

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

Efeito da incorporação da argila Verde Lago nas propriedades do polipropileno

JORGE NASCIMENTO DE SALES

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

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Gondim de Andrade e Silva

São Paulo 2020

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

Efeito da incorporação da argila Verde Lago nas propriedades do polipropileno

Versão Corrigida

JORGE NASCIMENTO DE SALES

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

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Gondim de Andrade e Silva

São Paulo 2020 Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte

Como citar:

SALES, J. N. d. . *Efeito da incorporação da argila Verde Lago nas propriedades do polipropileno*. 2020. 106 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN/USP, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Sales, Jorge Nascimento de Efeito da incorporação da argila Verde Lago nas propriedades do polipropileno / Jorge Nascimento de Sales; orientador Leonardo Gondim de Andrade e Silva. -- São Paulo, 2020. 106 p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2020. 1. Polímeros. 2. Argilas. 3. Plásticos. 4. Compósitos. I. Silva, Leonardo Gondim de Andrade e, orient. II. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Autor: Jorge Nascimento de Sales

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Gondim de Andrade e Silva

Título: Efeito da incorporação da argila Verde Lago nas propriedades do polipropileno

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de Concentração: Tecnologia Nuclear – Materiais

Data: 13/04/2020

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Leonardo Gondim de Andrade e Silva (Presidente)

Instituição: IPEN/USP

Julgamento: Aprovado

r

Profa. Dra. Patrícia Negrini Siqueira Poveda

Instituição: ExxonMobil Química Ltda

Julgamento: Aprovado

History lie ho

Prof. Dr. Hélio Wiebeck Instituição: POLI/ USP

Julgamento: Aprovado

Prof. Dr. Francisco Rolando Valenzuela Diaz

Instituição: POLI/ USP

Julgamento: Aprovado

Dedico este trabalho aos meus pais Alberto e Regina, meus maiores exemplos e a minha esposa Débora por toda a paciência e apoio.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Leonardo Gondim de Andrade e Silva, pelo apoio e orientação para a elaboração deste trabalho e, principalmente, por seu envolvimento e cuidado em todo o processo de construção do conhecimento e formação deste pesquisador.

À minha família, por toda paciência e apoio para a realização deste trabalho.

À Dra. Patrícia Negrini Siqueira Poveda, ao Dr. Angel Visentim Ortiz, ao Dr. Francisco Rolando Valenzuela Diaz, à MSc. Camila Almeida, ao Dr. Rafael Garcia, à Sra Júlia Izzo, ao Sr. Thiago Marques e o Sr. Allan Lima pela parceria durante a realização de todo este trabalho.

A Brenntag Química do Brasil, em especial aos Srs. Alécio Predomo, Leina Camarotti, MSc. Ricardo Mattos e Claudia Carneiro pelo apoio e incentivo para a conclusão deste trabalho.

À CAPES, ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) e ao Centro de Tecnologia das Radiações (CETER) pela valiosa oportunidade na realização deste trabalho e pela gratificante convivência com profissionais altamente gabaritados, o que resultou em meu crescimento pessoal e intelectual.

A Cromex S.A. em especial aos Srs. Edilson Ramos, MSc Juliano Barbosa, Marcia Mello, Denis Dias, Roberto Herrero e Flavia Pontes por todo o apoio fornecido para o processamento do material, caracterização e processamento das amostras.

À todos os colegas e amigos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

"É necessário o coração em chamas para manter os sonhos aquecidos.Acenda Fogueiras".

(Sergio Vaz, em "O colecionador de pedras").

RESUMO

SALES, J. N. d. *Efeito da incorporação da argila Verde Lago nas propriedades do polipropileno*. 2020. 106 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo.

O polipropileno é um polímero cristalizável, pois possui regularidade em sua estrutura e polaridade em seus grupos laterais. O grau de cristalinidade de um polímero interfere em uma série de propriedades deste tipo de material. Neste trabalho a argila Verde Lago foi caracterizada por meio dos ensaios de fluorescência de raios X e difração de raios X, organofilizada e incorporada à matriz polimérica de polipropileno em adições de 0,5%, 1% e 2%, em massa. A eficiência do processo de organofilização foi verificada por meio dos ensaios de inchamento Foster, difração de raios X e espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho com transformada de Fourier. As formulações propostas tiveram suas propriedades avaliadas pelos ensaios de resistência à tração, resistência ao impacto Izod, análises termogravimétricas, calorimetria exploratória diferencial, ensaios colorimétricos CIE Lab, índice de fluidez e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados obtidos foram comparados às formulações produzidas na mesma condição com o agente nucleante comercial Hyperform HPN-20E. O processo de organofilização da argila Verde Lago se mostrou eficiente e as formulações preparadas com a argila Verde Lago organofilizada e com o agente nucleante comercial apresentaram elevação na tensão na ruptura e redução em sua deformação. As formulações preparadas com a argila Verde Lago resultaram em um menor decréscimo na propriedade de resistência ao impacto Izod do que as formulações preparadas com o agente nucleante comercial. Todas as formulações preparadas geraram uma elevação no índice de cristalinidade do polipropileno e não alteraram a estabilidade térmica do material próximo a sua temperatura de trabalho além de não apresentarem uma grande alteração no índice de fluidez. As microscopias realizadas mostraram dispersões similares para as formulações preparadas. As formulações feitas com a argila Verde Lago se mostraram mais amareladas e opacas que as formulações feitas com o nucleante comercial. Os resultados obtidos permitiram concluir que a argila Verde Lago foi efetiva como agente nucleante para o polipropileno.

ABSTRACT

SALES, J. N. d. *Effect of the incorporation of clay Verde Lago in the properties of polypropylene*. 2020. 106 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo.

Polypropylene is a crystallizable polymer because it has regularity in its structure and polarity in its side groups. The degree of crystallinity of a polymer interferes with a number of properties of this type of material. In this work the Verde Lago clay was characterized by X-ray fluorescence and X-ray diffraction tests, so the clay was organophilized and incorporated into the polypropylene polymer matrix in 0.5%, 1% and 2% by mass additions. The efficiency of the organophilization process was verified by Foster swelling, X-ray diffraction and FTIR tests. The proposed formulations were evaluated their properties by tensile strength tests, Izod impact strength, thermogravimetric analysis, by differential scanning calorimetry, CIE Lab colorimetric analysis, flow index and scanning electron microscopy. The results obtained were compared to formulations produced under the same condition with the commercial Hyperform HPN-20E nucleating agent. The organofilization process of Verde Lago clay proved to be efficient, the formulations prepared with organofilized Verde Lago clay and the commercial nucleating agent showed an increase in rupture stress and a reduction in its deformation. Formulations prepared with Verde Lago clay resulted in a smaller decrease in Izod impact resistance property than formulations prepared with the commercial nucleating agent. All prepared formulations generated an increase in the polypropylene crystallinity index and did not change the thermal stability of the material close to its working temperature and did not change the flow index. The microscopies performed showed similar dispersions for the prepared formulations. Formulations made with Verde Lago clay were more yellowish and opague than formulations made with commercial nucleating. The results obtained allowed to conclude that the Verde Lago clay was effective as a nucleating agent for polypropylene.

LISTA DE TABELAS

Página

Tabela 1 - Características do PP H 103	30
Tabela 2 – Comprimentos de onda para os alvos mais comuns	32
Tabela 3 – Formulações preparadas (% em massa)	45
Tabela 4 – Resultados do teor de umidade	52
Tabela 5 – Fluorescência de raios X da argila Verde Lago	53
Tabela 6 – Distância interlamelar da argila Verde Lago	58
Tabela 7 – Resultados obtidos para o teste de resistência à tração na rupte	ura para
o polipropileno in natura e para os compósitos de polipropileno com a argil	a Verde
Lago e com o agente nucleante comercial em diferentes proporções	71
Tabela 8 - Resistência ao impacto Izod para o polipropileno in natura e	para os
compósitos de polipropileno com a argila Verde Lago e com o agente no	ucleante
comercial em diferentes proporções	72
Tabela 9 – Resultados das análises termogravimétricas para o polipropile	no e as
formulações propostas	80
Tabela 10 - Resultados de DSC e índice de cristalinidade para as form	iulações
estudadas neste trabalho	80
Tabela 11 – Índice de fluidez das formulações estudadas neste trabalho	83
Tabela 12 – Resultados das análises CIE lab para as formulações estudada	as neste
trabalho	99

LISTA DE FIGURAS

Página

Figura 1 - Distribuição de empresas de transformação de termoplásticos no	Brasil
	16
Figura 2 - Distribuição da Indústria brasileira de transformação de termopla	ásticos
por porte	17
Figura 3 – Resinas consumidas no Brasil em 2018	18
Figura 4 - Reação para obtenção do polipropileno	19
Figura 5 - Formas isoméricas possíveis para o polipropileno	20
Figura 6 - Mudança de energia livre com o tamanho do núcleo de cristalizaça	ão21
Figura 7 - Esferulitos de polipropileno em formação	22
Figura 8 – Estrutura de uma argila bentonita	25
Figura 9 - Organofilização de uma argila montmorilonita	26
Figura 10 - Sais comumente utilizados para a preparação de argilas organo	ofílicas
	26
Figura 11 - Mecanismo simplificado para a decomposição dos sais quaterná	rios de
amônio	27
Figura 12 - JAQ Powdered Quat	28
Figura 13 – Fórmula estrutural do Hyperform HPN-20E	29
Figura 14 - Interferômetro de Michelson	33
Figura 15 - Gráfico de perda de massa em função da temperatura de análise	ə35
Figura 16 – Curvas de análise térmica e sua derivada	36
Figura 17 - Plastômetro	38
Figura 18 - Sistema tridimensional CIE Lab	40
Figura 19 – Diagrama de blocos para as etapas realizadas	42
Figura 20 – Equipamento para análise de fluorescência de raios X	43
Figura 21 – Difratômetro de raios X	44
Figura 22 - Espectrofotômetro Nicolet modelo IS5	45
Figura 23 – Extrusora Coperion ZSK18	46
Figura 24 – Injetora Dr Boy 35 E	47
Figura 25 - Máquina universal de ensaios	47
Figura 26 - Equipamento para realização dos ensaios de resistência ao in	npacto
Izod	48

Figura 27 - Equipamento Mettler Toledo TGA49
Figura 28 - Equipamento Shimadzu DSC-6049
Figura 29 – Plastômetro50
Figura 30 – Microscópio eletrônico de varredura51
Figura 31 – Espectrofotômetro Datacolor51
Figura 32 – Inchamento Foster em água54
Figura 33 - Resultados do ensaio de inchamento Foster realizado com a argila
Verde Lago organofilizada em diferentes solventes55
Figura 34 – Difratograma da argila Verde Lago57
Figura 35 - Comparação entre o perfil obtido e as definições presentes no banco
de dados do software Crystallographica Search Match57
Figura 36 – Difratogramas da argila Verde Lago organofilizada e in natura58
Figura 37 – Espectro FTIR obtido para a argila Verde Lago
Figura 38 - Comparação dos espectros FTIR da argila Verde Lago e argila Verde
Lago modificada60
Figura 39 – Espectro FTIR do nucleante Hyperform HPN 20 E61
Figura 40 – Espectro FTIR para o polipropileno H 10362
Figura 41 – Espectros FTIR do polipropileno e do compósito de polipropileno com
0,5% da argila Verde Lago organofilizada63
Figura 42 - Espectros de FTIR do polipropileno e do compósito de polipropileno
com 1,0% da argila Verde Lago organofilizada64
Figura 43 - Espectros de FTIR do polipropileno e do compósito de polipropileno
com 2,0% da argila Verde Lago organofilizada65
Figura 44 - Espectros de FTIR do polipropileno e do compósito de polipropileno
com 0,5% do agente nucleante comercial66
Figura 45 - Espectros de FTIR do polipropileno e do compósito de polipropileno
com 1,0% do agente nucleante comercial67
Figura 46 - Espectros de FTIR do polipropileno e do compósito de polipropileno
com 2,0% do agente nucleante comercial68
Figura 47 – Curvas de tensão versus deformação para o polipropileno e para os
compéritor de polipropilane com o availe Verde Long erropotilizade en diferentes
compositos de poliproplieno com a argila verde Lago organolilizada em diferentes

