanecer deformado (sem a sua ruptura) pela aplicação de uma tensão, sendo que a deformação é mantida quando a tensão aplicada é retirada.

A dificuldade da definição é a de que determinados materiais argilosos ou de argila não satisfazem a todas as especificações: um exemplo são as argilas

tipo duras (*flint – clays*), pois elas não apresentam plasticidade quando misturadas com água, apesar de ter outras características de argila [22].

O termo argila não tem uma definição geral: é utilizado para os materiais que são decorrentes do intemperismo, da ação hidrotermal ou que se depositaram como sedimentos fluviais, marinhos ou eólicos [22].

Em termos de granulometria, a “fração argila” é a fração de uma argila que possui partículas de menores diâmetros, normalmente inferior a 2 μm . No entanto não existe uma divisão universalmente aceita entre a granulometria dos “argilominerais” ou “minerais de argila” nos sedimentos argilosos mas, devido a um enorme número de análises granulométricas, foi demonstrado que há uma tendência geral de que os argilominerais se concentrem na fração de diâmetro inferior a 2 μm [22].

Essas análises granulométricas também apontaram que os “não argilominerais” são usualmente ausentes na fração de diâmetro inferior de 2 μm . Devido a essas análises, partículas acima de 2 μm são consideradas não argilominerais e partículas abaixo de 2 μm são consideradas argilominerais [22].

Os tipos especiais de argilas como caulins, bentonitas, argilas bolas (*ball-clays*), argilas refratárias, argilas duras (*flint-clays*), terras fúleres possuem definições particulares, que podem apresentar diversas variações, quer devido ao emprego tecnológico da argila, quer devido à origem geológica ou a composição mineralógica da argila [22].

Desta forma, as seguintes definições podem ser apresentadas quanto aos termos “argila” e “argilomineral” [22].

- Mineral: Corpo inorgânico, de formação natural na crosta terrestre, homogêneo, podendo ter impurezas em pequenas proporções, podendo ser amorfo ou cristalino e que possui uma composição química definida e estrutura cristalina característica.
- Rocha: É todo o material que compõe a crosta terrestre, formado por um ou mais minerais de composição e propriedades diversas e é nitidamente individualizado.

- Argila: É uma rocha finamente dividida, formada basicamente por argilominerais, podendo haver minerais que não são considerados argilominerais (calcita, dolomita, gipsita, quartzo, aluminita, pirita e outros), matéria orgânica e outras impurezas.

A “fração argila” com diâmetro inferior a 2 μm pode ser obtida após a sedimentação de uma dispersão de argila em água (1 g em 100 ml de água), utilizando um defloculante (por exemplo, silicato de sódio, hidróxido de sódio ou amônio). Após 48 horas, ocorre a sedimentação dos argilominerais, matéria orgânica e outros minerais ^[22].

6.1 Caracterização de uma argila

A argila pode ser caracterizada nas seguintes maneiras: nos estados bruto, natural ou original; após a desagregação, moagem, com ou sem separação granulométrica em uma ou mais peneiras a seco; após a separação em meio líquido através de peneiras, floculação e secagem. Portanto a amostra de argila a ser caracterizada deve ser bem descrita quanto ao tratamento anteriormente recebido.

Os grupos de argilominerais apresentam variações em propriedades causadas pelas substituições isomórficas de cátions trocáveis ^[22].

Ao caracterizar uma argila, de maneira especial visando o seu uso tecnológico, é preciso conhecer a variação de suas propriedades, pois necessita não só o emprego de técnicas comuns (como as de medir as propriedades físico-mecânicas) como também as mais complexas, como as de análise química, troca de cátions, difração de raios X, análises térmicas, espectroscopia na região do infravermelho, microscopia eletrônica de transmissão (para determinar a morfologia das partículas individualizadas de argilominerais) ou de varredura (para determinar a textura de agregados naturais dos argilominerais antes ou após um tratamento industrial ^[22]).

6.2 Bentonita

O nome bentonita foi dado em função de um depósito descoberto em Fort Benton, Wyoming (EUA), onde ela foi caracterizada como um tipo especial de argila. Todas as bentonitas têm algum ou diversos argilominerais do grupo da montmorilonita ou esmectita, como argilomineral predominante. As argilas bentoníticas e as terras fuller possuem a maior porcentagem de montmorilonita. Nos Estados Unidos, consideraram-se bentonitas as montmorilonitas que são provenientes da alteração *in situ* de cinzas vulcânicas [22].

De uma forma geral, as bentonitas podem ser classificadas em dois tipos, segundo a conceituação norte-americana: as bentonitas que incham e as bentonitas que não incham. Há confusão entre os termos “inchamento”, e o termo “expansão basal”, porém são termos distintos, pois o primeiro refere-se a uma propriedade macroscópica em meio aquoso, e o segundo refere-se a uma propriedade cristalina estrutural do plano basal (001) específica dos argilominerais montmoriloníticos. As bentonitas que não incham compreendem argilas que habitualmente são chamadas meta ou sub-bentonitas, que, além de montmorilonita, costumam possuir argilominerais de camadas mistas illita-montmorilonita [22].

Bentonitas que incham. Essas argilas têm capacidade de inchar até vinte vezes o volume da argila seca, quando colocadas em água. Quando esse tipo de argila é colocada em água, entra em uma suspensão formando espontaneamente um sol ou gel tixotrópico, permanecendo em suspensão estável por meses. Por meio deste ensaio é possível identificar esse tipo de argila, pois nenhuma outra apresenta essa propriedade de inchamento. Na natureza, as bentonitas podem ser encontradas nas cores que variam de branca ou creme, normalmente creme-esverdeada, e cores como cinza, azul, verde e rosa [22].

Bentonitas que não incham: A composição mineralógica é idêntica às bentonitas que incham, a única diferença é nos cátions trocáveis, que são predominantemente cálcio e magnésio. Há um grau elevado de magnésio ou ferro em substituição isomórfica na folha octaédrica, nesse tipo de bentonita que não incha. Na bentonita sódica, a troca do sódio por cálcio ou por magnésio destrói a

propriedade de inchar e dispersar espontaneamente em água, além da tixotropia. Esta argila deposita e permanece precipitada, não formando géis tixotrópicos (portanto não mais defloculam facilmente em água). Se houver substituição total do cálcio e o do magnésio pelo sódio, a propriedade de inchamento e de dispersão espontânea em água é adquirida se o magnésio e o ferro em substituição isomórfica forem em proporção baixa [22].

Ainda que existam usos que são comuns a ambos os tipos de bentonitas, há uma utilização que é específica do tipo que não incha e que parece ser consequência da diferença de cátion trocável: por tratamento com ácidos inorgânicos concentrados, as bentonitas que não incham produzem “argilas descorantes ativadas”, que são utilizadas no descoramento ou branqueamento de óleos minerais, vegetais e animais. As bentonitas sódicas que incham não respondem de maneira satisfatória a esse tratamento ácido, pois são decompostas completamente pelo tratamento com ácidos inorgânicos fortes [22].

No conceito geológico, a bentonita é uma argila montmorilonítica gerada pela alteração *in situ* de cinzas vulcânicas ácidas (50 % de SiO₂). Segundo essa definição, somente argilas montmoriloníticas que possuírem essa origem geológica específica, podem ser cientificamente chamadas bentonitas [22].

Devido ao interesse tecnológico das bentonitas, principalmente das bentonitas sódicas e cálcicas, outros depósitos de argilas montmoriloníticas foram descobertos, porém não originárias de cinzas vulcânicas, mas por reação química em presença de água (por troca de cátions, às vezes, de forma equivocada são chamadas de argilas “peptizadas”) constituída de sódio ou cálcio, que produzem argilas montmoriloníticas sódicas ou cálcicas, com propriedades tecnológicas iguais às verdadeiras bentonitas de origem vulcânica naturalmente sódicas ou cálcicas [22].

6.3 Classificação e Propriedades de Argilas

As argilas são sistemas complexos devido às diversas condições geológicas de sua formação, podendo variar na composição mineralógica qualitativa ou quantitativa dentro dos argilominerais, cristalinos ou amorfos, com diferenças relativas dos minerais e do grau de substituição isomórfica nos

reticulados cristalinos. Também variam nos componentes dos não argilominerais cristalinos (silicatos, hidróxidos, óxidos, carbonatos, nitratos, sulfatos, sulfetos) ou amorfos (ácidos silícicos, hidróxidos, ácido húmico e humatos) e podem variar qualitativa e quantitativamente ^[22].

Por isso não é possível descrever uma argila por um número pequeno de propriedades. Na maioria das vezes são os seguintes fatores que controlam as propriedades que uma determinada argila possui ^[22]:

- A composição mineralógica dos argilominerais e dos não argilominerais qualitativa e quantitativamente, e a distribuição granulométrica das partículas.
- O teor em eletrólitos dos cátions trocáveis, e dos sais solúveis, qualitativa e quantitativamente.
- A natureza e o teor de componentes orgânicos.
- As características texturais da argila, como forma dos grãos de quartzo, grau de orientação ou paralelismo das partículas dos argilominerais, entre outros.

A composição química não foi citada nesta lista devido a ela entrar na composição mineralógica da argila. Apesar disso, informações obtidas pela análise química, isoladamente, sem a informação adicional por difração de raios X, análise térmica diferencial e dentre outros métodos informam muito pouco em torno das propriedades de uma argila e podem, às vezes, levar a conclusões equivocadas.

Essa dificuldade na classificação das mesmas, foi levando ao conceito de que não existem duas argilas idênticas. Por isso, a identificação das argilas é realizada pela localidade onde foram extraídas, utilizando-se também nomes de países ^[22].

Outras classificações de origem geológica podem ser utilizadas, na maioria das vezes são denominadas argilas primárias ou residuais quando ocorrem no lugar em que se formaram, a partir da rocha matriz ou argilas secundárias ou sedimentares, devido a estes depósitos se formarem a distâncias consideráveis do local de formação a partir da rocha matriz ^[22].

6.4 Identificação dos Argilominerais por Difração de Raios X pelo Método do Pó

A identificação dos argilominerais em uma argila é relativamente simples quando a amostra possui somente um argilomineral. Quando há misturas de outros argilominerais de diversos grupos normalmente há dificuldades devido à possibilidade de interferência nos mais variados métodos de identificação e também pelo fato de determinados argilominerais não serem encontrados abaixo do teor da amostra, teor esse que varia com o argilomineral e com o método de ensaio ^[22].

Na maioria das vezes são empregadas as técnicas de análise térmica diferencial, a microscopia eletrônica, a difração de raios X e a espectroscopia no infravermelho para a identificação. Quando os argilominerais são bem puros, um único método pode ser satisfatório para a identificação sem equívocos do argilomineral presente. Quando há mistura, o emprego de todos os métodos de identificação é recomendável, pois cada um pode fornecer uma informação e o conjunto de informações pode determinar a composição mineralógica com maior exatidão ^[22].

De uma forma geral, a identificação dos grupos pode ser obtida pela técnica de difração de raios X a partir do valor medido para a distância interplanar basal do argilomineral, separando em suspensão aquosa como “a fração argila” e por secagens desta suspensão em uma lâmina de vidro. A utilização da técnica de difração de raios X com registro gráfico, combinado com as propriedades específicas de expansão da distância interplanar basal pelo acréscimo de substâncias orgânicas, como etilenoglicol e de transformações térmicas de cada argilomineral, admite-se uma diferenciação satisfatória dentro dos grupos de mesma distância interplanar basal ou dentro de um mesmo grupo. Apesar disso, interferências devidas a reações entre si de diferentes argilominerais em temperaturas altas podem acontecer, portanto é necessário o emprego de outras técnicas de identificação ^[22].

A identificação dos silicatos em camadas e fibrosos pode ser realizada a partir da distância interplanar basal, medida em espécime orientado por secagem ou prensagem sobre o suporte para difração de raios X pelo método do pó ^[22].

Os argilominerais montmoriloníticos são identificados pelo valor do espaçamento do plano (060) que permite a diferenciação em montmorilonitas ditrioctaédricas e pela análise química que identifica as espécies mineralógicas como extremos ou membros de uma determinada série de argilominerais. Por meio desses dados é possível preparar um plano para a identificação de misturas de argilominerais, pelo menos nos grupos, por meio da distância interplanar basal e do plano (060), se for detectável, do efeito do aquecimento em diversas temperaturas e da expansibilidade das camadas com etilenoglicol ou glicerol. As técnicas de identificação que foram citadas fornecem subsídio para a identificação dos argilominerais individuais presentes na mistura ^[22].

6.5 Montmorilonita ou Esmectita

Os argilominerais do grupo da montmorilonita (a própria montmorilonita, beidelita, nontronita, volconscoíta, saponita, sauconita, hectorita) são formadas por duas folhas de silicato tetraédricas, com uma folha central octaédrica, unidas entre si por oxigênios comuns às folhas (FIG. 4).

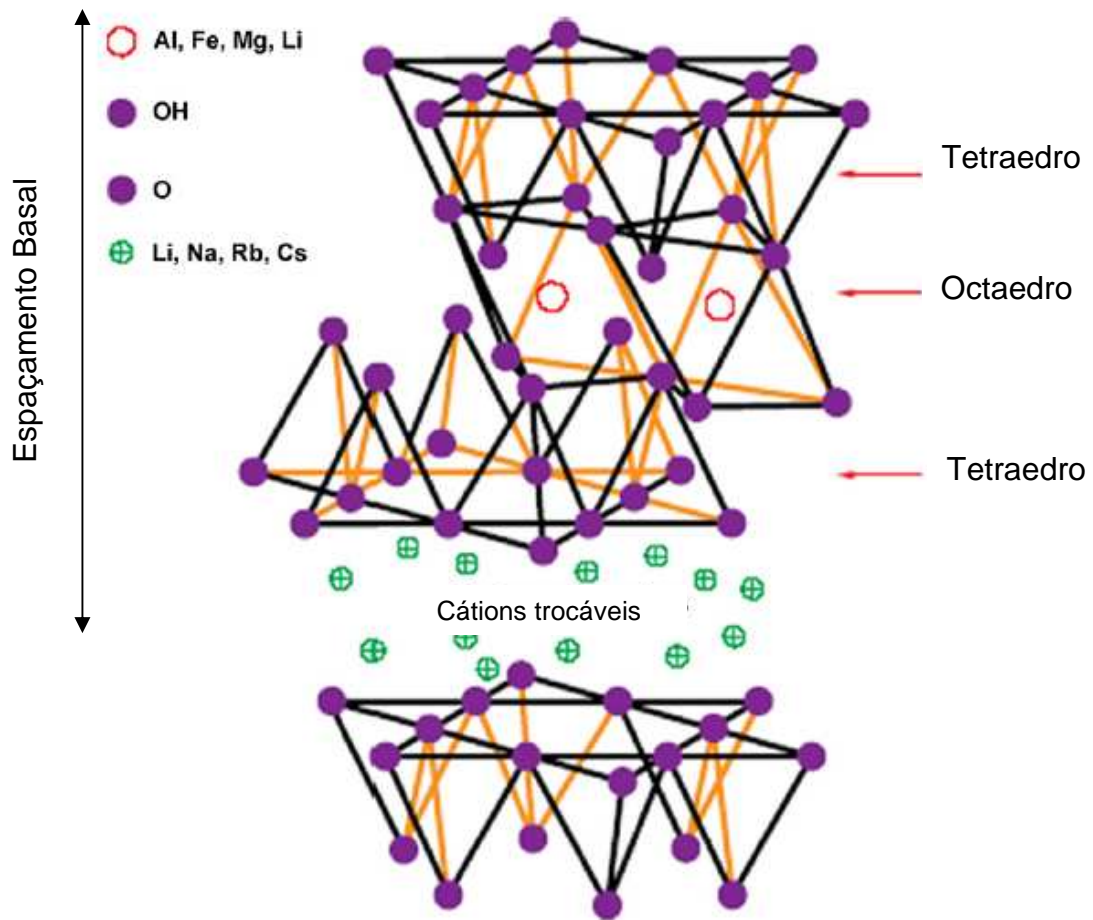


FIGURA 4 – Adaptado da literatura ^[15]. Estrutura dos filossilicatos 2:1.

As folhas são contínuas e estão empilhadas sem ordem, em alguns tipos, e com certa ordem em outros. Podem ocorrer substituições isomórficas em um percentual moderado (até 15 %) do alumínio por silício nas posições tetraédricas e a população das posições octaédricas pode ser alumínio, ferro, magnésio e outros, isoladamente ou em combinação. Todas as posições octaédricas podem ser ocupadas de formas trioctaédricas (saponita, sauconita, hectorita) ou somente dois terços delas podem estar preenchidas de formas dioctaédricas (montmorilonita, beidelita, nontronita, volconsoita) ^[22].

A quantidade de posições catiônicas é grande, por isso as camadas encontram-se desequilibradas eletricamente com uma deficiência de cargas positivas de aproximadamente de 0,66 cátion monovalente por célula unitária. Esta deficiência é equilibrada fundamentalmente por cátions hidratados entre as camadas estruturais. Os cátions neutros não são fixados irreversivelmente e

podem ser substituídos por outros cátions. As camadas sucessivas ligadas fracamente entre si e camadas de água ou de moléculas polares, de espessuras variáveis, podem adentrar entre elas, separando-as completamente, quando as distâncias interplanares ficam superiores a 40 Å [22].

O espaçamento basal aumenta, quando os argilominerais montmoriloníticos anidros são colocados em água ou em ambientes úmidos, os cátions trocáveis se hidratam, nessas condições, os cátions interlamelares são capazes de serem substituídos por outros cátions por uma reação química estequiométrica. A espessura interlamelar altera com a natureza do cátion interlamelar, da quantidade de água disponível ou de outras moléculas polares sem modificar os valores das reflexões cristalinas hkl . Deste modo, o argilomineral natural não possui distância interplanar basal $d(001)$ fixa. A fórmula teórica do grupo da montmorilonita é $Al_4Si_8O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$ (n = água interlamelar), no entanto, os argilominerais naturais sempre diferem dessa composição devido às substituições isomórficas no reticulado cristalino e nos cátions trocáveis [22].

A ligação química fraca entre as camadas e o alto grau de substituição isomórfica facilita a clivagem em meio líquido das partículas de argilominerais montmoriloníticos, pois há uma tendência muito elevada de ocorrer separação das camadas estruturais em meio aquoso, podendo chegar até a monocamada estrutural de 10 Å, observável em microscopia eletrônica, principalmente quando os cátions saturantes são Na^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+ [22].

Devido a esses fatos, as partículas de montmorilonita são geralmente de pequeno diâmetro e extremamente finas. Contudo não tem sentido medir a distribuição granulométrica de uma montmorilonita sódica, uma vez que as variações na concentração da fase dispersa e do eletrólito dispersante provocam uma separação ou agregação das camadas estruturais. As montmorilonitas sempre estão agregadas em uma espessura variável, com um mínimo de até 10 Å, das camadas unitárias estruturais em função dos eletrólitos do meio. Não há como separar um cristal ou partícula da montmorilonita, pois o cristal mínimo de montmorilonita é a camada unitária 2:1 (FIG. 4) [22].

Deve-se tomar cuidado em relação ao inchamento entre camadas, pois é típico somente das montmorilonitas, o qual difere na dispersão em água, comum a todos os argilominerais.

As argilas formadas por esses argilominerais na maioria das vezes possuem, em elevado grau, propriedades plásticas e coloidais, e mostram grandes variações em suas propriedades físicas. Essas variações podem ser atribuídas a alterações na natureza dos cátions trocáveis que neutralizam a estrutura cristalina e a fatores estruturais e de composição como variações na população das posições octaédricas [22].

6.6 Capacidade de Troca de Cátions (CTC)

As argilas possuem propriedade de reagir quimicamente e reversivelmente com cátions por apresentarem uma carga negativa em sua superfície externa devido a substituições isomórficas no interior do cristal dos argilominerais de Al^{3+} por Mg^{2+} e de Si^{4+} por Al^{3+} e também por terem ligações partidas dos íons superficiais do cristal, além da substituição do hidrogênio das hidroxilas [22].

O processo químico comumente usado para determinar a CTC consiste em tratar a argila por diversas vezes com uma solução concentrada de acetato de amônio de pH 7,0, desta forma substituindo todos os cátions trocáveis pelo íon-amônio. Após a retirada do excesso de acetato de amônio, lavado com álcool, a amostra é transferida para um frasco de Kjeldahl e tratada com solução de hidróxido de sódio. A amônia (NH_3) liberada é retirada e colocada em volume padronizado de ácido sulfúrico, sendo em seguida titulada com solução de hidróxido alcalino. Se a quantidade de cátions trocados é pequena, a amônia pode ser dosada colorimetricamente, utilizando-se reagente Nessler [22].