Figura 48 - Curvas de tensão versus deformação para o polipropileno e para os compósitos de polipropileno com o agente nucleante comercial em diferentes Figura 49 – Resistência ao impacto Izod para o polipropileno e os compósitos de polipropileno com argila Verde Lago organofilizada em diferentes proporções72 Figura 50 – Resistência ao impacto Izod para o polipropileno e os compósitos de polipropileno com o agente nucleante comercial em diferentes proporções.......73 Figura 52 - Curvas termogravimétricas do compósito de polipropileno com 0,5% da argila Verde Lago......75 Figura 53 – Curvas termogravimétricas do compósito de polipropileno com 1,0% da argila Verde Lago......76 Figura 54 – Curvas termogravimétricas do compósito de polipropileno com 2,0% da argila Verde Lago......77 Figura 55 – Curvas termogravimétricas do compósito de polipropileno 0,5% do Figura 56 – Curvas termogravimétricas do compósito de polipropileno 1,0% do Figura 57 - Curvas termogravimétricas do compósito de polipropileno 2,0% do nucleante comercial79 Figura 58 – Curvas de DSC obtida para o polipropileno e seus compósitos produzidos com a argila Verde Lago organofilizada81 Figura 59 – Curvas de DSC obtidas para o polipropileno e seus compósitos com o Figura 61 – Micrografia do polipropileno, ampliação de 5000x85 Figura 62 – EDS do polipropileno86 Figura 63 – Micrografia do compósito de polipropileno com 0,5% da argila Verde Lago, ampliação de 500x87 Figura 64 – Micrografia do compósito de polipropileno com 0,5% da argila Verde Lago, ampliação de 1000x88 Figura 65 – EDS obtido para o compósito de polipropileno com 0,5% da argila Verde

Figura 66 – Micrografia do composito de polipropileno com 1,0 % da argila Verde
Lago, ampliação de 500x89
Figura 67 – Micrografia do compósito de polipropileno com 1,0% da argila Verde
Lago, ampliação de 1000x90
Figura 68 – EDS obtido para o compósito produzido com 1,0% da argila Verde Lago
Figura 69 – Micrografia do compósito de polipropileno com 2,0 % da argila Verde
Lago, ampliação de 500x91
Figura 70 – Micrografia do compósito de polipropileno com 2,0 % da argila Verde
Lago, ampliação de 11000x92
Figura 71 – EDS obtido para o compósito produzido com 2,0% da argila Verde Lago
Figura 72 - Micrografia do compósito de polipropileno com 0,5% do agente
nucleante comercial, ampliação de 500x93
Figura 73 - Micrografia do compósito de polipropileno com 0,5% do agente
nucleante comercial, ampliação de 10000x94
Figura 74 – EDS obtido para o compósito de polipropileno com 0,5% do nucleante
comercial94
Figura 75 Micrografia do compósito do polipropilono com 1.0% do agonto
rigura 75 – Micrograna do composito de polipioplieno com 1,0% do agente
nucleante comercial, ampliação de 1000x
nucleante comercial, ampliação de 1000x
nucleante comercial, ampliação de 1000x
 nucleante comercial, ampliação de 1000x
 rigura 73 – Micrografia do compósito de polipropileno com 1,0% do agente nucleante comercial, ampliação de 1000x
 rigura 75 – Micrografia do composito de poliproplieno com 1,0% do agente nucleante comercial, ampliação de 1000x
 nucleante comercial, ampliação de 1000x

SUMÁRIO

Página

1 IN	ITRODUÇÃO1	3
2 0	BJETIVO	5
3 R	EVISÃO BIBLIOGRÁFICA1	6
3.1	Indústria brasileira de plásticos1	.6
3.2	Polipropileno (PP) 1	.9
3.3	Cristalização de polímeros 2	20
3.3.1	Determinação do grau de cristalinidade 2	22
3.3.2	2 Nucleação heterogênea 2	24
3.3.3	Argilas organofílicas 2	24
3.4	Argila Verde Lago 2	27
3.5	JAQ Powdered Quat 2	27
3.6	SUNQUART® CT 50	28
3.7	Polybac PQ 60 2	28
3.8	Hyperform HPN-20E 2	29
3.9	Polipropileno H 103 2	29
3.10	Determinação do teor de umidade 3	0
3.11	Inchamento Foster 3	1
3.12	Análises de fluorescência e difração de raios X 3	1
3.13 de Fo	Espectrometria vibracional de absorção no infravermelho por transformada ourier (FTIR)	32
3.14	Ensaio de resistência à tração 3	3
3.15	Ensaio de resistência ao impacto Izod 3	4
3.16	Análises por termogravimetria 3	4
3.17	Calorimetria exploratória diferencial (DSC) 3	6
3.18	Índice de fluidez 3	57

3.19	Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia	
por e	energia dispersiva (EDS)	38
3.20	Análise colorimétrica CIE LAB	39
3.21	Compósitos polipropileno-argila	40
4 M	ATERIAIS E MÉTODOS	42
4.1	Materiais	42
4.2 C	Digrama de blocos	42
4.3	Determinação do teor de umidade da argila Verde Lago	43
4.4	Fluorescência de raios X	43
4.5	Inchamento Foster	43
4.6	Difração de raios X	44
4.7	Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho por transformada	1
de Fo		44
4.8	Organofilização da argila Verde Lago	45
4.9	Preparação e injeção dos compósitos	45
4.10	Resistência à tração	47
4.11	Resistência ao impacto Izod	48
4.12	Análises de termogravimetria (TG)	48
4.13	Análises por calorimetria exploratória diferencial (DSC)	49
4.14	Índice de fluidez	50
4.15	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com EDS	50
4.16	Análises colorimétricas CIE Lab	51
5 R	ESULTADOS E DISCUSSÃO	52
5.1	Determinação do teor de umidade	52
5.2	Fluorescência de raios X	52
5.3	Inchamento Foster	53
5.4	Difração de raios X	57
5.5 de Fe	Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho por transformada ourier (FTIR)	เ 59

5.6	Resistencia à tração	. 68
5.7	Resistencia ao impacto Izod	. 72
5.8	Análises termogravimétricas	. 74
5.9	Análises de calorimetria diferencial exploratória (DSC)	. 80
5.10	Índice de Fluidez	. 83
5.11	Microscopia eletrônica de varredura com EDS	. 84
5.12	Análises colorimétricas CIE Lab	. 99
6 C(ONCLUSÕES	00
7 SU	GESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	101
8 PU	BLICAÇÕES DERIVADAS	102
REFE	ERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	103

1 INTRODUÇÃO

A indústria brasileira de plásticos representa um segmento muito importante. Segundo dados do Ministério da Economia, este segmento é responsável por gerar mais de 321 mil empregos diretos distribuídos em mais de 11 mil empresas. Por volta de 83% das empresas deste setor são de pequeno porte, o que ressalta o perfil empreendedor do setor. A reciclagem de material plástico pós consumo e pós-industrial também é um grande mercado a ser explorado, uma vez que menos de 10% de todo o material plástico consumido no Brasil é devidamente reciclado.

O polipropileno (PP) é um dos polímeros mais utilizados na atualidade. Segundo dados da ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO (2019), em 2017 o polipropileno representou cerca de 20% do volume de material plástico transformado no Brasil.

Os primeiros estudos visando a obtenção do polipropileno resultaram nas formas sindiotáticas ou atáticas, que não possuíam propriedades suficientes para aplicações industriais, até que em 1954, Karl Ziegler e Giulio Natta desenvolveram os catalizadores estero específicos que possibilitaram a obtenção da forma isotática que possuía as propriedades necessárias para as mais diversas aplicações.

Os polímeros que apresentam regularidade na sua estrutura molecular e polaridade dos substituintes laterais são chamados polímeros cristalizáveis, pois, quando submetidos às condições adequadas, desenvolvem ordem estrutural.

A cristalização de polímeros envolve basicamente as etapas de formação do núcleo, ou nucleação, e seu crescimento. A principal forma morfológica dos polímeros é a esferulítica, a qual é gerada a partir de cristalitos que crescem radialmente de um núcleo comum em todas as direções e são unidas entre si por moléculas que participam de mais de um cristalito, definidas como moléculas atadoras.

As partículas inorgânicas como talco, sílica, fibra de vidro, caulim e outras cargas minerais foram os primeiros compostos utilizados como aditivos nucleantes, porém foram substituídos por compostos orgânicos e poliméricos, uma vez que estes apresentavam melhor compatibilidade com as matrizes poliméricas em geral.

Conforme ANADÃO (2012) com o avanço dos estudos na área de argilas organofílicas, este grupo de materiais passou a ser estudado como uma alternativa aos agentes nucleantes disponíveis no mercado.

Estudos de SHI et al. (2016) mostraram que o polipropileno aditivado com argilas montmorilonitas apresenta aumento no seu índice de cristalinidade e possibilidades de diferentes fases cristalográficas.

A argila Verde Lago é um material relativamente novo, não foi encontrada bibliografia que trate deste material aplicado como aditivo nucleante a materiais termoplásticos. Os materiais nucleantes utilizados pela indústria brasileira são em geral importados e de alto custo para o transformador local, desta forma faz-se necessário o desenvolvimento de tecnologias nacionais para fomentar a base de conhecimento e também diversificar as opções de aditivos presentes no mercado nacional de plásticos, apresentando matérias-primas que permitam a indústria brasileira se tornar cada dia mais desenvolvida e economicamente competitiva.

Neste trabalho foi estudado o efeito da adição da argila Verde Lago na matriz polimérica de polipropileno e o resultado obtido foi comparado aos efeitos provocados por um agente nucleante comercial.

2 OBJETIVO

Objetivo principal:

O objetivo deste trabalho é estudar o efeito da adição da argila Verde Lago, em diferentes proporções, em polipropileno para verificar as alterações promovidas em suas características, com ênfase nas propriedades térmicas e mecânicas.

Objetivos secundários:

- Comparar diferentes sais quaternários de amônio no processo de organofilização da argila Verde Lago.

- Estudar o comportamento da argila Verde Lago organofilizada em solventes de interesse.

Caracterizar os compósitos produzidos com as fases dispersas argila
 Verde Lago e o nucleante comercial na matriz polimérica de polipropileno.

 Comparar o efeito da adição da argila Verde Lago na matriz polimérica de polipropileno ao efeito provocado pela da adição do agente nucleante comercial HPN-20E à mesma matriz polimérica.

- Estudar a morfologia dos compósitos obtidos com a argila Verde Lago na matriz polimérica de polipropileno.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Indústria brasileira de plásticos

O início do desenvolvimento dos materiais plásticos data dos anos de 1900, porém sua exploração comercial se intensificou somente nos anos 50. No Brasil, a indústria de termoplásticos desempenha um papel importante em nossa balança comercial, contribuindo com exportações de US\$ 2,1 bilhões em resinas termoplásticas e US\$ 1,2 bilhões em materiais termoplásticos transformados. Localmente, os maiores segmentos consumidores de materiais termoplásticos são as indústrias de construção civil e de alimentos. A indústria brasileira de plásticos movimentou 78,5 bilhões de reais em 2018 no mercado interno, o que corresponde a um volume de 6,2 milhões de toneladas de material plástico transformado (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO, 2019).

Na Figura 1, é mostrada a distribuição de indústrias de transformação de termoplásticos no Brasil.



Figura 1 - Distribuição de empresas de transformação de termoplásticos no Brasil

Fonte: adaptado de ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO, 2019.

A indústria brasileira de plásticos está presente em praticamente todos os estados do Brasil, sendo mais concentrada nas regiões Sul e Sudeste, com destaque para os estados de São Paulo, Santa Catarina e Rio Grande do Sul, porém existem polos interessantes fora dos grandes centros, como é o caso da zona franca de Manaus-AM, o polo petroquímico de Camaçari-BA e Senador Canedo-GO. Esta indústria gera aproximadamente 312 mil empregos diretos, distribuídos em mais de 11 mil empresas.

Segundo dados da ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO (2019), 94% das empresas deste segmento são de micro e pequeno porte. Na Figura 2, é mostrada a distribuição das empresas por seu porte.



Figura 2 - Distribuição da Indústria brasileira de transformação de termoplásticos por porte

Fonte: adaptado de ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO, 2019.

A distribuição das empresas por porte mostra a forte característica empreendedora do segmento e o reflexo das atividades familiares que fomentaram a criação deste tipo de empresas nos últimos anos.

Cerca de 59% dos trabalhadores deste segmento possui o ensino médio completo, o que supera a média nacional, porém somente 9% dos trabalhadores possuem ensino superior. Esta característica mostra uma grande oportunidade para que a academia atue de maneira a colaborar com inovações e formação de mão de obra de alto nível para o progresso deste segmento no Brasil. Na Figura 3, é mostrada a distribuição de resinas termoplásticas consumidas no Brasil em 2018.



Figura 3 – Resinas consumidas no Brasil em 2018

Fonte: adaptado de ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO, 2019.

As principais resinas consumidas no Brasil são as poliolefinas, com ênfase especial ao polipropileno (PP), que representa 20,3% de todo o material plástico consumido.

Somente 7,1% das resinas consumidas no Brasil são de origem de materiais reciclados, o que significa uma grande possibilidade para os desenvolvimentos na linha de melhoria de propriedades deste tipo de material (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO, 2019).

3.2 Polipropileno (PP)

Até o início dos anos 50 o polipropileno não possuía aplicações industriais, pois os métodos de obtenção de polipropileno disponíveis até então resultavam em produtos de massa molar baixa e propriedades mecânicas inferiores às necessárias para a maioria das aplicações. Em 1954, devido ao trabalho de Giulio Natta e Karl Zigler, houve o desenvolvimento de catalizadores estéreo específicos, o que possibilitou a obtenção de polipropileno cristalino, com propriedades tecnicamente mais interessantes que as versões sintetizadas anteriormente. Atualmente a síntese de polipropileno, utilizando versões modernas dos catalizadores Zigler-Natta, correspondem a 97% de todo o polipropileno produzido no mundo (MALPASS e BAND, 2012).

O polipropileno é obtido por meio da conversão do gás propeno em um polímero, por meio de catalizadores e condições adequadas. Na Figura 4, é mostrada a reação global para obtenção do polipropileno.

Figura 4 - Reação para obtenção do polipropileno

$$n \operatorname{CH}_{2} = \operatorname{CHCH}_{3} \xrightarrow{\text{catalyst}} \sim (\operatorname{CH}_{2}\operatorname{CH})_{n} \sim$$

Fonte: MALPASS e BAND, 2012.

A utilização de catalizadores estero específicos, como catalizadores metalocênicos ou catalizadores Zigler-Natta, permite que as cadeias poliméricas cresçam de maneira orientada dando origem a polímeros de taticidade e formações cristalinas diferentes.

Na Figura 5, são mostradas as diferentes formas isoméricas possíveis para o polipropileno.



Figura 5 - Formas isoméricas possíveis para o polipropileno

Fonte: adaptado de TALARICO et al., 2019.

O polipropileno atáctico não apresenta regularidade na distribuição de seus grupos laterais, como resultado tem-se um polímero com grandes regiões amorfas e com baixas propriedades mecânicas (MALPASS e BAND, 2012).

No polipropileno sindiotático, os grupos laterais estão distribuídos de maneira alternada em relação ao plano da cadeia principal, este tipo de polímero tem sido produzido comercialmente utilizando-se catalizadores metalocênicos. Não foram desenvolvidas aplicações industriais para esta forma de polipropileno utilizada separadamente, porém este polímero pode ser incorporado em misturas com PP isotático ou copolímero, com uma série de vantagens, tais como o aumento da resistência ao impacto e das propriedades óticas do produto final (CHOI e WHITE, 2001).

O polipropileno isotático possui todos os grupos laterais dispostos em um mesmo lado do plano definido pelos átomos da cadeia principal. O polímero obtido desta forma é um plástico rígido na temperatura ambiente, com boas propriedades mecânicas (TALARICO et al., 2019).

3.3 Cristalização de polímeros

Em seu trabalho CALLISTER JÚNIOR (2008) define a cristalinidade de materiais poliméricos como o empacotamento de cadeias moleculares para produzir um arranjo atômico ordenado. Para que haja cristalização em um material polimérico ele deve atender aos seguintes requisitos:

 Sua estrutura deve ser regular o suficiente para permitir a existência de arranjos cristalinos. A temperatura de cristalização deve estar abaixo da temperatura de fusão do material, uma vez que acima desta temperatura o movimento térmico é muito intenso, mas acima da temperatura de transição vítrea, pois, abaixo desta temperatura não há mobilidade molecular suficiente para formação e crescimento dos cristais.

 A taxa de cristalização do material deve ser suficientemente alta para permitir que o processo ocorra.

O processo de cristalização de materiais poliméricos envolve basicamente as etapas de formação do núcleo e seu crescimento. A redução da energia livre associada ao processo que ocorre em materiais fundidos em processo de resfriamento é o que força a cristalização, sendo que, em processos favoráveis termodinamicamente esta variação de energia é menor que zero.

Conforme RABELLO (2011) para que um núcleo seja formado e permaneça consolidado frente ao movimento térmico é necessário que este supere uma barreira energética finita de energia para criação de uma superfície.

Na Figura 6, é mostrada a mudança de energia livre com o tamanho do núcleo de cristalização.



Figura 6 - Mudança de energia livre com o tamanho do núcleo de cristalização

Fonte: adaptado de RABELLO, 2011.

Os esferulitos são a principal forma morfológica apresentada pelos polímeros durante o processo de cristalização, embora existam outras formas morfológicas para os cristais gerados, os esferulitos são de grande importância pois esta é a forma obtida em muitos processos de transformação de polímeros realizados em escala industrial.

Os esferulitos consistem em um agregado de cristalitos com cadeias dobradas em formato de fita que crescem radialmente a partir de um núcleo comum em todas as direções e são unidos entre si por moléculas atadoras, ou seja, moléculas que participam de mais de um cristal, mantendo-os atados.

Conforme o crescimento dos cristais vai ocorrendo, as extremidades de esferulitos adjacentes interagem umas com as outras formando contornos mais ou menos planos, antes deste estágio elas mantém suas formas esféricas (CALLISTER JÚNIOR, 2008). Na Figura 7, é mostrado um exemplo de esferulitos de polipropileno em formação.





Fonte: WYPYCH, 2011.

Os materiais poliméricos são mais complexos quando comparados as moléculas pequenas, como água e metano. Devido ao seu tamanho e estrutura de formação os materiais poliméricos são somente parcialmente cristalinos, uma vez que qualquer falta de ordem ou falta de alinhamento resulta em uma região amorfa.

3.3.1 Determinação do grau de cristalinidade

Diversas formas analíticas foram desenvolvidas para a determinação do grau de cristalinidade de materiais poliméricos, dentre as quais, pode-se destacar a determinação via massa específica, via difração de raios X e também por calorimetria exploratória diferencial (DSC).

Conforme CALLISTER JÚNIOR (2008), a massa específica de um polímero cristalino é sempre maior que a massa específica deste mesmo material em estado totalmente amorfo, devido a compactação das cadeias na estrutura

cristalina. Desta forma o percentual de cristalinidade pode ser medido conforme a Equação 1:

$$\%\ cristalinidade = \frac{\rho_C(\rho_e - \rho_a)}{\rho_e(\rho_C - \rho_a)} X\ 100 \tag{1}$$

em que: ρ_e é a massa específica para a qual a porcentagem de cristalinidade deverá ser determinada, ρ_a é a massa específica do polímero totalmente amorfo e ρ_c é a massa específica do polímero totalmente cristalino.

Todas as massas específicas devem ser determinadas por meio de outras técnicas experimentais e nas mesmas condições, o que eleva a complexidade para a aplicação desta metodologia.

O grau de cristalinidade de um material polimérico pode ser determinado por meio de análises de difração de raios X. ROE (2000) propõe que o índice de cristalinidade pode ser determinado por meio da relação entre área da fração cristalina e a área total das curvas obtidas em um ensaio de difração de raios X conforme a Equação 2:

$$%Cristalinidade = \frac{fase\ cristalina}{(fase\ amorfa + fase\ cristalina - radiação\ de\ fundo)}\ x\ 100\ (2)$$

A principal vantagem de se utilizar este tipo de técnica é que o ensaio de difração de raios X é um ensaio não destrutivo, possibilitando manter a integridade física da amostra, entretanto esta técnica demanda grande habilidade do analista para que este possa distinguir o ponto em que as fases amorfa e cristalina se diferenciam.

A determinação do grau de cristalinidade por meio de calorimetria exploratória diferencial (DSC) é um método muito utilizado para a determinação desta propriedade. A norma ASTM D 3418 traz os procedimentos detalhados para este tipo de determinação. Conforme CANEVAROLO JÚNIOR (2010) o grau de cristalinidade pode ser determinado por meio da Equação 3:

$$\% Cristalinidade = \frac{\Delta H_f}{\Delta H *_f} x100$$
(3)

em que: ΔH_f é igual a entalpia de fusão da amostra analisada e $\Delta H *_f$ seria a entalpia de fusão de uma amostra 100% cristalina.

3.3.2 Nucleação heterogênea

Conforme ZWEIFEL e colaboradores (2009), o processo de nucleação de polímeros pode ocorrer de maneira homogênea, ou seja, sem a adição de nenhum composto alheio ao material polimérico no sistema, ou de maneira heterogênea.