Os cátions trocados retirados da argila podem ser identificados nas soluções de acetato de amônio, após a eliminação deste sal com ácido sulfúrico. Os íons H_3O^+ trocados também podem ser medidos pela diferença entre a CTC total e a soma das CTC calculada a partir dos cátions trocados. A capacidade de troca de cátions de um argilomineral é na maioria das vezes expressa em miliequivalentes por 100 g do argilomineral secado a 110 °C. Mas o problema da secagem a 110 °C oferece uma faixa larga de valores para argilominerais dos grupos da montmorilonita e da sepiolita, porque estes argilominerais não perdem

toda a água intercalada a 110 °C. A faixa comum de valores da capacidade de troca de cátions da montmorilonita é de 80 – 150 meq / 100 g^[22].

A determinação da capacidade de troca de cátions como método de identificação ou de pesquisa de argilominerais, é muito útil para o caso de montmorilonitas e vermiculitas. Em outros argilominerais, isolados ou de mistura com minerais inertes, a determinação da capacidade de troca de cátions não tem valor considerável, pois não permite identificar precisamente o tipo de argilomineral presente. Ácidos silícicos coloidais, zeólitas e ácidos húmicos e seus derivados podem interferir, pois podem possuir capacidade de troca de cátions elevada (100 a 500 meq / 100 g)^[22].

6.7 Comportamento térmico da montmorilonita

Nas temperaturas entre 100 °C e 250 °C há um pico endotérmico intenso de perda de água adsorvida. A forma e a posição do pico dependem da natureza do cátion adsorvido e do argilomineral montmorilonítico. O valor médio do pico é 150 °C. O sódio, o potássio e o céσιο apresentam um pico único, o hidroxônio, o lítio, o bário e o estrôncio apresentam um pico duplo; o cálcio e magnésio apresentam um pico duplo ou triplo. A origem desses picos é devida à água adsorvida intercalada entre as camadas e a água coordenada aos cátions trocáveis.

Nas temperaturas entre 400 °C e 700 °C existe a perda de hidroxilas estruturais. Nas montmorilonitas com alta concentração de ferro, o pico ocorre entre 500 °C – 550 °C e nas montmorilonitas com baixo teor de ferro, o pico ocorre a 700 °C. Nos casos intermediários, os picos se apresentam em posições intermediárias.

A estrutura cristalina das montmorilonitas é mantida, depois da perda de hidroxilas, até 800 °C no caso das montmorilonitas dioctaédricas. A perda de hidroxilas destrói a estrutura cristalina das montmorilonitas trioctaédricas

Com a temperatura acima de 800 °C há um pico duplo, endotérmico e exotérmico, com temperaturas máximas aproximadas de 880 °C e a 930 °C, respectivamente. No primeiro pico endotérmico há completa destruição do reticulado cristalino. No segundo pico endotérmico há a formação de quartzo-alfa

ou beta de mulita, segundo a natureza da montmorilonita. Quando existem pequenos teores de potássio adsorvidos, estes eliminam os picos de temperaturas elevadas e os picos endotérmicos reduzem para 500 °C. A retração de queima começa em 800 °C e atinge o máximo na temperatura em torno de 900 °C, sobretudo se o teor de ferro e de cátions alcalinos e alcalino-terrosos for elevado. Nas temperaturas entre 1400 °C – 1500 °C há fusão completa, pois as argilas montmoriloníticas não são argilas refratárias ^[22].

6.8 Morfologia do grupo da montmorilonita ou esmectita

O estudo da morfologia dos argilominerais do grupo da montmorilonita ou esmectita pela técnica de microscopia eletrônica depende da forma na qual as amostras são preparadas. Deste modo, a forma e as dimensões das partículas isoladas ou dos agregados observados no microscópio eletrônico devem sempre ser cuidadosamente interpretadas em função do método de preparação da argila. Porém, estando atento a esse fato, a sensibilidade do argilomineral ao meio na qual é realizada a dispersão pode ser utilizada como vantagem na previsão do uso tecnológico da argila montmorilonítica ^[22].

O exame microscópico das superfícies de fragmentos de montmorilonitas demonstrou que as superfícies são irregulares, mostrando somente grandes ondulações que indicam o empilhamento das folhas muito extensas, folhas essas que não foram observadas quando foram examinadas dispersões aquosas da amostra da argila. A evidência de faces regulares, indicando ordem cristalina, raramente pode ser observada; mesmo nesses casos, a dispersão em água destrói essa ordem elementar ^[22].

As dispersões aquosas de montmorilonitas são caracterizadas morfologicamente por apresentarem aglomerados de grandes espessuras ou muito finos, mas de contornos enfraquecidos, folhas irregulares ou ripas muito finas e teores variáveis de um material finamente separado que cobre a película suporte da amostra ^[22].

Utilizando a técnica de sombreamento metálico para realizar medidas da espessura dessas placas, na maioria das vezes indicam a espessura de uma ou duas das camadas 2:1, espessuras entre 10 Å a 30 Å. Essas placas podem

chegar até 10 μm de lado, ou seja, 10^{10} \AA^2 de área. Essas dimensões podem atingir entre 10 \AA a 30 \AA de lado, formando um material finamente dividido que cobre a película suporte da preparação. Em diversas micrografias eletrônicas de montmorilonitas parece existir uma sequência de aumento ou diminuição excessiva dessas partículas menores em arranjos compactos até formar películas de várias espessuras. Esses arranjos podem possuir formas dendríticas ou de estrelas ^[22].

Aparentemente, essas partículas podem se agregar na secagem da amostra e induzem a formação de aglomerados no caso da montmorilonita. Isso são exemplos típicos de interação do tipo aresta das partículas de argilominerais montmoriloníticos ^[22].

7 PARTE EXPERIMENTAL

Para a obtenção de nanocompósitos de HMSPP foram realizadas diversas etapas a partir da síntese do HMSPP até a transformação em nanocompósitos com a inclusão de argila bentonita tratada. Os mesmos passos foram utilizados com a Cloisite 20A sem prévio tratamento.

7.1 *Materials*

O polímero utilizado nesse trabalho foi o polipropileno H603 da empresa Braskem, com índice de fluidez de $1,5 \text{ dg min}^{-1}$.

A argila Americana utilizada foi a Cloisite 20A da empresa Southern Clay Products. Essa argila possui capacidade de troca catiônica (CTC) de 95 meq / 100 g de argila. A distância do plano d_{001} dessa argila é de 31,5 Å.

A argila Brasileira utilizada nesse trabalho foi a bentonita “chocolate” do Estado da Paraíba. O sal utilizado para transformar essa argila de sódica a organofílica foi o sal quartenário de amônio de hexadeciltrimetilamônio.

O agente de acoplamento utilizado foi o polipropileno graftizado (PP-g-MA) Polibond 3200 da empresa Chemtura. O índice de fluidez deste material é de 115 dg min^{-1} e com concentração de 1 % de anidrido maleico.

7.2 *Métodos*

Nesta seção são descritos os métodos utilizados desde o tratamento da argila, a preparação do HMSPP até a confecção dos corpos de prova dos nanocompósitos.

7.2.1 Método de Obtenção do Polipropileno Com Alta Resistência do Fundido (HMSPP)

O índice de fluidez do polipropileno H603 da empresa Braskem é de $1,5 \text{ dg min}^{-1}$. O HMS-PP utilizado para a realização do estudo foi o produzido pela parceria CBE/EMBRARAD, com índice de fluidez de $2,2 \text{ dg min}^{-1}$.

Para a obtenção do HMSPP, foram utilizadas embalagens plásticas com válvula, nas quais foi adicionado aproximadamente 1,5 kg, em cada embalagem, de polipropileno H603. Após a adição de polipropileno nas embalagens, foi realizada a purga com acetileno na forma gasosa. Em seguida, a válvula foi aberta para a saída do acetileno e este foi adicionado novamente. Essa purga foi realizada para a retirada do oxigênio da embalagem, na qual será irradiada na dose de 12,5 kGy de fonte de ^{60}Co na empresa CBE/EMBRARAD, no município de Cotia, no Estado de São Paulo, que utiliza irradiadores JS 7500 e JS 9600 de procedência MDS Nordion, Canadá ^[48].

A irradiação foi realizada em um irradiador de fonte de cobalto (^{60}Co), à temperatura ambiente e taxa de irradiação de 10 kGy h^{-1} e monitorado com dosímetro marca Harwell Red Perspex 4034.

Após o processo de irradiação, as embalagens foram colocadas em estufa por 1 hora na temperatura de $90 \text{ }^\circ\text{C}$, para recombinação dos radicais residuais ^[29,70].

7.2.2 Tratamento da argila Bentonita “chocolate” da Paraíba

A argila nacional bentonita foi tratada, a fim de torná-la organofílica, segundo o seguinte procedimento: foi utilizada uma amostra de argila “chocolate” proveniente do estado da Paraíba. A amostra, comercial e transformada industrialmente à forma sódica, foi utilizada seca e moída, passando na malha ABNT 200 (abertura de 0,015 mm).

Em um béquer com capacidade de 2 L, foram adicionados 960 g de água destilada e 40 g de argila bentonita. O béquer com água destilada foi colocado em um agitador, e 40 g de argila foram adicionados vagarosamente em temperatura ambiente por 20 minutos para dispersar completamente a argila na

água destilada. A adição da argila na água destilada foi efetuada utilizando-se agitação mecânica concomitante.

Logo após, foram adicionados 64 g de sal quartenário de amônio (cloreto de hexadeciltrimetilamônio) persistindo a agitação por mais 20 minutos para a completa diluição do sal na dispersão. Este sal foi utilizado para transformar a argila sódica em argila organofílica.

Em seguida, o béquer foi recoberto por um filme de PVC para evitar a contaminação com alguma partícula presente no ar e permaneceu deste modo por 5 dias. Após 5 dias, a argila estava decantada no fundo do béquer e a dispersão (água + argila + sal) foi retirada. A argila foi lavada com 1 litro de água destilada, para a retirada do sal que não reagiu no processo de organofilização. Após a lavagem, a argila permaneceu por 3 dias para a completa decantação, antes do processo de secagem. No processo de secagem, foi utilizada uma estufa a 60 °C por 52 horas para obter a completa secagem da argila organofílica.

A argila organofílica foi moída em um moinho de facas rotativas para a obtenção do pó da argila, que, em seguida, foi peneirada em uma peneira ABNT 150. Uma amostra de argila organofílica Cloisite 20A da empresa (Southern Clay Products Inc.) foi peneirada na mesma peneira que a argila tratada em laboratório.

7.2.3 Inchamento da argila

Para avaliar o caráter organofílico foi utilizado o teste de inchamento em querosene, metanol, tolueno, xileno e em óleo diesel. A medida da capacidade de inchamento foi realizada com base no método de Foster ^[71, 72]. Essencialmente, o método consiste em passar 1 g de argila em peneira ABNT nº 200 e adicionar lentamente em 100 mL de água destilada em proveta sem agitação, deixar em repouso por 24 horas à temperatura ambiente e então realizar a medida do volume da massa de argila inchada, em mL / g.

Após a leitura do inchamento de 24 horas em repouso foi também realizado o procedimento adotado por Valenzuela-Díaz (1994) ^[73]. Nessa segunda etapa do teste, a bentonita foi submetida à agitação mecânica com bagueta de vidro durante cinco minutos e deixada novamente em repouso por mais 24 horas,

totalizando um tempo de imersão de 48 horas, e então foi realizada a nova medida do inchamento.

7.2.4 Processo de Extrusão e Injeção dos Corpos de Prova

Foram misturados, manualmente, a argila bentonita “chocolate” tratada no laboratório com o Irganox B215 FF (uma blenda com 0,2 % de um antioxidante de fenol estericamente impedido e 0,4 % de Irgafós, estabilizante térmico) da empresa Ciba e o Polibond 3200 (da empresa Chemtura), que é um agente de acoplamento também conhecido com anidrido maleico (PP-g-MA com índice de fluidez de 115 dg min^{-1}). Este último na concentração de 3 % para todas as amostras do nanocompósito, para melhorar a adesão das argilas com a matriz polimérica. O mesmo procedimento foi feito com a argila Cloisite 20A. O nanocompósito de HMSPP foi feito adicionando-se a mistura de pó de argila por incorporação ao polímero em processo de extrusão.

Foi utilizada a extrusora dupla rosca Werner Pfleiderer com a faixa de temperatura de 180 °C a 200 °C, com rotação de 600 rpm, para a melhor homogeneidade do nanocompósito, com alimentador automático de material. O material foi resfriado em uma banheira de água (temperatura ambiente) e em seguida foi enviado ao granulador marca BGM para transformar em péletes. Após este processo, o nanocompósito foi colocado em uma estufa a 60 °C por 48 h, para a secagem completa do material, para serem confeccionados os corpos de prova por processo de injeção.

A injetora marca Battenfeld TM 750/210 foi utilizada na confecção dos corpos de prova para os ensaios de tração, flexão e impacto. A temperatura de injeção do nanocompósito foi de 190 °C e a temperatura do molde foi de 60 °C, para não promover tensões no nanocompósito. Após a injeção dos corpos de prova, o material ficou em ambiente climatizado de 23 °C, por 48 h, antes da realização dos ensaios.

7.2.5 Fração Gel/ Fração Sol

A maioria dos polímeros sofre degradação e reticulação de forma simultânea quando exposta à radiação ionizante. Se a reticulação predominar, o sistema passará a ter duas fases quando a dose total absorvida for maior que a dose de gel ($D > D_g$), pois algumas moléculas iniciais se ligarão formando uma rede de massa molar que é insolúvel e chamada fração gel. O restante da amostra permanecerá solúvel [29].

Quando um polímero é submetido à radiação ionizante, em geral, cisão e reticulação de cadeias podem ser observadas. Os processos levam à formação de gel insolúvel se a reticulação for predominante sobre a cisão [74]. Pode-se considerar que durante a reticulação formam-se estruturas de microgéis e nanogéis poliméricos.

Um uso prático de radiação de alta energia para modificação de materiais poliméricos tem sido a reticulação de polímero com a formação de géis. A análise sol/gel de polímeros irradiados permite avaliar a importância da radiação como parâmetro, para produzir reticulação e degradação, dose de gelação e correlação destas com várias propriedades físico-químicas [74].

A fração gel constitui a parte insolúvel do sistema polimérico sendo determinada após eliminação do solvente por secagem a vácuo e pesagem. A fração gel é determinada pela divisão entre a massa do gel seco e a massa inicial da amostra.

As análises de fração gel foram realizadas a quente envolvendo a amostra de polipropileno em uma malha de aço de 500 mesh, em xileno sob fervura a 138 °C por cerca de 12 horas com o solvente em ebulição [75, 76], conforme ASTM D 2765-01 (2006) [77].

A fração sol, ou seja, a parte solúvel das amostras foi obtida pela decantação em um béquer à temperatura ambiente de 25 °C, com a total volatilização do xileno e deposição gradual de um filme do material seco em finas lâminas de vidro, apropriadas para o uso em microscopia. A concentração inicial do polipropileno para a medida de fração gel foi de aproximadamente 0,3 g / 100 cm³.

7.3 Caracterização

7.3.1 Ensaio mecânicos

Os ensaios de tração e flexão são realizados em um equipamento conhecido como Máquina Universal de Ensaio. Ela consiste essencialmente de um dispositivo composto por duas travessas (uma fixa e outra móvel), com uma célula de carga, um mecanismo de direcionamento, acessórios de fixação dos corpos de prova e extensômetros. Na travessa móvel estão acoplados um mecanismo de direcionamento e uma célula de carga ^[78].

O mecanismo de direcionamento controla o movimento (para cima ou para baixo) e a velocidade da travessa móvel, que deve ser constante e é pré-determinada para cada tipo de ensaio. A célula de carga registra a força em Newton durante o ensaio ^[78]. As células de carga com capacidade para 0,5 kN, 5 kN e 50 kN devem ser escolhidas de maneira a se obter uma boa sensibilidade nos ensaios.

Nos ensaios de tração as garras de fixação das travessas fixa e móvel, são acopladas aos corpos de prova. As garras utilizadas podem apresentar acionamento manual ou pneumático ^[78].

Nos ensaios de flexão, utilizam-se apoios de dois ou três pontos. Na travessa móvel é acoplado um dos apoios enquanto os outros apoios são acoplados em uma base, que é adaptada à travessa fixa. Os extensômetros medem a deformação do polímero durante o ensaio.

As propriedades mecânicas de tração e flexão são determinadas por ensaios padronizados e são muito úteis para o controle das especificações. Os princípios fundamentais destes ensaios mecânicos são apresentados de forma minuciosa em normas técnicas especializadas. Estes ensaios mecânicos usam corpos de prova com geometrias, dimensões e tolerâncias dimensionais especificadas em cada norma técnica, porém, dentro de uma mesma norma, elas podem ser diferentes de acordo com o comportamento mecânico do polímero a ser ensaiado. Os corpos de prova que são preparados por moldagem por injeção, são feitos um número mínimo de cinco corpos de prova para cada ensaio

mecânico e também há normas técnicas que abordam o procedimento de preparação ^[78].

Podem ocorrer variações nas propriedades mecânicas devido à forma de preparação dos corpos de prova, as condições de acondicionamento e de ensaio. Por isso é importante o controle desses fatores e estes serem mencionados para efeito de comparação.

Na preparação dos corpos de prova, eles devem ser confeccionados da forma mais homogênea possível. As normas ASTM possuem especificação para as condições de acondicionamento dos corpos de prova, que são: temperatura de 23 ± 2 °C e umidade de 50 ± 5 % por pelo menos 40 horas antes do teste. Os ensaios deverão ser realizados nestas condições de temperatura e umidade ^[78].

Os corpos de prova foram confeccionados conforme normas ASTM D638 tipo 1 para tração ^[79], ASTM D790 ^[80] para flexão e para impacto IZOD ASTM D256 ^[81]. A velocidade do ensaio foi conforme a norma ASTM para tração, flexão e impacto. Os corpos de prova para os ensaios mecânicos foram acondicionados na temperatura de 23 ± 2 °C e umidade de 50 ± 5 % por 48 horas antes do início dos ensaios.

7.3.2 Ensaio de Tração

Nos ensaios de tração, os corpos de prova são fixados em garras. As garras são fixadas na travessa fixa e na travessa móvel do equipamento. A taxa de deformação no ensaio de tração é controlada pelo mecanismo de direcionamento, enquanto a tensão de tração sustentada pela amostra é registrada por uma célula de carga, ambos fixados à travessa fixa ^[78].

7.3.3 Ensaio de Flexão

Foi utilizado o método de carregamento de 3 pontos, conforme norma ASTM D790 ^[80].

Nos ensaios de flexão em três pontos, o corpo de prova possui uma seção retangular, é ajustado em dois apoios fixados a uma travessa fixa, e a

aplicação de carga é realizado por meio de uma travessa fixa (terceiro apoio). A aplicação da carga fica no centro geométrico entre os dois pontos de apoio. Os apoios possuem formatos cilíndricos, de maneira a evitar endentações ou falhas devido à concentração de tensões nos corpos de prova ^[78].

O corpo de prova é defletido até ocorrer a ruptura na superfície oposta ao carregamento, ou até que haja uma deformação máxima de 5,0 %. Para os materiais que não falharem até a máxima deformação permitida neste ensaio é empregado o ensaio de flexão de quatro pontos ^[78].

7.3.4 Ensaio de Impacto Izod

A resistência ao impacto é uma das propriedades mecânicas muito utilizadas para a especificação do comportamento mecânico de polímeros. A capacidade de um polímero suportar choques acidentais pode ser um fator decisivo sobre o sucesso ou o fracasso da sua utilização em uma determinada aplicação.

Diversas características mecânicas dos materiais poliméricos tais como rigidez, flexibilidade, fragilidade, entre outras, são quantificadas por meio de propriedades específicas tais como módulo de elasticidade, tenacidade, resistência ao impacto, entre outras. A maior parte dos ensaios padronizados sob impacto é realizada utilizando corpos de prova com entalhe. Este procedimento tem o alvo de simular o processo de ruptura sob impacto de um polímero que apresente um defeito estrutural que pode ser gerado no processo de fabricação do mesmo. Os entalhes ou defeitos estruturais são causadores de concentração de tensões locais que prejudicam o material, uma vez que a concentração localizada das tensões excede a sua resistência mecânica e proporcionam o processo de ruptura do mesmo.