Na nucleação heterogênea há a adição de um agente para promover o processo de nucleação, este agente é chamado de agente nucleante. O processo de nucleação heterogênea utiliza a superfície do agente nucleante para reduzir a energia necessária para a formação de um núcleo estável, aumentando assim a taxa de nucleação e a velocidade do processo como um todo.

Para que um composto tenha uma boa eficiência como agente nucleante é necessário que o material tenha boa compatibilidade com o polímero, preferencialmente possuindo grupos polares e apolares em sua constituição, seja insolúvel na matriz polimérica e apresente boa dispersão.

3.3.3 Argilas organofílicas

Conforme SOUZA SANTOS (1992), as argilas podem ser definidas como rochas finamente divididas constituídas essencialmente por argilominerais, materiais orgânicos e outras impurezas, naturalmente possuem forma lamelar ou fibrosa decorrente da estrutura cristalina presente em seus argilominerais.

As argilas esmectíticas são formadas por um ou mais minerais esmectíticos, sendo a montmorilonita o argilomineral mais comumente encontrado. A formula geral das montmorilonitas pode ser definida como M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si₈O₂₀(OH)₄. Além das montmorilonitas, nas argilas esmectíticas são encontrados também o argilo mineral caulinita, quartzo, cristobalita, feldspato, mica e outros.

A estrutura das argilas esmectíticas é composta por unidades contendo duas folhas tetraédricas de sílica e por uma folha central octaédrica, na qual um íon central Al³⁺ está rodeado por 6 oxigênios ou hidroxilas. A estrutura básica dos silicatos é formada pelo arranjo geométrico entre o silício e o oxigênio. Como o silício possuiu raio iônico de 0,40 Å, menor do que o do oxigênio que é de 1,40 Å, e está rodeado por quatro oxigênios, apresentando uma configuração tetraédrica, cuja composição é (SiO₄)⁻⁴. A carga negativa resultante desse arranjo tetraédrico, é compensada por ligações com íons positivos, como Na⁺, Si⁴⁺, Fe²⁺ e Mg²⁺, restabelecendo o equilíbrio eletrostático (SILVA et al., 2016).

Na FIGURA 8, é mostrada a estrutura típica de uma argila montmorilonita.





Fonte: GARNICA et al., 2018.

O processo de organofilização de argilas consiste na substituição dos cátions Na⁺, Si⁴⁺, Fe²⁺ e Mg²⁺ presentes na estrutura das argilas por compostos com maior afinidade com o meio no qual a argila será incorporada. Na Figura 9, é mostrado o mecanismo simplificado para este processo.

Figura 9 - Organofilização de uma argila montmorilonita



Fonte: adaptado de MEKHZOUM et al., 2016.

Os surfactantes catiônicos são compostos tipicamente utilizados para reações de troca iônica, dentre os quais destacam-se os surfactantes do grupo alquilamônio cuja a fórmula geral é definida por [(CH₃)₃NR]⁺, em que R representa um grupo de hidrocarbonetos de cadeia longa ligados a um átomo de nitrogênio, responsável pela carga positiva da molécula.

Na Figura 10, é mostrada a fórmula química dos sais quaternários mais utilizados para a preparação de argilas organofílicas (PAIVA et al., 2006).

Sal quaternário	Fórmula química
Haleto de diestearil dimetil amônio	$[(CH_3)_2(C_{18}H_{37})_2N^*]X^{\cdot}$
Haleto de dialquil dimetil amônio	$[(CH_3)_2R_2N^+]X^-$
Haleto de alquil benzil dimetil amônio	$[(CH_3)_2(CH_2C_6H_5)RN^+]X^-$
Haleto de alquil dimetil hidroxietil amônio	[(CH ₃) ₂ (C ₁₈ H ₃₇)(C ₂ H ₄ OH)N ⁺]X
Haleto de alquil trimetil amônio	[(CH ₃) ₃ RN ⁺]X ⁻
Haleto de cetil trimetil amônio	$(C_{12}H_{33}N^*(CH_3)_3X^{-}$

Figura 10 - Sais comumente utilizados para a preparação de argilas organofílicas

Fonte: PAIVA et al., 2006.

Conforme PAIVA e colaboradores (2006), além dos sais quaternários de amônio compostos como surfactantes não-iônicos, éteres, criptantes, 2aminopirimidina, sais derivados de imidazol, álcoois, aldeídos, n-alquil pirrolidonas, anidrido maleico, pentaeritritol, sais de fosfônio, silanos e também os sais de anilina têm sido estudados para modificação de argilas, mostrando a versatilidade desta tecnologia e as suas variadas possibilidades de aplicação.

Segundo CERVANTES e colaboradores (2007) a decomposição dos sais quaternários de amônio empregados para a modificação das argilas obedecem à eliminação de Hofmann.

Na Figura 11, é mostrado o mecanismo eliminação de Hofmann simplificado para a decomposição dos sais quaternários de amônio.

Figura 11 - Mecanismo simplificado para a decomposição dos sais quaternários de amônio



Onde: V/V/V/Representa resíduos graxos (HT ou T)

$$(R_4 N^{\oplus})Cl^{\ominus} \xrightarrow{\Delta} R_3 N + RCl$$

(a) Representação esquemática do mecanismo de eliminação Hoffmann; (b) reação de substituição nucleofilíca SN₂
 Fonte: adaptado de CERVANTES, 2007.

3.4 Argila Verde Lago

A argila Verde Lago é uma argila sódica de origem argentina com perfil compatível com as argilas montmorilonitas. Uma vez organofilizada, esta família de argilas tende a apresentar uma tendência a formação de aglomerados, conforme os estudos de VAZZOLER (2014).

3.5 JAQ Powdered Quat

O JAQ Powdered Quat é um sal quaternário de amônio produzido pelo fabricante Lonza. Sua composição química típica é definida como um sal de N-Alquil dimetil benzil quaternário de amônio. Seu grupo alquil é composto por 95% de radicais C₁₄, 3% de radicais C₁₂ e 2% de radicais C₁₆. A composição de seus

radicais torna o JAQ Powdered Quat particularmente compatível com meios apolares.

Na Figura 12, é mostrada a fórmula estrutural para este composto.

Figura 12 - JAQ Powdered Quat



Fonte: LONZA, 2020.

O JAQ Powdered Quat é um material tipicamente utilizado como agente desinfetante em produtos para limpeza doméstica e em sistemas de tratamento de água, devido a sua forte ação bactericida. É um material sólido a temperatura ambiente, facilmente solúvel em água (LONZA, 2020).

3.6 SUNQUART® CT 50

O Sunquart CT 50 é um cloreto de cetrimônio diluído a 50% em etanol produzido pelo fabricante Aquia Química. Suas aplicações são direcionadas ao mercado de produtos para cosméticos, com ação bactericida, fungicida e umectante.

Este material é fornecido na forma líquida, possui um pH levemente ácido e é facilmente solúvel em água (AQUIA, 2019).

3.7 Polybac PQ 60

O Polybac PQ 60 é um cloreto de N,N dimetil, 1,2 hidroxipropil amônio produzido pela Polyorganic. Trata-se de um material bastante versátil com aplicações que vão desde produtos de cuidado pessoal até lubrificantes. Ele atua como um surfactante catiônico e como agente bactericida.

Este produto é fornecido como líquido com uma concentração de 60% de ativos diluído em água. O pH desta solução é próximo a 7, o que facilita sua utilização nos mais variados sistemas.

3.8 Hyperform HPN-20E

O Hyperform HPN-20E é um nucleante produzido pela empresa Milliken Chemicals especialmente desenvolvido para aplicações como nucleante em poliolefinas (MILLIKEN, 2011).

Conforme WYPYCH (2016) o Hyperform HPN-20E é composto de 66% de um sal cálcico do ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico e 34% de estearato de zinco. Na Figura 13, é mostrada a fórmula estrutural do Hyperform HPN-20E.

Figura 13 – Fórmula estrutural do Hyperform HPN-20E



Fonte: WYPYCH, 2016.

O Hyperform HPN-20E é um sólido branco, fornecido na forma de pó. Sua temperatura de fusão é de 120°C e ele é um composto ligeiramente solúvel em água a 20°C. Sua utilização em polipropileno é recomendada para melhoria de ciclos de processamento de peças plásticas, empenamento, estabilidade dimensional e incremento nas propriedades de impacto (MILLIKEN, 2011).

3.9 Polipropileno H 103

O polipropileno H 103 é um polipropileno homopolímero, produzido pelo fabricante Braskem. Este material é uma resina de fluidez alta, aditivada com antioxidantes indicada para peças injetadas de uso geral em aplicações como: brinquedos, compostos, eletrodomésticos, embalagens de parede fina para alimentos e cosméticos e tampas com lacre (BRASKEM, 2018).

Na Tabela 1, são apresentas as propriedades típicas da resina PP H 103.

Tabela 1 - Características do PP H 103

Característica	Método	Unidades	Valores
Densidade	D 792	g/cm³	0,905
Módulo de Flexão Secante a 1%	D 790	MPa	1200
Resistência à Tração no Escoamento	D 638	MPa	34
Alongamento no Escoamento	D 638	%	2
Dureza Rockwell (Escala R)	D 785	-	101
Resistência ao Impacto Izod a 23°C	D 256	J/m	20
Temperatura de Deflexão Térmica a 0,455 Mpa	D 648	°C	98
Temperatura de Deflexão Térmica a 1,820 Mpa	D 648	°C	55
Temperatura de Amolecimento Vicat a 10 N	D 1525	°C	156

Fonte: BRASKEM, 2018.

3.10 Determinação do teor de umidade

O teor de umidade é uma técnica bastante utilizada pela academia e pela indústria para análise de argilas. A determinação do teor de umidade se dá a uma temperatura de 110°C, já a determinação do teor de água intersticial, localizada entre as lamelas dos materiais esmectíticos ocorre a 330°C (CUTRIM et al., 2015).

CUTRIM e colaboradores (2015) recomendaram o seguinte procedimento para a determinação do teor de umidade de uma argila:

- Pesar um vidro de relógio na balança analítica;

 Pesar, na balança analítica, sobre o vidro de relógio pesado anteriormente, aproximadamente 2 gramas da argila a ser analisada. A diferença entre a massa registrada e a massa do vidro de relógio será considerada massa úmida (MU);

 Levar a amostra para uma estufa previamente estabilizada a 110°C por 24 horas;

 Levar a amostra para um dissecador contendo sílica gel até que se atinja a temperatura ambiente;

 Pesar o vidro de relógio contendo a amostra. A diferença entre a massa registrada e o vidro de relógio é considerada massa seca (MS).

O teor de umidade em base úmida (TU) é então calculado pela Equação

$$TU = \frac{(MU - MS)}{MU} \times 100 \tag{4}$$

3.11 Inchamento Foster

O ensaio de inchamento Foster é muito utilizado para caracterização de argilas. Quando o ensaio é realizado em bentonitas não modificadas, utiliza-se água como solvente. O não inchamento das argilas é um indicativo do caráter cálcico ou policatiônico da amostra.

Para se avaliar o grau de organofilização de uma determinada amostra utiliza-se compostos orgânicos como: óleo diesel, gasolina, metanol, óleo mineral, óleo de soja entre outros materiais.

CUTRIM e colaboradores (2015) recomendaram o seguinte procedimento para realização do ensaio de Inchamento Foster:

- Pesa-se 1 g de argila em um vidro de relógio em balança analítica;

- Em uma proveta de 100 mL, adiciona-se 100 mL de solvente;

- Adiciona-se lentamente a argila na proveta;

 Ao terminar a adição realiza-se a leitura do nível de argila na proveta após 1 h e depois de 24 horas da realização do ensaio.

Conforme VALENZUELA-DIAZ (1994), consideram-se os seguintes graus para avaliação do inchamento em água:

- Não inchamento: igual ou inferior a 2 mL/g;

- Baixo: 3 a 5 mL/g;
- Médio 6 a 8 mL/g;
- Alto: acima de 8 mL/g.

3.12 Análises de fluorescência e difração de raios X

Em ambas as técnicas, a geração dos raios X ocorre por meio do bombardeamento de um alvo com elétrons de alta energia provocando a emissão de fótons de raios X. Os alvos mais comuns geradores de raios X foram estudados por CULLITY (2001) e os comprimentos das radiações emitidas típicas são apresentados na Tabela 2.
Fonte	Comprimento de onda Kαı (Å)
Cobre	1,541
Molibdênio	0,709
Cobalto	1,789
Cromo	2,289

Tabela 2 - Comprimentos de onda para os alvos mais comuns

Fonte: adaptado de CULLITY, 2001.

A fluorescência de raios X é uma técnica que permite detectar a presença de elementos constituintes dos mais diversos tipos de materiais, permitindo sua determinação qualitativa e quantitativamente. Neste tipo de técnica, os raios X emitidos pelo metal alvo interagem com a amostra. A amostra, por sua vez, interage com a radiação recebida emitindo determinados comprimentos de onda. Estes comprimentos de onda são detectados pelo aparelho que os comparam com os comprimentos de onda existentes em seu banco de dados, determinando a composição da amostra por correlação (BECKHOFF et al., 2006).

A técnica de difração de raios X utiliza o espalhamento da radiação X pelos diferentes arranjos cristalinos permitindo a realização de estudos morfológicos em materiais, determinando assim sua estrutura e sua fração cristalina.

A Lei de Bragg correlaciona a radiação refratada pelos arranjos cristalinos, o ângulo de refração e a distância entre planos conforme a Equação 5:

$$n\lambda = 2 \, d \, sen\theta \tag{5}$$

em que: n corresponde a ordem de difração, λ ao comprimento de onda da radiação incidente, d ao espaço inter planar do cristal e θ ao ângulo de difração (CULLITY, 2001).

3.13 Espectrometria vibracional de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A base de funcionamento de um espectrômetro de infravermelho é um componente chamado interferômetro de Michelson, cujo funcionamento é mostrado na Figura 14.

Figura 14 - Interferômetro de Michelson



Fonte: adaptado de SMITH, 2011.

Este dispositivo é constituído por um divisor de feixes que faz com que a radiação oriunda de uma fonte de radiação infravermelho se divida em duas direções, metade desta radiação é direcionada para um espelho fixo que reflete e volta para este divisor de feixe, a outa metade é direcionada para um espelho móvel que oscila a uma certa velocidade entre dois pontos. A radiação de ambos os espelhos é combinada e direcionada para um interferômetro passando pela amostra. A combinação de ambas as radiações gera um gráfico chamado interferograma, que por meio da aplicação de uma transformada de Fourier pode ser convertido para uma frequência e consequentemente para o comprimento de onda.

A análise consiste em avaliar o quanto de radiação emitida pelo feixe seria atenuada pela amostra recebida em cada um dos comprimentos de onda avaliados (WORKMAN e WEYER, 2012).

3.14 Ensaio de resistência à tração

Os ensaios de tração direcionados a materiais poliméricos são normatizados pelas normas ASTM D638 e ISO 527-1. Neste tipo de ensaio, os corpos de prova padronizados são fixados a máquinas universais de ensaios por meio de garras, que por sua vez são acopladas a travessa fixa e a travessa móvel da máquina universal de ensaios. A taxa de deformação e a tensão de deformação são controladas pelo equipamento.

Este ensaio resulta na curva tensão em função da deformação ocorrida no corpo de prova. Com base no estudo desta curva pode-se obter parâmetros como a tensão de tração nominal, tensão de tração na ruptura, alongamento na ruptura e também o módulo de elasticidade (CANEVAROLO JÚNIOR, 2003).

3.15 Ensaio de resistência ao impacto Izod

Os ensaios de resistência ao impacto têm por objetivo medir a resistência ao impacto aplicado em um corpo de prova normatizado por uma máquina pendular.

O ensaio de resistência ao impacto Izod é normatizado pelas normas ISO 180, NBR 8425 e ASTM D256. O corpo de ensaio utilizado neste tipo de ensaio pode ser entalhado para que haja a concentração de tensão naquele ponto afim de que a fratura gerada seja do tipo frágil. Os resultados são expressos em J/m.

3.16 Análises por termogravimetria

A análise por termogravimetria se baseia no estudo da variação de massa de uma amostra resultante de uma transformação física ou química em função do tempo e da temperatura a qual esta amostra é submetida.

Este tipo de análise pode ser realizada de maneira isotérmica, ou seja mantem-se constante a temperatura e observa-se a variação de massa em função do tempo de análise, de maneira semi-isotérmica, na qual uma massa constante é aquecida a cada série de aumento de temperatura, ou de maneira dinâmica. A análise dinâmica permite avaliar o comportamento da amostra em um ambiente na qual a variação de temperatura está programada (MOTHÉ e AZEVEDO, 2009).

Na Figura 15, é mostrado um exemplo do gráfico obtido para a perda de massa em função da temperatura de análise.



Figura 15 - Gráfico de perda de massa em função da temperatura de análise



Fonte: adaptado de MENCZEL e PRIME, 2009.

As análises por termogravimetria são muito utilizadas para caracterização do perfil de degradação de polímeros. Um campo de interesse especial é a determinação da estabilidade térmica do material, que é definida como a capacidade de uma amostra em manter suas propriedades o mais próximo possível de suas características iniciais durante o processamento térmico.

Para uma visualização melhor das curvas de análises termogravimétricas foram desenvolvidos aparelhos que registram a derivada da curva obtida. A análise desta derivada permite uma visualização mais clara das temperaturas nas quais ocorrem mudanças de massa, uma vez que a curva derivada apresenta uma série de picos em contraponto aos "degraus" apresentados nas curvas originais.

Na Figura 16, é mostrado um exemplo de uma análise realizada com a curva derivada da análise térmica.

Figura 16 - Curvas de análise térmica e sua derivada



Fonte: adaptado de MENCZEL e PRIME, 2009.

3.17 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial pode ser definida como uma técnica que mede as temperaturas e o fluxo de calor das transições dos materiais em função do tempo, fornecendo informações qualitativas e quantitativas sobre as mudanças físicas e químicas ocorridas nos materiais (MOTHÉ e AZEVEDO, 2009).

As análises por DSC permitem que sejam determinados pontos como a temperatura de transição vítrea, capacidade calorífica de materiais, além de possibilitar caracterizar diferentes misturas poliméricas, reações químicas como oxidação, polimerização e degradação, dentre outras aplicações. Os estudos de cristalização e fusão de materiais obtidos por DSC são de grande interesse, pois acredita-se que a adição da argila Verde Lago à matriz polimérica de polipropileno pode afetar estas propriedades.

A fusão é uma transição de primeira ordem que ocorre sempre em uma faixa de temperatura, devido à distribuição de tamanho das regiões cristalinas presentes nas macromoléculas dos polímeros semicristalinos. A temperatura na qual toda a cristalinidade desaparece é definida como temperatura de fusão e corresponde ao pico máximo obtido na curva de DSC. O calor de fusão pode ser obtido pela relação da área contida nesta mesma curva com a massa de amostra analisada. O processo de cristalização é de grande importância pois afeta uma série de propriedades térmicas, mecânicas e óticas dos polímeros. A cristalização de um polímero é acompanhada pela liberação de calor latente gerando um pico bem definido nas curvas de DSC (CANEVAROLO JÚNIOR, 2012).

O grau de cristalinidade pode ser determinado empregando-se a seguinte Equação 6:

$$X = \left(\frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0}\right) x \ 100 \tag{6}$$

na qual: X representa o grau de cristalinidade da amostra, ΔH_f o calor de fusão da amostra e ΔH_f^0 o calor de fusão do polímero hipoteticamente totalmente cristalino.

3.18 Índice de fluidez

O Índice de fluidez é um ensaio descrito pelas normas ASTM D1238 e ISO 1133. Este ensaio é realizado em um equipamento chamado de plastômetro, que consiste em um barril dotado de dispositivos de aquecimento onde o polímero é colocado, na extremidade inferior deste barril é inserido um capilar de dimensões normatizadas.

O barril é preenchido com a amostra do polímero em estudo, esta amostra é pressionada por um pistão de massa conhecida. O polímero fundido irá fluir pelo capilar e a quantidade de material escoada é medida ao longo de 10 minutos de ensaio. O resultado é expresso em massa de polímero por 10 minutos.

O ensaio de índice de fluidez é utilizado pelos transformadores de termoplásticos como uma medida da facilidade de fluxo de resinas fundidas. As resinas de baixo índice de fluidez são predominantemente utilizadas em processos de extrusão e as resinas de maior índice de fluidez em processos de injeção (HARADA e UEKI, 2012).

Na Figura 17, é mostrado o diagrama simplificado de um plastômetro.





Fonte: adaptado de DIGITROL, 2020.

3.19 Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia por energia dispersiva (EDS)

O microscópio de varredura eletrônica utiliza a interação de elétrons com a amostra, basicamente elétrons primários, emitidos por uma fonte de elétrons contida no equipamento que interagem com a amostra e os mesmos elétrons, ou elétrons provenientes desta interação, são captados pelos detectores do equipamento para a formação da imagem. A determinação da ampliação da imagem é simples, uma vez que não estão envolvidas lentes.

Este tipo de equipamento pode ser dividido em duas partes: coluna e a câmara de amostras. A coluna trabalha mantida sob vácuo e contém em sua parte superior um canhão de elétrons, abaixo deste canhão existem lentes magnéticas que são responsáveis por formar um fino feixe de elétrons que incidem sobre a amostra, varrendo a mesma. A fonte mais comum de elétrons é um filamento de tungstênio aquecido a 270K.

Os microscópios eletrônicos de varredura equipados com EDS utilizam a radiação liberada pela interação entre o microscópio eletrônico e a amostra para efetuar análises sobre a composição do material no ponto de aplicação (CANEVAROLO JÚNIOR, 2012).

A utilização das duas técnicas de maneira integrada se mostra particularmente eficaz por permitir a caracterização da amostra exatamente no ponto de interesse. 3.20 Análise colorimétrica CIE Lab

As cores podem ser descritas como a passagem e reflexão de ondas em objetos visualizados. Desta forma, para que seja possível a visualização de cores são necessários três componentes: objeto, observador e a fonte de luz.