Os ensaios de impacto podem ser realizados por meio de máquinas que usam martelos fixados a pêndulos ou em queda livre. Atualmente a célula de carga é fixada no martelo, na qual identifica no instante do impacto a força na qual o corpo de prova foi submetido durante o ensaio de impacto ^[78].

O corpo de prova utilizado neste ensaio deve ser entalhado devido à necessidade de gerar concentração de tensões localizadas na extremidade do entalhe para promover fratura frágil ao invés de fratura dúctil. No ensaio de

impacto Izod o corpo de prova é colocado na forma vertical em relação à base do equipamento, semelhante a uma viga em pé. O entalhe é posicionado no mesmo lado que o martelo do pêndulo atingirá o corpo de prova^[78].

7.3.5 Análises Térmicas

7.3.5.1 Termogravimetria – TG

É uma técnica para observar a variação de massa da amostra que é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. Por essa técnica é possível conhecer as modificações que o aquecimento pode causar na massa das substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química fixa, definida e constante, a temperatura em que começam a se decompor, acompanhar o andamento de reações de desidratação, oxidação, combustão, decomposição, entre outras^[78].

Por meio das curvas geradas é possível obter informações em relação à estabilidade térmica da amostra, composição e estabilidade dos compostos intermediários e do produto final. As variações de massa podem ser determinadas quantitativamente, enquanto outras informações obtidas a partir de uma curva termogravimétrica são de natureza experimental, pois as temperaturas dos eventos térmicos são dependentes de parâmetros relacionados às características da amostra e dos equipamentos utilizados^[78, 82].

As análises de TGA foram executadas em um aparelho Mettler-Toledo SDTA/851^e, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, de 25 °C a 550 °C, em atmosfera inerte sob fluxo de N₂ (50 mL min⁻¹) e em atmosfera reativa de O₂ (50 mL min⁻¹). As amostras foram acondicionadas em cadinhos de alumina de 40 µL, seguindo a norma ASTM D6370-99^[83]. O nitrogênio, na forma gasosa, utilizado neste ensaio possui grau de 99,999 %, com nível de oxigênio menor que 1 ppm, da empresa White Martins.

7.3.5.2 DSC de fluxo de calor

Está técnica consiste em colocar a amostra a ser ensaiada e a referência em cadinhos metálicos idênticos sob um disco termoelétrico em uma única fonte de calor, controlados por termopares que identificam as variações de temperatura, entre a amostra e a referência em função do tempo ou da temperatura [78, 82].

Por esta técnica é possível determinar as temperaturas de transição vítrea e fusão dos polímeros, além de determinar o pico de cristalização e o cálculo da cristalinidade, informações estas muito importantes para a caracterização de novos materiais.

As análises de DSC foram executadas em um aparelho Mettler-Toledo DSC822^e, utilizando-se um programa de aquecimento de 25 °C a 280 °C a 10 °C min⁻¹, mantendo-se por cinco minutos e resfriando-se até a razão de aquecimento de 25°C com subsequente reaquecimento de 25 °C a 280 °C a 10 °C min⁻¹, sob atmosfera inerte de nitrogênio. As amostras foram pesadas entre 10 e 15 mg e colocadas em cadinhos com tampas de alumínio seguindo a norma ASTM D3418-03 [84]. O nitrogênio, na forma gasosa, utilizado neste ensaio possui grau de 99,999 %, com nível de oxigênio menor que 1 ppm, da empresa White Martins.

7.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

É uma técnica muito utilizada para o estudo de estruturas superficiais das amostras com imagens de alta profundidade de foco, com isso obtendo relevos na superfície da amostra simultaneamente em foco. As imagens formadas são tridimensionais, muito mais fáceis de serem interpretadas. Este tipo de microscópio também produz imagens de alta resolução, sem a perda de nitidez. A preparação de amostras e a obtenção de imagens são simples.

Os materiais com baixa condutibilidade, como a maior parte dos polímeros, necessitam apenas de revestimentos condutivos. O revestimento da amostra por uma camada fina de um material condutor tem como objetivo evitar o acúmulo de carga negativa.

A camada metálica deve ser satisfatoriamente contínua e fina para não mascarar a topografia da superfície, mas deve ser adequada para conduzir o excesso de carga negativa. A técnica de *sputtering* é a mais comum para esta finalidade devido a sua fácil e rápida preparação. Os metais mais utilizados são: ouro, liga de ouro-paládio, platina, alumínio e carbono.

A escolha do metal de recobrimento está sujeito a qual tipo de sinal que será empregado na análise microscópica. Para imagens de topografia formadas por elétrons secundários, é adequado o uso de ouro ou liga de ouro-paládio, uma vez que estes metais otimizam o rendimento deste sinal ^[78].

As amostras dos nanocompósitos e da fração gel/sol foram observadas no microscópio eletrônico de varredura Phillips XR 30 com as amostras fraturadas sem nitrogênio. Para o recobrimento com ouro das amostras dos nanocompósitos foi utilizado o equipamento Balzers SCD 050 *Sputter Coater* com tempo de recobrimento das amostras de 120 segundos e com tensão de 40 mA.

7.3.7 Difração de Raios X

A técnica de difração de raios X permite realizar estudos morfológicos em materiais, determinando sua estrutura cristalina e sua fração (percentual) cristalina. A geração de raios X ocorre pelo bombardeamento de um alvo com elétrons de alta energia. Ao acertar o alvo, estes elétrons provocam a emissão de fótons de radiação X, com intensidade e comprimento de onda dependentes do alvo que está sendo bombardeado. As fontes geradoras de raios X mais comuns são de cobre, molibdênio e cobalto, entre outros ^[78].

As técnicas de raios X determinam que o feixe de radiação seja monocromático. O monocromador mais empregado em equipamentos de raios X utiliza o efeito de difração para gerar um feixe monocromático. Os cristais de fluoreto de lítio e cloreto de sódio, entre outros, podem ser utilizados como monocromadores. Seu funcionamento segue a lei de Bragg (EQ. 40).

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (40)$$

Onde n corresponde à ordem de difração, λ ao comprimento de onda da radiação incidente, d corresponde ao espaço interplanar do cristal e θ ao ângulo de difração ^[78].

Por meio de uma análise do pico referente ao plano d_{001} da argila (FIG. 5) ^[85], pode-se observar se houve aumento do espaçamento basal ou esfoliação de suas camadas, conforme a FIG 6.

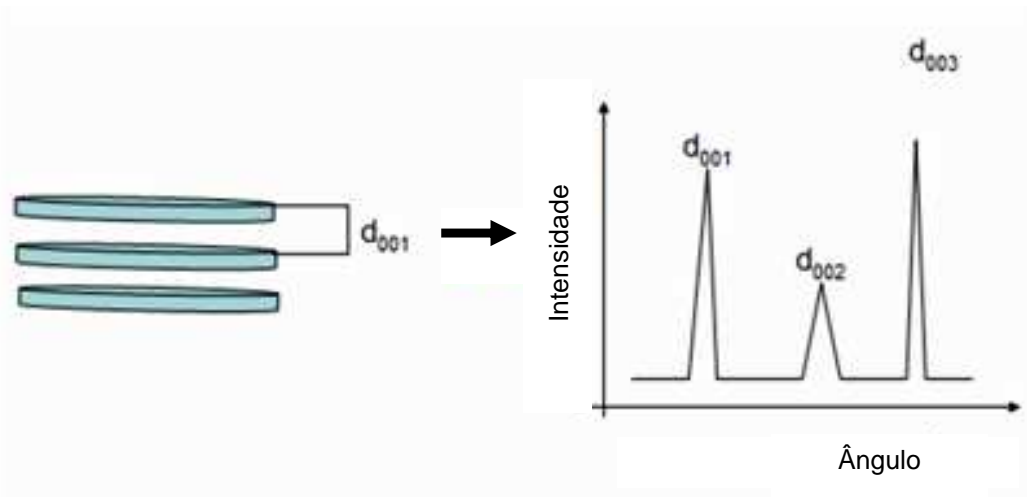


FIGURA 5 – Desenho representativo do espaçamento basal da argila e seu pico relativo em ensaios de DRX.

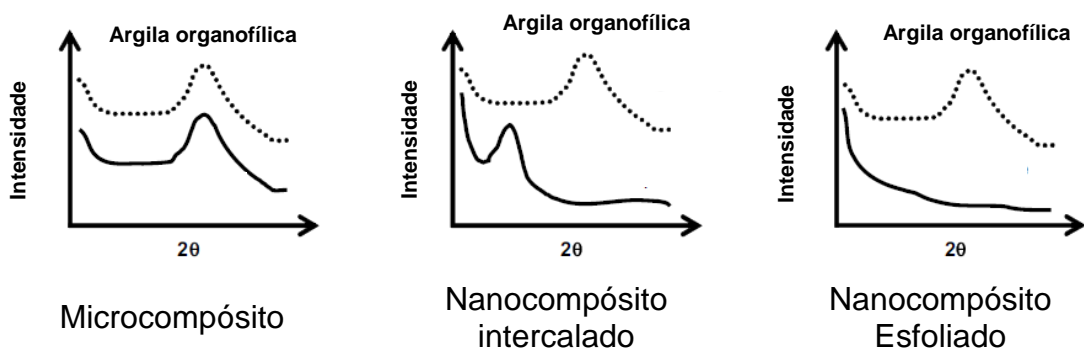


FIGURA 6 – Ilustração dos diferentes estados de dispersão das argilas organofílicas em polímeros pela técnica de DRX ^[86].

Com a entrada do polímero entre as camadas da argila há o aumento do espaçamento basal o que provoca um deslocamento do pico característico do plano d_{001} para ângulos menores. Com a entrada do polímero entre as camadas, há um aumento da distância entre elas, acima de um valor limite, ficando deste

modo incapaz a visualização do pico característico do plano d_{001} . A ausência deste pico geralmente indica a formação de uma estrutura esfoliada.

A amostra de argila tratada e as amostras do nanocompósito foram analisadas utilizando um difratômetro Phillips X' Pert MPD com tubo de radiação Cu K α (comprimento de onda 1,5405 Å), com faixa angular de 2θ , com passo contínuo de 0,001 do Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não Metálicos (LMPSol) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

7.3.8 Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Há muitas vantagens na utilização de transformações de Fourier, pois a faixa de radiação total passa simultaneamente pela amostra com enorme ganho de tempo. Devido a isso, obtêm-se resoluções extremamente altas. Além do mais, os resultados são manipulados com facilidade. Os resultados de diversas varreduras são combinados para reduzir o ruído, e bons espectros podem ser obtidos com pouca amostra ^[87].

Para analisar o tratamento da argila foi utilizado o infravermelho da marca ThermoNicolet 6700 FTIR Espectrometer com o acessório ATR, com varredura utilizada de 4000 cm^{-1} a 500 cm^{-1} , pelo método de reflectância.

7.3.9 Reometria de Placas Paralelas

A ciência que estuda o fluxo e a deformação da matéria é chamada de reologia. Neste estudo, são aplicadas tensões ou deformações no material polimérico e são avaliadas as suas respostas, estas últimas também na forma de deformações ou tensões ^[78].

Para o estudo em reometria de placas paralelas, a forma de medição das propriedades reológicas é feita a partir da imposição de um fluxo de arraste. O fluxo de arraste é imposto pela rotação (fluxo permanente de cisalhamento) ou oscilação (fluxo oscilatório) da placa superior a uma velocidade angular. Esse reômetro é usado para avaliar a viscosidade a baixas taxas de cisalhamento (abaixo de 100 s^{-1}), diferenças de tensões normais, propriedades em regime transiente e propriedades em regime oscilatório, entre outras ^[78]. Desta forma é

possível correlacionar os resultados deste ensaio com a estrutura molecular desse polímero. A limitação desse ensaio é a impossibilidade de medir as propriedades reológicas a médias e altas taxas de cisalhamento, características estas dos processos de transformação industrial de polímeros [88].

A maior parte dos sólidos apresenta certo grau de resposta elástica, e o material sólido mais simples é o sólido de Hooke, devido à deformação ser diretamente proporcional à tensão aplicada [85]. Por isso os ensaios são realizados a baixas taxas de cisalhamento, para permanecer dentro do regime viscoelástico linear do material, isto é, onde as propriedades viscoelásticas (viscosidade complexa, módulo de armazenamento e perda, entre outras), não variam com a tensão ou deformação [78].

O ensaio muito utilizado em reologia para a caracterização no regime de viscoelasticidade linear é o ensaio de cisalhamento oscilatório com pequenas amplitudes, conhecido pela sigla COPA. Por este ensaio é possível analisar algumas propriedades dos materiais, como a viscosidade complexa (η^*), módulo de armazenamento (G' – associado ao armazenamento de energia em cada ciclo) e módulo de perda (G'' - associado à dissipação de energia em cada ciclo) em função da frequência de oscilação.

Na teoria, a morfologia e a resposta reológica de um nanocompósito no momento de um ensaio de COPA, podem ser representadas como microcompósito, nanocompósito intercalado e nanocompósito esfoliado [85].

No microcompósito (FIG. 7) há uma pequena variação na viscosidade e nos valores dos módulos G' e G'' . O material se comporta como um polímero puro. As camadas de argila sobre a matriz polimérica não influenciam nas propriedades reológicas.

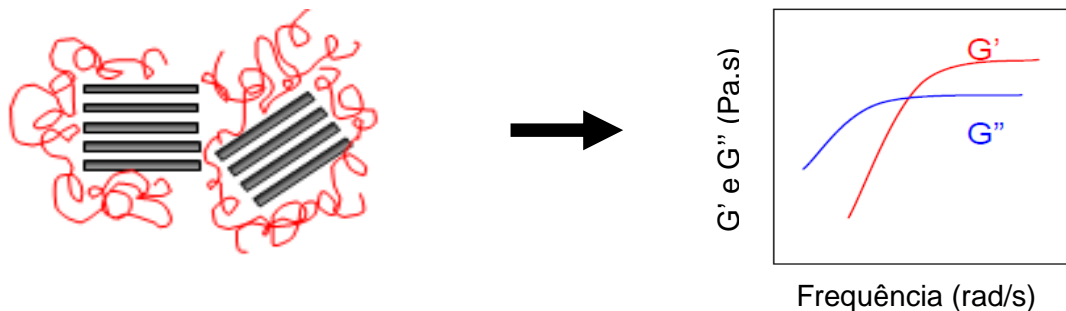


FIGURA 7 – Resposta reológica de COPA para a estrutura de microcompósito.

No nanocompósito intercalado (FIG. 8) há a elevação da viscosidade, promovendo uma mudança na inclinação na curva do módulo G' , que no início era igual a 2, para valores próximos a 1. Os tactóides impedem os movimentos de outros tactóides e camadas individuais.

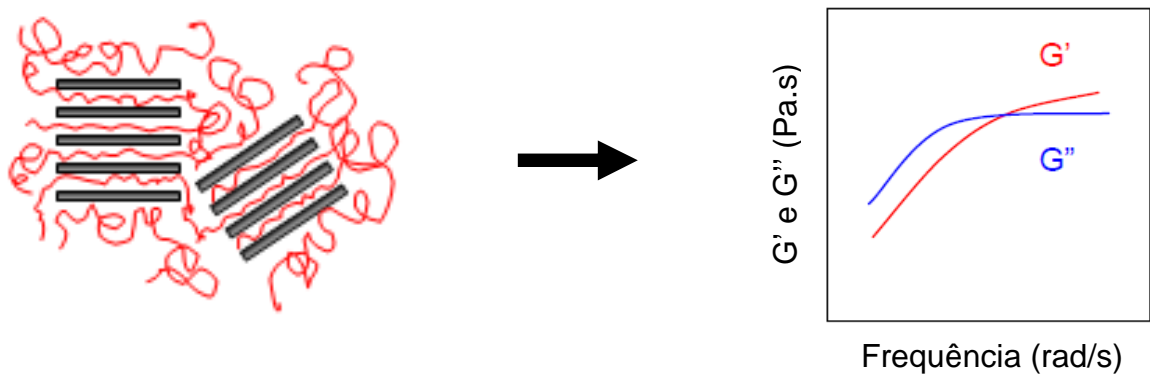


FIGURA 8 – Resposta reológica de COPA para a estrutura de nanocompósito intercalado

No nanocompósito esfoliado (FIG. 9), com a alta dispersão e a afinidade química da argila com o polímero, quanto maior o número de partículas de argila, menores são os valores das inclinações das curvas de G' e G'' , que tendem a zero, resultando na resposta pseudossólida, isto é, em um sólido real o valor do módulo de G' é várias ordens de magnitude maior do que G'' [85, 89].

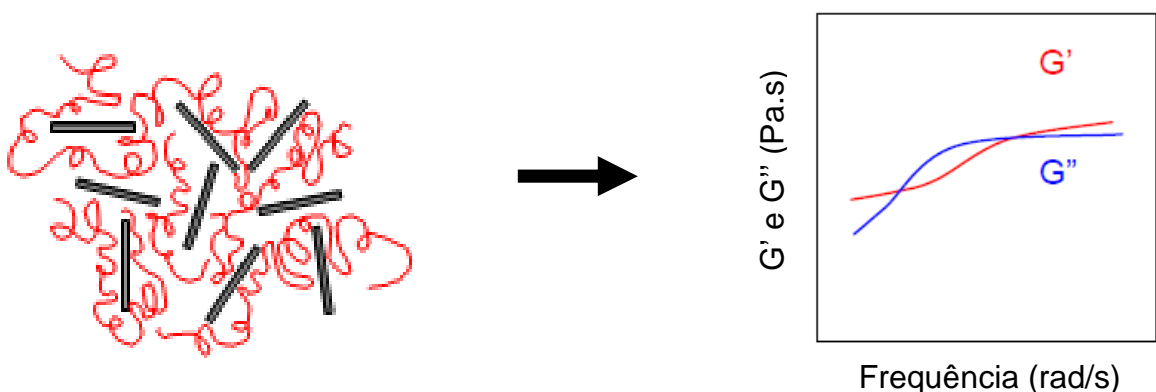


FIGURA 9 – Resposta reológica de COPA para a estrutura de nanocompósito esfoliado

Para a análise de reometria de placas paralelas foi utilizado o reômetro Anton Paar MCR 501 com geometria de 25 mm de diâmetro. Foi usada a faixa de frequência angular de 0,01 Hz a 300 Hz com deformação de 5 % e abertura de

1 mm, conforme norma ASTM D4440-07 ^[90]. As amostras dos nanocompósitos foram inseridas entre as placas paralelas e aquecidas retirando-se o excesso após 10 min com o que adquiri-se 1 mm de espessura, iniciando-se então o ensaio.

8 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Identificação das Amostras

Na TAB. 3 é apresentada a identificação dos nanocompósitos.

TABELA 3 - Identificação dos nanocompósitos.

Amostra	Identificação
HMSPP	HMSPP puro
HMSPPAM	HMSPP com PP- <i>g</i> -AM (anidrido maleico)
HMSPPB 5%	HMSPP com 5 % em peso de bentonita “chocolate” organofilizada
HMSPPB 10%	HMSPP com 10 % em peso de bentonita “chocolate” organofilizada
HMSPPC 5%	HMSPP com 5 % em peso de Cloisite 20A
HMSPPC 10%	HMSPP com 10 % em peso de Cloisite 20A

8.1 Inchamento da Argila

Na TAB. 4 estão apresentados os valores do inchamento da argila “chocolate” em alguns solventes.

TABELA 4 – Inchamento da argila em alguns solventes (mL/g).

Tempo (h)	Querosene	Metanol	Tolueno	Diesel	Xileno
24 h	3	3	8	6	7
48 h	3	3	8	6	8

Após 48 horas de ensaio, não houve alteração em relação às primeiras 24 horas como pode ser observado na TAB. 4, exceto para o solvente xileno em que houve uma pequena variação.

Pelos resultados, os solventes nas quais a argila teve mais compatibilidade foram o tolueno e o xileno. Por este ensaio é possível afirmar que a argila é compatível com o polipropileno, pois há afinidade química com o xileno que é solvente deste polímero.

8.2 Espectrometria no Infravermelho (FTIR)

Na FIG. 10, são apresentados os espectros da argila bentonita sódica e argila tratada, organofílica.

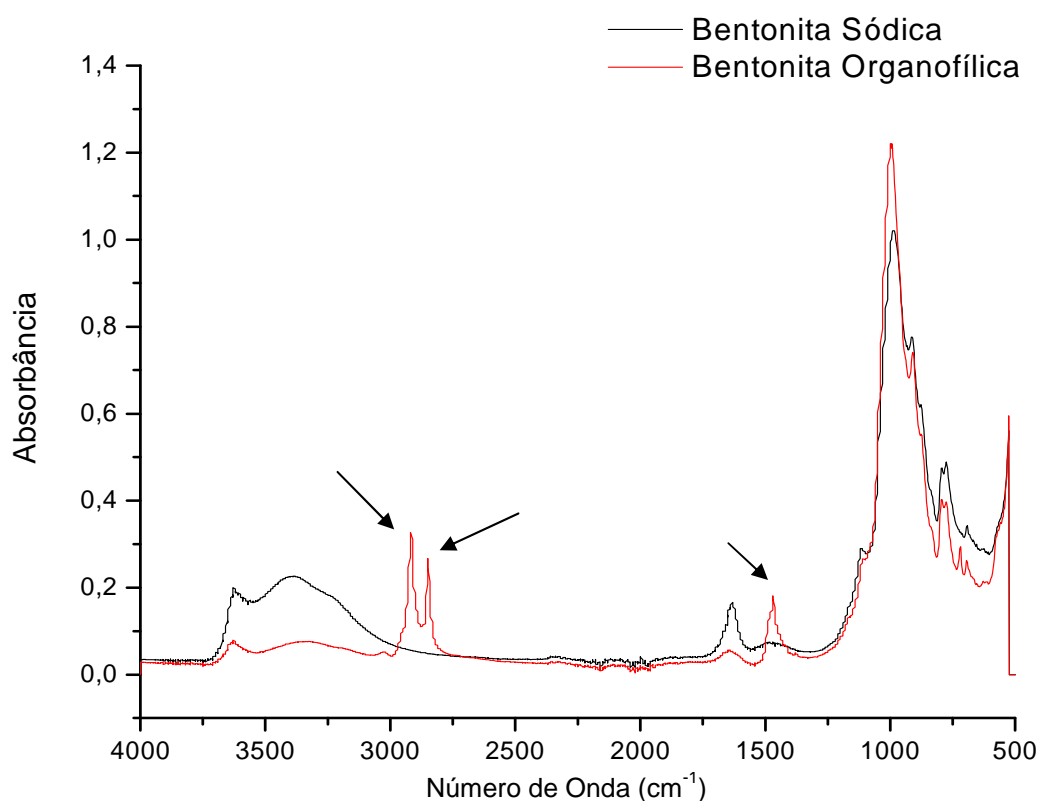


FIGURA 10 – Espectro de infravermelho da argila bentonita “chocolate”

No espectro de FTIR da argila organofílica foram observadas bandas de absorção nas regiões de 2917 cm^{-1} e 2849 cm^{-1} que correspondem aos estiramentos assimétricos e simétricos das ligações C-H (dos grupos CH_3 e CH_2)^[21, 37]. Também foram observadas bandas na região de 1468 cm^{-1} que correspondem às deformações angulares do grupo metileno e estiramentos da ligação N-H, indicando que os cátions de amônio foram intercalados entre as galerias da montmorilonita^[91].

8.3 Difração de raios X (DRX)

Nas FIG. 11 e 12 são apresentadas as curvas de difração de raios X dos nanocompósitos. Na TAB. 5 são apresentados os valores de espaçamento basal obtidos para a argila tratada e os nanocompósitos. Os ensaios de DRX servem de avaliação para a eficiência de troca catiônica. O sal utilizado aumentou o espaçamento basal da argila tratada em laboratório evidenciando a efetivação da troca.

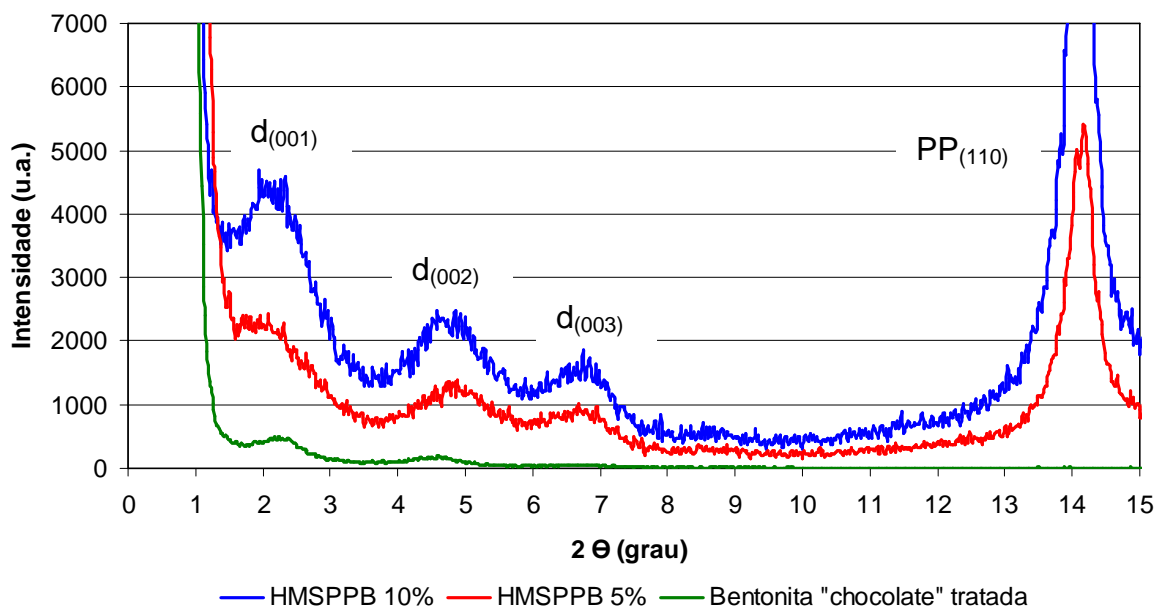


FIGURA 11 – Curvas de DRX dos nanocompósitos com argila bentonita “chocolate”

TABELA 5 - Valores de espaçamento basal (d_{001}) obtidos a partir das curvas de DRX dos nanocompósitos e argilas

	d_{001} (Å)
Argila “chocolate” tratada	37,4
Argila Cloisite 20A	24,4
HMSPPB 5%	44,7
HMSPPB 10%	43,9
HMSPPC 5%	28,0
HMSPPC 10%	22,6

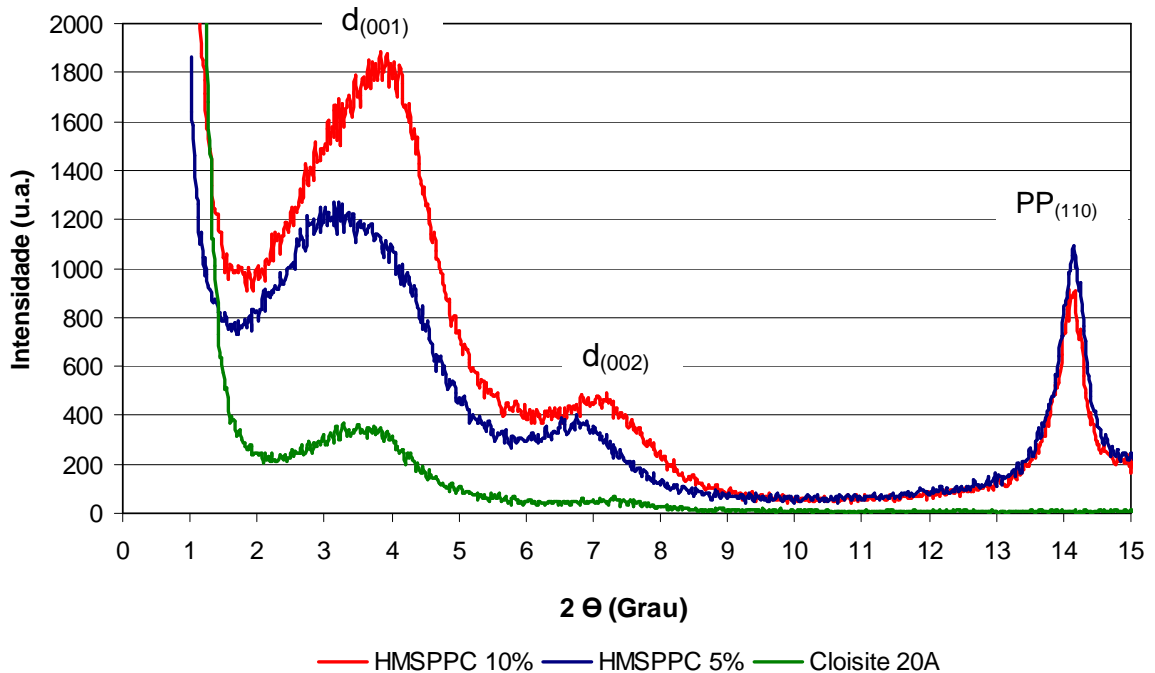


FIGURA 12 – Curvas de DRX dos nanocompósitos com argila Cloisite 20A

Pelas informações obtidas nos difratogramas FIG. 11 e 12 e TAB. 5 é possível afirmar que houve intercalação da argila no polímero de alta resistência do fundido, já que se observou aumento expressivo nos valores das distâncias interplanares.

Não se obtiveram estruturas completamente esfoliadas, pois o aparecimento dos picos referentes ao plano (001) indica ao menos um determinado grau de intercalação.

8.4 Ensaio Mecânicos

Nas FIG. 13 e 14 estão apresentados os resultados do ensaio de flexão em três pontos em carga máxima (MPa) e módulo de Young 0 – 1 % (MPa), respectivamente, para os nanocompósitos de HMSPP.

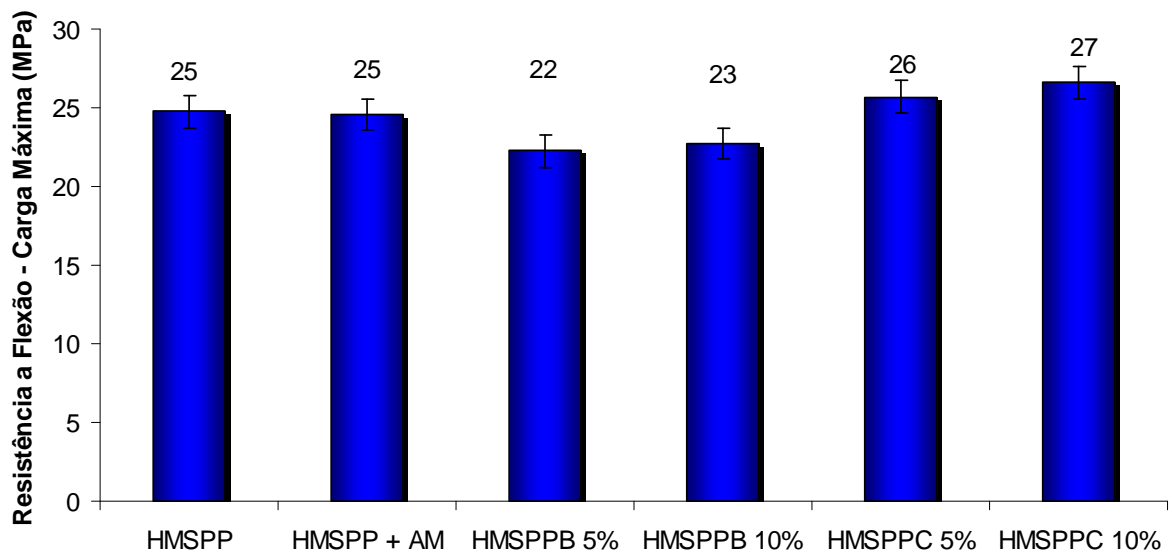


FIGURA 13 - Resistência à Flexão – Carga Máxima

Na FIG. 13 os resultados indicam que houve aumento significativo na resistência à flexão na carga máxima, de 9 % para o nanocompósito de HMSPPC 10 % em relação ao HMSPP. Para o nanocompósito de HMSPPB 10 % houve redução de 9 % em relação ao HMSPP e de 8 % em relação ao nanocompósito de HMSPPC 10 %.

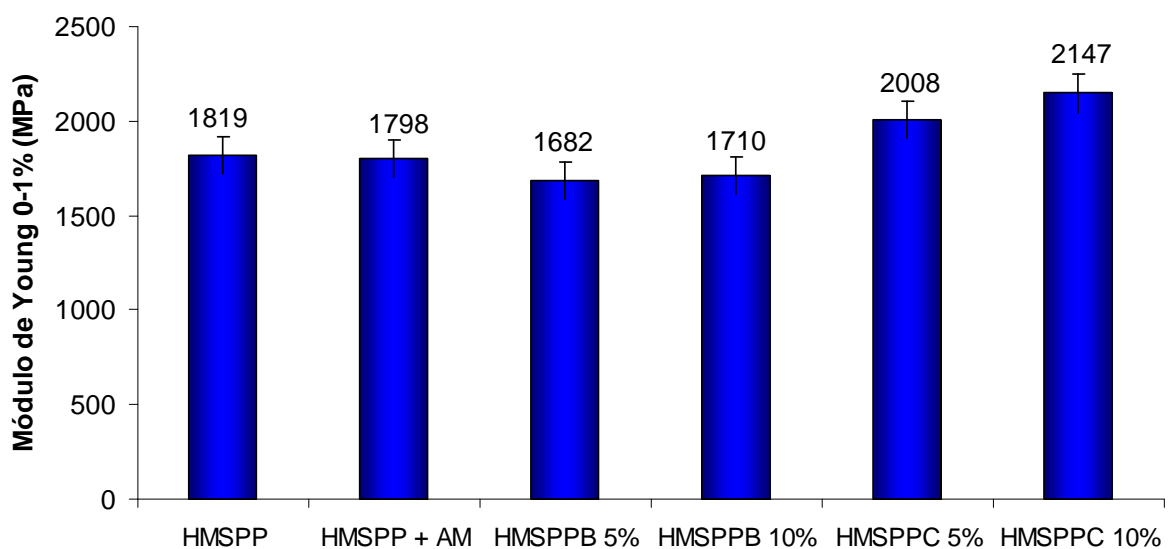


FIGURA 14 - Módulo de Young 0-1% (MPa)

Por meio dos resultados é possível observar que, com a adição da argila Cloisite 20A, houve um aumento no módulo de Young em relação aos nanocompósitos com argila tratada em laboratório e o HMSPP. Segue-se um crescimento à medida que a concentração de argila Cloisite 20A aumenta. Isso deve-se ao fato de o nanocompósito com argila Cloisite proporcionar melhor ancoragem em relação ao nanocompósito com argila tratada em laboratório. Houve um aumento de 8 % e 9 % no módulo de Young dos nanocompósitos de HMSPPC 10 % e HMSPPC 5 %, respectivamente, em relação ao HMSPP.

No nanocompósito de HMSPPB 10 % houve redução de 9 % no módulo em relação ao HMSPP. Provavelmente, essa redução ocorreu devido à baixa interação entre a argila e a matriz polimérica, em razão da diferença de polaridade. Em relação ao HMSPP e o HMSPPAM houve uma redução de 10 % no módulo de Young.

Nas FIG. 15 e 16 são apresentados os resultados de tensão de ruptura (MPa) e alongamento na ruptura (MPa) obtidos pelo ensaio de tração para os nanocompósitos com Cloisite 20A e a bentonita tratada em laboratório.

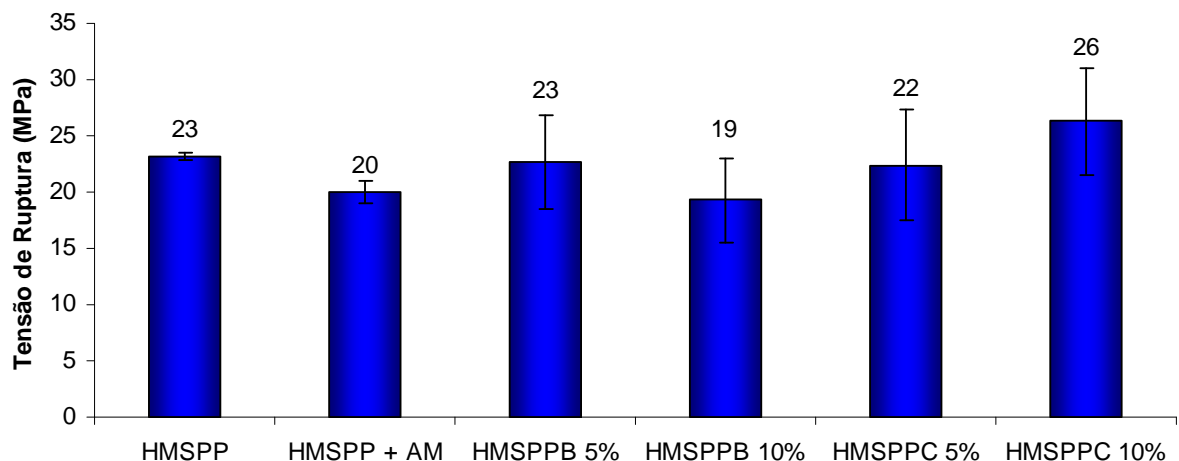


FIGURA 15 - Ensaio de Tração - Tensão de ruptura (MPa)

Por meio dos resultados é possível observar que, o nanocompósito HMSPPC 10 %, apresentou um aumento de 9 % nos valores de tensão de ruptura em relação ao HMSPP. No nanocompósito HMSPPB 10 % houve redução de 9 %

na tensão de ruptura em relação ao HMSPP e de 7 % para o nanocompósito de HMSPPC 10 %.

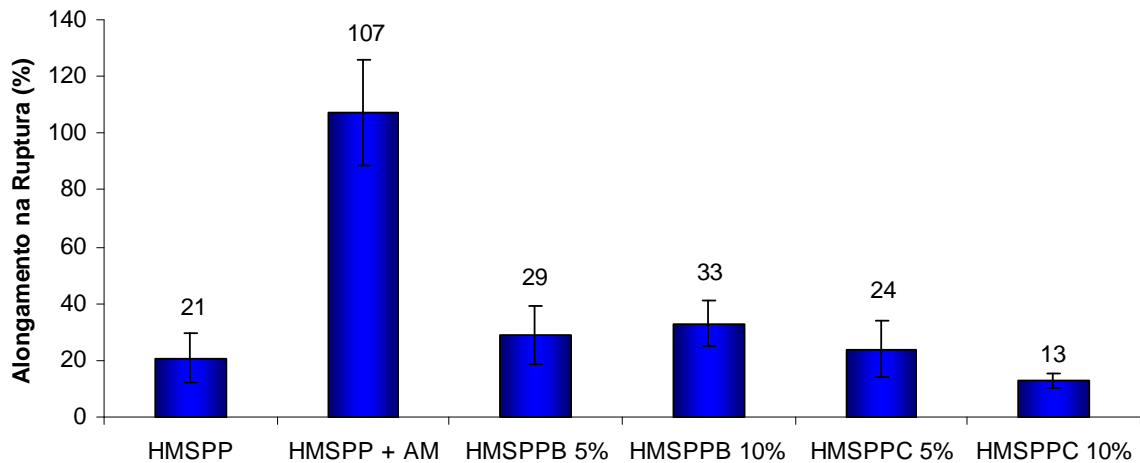


FIGURA 16 - Ensaio de Tração – Alongamento na Ruptura (MPa).

No alongamento na ruptura a amostra de HMSPPAM obteve o maior alongamento (406 %) em relação ao HMSPP, devido a adição de anidrido maleico. Somente o nanocompósito HMSPPC 10% obteve um menor alongamento (redução de 62 % em relação ao HMSPP e redução de 725 % em relação ao HMSPPAM) em relação as demais amostras, isso se deve ao fato de quanto melhor for a ancoragem entre a argila e o polímero menor será o alongamento refletindo a restrição da movimentação das cadeias poliméricas. Os nanocompósitos com Cloisite 20A obtiveram melhor ancoragem da argila no polímero em relação ao nanocompósito com argila tratada em laboratório.

Um aumento moderado do alongamento é observado quando são comparados os valores dos nanocompósitos em relação ao HMSPPAM. Isso é atribuído à delaminação da estrutura da argila e a sua anisotropia. A adição do agente compatibilizante é acompanhada de diminuição da massa molar do polipropileno o que proporciona maior difusão das cadeias de menor massa molar na matriz polimérica e seu efeito na adesão com a estrutura da argila. A adição de PP-g-AM apresenta um efeito plastificante com aumento do alongamento.

Na FIG. 17 são apresentados os valores de impacto IZOD para os nanocompósitos com argila Cloisite 20A e a bentonita “chocolate” tratada em laboratório.