A luz visível corresponde a uma estreita faixa do espectro eletromagnético (400 a 700 nm). Existem várias fontes luminosas presentes no dia a dia, como o sol, lâmpadas incandescentes, fluorescentes, neon e iluminação a LED, que nada mais são do que misturas de vários comprimentos de onda que podem ser isolados por meio de monocromadores, tornando a quantificação da luz uma tarefa relativamente simples. Em 1971 a Comissão Internacional de Iluminação (CIE), visando simular a luz do dia e lâmpadas incandescente e fluorescente, instituiu três iluminantes padronizados para a realização de análises de colorimetria.

Quando a radiação visível interage com um objeto a luz é modificada por fatores geométricos, que estão relacionados com a constituição do objeto, como brilho, rugosidade e texturas, ou por fatores cromáticos, relacionados a presença de pigmentos e corantes que seletivamente refletem alguns comprimentos de onda.

O observador é o membro mais complexo desta equação. O ser humano não possui memória precisa para cores, por isso costuma criar associações como verde bandeira, azul piscina, vermelho pipoca, dentre outros.

Após uma série de modelos terem sido propostos a Comissão Internacional de Iluminação propôs um modelo baseado em análises espectrométricas com observadores e iluminantes padronizados onde todas as cores existentes estariam contidas em um modelo tridimensional, no qual a diferença entre as cores poderia ser por meio de modelos matemáticos, eliminando assim a subjetividade de sua análise (FAZENDA, 2009).

Na Figura 18, é mostrado o sistema tridimensional CIE Lab, com seus três eixos: luminosidade e os dois eixos de tonalidade.

Figura 18 - Sistema tridimensional CIE Lab



Fonte: GOLDSCHMIDT e STREITBEGER, 2007.

Uma vez plotada dentro do sistema CIE Lab, é possível efetuar os cálculos de diferença de cor com base em geometria analítica e álgebra linear.

3.21 Compósitos polipropileno-argila

ARAÚJO e colaboradores (2004) estudaram o efeito causado por diferentes sais quaternários de amônio em compósitos polipropileno-argila bentonita e verificaram que o sal quaternário empregado interfere na estabilidade térmica do material.

PAIVA e colaboradores (2006) prepararam compósitos utilizando polipropileno e uma argila bentonita do tipo sódica, realizando incorporações variando entre 2,5% e 10% em massa, utilizando polipropileno grafitizado com anidrido maleico como agente compatibilizante e observaram um aumento no módulo de elasticidade e redução na resistência ao impacto para os compósitos produzidos.

CHINELLATO e colaboradores (2008) utilizaram ácido acrílico como agente de compatibilização entre polipropileno e argila montmorilonita organofílica e comprovaram a eficiência deste agente na promoção da dispersão da argila na matriz polimérica estudada. RODRÍGUEZ-LLAMAZARES e colaboradores (2011) desenvolveram uma metodologia para a obtenção de compósitos polipropileno-argila organofílica por meio de um *masterbatch* contendo um agente compatibilizante baseado em anidrido maleico. Os resultados obtidos mostraram que uma melhor dispersão pode ser atingida em função da quantidade e do tipo de argila utilizada.

BANERJEE e colaboradores (2013) estudaram a morfologia de compósitos de polipropileno e argila organofílica, produzidos com anidrido maleico como agente compatibilizante, por meio de análises reológicas e microscopia eletrônica de transmissão. De acordo com os resultados obtidos a relação de 2 partes de agente compatibilizante para 1 parte de argila foi a proporção que apresentou melhores propriedades.

RAJI e colaboradores (2018) utilizaram silanos como agentes de compatibilização de argilas montmorilonitas empregadas para obtenção de compósitos contendo até 5% em massa de argila na matriz polimérica de polipropileno. Os resultados obtidos mostraram que os silanos foram eficientes na modificação superficial das argilas.

VIMALATHITHAN e colaboradores (2019) estudaram a cinética de degradação térmica de compósitos de polipropileno e argila montmorilonita organofilizada e não organofilizada, produzidos com 5% em massa de agente de compatibilização com base em anidrido maleico e 10% em massa de argila. Com base nas conclusões apontadas pelo grupo, foi possível verificar que a argila montmorilonita organofilicamente modificada apresentou uma elevação na temperatura de início de degradação.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

- Polipropileno H-103 do fornecedor Braskem.
- Argila Verde Lago de procedência argentina, recebida beneficiada na forma de material finamente particulado, fornecida pelo Laboratório de Argilas (LARG) do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (PMT/EPUSP).
- Nucleante Hyperform® HPN-20E do fornecedor Milliken.
- Sal quaternário de amônio JAQ Powdered Quat do fornecedor Lonza.
- Sal quaternário de amônio POLYBAC PQ 60 do fornecedor Polyorganic.
- Sal quaternário de amônio Sunquart CT 50 do fornecedor Aquia.

4.2 Digrama de blocos

Na Figura 19, é mostrado o digrama de blocos representando as etapas realizadas para a execução deste trabalho.

Figura 19 – Diagrama de blocos para as etapas realizadas



Fonte: autor da tese.

4.3 Determinação do teor de umidade da argila Verde Lago

A argila Verde Lago teve seu teor de umidade determinado conforme metodologia apresentada por CUTRIM et al. (2015). As análises foram realizadas em triplicata nos laboratórios do Departamento de Engenharia de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (PMT-EPUSP).

4.4 Fluorescência de raios X

A amostra de argila Verde Lago foi analisada por fluorescência de raios X nos laboratórios do Centro do Combustível Nucelar do IPEN-CNEN/SP em um equipamento da marca Bruker, modelo Tiger S8, utilizando o método semiquantitativo "full analysis", em atmosfera de pressão reduzida de hélio. Uma pastilha foi preparada com 10% de cera microcristalina, por meio de conformação em prensa com 10 toneladas, em matriz de 36 mm de diâmetro.

Na Figura 20, é mostrado o equipamento de fluorescência de raios X utilizado nesta análise.

S TGEN

Figura 20 – Equipamento para análise de fluorescência de raios X

Fonte: IPEN, 2020.

4.5 Inchamento Foster

O ensaio de inchamento Foster foi realizado de acordo com a metodologia proposta por CUTRIM et al. (2015). As análises foram realizadas em

triplicata nos laboratórios do Departamento de Engenharia de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (PMT-EPUSP).

4.6 Difração de raios X

Os ensaios de difração de raios X foram realizados nos laboratórios do Centro do Combustível Nucelar do IPEN-CNEN/SP, utilizando um difratômetro Bruker D8 Advance 3 kW, equipado com tubo de radiação de cobre, goniômetro de 250 mm, monocromador de grafite e detector de cintilação. A potência utilizada no tubo foi de 25 kV e 35 mA. Foi realizada uma varredura de 20 de 4 a 120°, utilizando 10 segundos por passo, passo de 0,02°, fendas divergentes e anti espalhamento de 1 mm e fenda de recepção de 0,2 mm.

Na Figura 21, é mostrado o equipamento utilizado para a realização do ensaio.

Figura 21 – Difratômetro de raios X



Fonte: IPEN, 2020.

4.7 Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

As amostras foram avaliadas por espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho por transformada de Fourier em um espectrofotômetro Nicolet, modelo IS5, em comprimentos de onda variando entre 4000 e 600 cm⁻¹, com difusor de feixe a base de KBr/Ge. Os ensaios foram realizados no Centro de Aplicações da Thermo Fisher Scientific do Brasil.

Na Figura 22, é mostrado o equipamento utilizado para a realização do ensaio.

Figura 22 - Espectrofotômetro Nicolet modelo IS5



Fonte: THERMO FISHER SCIENTIFIC, 2016.

4.8 Organofilização da argila Verde Lago

A argila Verde Lago foi modificada organicamente pela reação de troca catiônica com a adição de sal quaternário de amônio de acordo com a metodologia desenvolvida por VALENZUELA–DÍAZ (1994).

4.9 Preparação e injeção dos compósitos

Foram preparadas 4 kg de cada uma das formulações apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Formulações preparadas (% em massa)

	PP H 103 (%)	Argila Verde Lago Organofilizada (%)	Nucleante Hyperform [®] HPN- 20E (%)
Formulação 1	100,0	-	-
Formulação 2	99,5	0,5	-
Formulação 3	99,0	1,0	-
Formulação 4	98,0	2,0	-
Formulação 5	99,5	-	0,5
Formulação 6	99,0	-	1,0
Formulação 7	98,0	-	2,0

Fonte: autor da tese.

A incorporação da argila Verde Lago organofilizada e do nucleante HPN-20E, separadamente, na resina PP H103, conforme as formulações propostas, se deu com a utilização de uma extrusora dupla rosca co-rotante e interpenetrante, marca Coperion ZSK18 razão L/D 48, utilizando um perfil de temperatura crescente de 180 a 200°C.

Na Figura 23, é mostrado o equipamento utilizado para a extrusão das formulações propostas.

Figura 23 – Extrusora Coperion ZSK18



Fonte: autor da tese.

As formulações preparadas de acordo com a Tabela 3, e extrusadas conforma a etapa anterior, foram alimentadas no funil da injetora Dr. Boy, modelo 35E, mostrada na Figura 24, para a confecção dos corpos de prova utilizando-se o seguinte perfil de temperatura do funil para o canhão: 180°C – 200°C – 210°C – 220°C, pressão de injeção de 130 bar, contrapressão de 13 bar e temperatura de molde de 30°C.

Figura 24 – Injetora Dr Boy 35 E



Fonte: autor da tese.

4.10 Resistência à tração

Os ensaios de resistência à tração foram realizados segundo a norma AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS D 638-01 (2001), utilizando a máquina universal de ensaios, fabricante Instron, modelo 5581 do Centro de Tecnologia das Radiações do IPEN-CNEN/SP. Neste ensaio foram caracterizados cinco corpos de prova de cada formulação proposta.

Na Figura 25, é mostrada a máquina universal de ensaios utilizada para realização desta análise.

Figura 25 - Máquina universal de ensaios



Fonte: autor da tese.

4.11 Resistência ao impacto Izod

O ensaio de resistência ao impacto Izod foi realizado nos compósitos a fim de se determinar a resistência ao impacto dos materiais. Os ensaios foram realizados conforme a norma AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS D 256 (2006) utilizando o equipamento do fabricante Instron, modelo CEAST 9050. Neste ensaio foram caracterizados dez corpos de prova de cada formulação proposta.

Na Figura 26, é mostrado o equipamento utilizado para a realização dos ensaios de resistência ao impacto Izod.



Figura 26 - Equipamento para realização dos ensaios de resistência ao impacto Izod

Fonte: autor da tese.

4.12 Análises de termogravimetria (TG)

As análises de termogravimetria foram realizadas no equipamento Mettler Toledo TGA modelo "TGA/SDTA851e" com temperatura inicial de 50°C elevada até 900°C com taxa de aquecimento de 20°C/min em atmosfera inerte de nitrogênio com fluxo de 50 mL/min.

Na Figura 27, é mostrado o equipamento Mettler Toledo TGA utilizado para realização das análises de termogravimetria.

Figura 27 - Equipamento Mettler Toledo TGA



Fonte: autor da tese.

4.13 Análises por calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As análises por calorimetria exploratória diferencial foram realizadas no equipamento Shimadzu DSC-60. Foram analisadas amostras de 6 (±1) mg. Cada ensaio de DSC foi realizado com taxa de aquecimento e resfriamento de 20°C/min, com vazão de nitrogênio de 75 mL/min, iniciando-se os testes em 30°C, elevando-se a temperatura até 260°C, mantendo a temperatura constante por 5 minutos, resfriando até 30°C e novamente elevando a temperatura até 260°C.