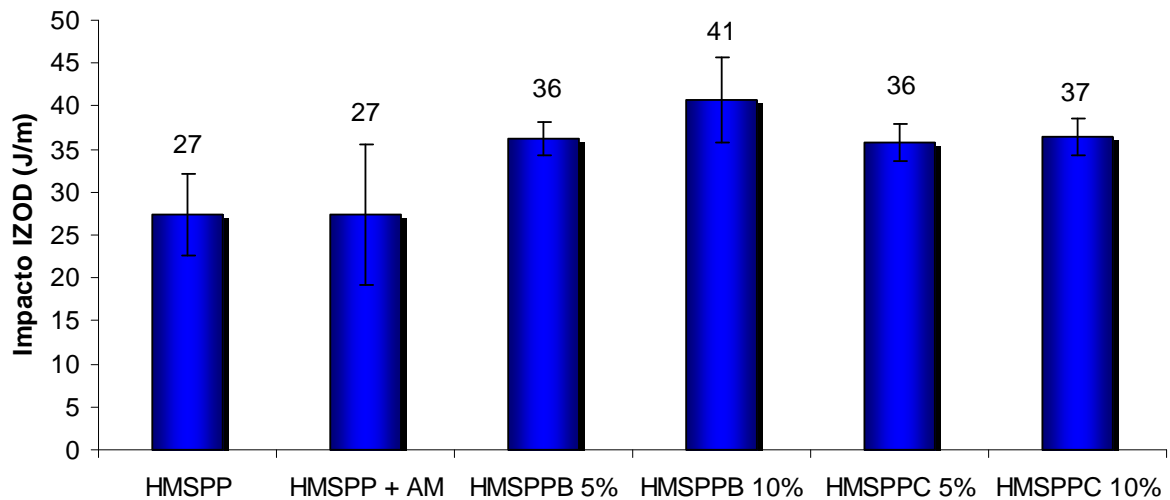


FIGURA 17 - Ensaio de Impacto IZOD nos nanocompósitos

Em relação ao HMSPP, o nanocompósito de HMSPPB 10% demonstrou o melhor resultado no ensaio de impacto, com aumento de 50 % na energia de absorção antes da ruptura dos corpos de prova. Os outros nanocompósitos apresentaram 34 % de aumento em comparação ao HMSPP. Essa melhoria pode ser atribuída à absorção da energia de impacto pela argila com a consequente redução da propagação de microfissuras^[37].

O HMSPPAM não alterou as propriedades de impacto, em relação ao HMSPP conforme é apresentado neste ensaio.

Paiva *et al.* (2006)^[37] estudaram propriedades mecânicas (tração e impacto) de nanocompósitos de polipropileno com variações de 2,5 % a 10 % em massa de argila Cloisite 20A com adição de PP-*g*-AM, com concentrações entre 7,5 % a 30 %. No ensaio de tração, a amostra com 10 % em massa de argila Cloisite 20A com 30 % de PP-*g*-AM obteve um aumento de aproximadamente 75 % na tensão de ruptura. Foi preparado um *masterbatch* das amostras e em seguida as amostras foram processadas em uma extrusora dupla-rosca, com perfil de temperatura de 140 °C a 230 °C e com rotação máxima de 300 rpm. Devido a esse pré-processamento (*masterbatch*), a alta concentração de PP-*g*-AM e este polipropileno não ser reticulado (facilita a esfoliação da argila), pode ser os motivos para a melhora nessa propriedade. No ensaio de resistência ao impacto desse nanocompósito de polipropileno, houve redução em todos as

amostras, sendo que a amostra com 10 % dessa argila e 30 % de concentração de PP-g-AM, foi a que obteve a maior redução, de aproximadamente 35 %.

8.5 Fração Gel /Fração Sol

Na TAB. 6 são apresentados os resultados da fração gel/sol nos nanocompósitos e HMSPP.

TABELA 6 – Resultados da fração gel/sol nos nanocompósitos e HMSPP.

Amostra	Fração Gel (%)
HMSPP	0,5
HMSPPAM	0,5
HMSPPB 5%	0,6
HMSPPC 5%	0,6
HMSPPB 10%	0,5
HMSPPC 10%	0,6

Não houve nenhuma mudança significativa na porcentagem de gel do HMSPP comparado aos nanocompósitos devido às amostras terem sido submetidas à mesma dose de radiação. Isso indica que a presença de argila não influenciou no grau de reticulação ou no emaranhamento macromolecular do polímero.

8.6 Análises Térmicas

O intervalo de cristalização dos nanocompósitos está apresentado na FIG. 18. São observadas alterações significativas na temperatura de cristalização do HMSPP na presença da argila bentonita “chocolate” tratada em laboratório e a argila Cloisite 20A.

Na TAB. 7 são apresentados os valores dos picos de cristalização para os nanocompósitos.

TABELA 7 – Temperaturas dos picos de cristalização para os nanocompósitos de HMSPP

Pico (°C)	HMSPP	HMSPP AM	HMSPPB 5%	HMSPPB 10%	HMSPPC 5%	HMSPPC 10%
	124	121	124	123	123	121

A temperatura de cristalização dos nanocompósitos está entre a temperatura de cristalização do HMSPP e do HMSPP-AM.

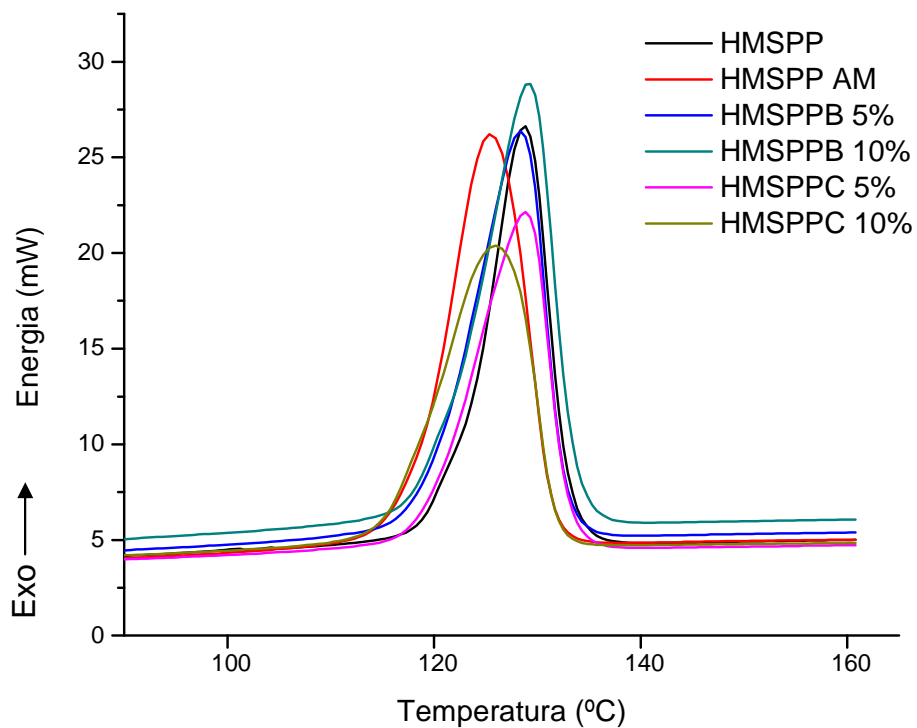


FIGURA 18 - Temperatura de cristalização para os nanocompósitos de HMSPP

Na FIG. 19 são observadas pequenas alterações significativas na temperatura de fusão dos nanocompósitos com argila bentonita “chocolate” tratada em laboratório e a argila Cloisite 20A, uma vez que a variação de temperatura de 2 °C é muito pequena para avaliar se houve alguma mudança.

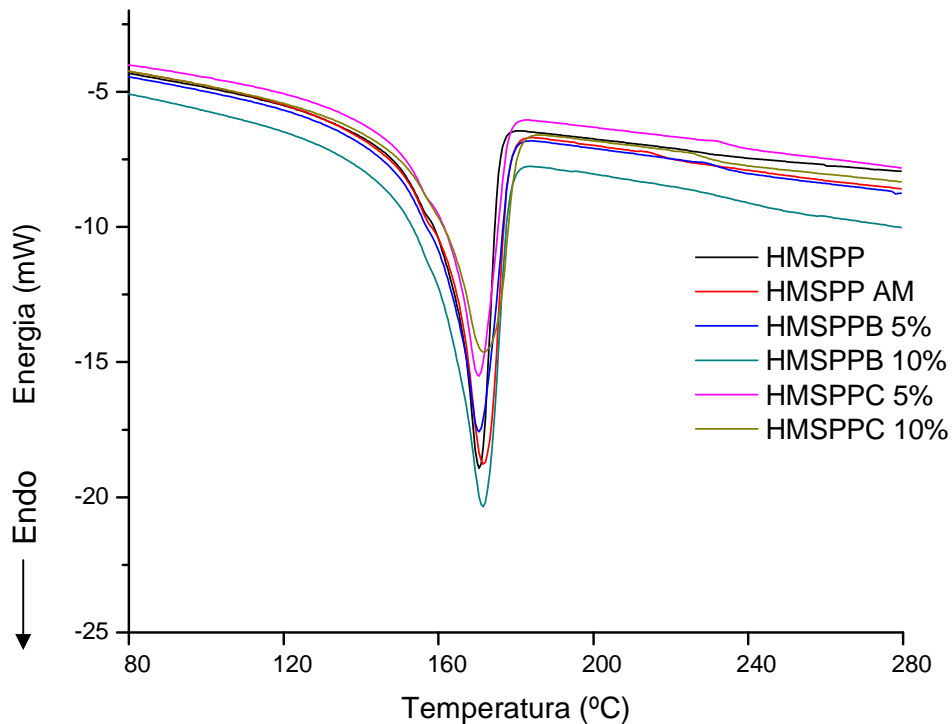


FIGURA 19 - Temperatura de fusão para os nanocompósitos de HMSPP

Na TAB. 8 são apresentados os valores dos picos de fusão para os nanocompósitos HMSPP.

TABELA 8 – Temperaturas dos picos de fusão para os nanocompósitos de HMSPP

Pico (°C)	HMSPP	HMSPP AM	HMSPPB 5%	HMSPPB 10%	HMSPPC 5%	HMSPPC 10%
	163	161	162	163	162	163

A adição de nanopartículas em polímeros semicristalinos, em geral, não afeta consideravelmente a cristalização dos nanocompósitos, embora possa haver algumas mudanças em particular em alguns nanocompósitos.

Tem sido proposto, no entanto, que essas partículas produzem um número muito grande de sítios de nucleação e por sua vez, reduzem o tamanho de esferulitos resultantes ^[39, 92].

Na presença de argila que é um agente nucleante, cristais relativamente maiores são favorecidos, portanto a temperatura de fusão está entre as duas anteriores do HMSPP e HMSPPAM.

Na TAB. 9 são apresentados os valores de cristalinidade dos nanocompósitos de HMSPP comparados ao HMSPP puro, retirados das curvas de DSC. Para o cálculo da cristalinidade dos nanocompósitos e do HMSPP, foi utilizada a equação (EQ. 40) ^[93]:

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^\circ w} \times 100 \quad (40)$$

Onde, ΔH_f é o calor de fusão dos nanocompósitos e do HMSPP; ΔH_f° é o calor de fusão do polipropileno 100 % cristalino (209 kJ kg⁻¹); w é a fração de polipropileno nos compósitos.

TABELA 9 – Cristalinidade dos nanocompósitos de HMSPP

Cristalinidade (%)	HMSPP	HMSPP AM	HMSPPB 5%	HMSPPB 10%	HMSPPC 5%	HMSPPC 10%
		46	47	42	45	47

De acordo com Xu *et al.* (2003) ^[94], o tamanho do cristalito do nanocompósito decresce pela introdução de PP-*g*-AM e da argila. Isso pode ser explicado em razão de que o PP-*g*-AM e argila agindo como nucleante heterogêneo durante a cristalização do polipropileno a partir do estado fundido estão tendentes a absorver segmentos da macromolécula um ao outro, uma vez que os grupos polares do PP-*g*-AM são afins com os da argila em suas galerias, consequentemente o movimento das cadeias é restringido e quando começam a cristalizar. Isto justifica os menores valores de cristalinidade obtidos para os nanocompósitos de HMSPP 5 %, HMSPPB 10 % e HMSPPC 10 %.

A adição de PP-*g*-AM tem como objetivo a introdução de grupos apolares que a fim de capacitá-lo a interações físicas, químicas com outros materiais, em principio compatíveis com o polipropileno. A adição desse agente compatibilizante é acompanhada de menor massa molar do polipropileno. Disso decorre a diminuição da temperatura de cristalização e de fusão. São as frações

de menor massa molar que deslocam as temperaturas. Por outro lado, o PP-*g*-AM proporciona maior difusão das cadeias de menor massa molar, na matriz polimérica e tem efeito de adesão na estrutura da argila.

Na FIG. 20 são apresentadas as curvas de decomposição em atmosfera inerte de nitrogênio para os nanocompósitos de HMSPP com a bentonita “chocolate” tratada em laboratório e com argila Cloisite 20A. Na TAB. 10 são apresentados os valores da temperatura inicial de decomposição do HMSPP e dos nanocompósitos. A estabilidade térmica para os nanocompósitos de HMSPP com argila “chocolate” e com a argila Cloisite 20A foram idênticas.

Para o HMSPP e o HMSPPAM a temperatura de decomposição foi menor em relação à dos nanocompósitos, demonstrando que as argilas promoveram um reforço, melhorando a estabilidade térmica dos nanocompósitos. O HMSPPAM (somente com anidrido maleico) apresentou a menor temperatura de início de degradação.

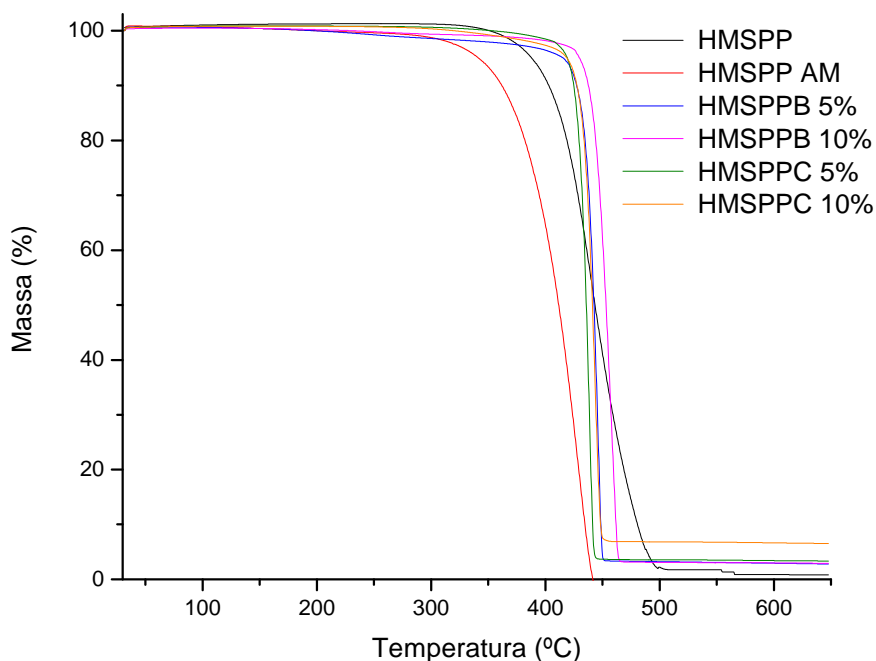


FIGURA 20 – Curvas de TGA em atmosfera de nitrogênio com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$

Pode-se observar, na FIG. 20, que houve a decomposição da matriz de HMSPP das amostras com as argilas, restando somente as argilas em forma de resíduo inorgânico. Os resíduos das amostras com argila “chocolate” foram de

aproximadamente 4 % e 8 % (amostra com 5 % e 10 % de argila “chocolate”, respectivamente) e para a argila Cloisite 20A foram de aproximadamente 4 % e 8 % (amostra com 5 e 10 % de argila Cloisite 20A, respectivamente).

TABELA 10 – Temperatura de início de decomposição do HMSPP e dos nanocompósitos, sob atmosfera de nitrogênio.

Temperatura de início de decomposição (°C)	HMSPP	HMSPP AM	HMSPPB 5%	HMSPPB 10%	HMSPPC 5%	HMSPPC 10%
	350	320	414	420	405	400

Na FIG. 21, são apresentadas as curvas de TGA em atmosfera reativa de oxigênio para os nanocompósitos de HMSPP com a bentonita “chocolate” tratada em laboratório e com argila Cloisite 20A.

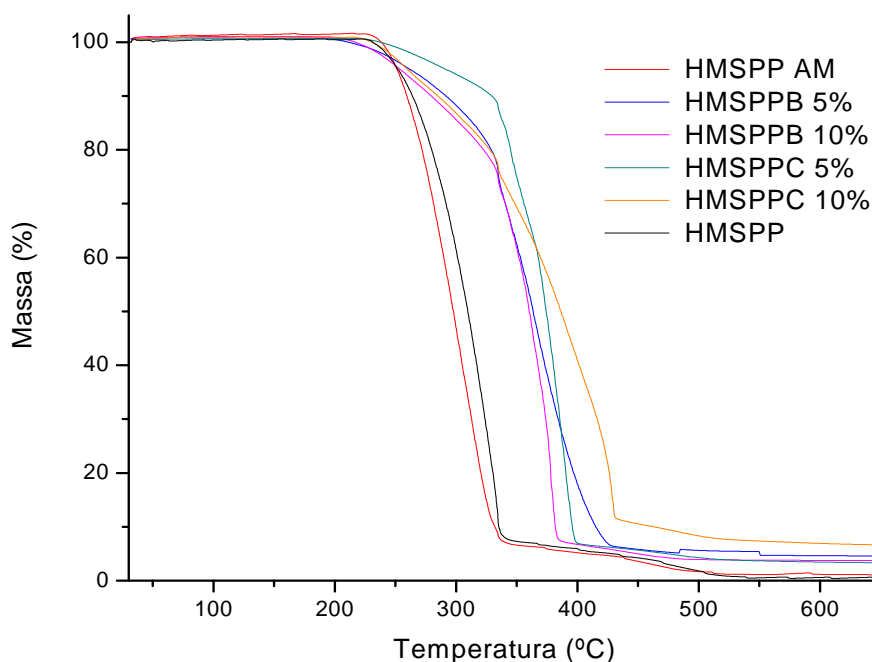


FIGURA 21 – Curvas de TGA em atmosfera de oxigênio com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$

Na atmosfera oxidante, as amostras com argila “chocolate” e Cloisite 20A decompõem-se em perfis semelhantes, sendo as amostras sem a presença de argila mais sensíveis à oxidação.

Nos nanocompósitos de HMSPP com argila “chocolate”, os resíduos finais foram de aproximadamente 9 % em massa de argila (amostra com 10 %) e

5 % (amostra com 5 %). Para os nanocompósitos de HMSPP com argila Cloisite 20A, o resíduo final foi de aproximadamente 5 % e 9 % (amostras com 5 % e 10 % de Cloisite, respectivamente).

8.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Nas FIG. 22 a 26 são apresentadas micrografias dos nanocompósitos de HMSPP e HMSPP puro. Pelo MEV foi possível observar a distribuição homogênea da argila tratada em laboratório e da argila comercial adicionadas à matriz polimérica.

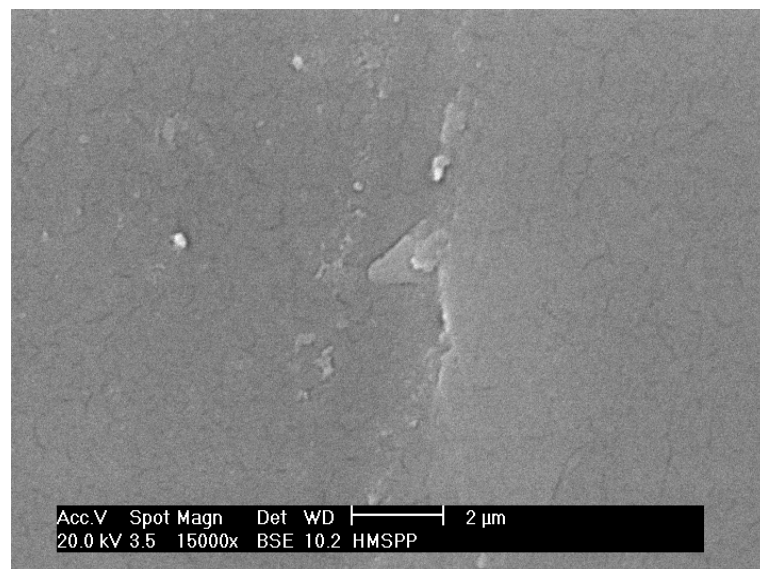


FIGURA 22 – HMSPP puro – barra de 2 μm

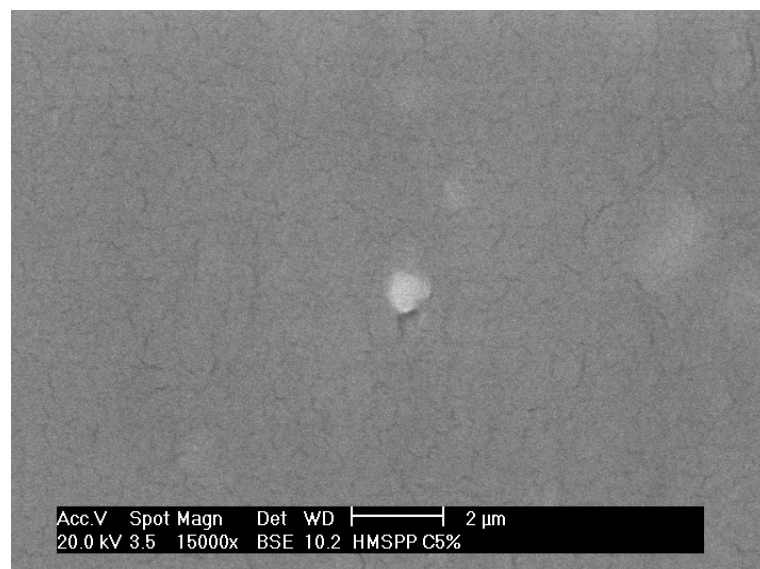


FIGURA 23 – HMSPP com 5 % de argila Cloisite 20A – barra de 2 μm

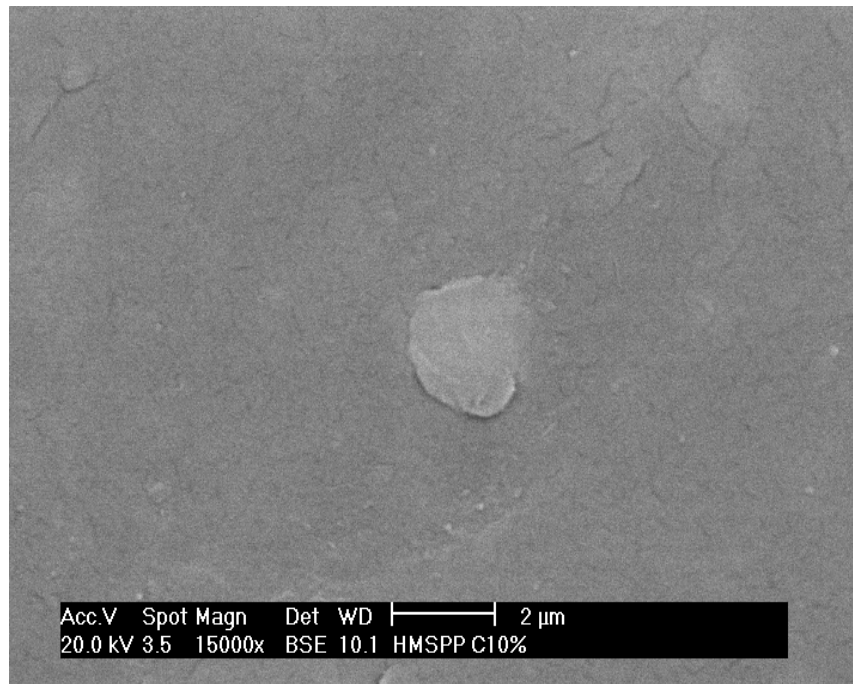


FIGURA 24 - HMSPP com 10 % de argila Cloisite 20A – barra de 2 μ m

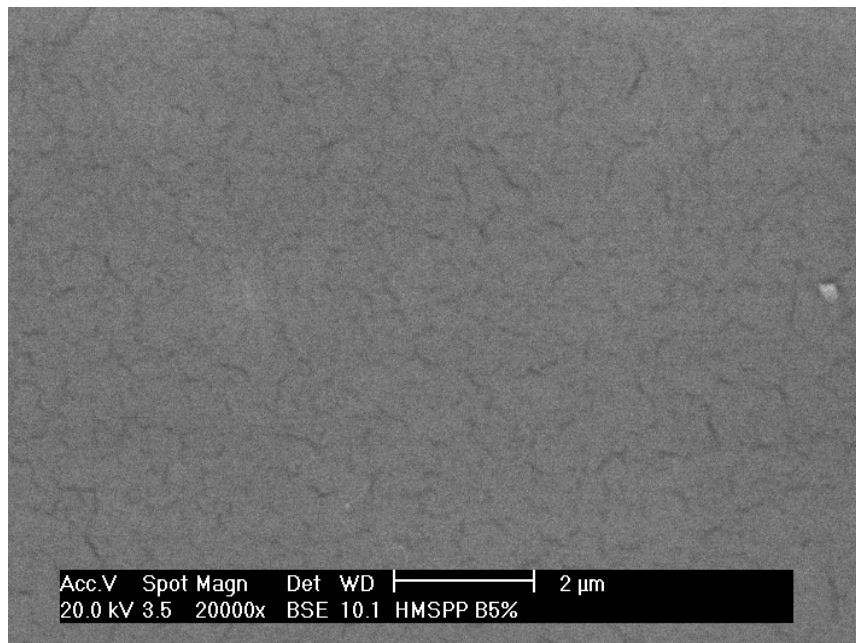


FIGURA 25 - HMSPP com 5 % de argila "chocolate" – barra de 2 μ m

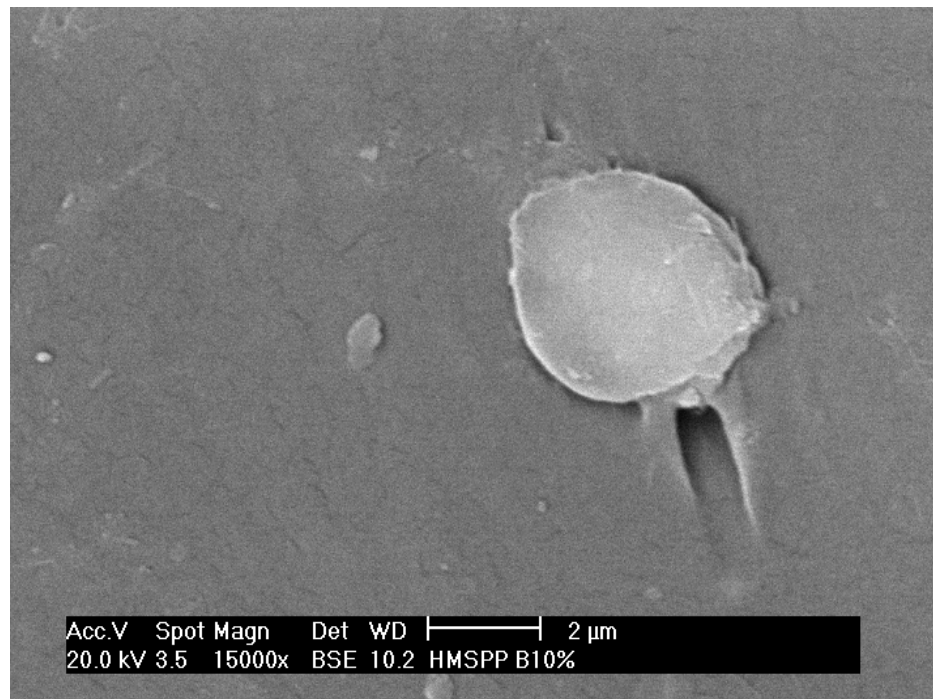


FIGURA 26 - HMSPP com 10 % de argila “chocolate” – barra de 2 μm

Nas FIG. 27 a 31 são apresentadas as micrografias obtidas com as amostras do nanocompósito de HMSPP volatilizadas em lâminas de vidro.

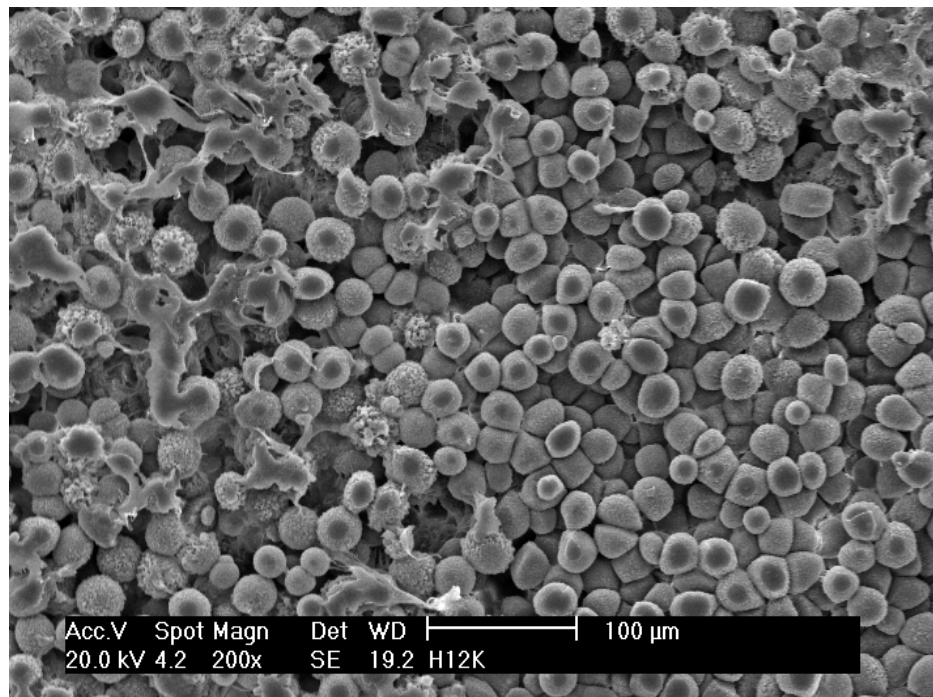


FIGURA 27 - MEV do gel de HMSPP puro: em lâmina de vidro, em 100 μm .

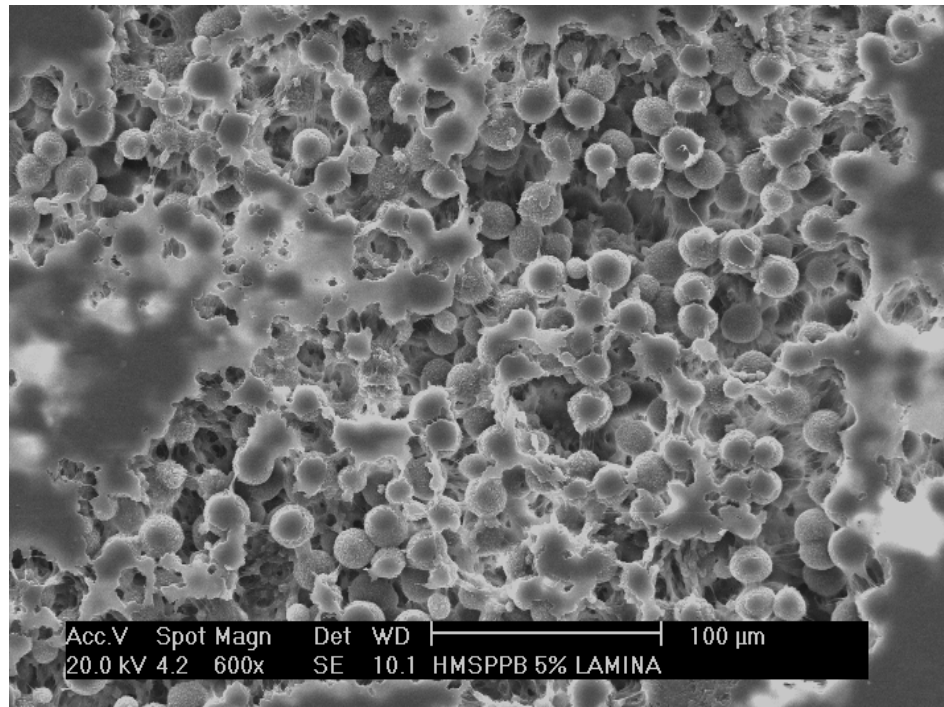


FIGURA 28 - MEV do gel de HMSPP com 5 % de argila “chocolate”: em lâmina de vidro, em 100 µm.

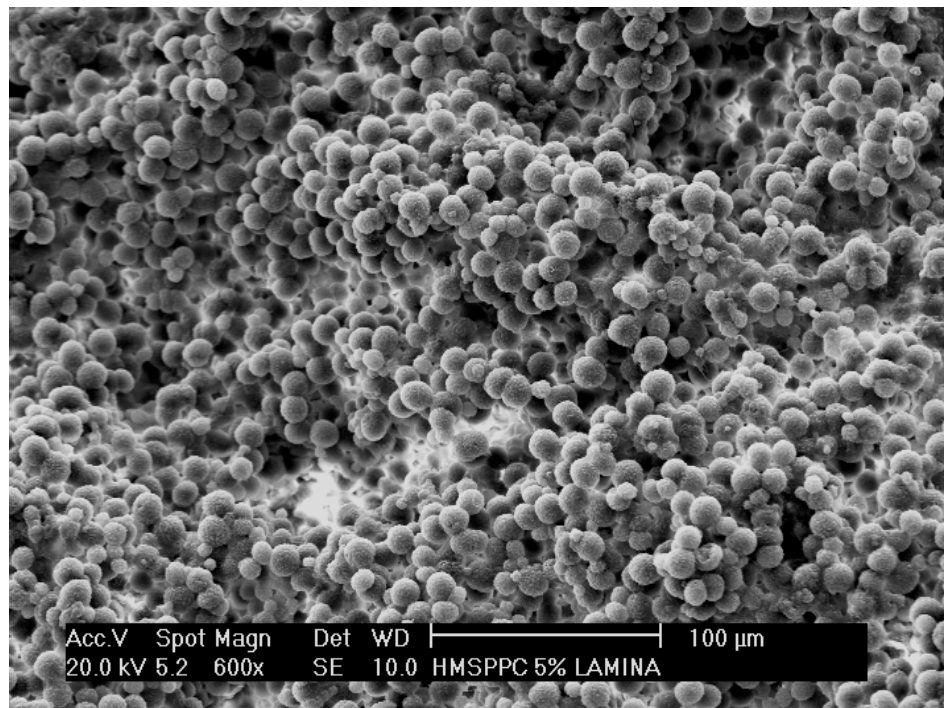


FIGURA 29 - MEV do gel de HMSPP com 5 % de argila Cloisite 20A: em lâmina de vidro, em 100 µm.

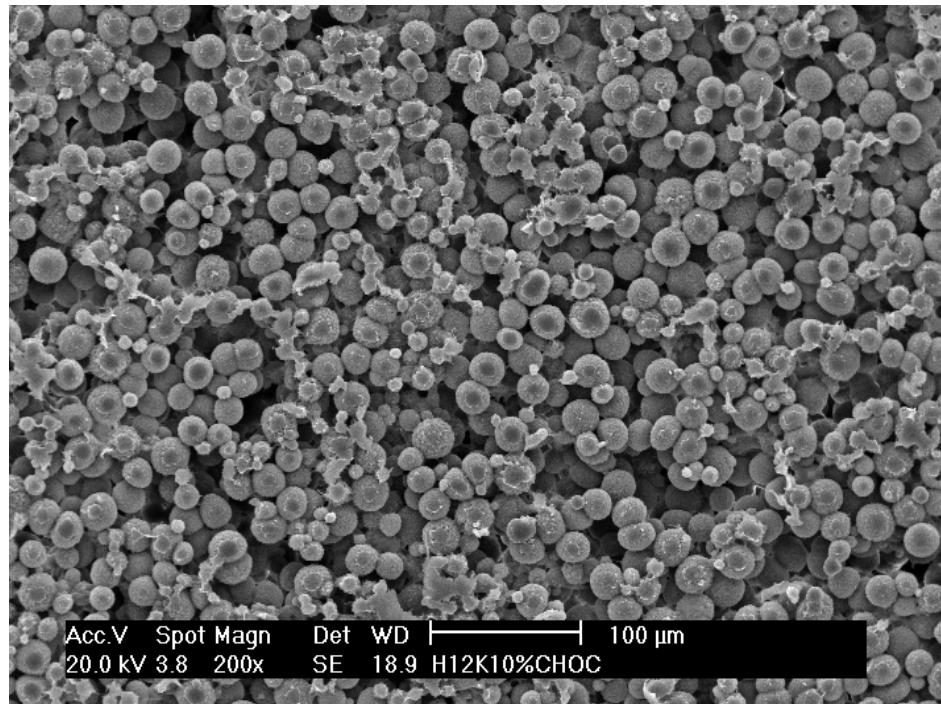


FIGURA 30 - MEV do gel de HMSPP com 10 % de argila “chocolate”: em lâmina de vidro, em 100 µm.

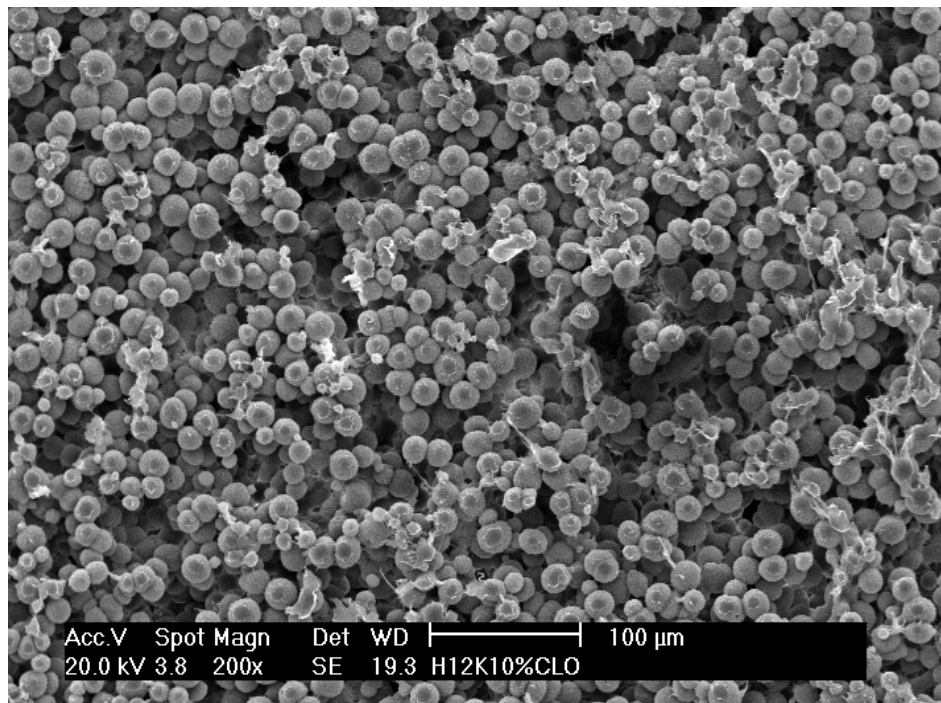


FIGURA 31 – MEV do gel de HMSPP com 10 % de argila Cloisite 20A: em lâmina de vidro, em 100 µm.

Observa-se que o material gelificado forma esferulitos que, na presença de argila, são menores e mais numerosos.

Nas FIG. 32 a 36 são apresentadas as micrografias obtidas com as amostras depositadas em tela de aço utilizadas na determinação da fração gel.

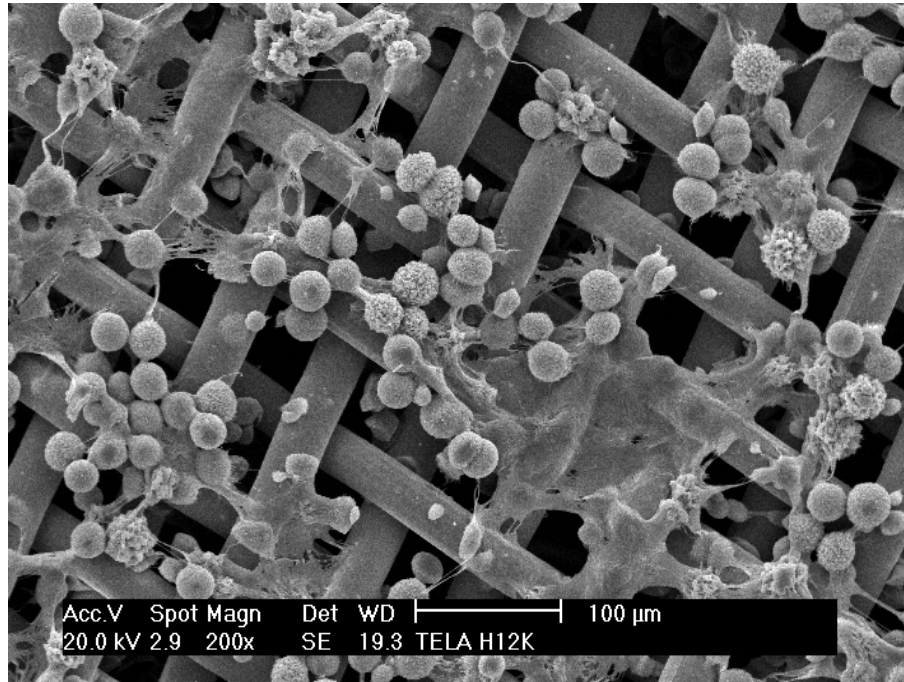


FIGURA 32 – MEV do gel de HMSPP puro: em tela de aço, barra de 100 µm.