Na Figura 28, é mostrado o equipamento Shimadzu DSC-60.

Figura 28 - Equipamento Shimadzu DSC-60



Fonte: SHIMADZU, 2016.

4.14 Índice de fluidez

O ensaio de índice de fluidez foi realizado conforme a norma AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) D1238 utilizando um plastômetro Instron Ceast modelo MI 20, com carga de 2,16 kg em triplicata.

Na Figura 29, é mostrado o plastômetro utilizado para a realização do ensaio.

Figura 29 – Plastômetro



Fonte: autor da tese.

4.15 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com EDS

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas em um equipamento modelo JSM 6510 series da JEOL, pertencente a Escola de Engenharia da Universidade Presbiteriana Mackenzie. As amostras foram previamente fraturadas em N₂ liquido e, em seguida, foram revestidas por nanopartículas de ouro. As micrografias foram obtidas utilizando-se a voltagem de 30 kV em diferentes ampliações.

Na Figura 30, é mostrado o microscópio utilizado nesta análise.

Figura 30 - Microscópio eletrônico de varredura



Fonte: autor da tese.

4.16 Análises colorimétricas CIE Lab

As análises colorimétricas foram realizadas em um espectrofotômetro da Data Color, modelo 600S, utilizando o iluminante D65 com o observador a 10°. Na Figura 31, é mostrado o equipamento utilizado para esta análise.

Figura 31 – Espectrofotômetro Datacolor



Fonte: autor da tese.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Determinação do teor de umidade

Foram realizadas análises de umidade da argila como recebida, em triplicata, e os resultados são apresentados na Tabela 4.

Amostra	Massa inicial	Massa Final	% de umidade
1	45,50	45,24	0,57
2	45,43	45,29	0,31
3	44,86	44,75	0,25
Média			0,37
Desvio Padrão			0,17

Tabela 4 - Resultados do teor de umidade

Fonte: autor da tese.

Em seu trabalho, CUTRIM e colaboradores (2015) apresentaram uma caracterização de diversos tipos de argilas bentonitas policatiônicas, com teores de umidade variando entre 13,5 e 3,7%.

ZHENG e ZAOUI (2018) estudaram o comportamento mecânico de argilas montmorilonitas sódicas e concluíram que o grau de umidade tipicamente encontrado neste tipo de argila está entre 0,1 e 0,3%.

Os resultados encontrados neste trabalho estão coerentes com a literatura citada anteriormente, já que a argila Verde Lago é uma bentonita sódica.

5.2 Fluorescência de raios X

Uma amostra de argila Verde Lago foi submetida ao ensaio de fluorescência de raios X e o resultado obtido está apresentado na Tabela 5.

Fórmula	Concentração
SiO ₂	47,10%
Al ₂ O ₃	14,40%
Fe ₂ O ₃	4,73%
SO ₃	2,56%
MgO	2,11%
CaO	1,93%
Na ₂ O	1,81%
Cl	0,44%
K ₂ O	0,30%
TiO ₂	0,24%
Perda ao fogo e demais componentes	24,38%

Tabela 5 – Fluorescência de raios X da argila Verde Lago

Fonte: autor da tese.

Em seu trabalho, OLIVEIRA e colaboradores (2016) realizaram a caracterização de uma série de argilas da família das bentonitas com perfis similares a composição obtida neste trabalho.

ALSHAMERI e colaboradores (2018) apresentaram um trabalho sobre a adsorção de amônio em diferentes tipos de argilas naturais. A argila montmorilonita, objeto do estudo conduzido pelos pesquisadores, também apresentou uma composição rica em óxidos de silício e alumínio.

ABDULLAHI e AUDU (2017) realizaram um estudo visando caracterizar diferentes argilas encontradas na África. A argila montmorilonitas caracterizada também apresentou uma composição predominante de óxidos de silício, alumínio e ferro.

Os resultados obtidos neste ensaio são coerentes com as referências citadas anteriormente.

A composição obtida no teste de fluorescência de raios X, foi utilizada como entrada no software *Crystallographica Search Match*, tornando a comparação com os padrões de banco de dados mais eficiente.

5.3 Inchamento Foster

CUTRIM e colaboradores (2015) apresentaram a importância do inchamento Foster na avaliação de argilas. Quando este ensaio é aplicado as argilas sem qualquer tipo de tratamento, utilizando a água como solvente, permite

diferenciar as argilas de características sódicas, pois incham em água, das argilas cálcicas ou policatiônicas, pois não apresentam inchamento.

A argila Verde Lago foi organofilizada com os três diferentes tipos de sais quaternários de amônio, Sunquart CT-50, Polybaq PQ 60 e JAQ Powdered Quat. As amostras de argila tradas com os diferentes sais quaternários foram submetidas ao ensaio de inchamento Foster em água, a fim de que a eficiência do processo de organofilização fosse avaliada.

Na Figura 32, são mostrados os resultados obtidos para cada um dos tratamentos após 72 horas.





Fonte: autor da tese.

A argila verde Lago sem qualquer tipo de tratamento apresentou um leve inchamento em água, um comportamento similar ao que foi observado para a argila tratada com o sal quaternário Sunquart CT-50, desta forma, concluiu-se que o tratamento realizado com este sal não foi efetivo.

O tratamento da argila Verde Lago com o sal quaternário Polybaq PQ 60 promoveu a geração de duas fases distintas, sendo a primeira uma fase que apresentou afinidade com o meio aquoso e a segunda fase um sobrenadante que apresentou um comportamento hidrofóbico, desta forma, conclui-se que o tratamento realizado com o sal Polybaq PQ 60 também não foi totalmente efetivo.

O tratamento realizado com o sal quaternário JAQ Powdered promoveu a completa separação entre a argila e a fase aquosa, esta separação permaneceu mesmo após o tempo de estabilidade de 72 horas.

Em seu trabalho, MORAES e colaboradores (2011) avaliaram diferentes sais quaternários de amônio como agentes de organofilização para as argilas. Os sais quaternários utilizados foram o cloreto de diestearil dimetil amônio, com estrutura similar ao Polybaq PQ 60, o cloreto de alquil dimetil benzil amônio, similar ao Jaq Powdered Quat e o cloreto de cetrimônio, similar ao Sunquat CT 50. Os tratamentos realizados com diestearil dimetil amônio e com o cloreto de alquil dimetil benzil amônio apresentaram bons resultados ao modificar esse tipo de argila devido a facilidade de substituição dos cátions trocáveis e posterior impedimento estérico causado pelos grupos substituintes dos sais quaternários utilizados.

Devido ao resultado obtido no teste de inchamento Foster, optou-se por utilizar o sal quaternário de amônio Jaq Powdered como agente de organofilização para a argila Verde Lago. A argila Verde Lago organofilizada com o tratamento escolhido foi submetida ao teste de inchamento Foster com diferentes solventes.

Na Figura 33, é mostrado o resultado do teste de inchamento Foster, sem agitação, em diferentes solventes após 72 horas.

Figura 33 – Resultados do ensaio de inchamento Foster realizado com a argila Verde Lago organofilizada em diferentes solventes





Etanol

Acetato de Etila

Óleo de Soja

(Continua)

Figura 33 – Resultados do ensaio de inchamento Foster realizado com a argila Verde Lago organofilizada em diferentes solventes

(Conclusão)



Fonte: autor da tese.

A argila Verde Lago modificada não apresentou interação com a água, evidenciando assim a ocorrência da modificação.

Os resultados mostraram boa interação da argila tratada com os solventes apolares hexano e óleo de soja, a interação foi mais intensa com o óleo de soja, uma vez que este composto possui uma cadeia maior e igualmente apolar, facilitando a interação com a cadeia carbônica longa presente na estrutura do sal quaternário utilizado.

A argila Verde Lago, também foi submetida ao teste com os compostos aromáticos querosene e tolueno apresentando uma boa interação, esta interação se mostrou coerente uma vez que a estrutura do sal quaternário de amônio utilizado também apresenta uma parte aromática em sua composição.

As interações mais fortes observadas foram com os compostos parcialmente polares acetato de etila e etanol. Este efeito é particularmente interessante para este trabalho uma vez que o polipropileno possui ramificações do grupo metil, tornando-o levemente polar, quando comparado aos hidrocarbonetos de cadeia linear como o polietileno. A compatibilidade de argila com um meio parcialmente polar pode ser um indicativo de uma boa interação com a matriz polimérica de polipropileno.

5.4 Difração de raios X

A argila Verde Lago foi submetida a análise de difração de raios X e a curva de DRX obtida é mostrada na Figura 34.

Figura 34 – Curva de DRX da argila Verde Lago



Fonte: autor da tese.

O perfil obtido foi comparado com o banco de dados do software Crystallographica Search Match e o resultado obtido é mostrado na Figura 35.

Figura 35 – Comparação entre o perfil obtido e as definições presentes no banco de dados do *software* Crystallographica Search Match



O perfil obtido se mostrou compatível com o perfil das argilas das famílias das montmorilonitas, observou-se ainda a presença dos picos característicos para caulinita e quartzo com 2θ próximo a 12° e 23° respectivamente.

A argila Verde Lago organofilizada também foi submetida ao ensaio de difração de raios X e a curva de DRX obtida foi comparada com a argila Verde Lago *in natura*, conforme mostrada na Figura 36.

Figura 36 – Curvas de DRX da argila Verde Lago organofilizada e in natura



Fonte: autor da tese.

Aplicando os resultados obtidos à lei de Bragg, considerando os dados do equipamento utilizado e a difração de primeira ordem obteve-se os resultados apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Distância interlamela	r da argila	Verde Lago não	modificada e	modificada
----------------------------------	-------------	----------------	--------------	------------

Argila Verde Lago		
	Não modificada	Modificada
20	6,90	4,88
d (nm)	12,62	17,97

Fonte: autor da tese.

Conforme observado na Tabela 6 houve um aumento de 42% na distância interlamelar, devido ao tratamento realizado.

Conforme SOUZA (1992), o aumento da distância interlamelar facilita a penetração de compostos que apresentem afinidade com a superfície das argilas entre suas lamelas. Este resultado vai ao encontro do resultado obtido nos testes de inchamento em água e inchamento Foster onde a argila organofilizada apresentou compatibilidade com solventes apolares e parcialmente polares como o acetato de etila.

5.5 Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A argila Verde Lago foi submetida a análise de espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho por transformada de Fourier. Na Figura 37, é mostrado o resultado obtido.





Fonte: autor da tese.

AHMED e colaboradores (2018) estudaram a modificação de argilas montmorilonitas por meio de diferentes agentes de organofilização e apontaram as bandas em 3398, 3626 e 1625 cm⁻¹ como ligações características de O-H presentes nas argilas. A ligação Si-O presente em 998 cm⁻¹ também é apresentada no mesmo estudo. Os resultados obtidos nesse trabalho se mostraram coerentes com o perfil da argila Verde Lago.

A argila Verde Lago organofilizada também foi submetida a análise por FTIR e foi comparada ao espectro obtido para a argila Verde Lago *in natura*. Na Figura 38, é mostrada a comparação dos espectros obtidos.