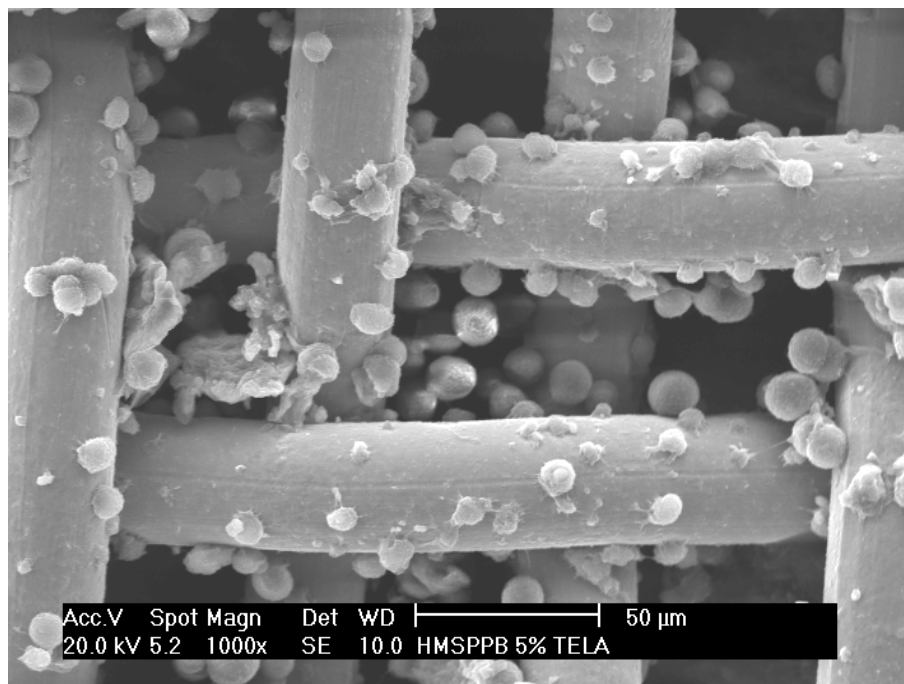


FIGURA 33 – MEV do gel de HMSPP com 5 % de argila "chocolate": em tela de aço, barra de 50 µm.

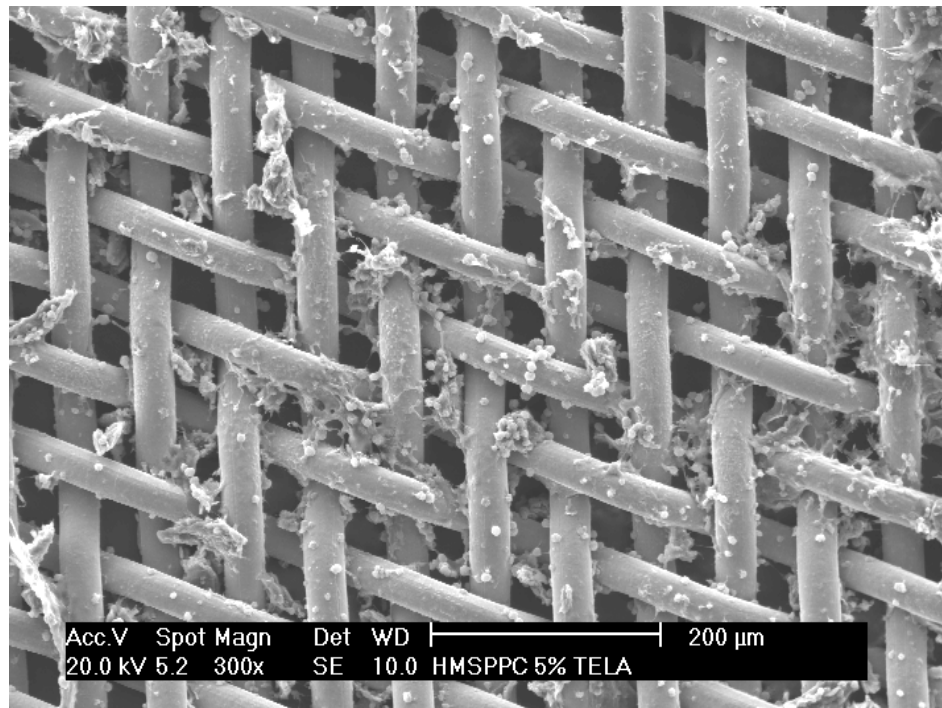


FIGURA 34 – MEV do gel de HMSPP com 5 % de argila Cloisite 20A: em tela de aço, barra de 200 µm.

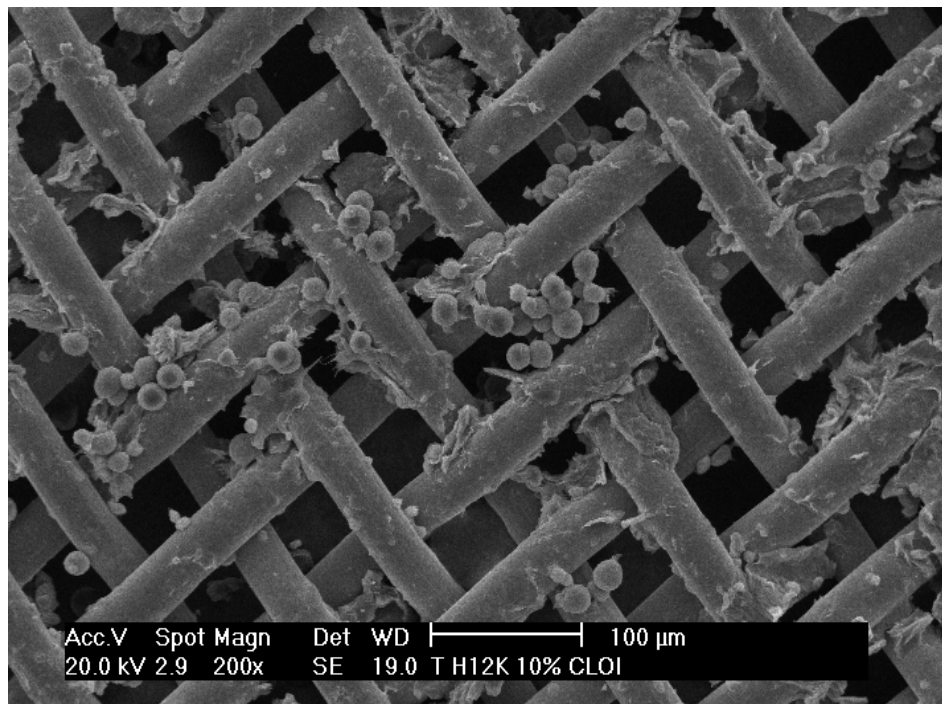


FIGURA 35 – MEV do gel de HMSPP com 10 % de argila Cloisite 20A: em tela de aço, barra de 100 µm.

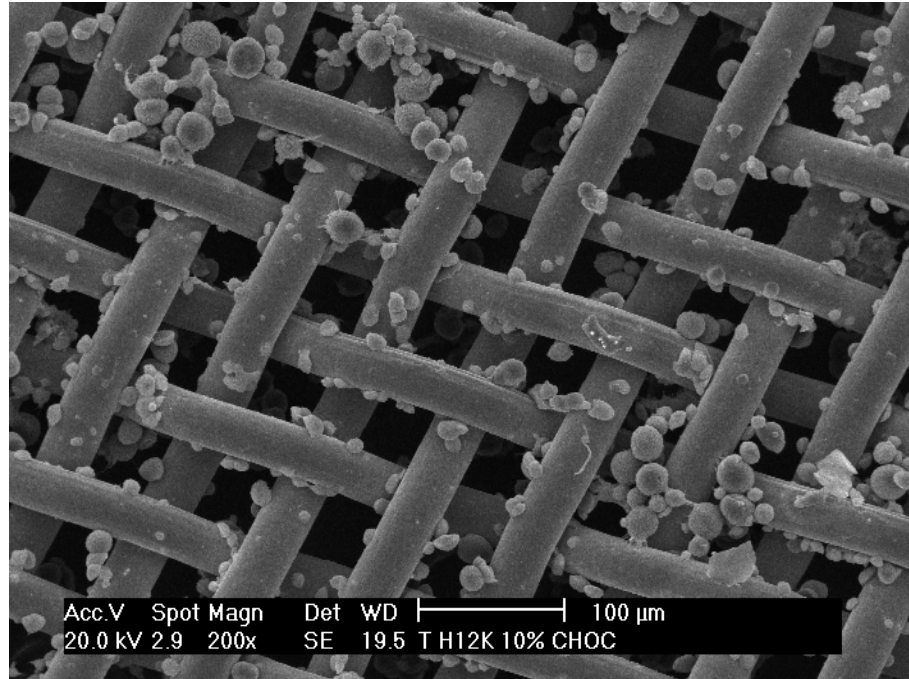


FIGURA 36 – MEV do gel de HMSPP com 10 % de argila “chocolate”: em tela de aço, barra de 100 μm .

Nas amostras dos nanocompósitos e do HMSPP puro depositadas em laminas de vidro (FIG. 27 a 31), existem esferulitos com diâmetro entre 6 μm e 7 μm .

Segundo Matsuda *et al.* (1987) ^[95] o diâmetro do gel depende da concentração utilizada da solução polímero/solvente. Nesse artigo foi relatado que para uma concentração até 5 g/100 cm^3 , onde não houve formação de gel e houve precipitação de polímero na solução, pequenos esferulitos com diâmetro entre 10 a 30 μm foram encontrados.

Aparentemente, as argilas usadas nos nanocompósitos funcionaram como agentes nucleantes, pois formaram-se esferulitos com diâmetros de 3 a 4 μm para os nanocompósitos de HMSPP e de 5 a 7 μm para o HMSPP puro. Foi medido um quadrado de 2 x 2 cm nas fotomicrografias de HMSPP puro (FIG. 27) e do HMSPPB 10 % (FIG. 30) para realizar uma avaliação aproximada da quantidade de esferas de gel contidas nessas fotomicrografias. No HMSPP puro havia de 20 a 22 esferas de gel, enquanto para o nanocompósito de HMSPPB 10 % havia de 27 a 29 esferas de gel. Com a redução dos esferulitos para os nanocompósitos de HMSPP, estes se tornaram mais numerosos em relação ao HMSPP puro, conforme pode ser observado nas FIG 27 a 31.

8.8 Ensaio de reologia

Na Fig. 37 são apresentados os resultados de viscosidade complexa, retirados do ensaio de COPA para os nanocompósitos de HMSPP na temperatura de 200 °C.

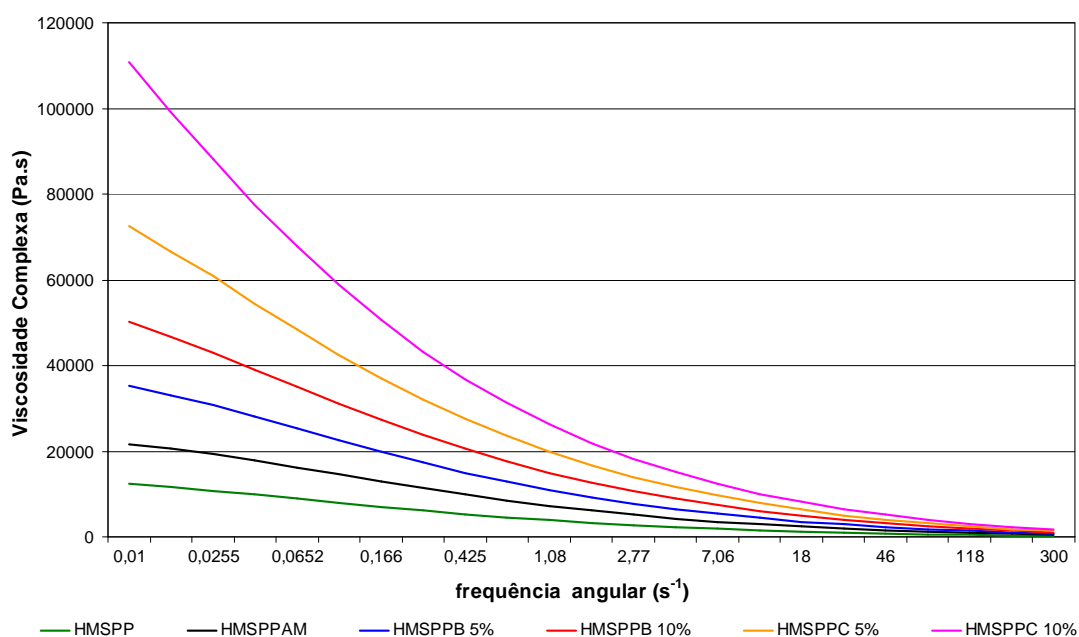


FIGURA 37 – Viscosidade complexa para os nanocompósitos de HMSPP na temperatura de 200 °C com 5 % de deformação.

Com a adição das argilas ao HMSPP houve um aumento da viscosidade complexa à medida que a concentração de argila aumentou. Provavelmente esse aumento de viscosidade, em baixas frequências, é devido à incorporação da argila ao polímero formar uma estrutura tridimensional. Em altas frequências, os nanocompósitos apresentam viscosidade muito próxima à do HMSPP puro, devido ao alinhamento preferencial das camadas de argila e das moléculas do polímero.

Na FIG. 38 são apresentados os resultados de G' (módulo de armazenamento) e G'' (módulo de perda) retirados do ensaio de COPA para os nanocompósitos de HMSPP na temperatura de 200 °C.

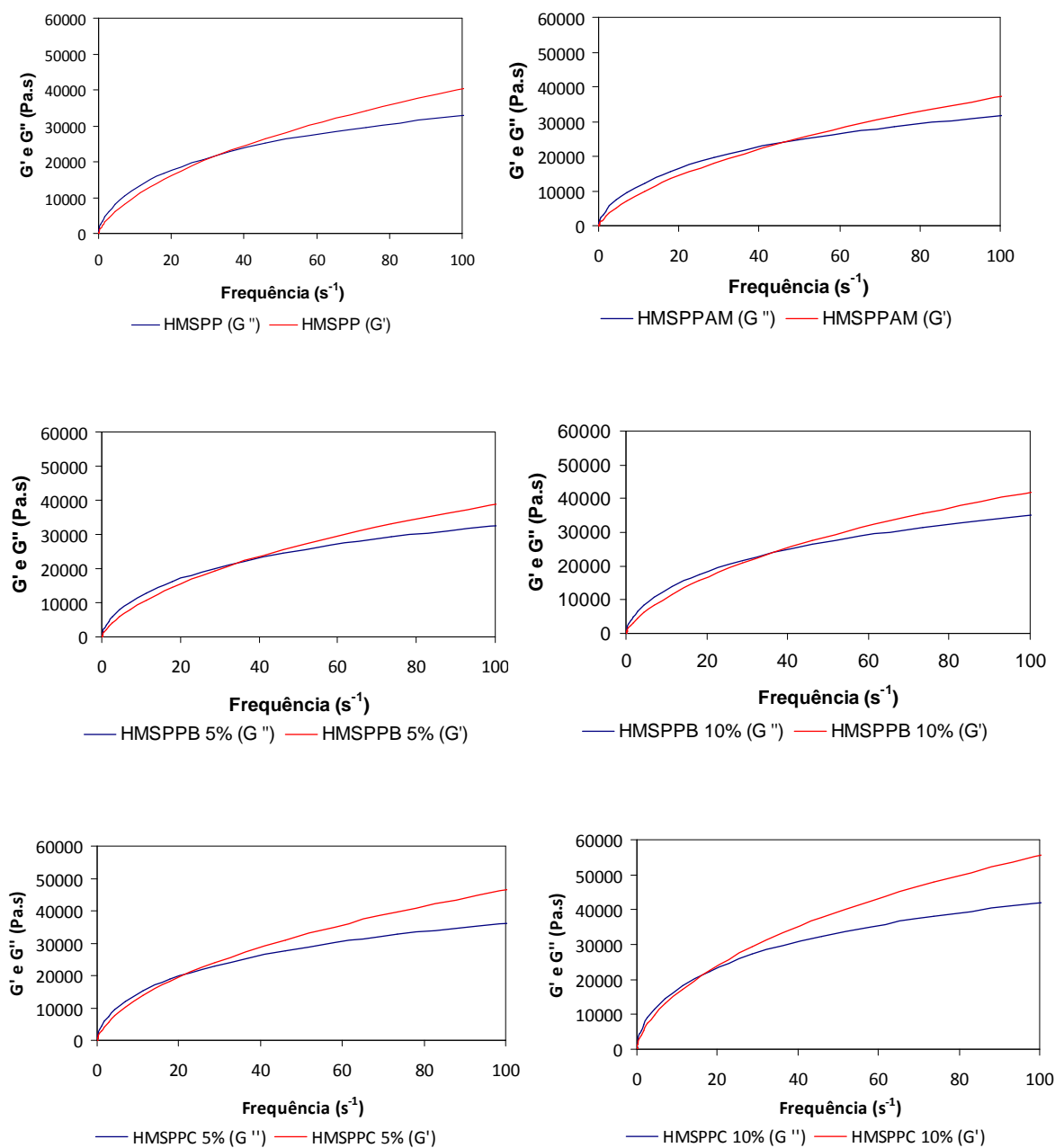


FIGURA 38 – Ensaio de COPA dos nanocompósitos de HMSPP a 200 °C, com 5 % de deformação.

Na FIG. 38 os valores de G' (linhas vermelhas) ultrapassam os valores de G'' (linhas azuis) em baixas frequências para as amostras de HMSPPC 5 % e 10 %, este comportamento indica que a dispersão da argila foi aumentada, com maior concentração de argila.

Na teoria, o microcompósito deveria apresentar uma pequena variação na viscosidade e nos módulos G' e G'' . Porém, este fato não foi observado para

os nanocompósitos em estudo, pois houve aumento na viscosidade complexa de todos os nanocompósitos de HMSPP com a adição das argilas (argila “chocolate” e Cloisite 20A) e uma variação pequena nos módulos G' e G'' .

Para ser um nanocompósito intercalado, em materiais não reticulados, deveria haver a elevação da viscosidade com uma mudança na inclinação na curva de G' . Para o caso do HMSPP a mudança na inclinação na curva de G' é discretamente observada pelo deslocamento do ponto de cruzamento entre as curvas G' e G'' para a direita.

Como o HMSPP é um material reticulado por intermédio da irradiação e a radiação promove a inserção de ramificações no material polimérico, ocorre que também se promove um aumento da resistência do fundido do polipropileno.

Segundo Yoshiga *et al.* (2009) ^[75], a viscosidade complexa do HMSPP é maior em baixa frequência e menor em alta frequência em relação ao polipropileno puro, pois é um comportamento típico de polímeros com ramificações de cadeia longa. As propriedades reológicas dependem das reações que ocorrem durante o processo de irradiação (degradação por cisão de cadeias, ramificações e ligações cruzadas). Devido a essas reações pode haver diferentes comportamentos nas propriedades reológicas dos materiais irradiados.

Provavelmente, com essa modificação por irradiação e com a adição de argila houve essa resposta reológica, pois não se pode concluir se realmente é um microcompósito ou um nanocompósito intercalado somente por este ensaio. Porém os resultados do DRX demonstraram se tratar de um nanocompósito intercalado.

9 CONCLUSÕES

O tratamento da argila sódica com sal quartenário de amônio realizado para a transformação em argila organofílica em laboratório foi bem sucedido conforme foi apresentado pelo resultado do ensaio de FTIR e houve a formação de nanocompósitos com argilas intercaladas, conforme apresentado pelo resultado do ensaio de DRX.

No ensaio de inchamento da argila tratada em laboratório não houve variação nos resultados após 48 horas, exceto para o solvente xileno, que houve um pequeno aumento. Foi constatado pelos resultados deste ensaio que esta argila é compatível com xileno, pois este é solvente do polipropileno.

Nos ensaios mecânicos de tração e flexão, os nanocompósitos com argila Cloisite 20A obtiveram um aumento de 9 % no módulo de Young, na resistência à flexão e na resistência à tração em relação ao HMSPP. Os nanocompósitos com argila “chocolate” apresentaram uma redução de 9 % no módulo de Young, na resistência à tração e na resistência à tração em relação ao HMSPP.

No ensaio de impacto, o nanocompósito com argila tratada em laboratório (HMSPPB 10 %), apresentou aumento de 50 % na resistência ao impacto, em relação ao HMSPP, devido a sua maior absorção de energia de impacto, conforme resultado deste ensaio. Os demais nanocompósitos apresentaram aumento de 34 % em relação ao HMSPP.

No ensaio de fração sol/gel não houve mudanças significativas na porcentagem do gel do nanocompósito, devido as amostras terem sido irradiadas na mesma dose de radiação.

Na análise térmica por DSC, houve mudanças significativas na temperatura de cristalização e na temperatura de fusão dos nanocompósitos em relação ao HMSPP. Houve redução da cristalinidade dos nanocompósitos devido a argila funcionar como um agente nucleante, pois o tamanho do cristalito diminui com a adição da argila e do PP-*g*-AM.

Na análise térmica por TGA, os nanocompósitos demonstraram uma maior estabilidade térmica em relação ao polímero puro (HMSPP), devido à argila restringir a mobilidade das cadeias poliméricas e a entrada de oxigênio.

No ensaio de microscopia, foi observado que o material gelificado forma esferulitos que na presença de argila são menores e mais numerosos.

No ensaio de reologia, houve aumento da viscosidade complexa de todas as amostras do nanocompósito de HMSPP. Houveram pequenas modificações no módulo de G' e G'' para os nanocompósitos. Somente com esses resultados de reologia não podemos afirmar se trata de microcompósito ou nanocompósito intercalado, pois os critérios de ambos não foram completamente atendidos.

PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

Realizar um novo processamento nas mesmas condições nas quais foi realizado este trabalho utilizando o polipropileno sem irradiação para efetuar a comparação entre estes nanocompósitos irradiados.

Estudar a dispersão e a homogeneidade destes nanocompósitos pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Um estudo sobre a degradabilidade deste nanocompósito irradiado, pois ainda não há estudos relacionados a este tipo de material.

Processar o material polimérico com argila com diferentes rotações por minuto (rpm) na extrusora para observar se há diferença entre baixas e altas rotações na dispersão das argilas.

Trabalhar com uma distribuição granulométrica mais estreita da argila tratada em laboratório para melhorar o desempenho mecânico dos nanocompósitos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] KOO, Joseph H., ***Polymer Nanocomposites - Processing, Characterization and Applications***. 1ª edição. McGraw-Hill Professional, 2006.
- [2] In: The National Nanotechnology Initiative – NNI. NNI Supplement to the President's 2011 Budget disponível em <http://www.nano.gov>. Acessado em 25/01/2011.
- [3] In: Portal do Ministério da Ciência e Tecnologia. Disponível em <http://www.mct.gov.br/index.php/content/view/27137.html> Acessado em 25/01/2011.
- [4] TOUATI, N., KACI, M., AHOUARI, H., *et al.* The Effect of Gamma Irradiation on the Structure and Properties of Poly(propylene)/Clay Nanocomposites. ***Macromolecular Materials Engineering***, v. 292, p. 1271-1279, 2007.
- [5] QIN, H., ZHANG, S., LIU, H., *et al.* Photo-Oxidative Degradation of Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites. ***Polymer***, v. 46, p. 3149 - 3156, 2005.
- [6] BERTINI, F., CANETTI, M., AUDISIO, G. C., *et al.* Characterization and Thermal Degradation of Polypropylene–Montmorillonite Nanocomposites. ***Polymer Degradation Stability***, v. 91, p. 600 - 605, 2006.
- [7] GU, S. Y., REN, J., WANG, Q. F., ***Journal Applied Polymer Science***, v. 91, p. 2427 - 2434, 2004.
- [8] ZHOU, Y., RANGARI, V., MAHFUZ, H., *et al.* Experimental Study on Thermal and Mechanical Behavior of Polypropylene, Talc/Polypropylene and Polypropylene/Clay Nanocomposites. ***Materials Science Engineering***, v. 402, p. 109-117, 2005.
- [9] SHARMA, S.K., NAYAK, S.K., Surface Modified Clay/Polypropylene (PP) Nanocomposites: Effect on Physico-Mechanical, Thermal and Morphological Properties. ***Polymer Degradation and Stability***, v. 94, p. 132-138, 2009.
- [10] BARBOSA, R., ARAÚJO, E. M., MAIA, L. F., *et al.* Morfologia de Nanocompósitos de Polietileno e Poliamida 6. ***Polímeros: Ciência e Tecnologia***, v. 16, nº3, p. 246-251, 2006.

- [11] WANG, S., HU, Y., SONG, L. *et al.* Preparation and Thermal Properties of ABS/Montmorillonite Nanocomposite. ***Polymer Degradation Stability***, v. 77, p. 423-426, 2002.
- [12] GILMAN, J. W., Flammability and Thermal Stability Studies of Polymer Layered-Silicate (Clay) Nanocomposites. ***Applied Clay Science***, v. 15, p. 31-49, 1999.
- [13] USUKI, A., KOJIMA, Y., KAWASUMI, M., *et al.* Synthesis of Nylon 6 Clay Hybrid. ***Journal of Materials Research***, v. 8, p. 1179-1184, 1993.
- [14] DIAGNE, M., GUEYE, M., VIDAL, L., *et al.* Thermal Stability and Fire Retardant Performance of Photo-Oxidized Nanocomposites of Polypropylene-Graft-Maleic Anhydride/Clay. ***Polymer Degradation and Stability***, v. 89, p. 418-426, 2005.
- [15] PAVLIDOU, S., PAPASPYRIDES, C.D., A Review on Polymer-Layered Silicate Nanocomposites. ***Progress in Polymer Science***, v. 33, p. 1119-1198, 2008.
- [16] LERTWIMOLNUN, W., VERGNES, B., Influence de la Dispersion sur le Comportement Rhéologique de Nanocomposites Polypropylène/Argile. ***Rheologie***, v. 5, p. 27-35, 2004.
- [17] DURAN, Nelson., *et al.* ***Nanotecnologia: Introdução, Preparação e Caracterização de Nanomateriais e Exemplos de Aplicação***. São Carlos: Artliber, 2006.
- [18] KORNMANN, X., ***Synthesis and Characterization of Thermoset, Clay Nanocomposites***. Sweden: Lulea Tekniska Universite, 1999.
- [19] RAY, S.S., OKAMOTO, M., Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review From Preparation to Processing. ***Progress Polymer. Science***, v. 28, p. 1539, 2003.
- [20] BARBOSA, R., ARAÚJO, E. M., DE OLIVEIRA, A. D., *et al.* Efeito de Sais Quaternários de Amônio na Organofilização de Uma Argila Bentonita Nacional. ***Cerâmica***, v. 52, p. 264-266, 2006.
- [21] PAIVA, L. B., MORALES, A. R., DÍAZ, F. R. V., Organoclays: Properties, Preparation and Applications. ***Journal Applied Clay Science***, v. 42, p. 8-24, 2008.
- [22] SANTOS, Pésio de Souza, ***Tecnologia das Argilas, Aplicadas às Argilas Brasileiras***. Editora da Universidade de São Paulo, Edgard Blücher, 1975.

- [23] LERTWIMOLNUN, W., VERGNES, B., Influence of Compatibilizer and Processing Conditions on the Dispersion of Nanoclay in a Polypropylene Matrix. ***Polymer***, v. 46, p. 3462-3471, 2005.
- [24] DONG, YU., BHATTACHARYYA, D., Dual Role of Maleated Polypropylene in Processing and Material Characterization of Polypropylene/Clay Nanocomposites. ***Materials Science and Engineering A***, v. 527, p. 1617-1622, 2010.
- [25] DONG, YU., BHATTACHARYYA, D., Effects of Clay Type, Clay/Compatibilizer Content and Matrix Viscosity on the Mechanical Properties of Polypropylene/Organoclay Nanocomposites. ***Composites Part A: Applied Science and Manufacturing***, v. 39, p. 1177-1191, 2008.
- [26] RAMOS FILHO, F. G., MELO, T. J. A., RABELLO, M. S., *et al.* Thermal Stability of Nanocomposites Based on Polypropylene and Bentonite. ***Polymer Degradation Stability***, v. 89, p. 383-392, 2005.
- [27] HAN, D.H., JANG, J.H., KIM, H. Y., *et al.* Manufacturing and Foaming of High Melt Viscosity of Polypropylene by Using Electron Beam Radiation Technology ***Polymer Engineering & Science***, v. 46, p. 431-437, 2006.
- [28] OLIANI, W. L. ***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, São Paulo.
- [29] LUGAO, A. B.; ***Estudos da Síntese por Irradiação, da Estrutura e do Mecanismo de Formação de Polipropileno com Alta Resistência do Fundido***. 2004. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- [30] CHUNXIA, H., ADAMS, P. W., DEARLY, J. M., *et al.* Linear Viscoelastic Characterization of High-Melt-Strength Polypropylenes over a Broad Range of Frequencies. Disponível em: http://www.rheofuture.de/papers2002/110902_ca_01.pdf. Acesso em: 25/01/2011.
- [31] POOLE, C. P., OWENS, F. J. ***Introduction to Nanotechnology***. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2003.
- [32] MANO, E. B. ***Polímeros como Materiais de Engenharia***. São Paulo: Edgard Blücher, 1991.
- [33] CALLISTER JÚNIOR, W. D. ***Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução***. 5ª edição. Rio de Janeiro: LTC, 2003.

- [34] VILGIS, T. A., HEINRICH, G., KLUPPEL, M. **Reinforcement of Polymer Nano-Composites, Theory, Experiments and Applications**. New York: Cambridge University Press, 2009.
- [35] BRÉCHGNAG, C., HOUDY, P., LAHMANI, M. **Nanomaterials and Nanochemistry**. New York: Springer, 2006.
- [36] YIU, W. M., ZHONG, Z. Y. **Polymer Nanocomposites**. Cambridge and New York: Woodhead Publishing Limited and CR Press, 2006.
- [37] PAIVA, L. B., MORALES, A. R., GUIMARAES, T. R., Propriedades Mecânicas de Nanocompósitos de Polipropileno e Montmorilonita Organofílica, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, nº2, p. 136-140, 2006.
- [38] VAIA, R. A., GIANNELIS, E. P., Polymer Melt Intercalation in Organically Modified Layered Silicates: Model Predictions and Experiment. **Macromolecules**, v. 30, p. 8000-8009, 1997.
- [39] VAIA, R. A., JANDT, K. D., KRAMER, E. J., *et al.* Kinetics of Polymer Melt Intercalation. **Macromolecules**, v. 28, p. 8080-8085, 1995.
- [40] MORELLI, F. C., RUVOLO FILHO, A. Nanocompósitos de polipropileno e argila organofílica: difração de raios X, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e permeação ao vapor d'água. **Polímeros, Ciência e Tecnologia**, v. 20, nº2, p. 121-125, 2010.
- [41] LADHARI, A., DALY, H. B., BELHADJSALAH, H., *et al.* Investigation of Water Absorption in Clay-Reinforced Polypropylene Nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, p. 429-439, 2010.
- [42] FU, X. A., QUTUBUDDIN, S. A., Swelling Behavior of Organoclays in Styrene and Exfoliation in Nanocomposites. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 283, p. 373-379, 2005.
- [43] MANIAS, E., TOUNY, A., WU, K., *et al.* Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites. Review of the Synthetic Routes and Materials Properties. **Chemistry of Materials**, v. 13, p. 3516-3523, 2001.
- [44] ZHA, W., CHOI, S., LEE, K. M., *et al.* Dispersion Characteristics of Organoclay in Nanocomposites Based on End-Functionalized Homopolymer and Block Copolymer **Macromolecules**, v. 38, p. 8418-8429, 2005.
- [45] KIM, T. H., *et al.* Preparation and Rheological Characterization of Intercalated Polystyrene/Organophilic Montmorillonite Nanocomposite. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 87, p. 2106-2112, 2003.

- [46] SPINKS, J. W.T., WOODS, R.J., ***An Introduction to Radiation Chemistry***. 3th ed. New York, N.Y: John Wiley & Sons, 1990.
- [47] O' DONNELL, J. H., SANGSTER, D. F. ***Principles of Radiation Chemistry***. London, GBR: Edward Arnold, 1970.
- [48] In: Empresa CBE/EMBRARAD: Disponível em <http://www.cbesa.com.br>. Acessado em 29 de janeiro de 2011.
- [49] DE PAOLI, M. A. ***Degradação e Estabilização de Polímeros***. São Paulo: Artliber, 2009.
- [50] BRADLEY, R. ***Radiation Technology Handbook***. Marcel Dekker, INC,1984.
- [51] Encyclopedia of Polymer Science and Technology. ***Radiation Chemistry of Polymers***. John Wiley & Sons, 2005.
- [52] KELLENT, T., ***Polymer Degradation***, New York: Van Reinhold Company, 1983.
- [53] DROBNY, J. G. ***Radiation Technology for Polymers***. CRC PRESS LLC, 2003.
- [54] CHAPIRO, A., ***High Polymers: Radiation Chemistry of Polymeric Systems***. New York, N. Y: Interscience, 1962.
- [55] CHARLESBY, A., ***Atomic Radiation and Polymers***. Ed. London, GBR: Pergamon, 1960.
- [56] CLEGG, D. W., COLLYER, A. A., ***Irradiation Effects on Polymers***, Ed. New York: N. Y., 1991.
- [57] SKIENS, W. E., Sterilizing Radiation Effects on Selected Polymers. ***Radiation Physics and Chemistry***, v. 15, p. 47-57,1980.
- [58] SCHANABEL, W., ***Polymer Degradation, Principles and Practical Applications***. Munique, GDR: Hanser Inter, 1981.
- [59] ***Encyclopedia of Polymers Science and Engineering***, 2th ed, v.17, 1988.
- [60] GARNET, J. L., Grafting. ***Radiation Physics and Chemistry***, v. 14, p. 79-99, 1979.
- [61] STANNETT, V. T., Grafting. ***Radiation Physics and Chemistry***, v. 18, p.215-222, 1981.
- [62] STANNETT, V. T., Co-Polymerization and Grafting Radiation Grafting – a State of the Art. ***Journal of Radiation Applications Instrumentation - Part C: Radiation Physics and Chemistry***, v. 35, p. 82-87, 1990.

- [63] WILSON, J. E., ***Radiation Chemistry of Monomers, Polymers and Plastics***. New York: Marcel Dekker, 1974.
- [64] IMRE, K., ODIAN, G., Diffusion Controlled Reaction V. Effect of Concentration Dependent Diffusion Coefficient on Reaction Rate in Graft Polymerization. ***Journal Polymer Science: Polymer Chemistry Edition***, v. 17, p. 2061-2626, 1979.
- [65] MEHTA, I. K., MISRA, B. N., CHAUHAN, G. S. Study of Thermal and Dyeing Behavior of Isotactic Polypropylene Fiber Graft Copolymerized with Acrylate Monomers Using Preirradiation Method. ***Journal Applied Polymer Science***, v. 54, nº 8, p. 1171-1178, 1994.
- [66] FARHATAZIZ, RODGERS, M. A. J., ***Radiation Chemistry: Principles and Application***. New York: VCH Publishes, Inc, 1987.
- [67] MANRICH, S. ***Processamento de Termoplásticos***. São Paulo: Artliber, 2005.
- [68] GALLI, P.; VECELLIO, G. Technology: driving force behind innovation and growth of polyolefins. ***Progress in Polymer Science***, v. 26, p. 1287-1336, 2001.
- [69] BHATTACHARYA, S., GUPTA, R. K., JOLLANDS, M., *et al.* Foaming Behavior of High-Melt Strength Polypropylene/Clay Nanocomposites. ***Polymer Engineering and Science***, v. 49, p. 2070-2084, 2009.
- [70] INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES. A. B. LUGAO *et al.* Process for preparing high melt strength polypropylene and crosslinked prepared therewith. ***U.S. Patent 20040171712***, 2 set, 2004.
- [71] SANTOS, P. S. ***Ciência e Tecnologia de Argilas***, 2ª edição, São Paulo: Edgard Blucher, São Paulo, 1989.
- [72] FOSTER, M. D., Geochemical studies of clay minerals. (II) Relation between ionic substitution and swelling in montmorillonite. ***Amer. Miner.***, v. 38, p. 994, 1953.
- [73] DÍAZ, F. R. V., ***Preparação a Nível de Laboratório de Algumas Argilas Esmectíticas Organofílicas***. 1994. Tese (Doutorado) - Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
- [74] ROSIAK, J.M. Gel/Sol Analyses of Irradiated Polymers. ***Radiation Physics and Chemistry***, v. 51, nº1, p. 13-17, 1998.
- [75] YOSHIGA, A., OTAGURO, H., PARRA, D.F., *et al.* Controlled degradation and crosslinking of polypropylene induced by gamma radiation and acetylene. ***Polymer Bulletin***, v. 63, p. 397-409, 2009.

- [76] OTAGURO, H., LIMA, L.F.C.P., PARRA, D.F., *et al.* High-energy radiation forming chain scission and branching in polypropylene. ***Radiation Physics and Chemistry***, v. 79, p. 318-324, 2010.
- [77] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - Standard Test Methods for Determination of Gel Content and Swell Ratio of Crosslinked Ethylene Plastics, 2006 (***ASTM D2765 - 01***).
- [78] CANEVAROLO JUNIOR, S. V. ***Técnicas de Caracterização de Polímeros***. São Paulo: Artliber, 2003.
- [79] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, 2010 (***ASTM D638 – 10***).
- [80] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials, 2010 (***ASTM D790 – 10***).
- [81] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics, 2010 (***ASTM D256 – 10***).
- [82] MOTHÉ, C. G., AZEVEDO, A. D., ***Análise Térmica de Materiais***. São Paulo: Artliber 2009.
- [83] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - Standard Test Method for Rubber-Compositional Analysis by Thermogravimetry (TGA), 2009 (***ASTM D6370-99***).
- [84] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry, 2008 (***ASTM D3418-08***).
- [85] COELHO, C., P., D., ***Obtenção e Caracterização de Nanocompósitos de Poliestireno e Argilas Esmectíticas***. 2008. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
- [86] PAUL, D. R., ROBESON, L. M., Polymer Nanocomposite : Nanocomposites. ***Polymer***, v. 49, p. 3187-3204, 2008.
- [87] SILVERSTEIN, R. M., ***Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos***, 7ª edição, Rio de Janeiro: LTC, 2007.
- [88] BRETAS, R. E. S., D' ÀVILA, A. M., ***Reologia de Polímeros Fundidos***, 2ª edição, São Carlos: EdUFSCar, 2005.

- [89] KRISHNAMOORTI, R., GIANNELIS, E. P., Rheology of end-Tethered Polymer Layered Silicate Nanocomposites. *Macromolecules*, v. 30, p. 4097-4102, 1997.
- [90] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - Standard Test Method for Plastics: Dynamic Mechanical Properties Melt Rheology, 2008 (**ASTM D4440 – 08**).
- [91] SHISHAN, W., DINGJUN, J., XIAODONG, O., *et al.* The Structure and Properties of PA6/MMT Nanocomposites Prepared by Melt Compounding. *Polymer Engineering Science*, v. 44, p. 2070-2074, 2004.
- [92] CHAN, C.M., WU, J., LI, J. X., CHEUNG, Y., *et al.* Polypropylene/Calcium Carbonate Nanocomposites. *Polymer*, v. 43, p. 2981-2992, 2002.
- [93] KIM, D. H., FASULO, D. P., RODGERS, W. R. *et al.* Structure and properties of polypropylene-based nanocomposites: Effect of PP-g-MA to organoclay ratio. *Polymer*, v. 48, p. 5308-5323, 2007.
- [94] XU, W., LIANG, G., ZHAI, H., *et al.*, Preparation and Crystallization Behavior of PP/PP-g-MAH/Org-MMT Nanocomposite. *European Polymer Journal*, v. 39, p. 1467-1474, 2003.
- [95] MATSUDA, H., INOUE, T., OKABE, M., *et al.* Study of Polyolefin Gel in Organic Solvents I. Structure of Isotactic Polypropylene Gel in Organic Solvent. *Polymer Journal*, v. 19, n^o3, p. 323-329, 1987.