Fonte: autor da tese.

Conforme informações da LONZA (2015), fabricante do material, o produto JAQ Powdered Quat é um sal quaternário de amônio que possui a fórmula química típica de cloreto de N-alquil dimetil benzil amônio.

HOJIYEV e colaboradores (2016) realizaram uma revisão sobre o desenvolvimento de aplicações polímero-argila, dando ênfase a aplicação desta

técnica como forma de verificar a presença de grupos orgânicos na estrutura das argilas.

O surgimento de bandas nos comprimentos de onda em 2926 cm⁻¹, 2850 cm⁻¹ e 1470 cm⁻¹, evidenciaram a ocorrência da organofilização da argila Verde Lago.

O nucleante comercial Hyperform HPN 20 E foi submetido a análise por FTIR e o espectro obtido é mostrado na Figura 39.



Figura 39 – Espectro FTIR do nucleante Hyperform HPN 20 E

Fonte: autor da tese.

O nucleante HPN 20 E apresentou bandas compatíveis com sua estrutura informada pelo fabricante. Verificou-se ainda uma atividade grande nas bandas com comprimento de onda entre 2000 e 600 cm⁻¹.

O polipropileno PP H 103 foi submetido a caracterização por meio de FTIR e o espectro obtido é mostrado na Figura 40. Figura 40 – Espectro FTIR para o polipropileno H 103



Fonte: autor da tese.

Conforme GOPANNA e colaboradores (2019) o pico de absorção localizado na região de 840 cm⁻¹ está relacionado ao movimento de alongamento da ligação C-CH₃, já os picos apresentados em 972, 997 e 1165 cm⁻¹ estão relacionados a vibração apresentada pelo grupo CH₃. Os picos presentes em 1455, 2838 e 2917 cm⁻¹ estão relacionados a ligação CH₂-CH₂.

Os resultados encontrados neste trabalho estão de acordo com os resultados observados por GOPANNA e colaboradores (2019).

Na Figura 41, é mostrado o espectro FTIR do polipropileno juntamente com o espectro FTIR do compósito de polipropileno com 0,5% de argila Verde Lago organofilizada.



Figura 41 – Espectros FTIR do polipropileno e do compósito de polipropileno com 0,5% da argila Verde Lago organofilizada

Fonte: autor da tese.

A adição de 0,5% da argila Verde Lago na matriz de polipropileno não apresentou novos picos de absorção no espectro de FTIR. O pico de absorção mais característico da argila Verde Lago está localizado em 998 cm⁻¹, confundindo-se com picos característicos do polipropileno.

Na Figura 42, é mostrado o espectro de FTIR do polipropileno juntamente com o espectro de FTIR do compósito de polipropileno com 1,0% de argila Verde Lago.



Figura 42 – Espectros de FTIR do polipropileno e do compósito de polipropileno com 1,0% da argila Verde Lago organofilizada

Fonte: autor da tese.

A adição de 1,0% da argila Verde Lago na matriz de polipropileno, assim como observado no compósito de polipropileno e 0,5% da argila Verde Lago, não apresentou um novo pico de absorção no espectro de FTIR.

Na Figura 43, é mostrado o espectro de FTIR do polipropileno juntamente com o espectro de FTIR do compósito de polipropileno com 2,0% de argila Verde Lago.



Figura 43 – Espectros de FTIR do polipropileno e do compósito de polipropileno com 2,0% da argila Verde Lago organofilizada

Fonte: autor da tese.

A adição de 2,0% da argila Verde Lago na matriz de polipropileno, assim como nas formulações anteriores, também não apresentou um novo pico de absorção no espectro de FTIR.

Na Figura 44, é mostrado o espectro de FTIR do polipropileno juntamente com o espectro de FTIR do compósito de polipropileno com 0,5% do nucleante comercial.

Figura 44 – Espectros de FTIR do polipropileno e do compósito de polipropileno com 0,5% do agente nucleante comercial



Fonte: autor da tese.

A adição de 0,5% do nucleante comercial na matriz polimérica de polipropileno promoveu uma discreta elevação da intensidade das bandas de absorção em 1652 e 1577 cm⁻¹.

Na Figura 45, é mostrado o espectro de FTIR do polipropileno juntamente com o espectro de FTIR do compósito de polipropileno com 1,0% do nucleante comercial.

Figura 45 – Espectros de FTIR do polipropileno e do compósito de polipropileno com 1,0% do agente nucleante comercial



Fonte: autor da tese.

A adição de 1,0% do nucleante comercial na matriz polimérica de polipropileno promoveu uma elevação mais acentuada da intensidade das bandas de absorção em 1652 e 1577 cm⁻¹.

Na Figura 46, é mostrado o espectro de FTIR do polipropileno juntamente com o espectro de FTIR do compósito de polipropileno com 2,0% do nucleante comercial.


Figura 46 – Espectros de FTIR do polipropileno e do compósito de polipropileno com 2,0% do agente nucleante comercial

Fonte: autor da tese.

A adição de 2,0% do nucleante comercial na matriz polimérica de polipropileno promoveu uma grande elevação da intensidade das bandas em 1652 e 1577 cm⁻¹, além disso observou-se uma elevação na intensidade das bandas de absorção em 3450 cm⁻¹, atribuídas as ligações O-H presentes na composição do agente nucleante comercial.

Com base nestes resultados concluiu-se que a adição do nucleante comercial é evidenciada pelo aumento da intensidade das bandas citadas.

5.6 Resistencia à tração

Na Figura 47, são mostradas as curvas de tensão *versus* deformação para o polipropileno e para os compósitos de polipropileno com a argila Verde Lago organofilizada em diferentes proporções. Figura 47 – Curvas de tensão versus deformação para o polipropileno e para os compósitos de polipropileno com a argila Verde Lago organofilizada em diferentes proporções



Fonte: autor da tese.

Foi observado que a adição da argila Verde Lago à matriz polimérica de polipropileno promoveu a elevação na tensão na força máxima e também uma redução na deformação máxima, quando os compósitos de polipropileno e argila são comparados ao polipropileno sem a presença de qualquer aditivo.

Na Figura 48, são mostradas as curvas de tensão *versus* deformação para o polipropileno e para os compósitos de polipropileno com o agente nucleante comercial em diferentes proporções. Figura 48 - Curvas de tensão versus deformação para o polipropileno e para os compósitos de polipropileno com o agente nucleante comercial em diferentes proporções



Fonte: autor da tese.

Assim como no caso dos compósitos de polipropileno com a argila Verde Lago, os compósitos de polipropileno com o nucleante comercial apresentaram elevação na tensão da força máxima e uma redução na deformação máxima quando os resultados são comparados aos resultados obtidos com o polipropileno puro.

Na Tabela 7, são apresentados os resultados obtidos nos ensaios de resistência à tração para o polipropileno *in natura* e para os compósitos de polipropileno com a argila Verde Lago e com o agente nucleante comercial em diferentes proporções.

Amostra	Tensão na Ruptura (MPa)	Alongamento na Ruptura (mm)	
Polipropileno	20,89 (± 3,43)	20,54 (± 1,76)	
Polipropileno + 0,5 % Argila	33,47 (± 0,98)	15,45 (± 0,87)	
Polipropileno + 1,0 % Argila	33,20 (± 1,29)	15,30 (± 1,42)	
Polipropileno + 2,0 % Argila	33,81 (± 2,46)	15,66 (± 1,15)	
Polipropileno + 0,5% Nucleante	36,58 (± 1,85)	20,68 (± 5,85)	
Polipropileno + 1,0% Nucleante	36,63 (± 0,68)	13,24 (± 0,95)	
Polipropileno + 2,0% Nucleante	36,83 (± 0,59)	11,98 (± 0,91)	

Tabela 7 – Resultados obtidos para o teste de resistência à tração na ruptura para o polipropileno *in natura* e para os compósitos de polipropileno com a argila Verde Lago e com o agente nucleante comercial em diferentes proporções

Fonte: autor da tese.

CALLISTER JÚNIOR (2008) propôs que nos compósitos reforçados com materiais particulados a matriz polimérica transfere parte da tensão recebida para as partículas dispersas, estas partículas restringem o movimento da matriz em suas vizinhanças, reduzindo a deformação plástica e elevando a resistência à tração e a dureza do material, o que está de acordo com os resultados obtidos no presente trabalho.

CANEVAROLO JÚNIOR (2010) correlacionou o aumento do grau de cristalinidade de um polímero com o aumento no módulo elástico, à resistência ao escoamento e também a dureza.

MANRICH (2013) atribuiu a elevação nas propriedades mecânicas a presença de cristais que resistem aos esforços de deformação.

PARENTEAU e colaboradores (2012) estudaram as propriedades de um polipropileno isotático com diferentes graus de cristalização e concluíram que uma série de propriedades é alterada em função do aumento do grau de cristalinidade obtido.

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, e também nas referências citadas anteriormente, o incremento na propriedade de resistência à tração na ruptura está relacionado tanto ao efeito físico das partículas dispersas na matriz polimérica, como ao incremento na cristalinidade dos compósitos.

5.7 Resistencia ao impacto Izod

A resistência ao impacto dos compósitos foi avaliada por meio do teste de resistência ao impacto Izod com entalhe, cujos resultados estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Resistência ao impacto Izod para o polipropileno *in natura* e para os compósitos de polipropileno com a argila Verde Lago e com o agente nucleante comercial em diferentes proporções

Formulação	Impacto Izod (J/m)
Polipropileno	22,10 (± 0,91)
Polipropileno + 0,5 % Argila	20,30 (± 0,97)
Polipropileno + 1,0 % Argila	20,00 (± 0,95)
Polipropileno + 2,0 % Argila	19,00 (± 1,10)
Polipropileno + 0,5% Nucleante	16,00 (± 0,87)
Polipropileno + 1,0% Nucleante	14,10 (± 0,92)
Polipropileno + 2,0% Nucleante	13,20 (± 0,98)
Fontes autor de teor	

Fonte: autor da tese.

Verificou-se que a adição da argila e do agente nucleante comercial à matriz polimérica de polipropileno promoveu um decréscimo nas propriedades de resistência ao impacto Izod.

Na Figura 49, são mostrados os gráficos de barras para os resultados obtidos para o polipropileno e para os compósitos de polipropileno com argila Verde Lago organofilizada em diferentes proporções.



Figura 49 – Resistência ao impacto Izod para o polipropileno e para os compósitos de polipropileno com argila Verde Lago organofilizada em diferentes proporções

Fonte: autor da tese.

Observou-se que à medida que a argila Verde Lago é adicionada à matriz polimérica a resistência ao impacto Izod decai, chegando a apresentar uma redução de aproximadamente 10% na formulação com 2% de argila.

Na Figura 50, são mostrados os gráficos de barras para os resultados obtidos para o polipropileno e para os compósitos de polipropileno com o agente nucleante comercial em diferentes proporções.

Figura 50 – Resistência ao impacto Izod para o polipropileno e para os compósitos de polipropileno com o agente nucleante comercial em diferentes proporções



Fonte: autor da tese.

CHEN e EVANS (2009) ao estudarem a preparação de compósitos de polímero/argila, verificaram que a adição da argila alterou a estrutura da matriz polimérica. Os mesmos autores observaram ainda que a presença de aglomerados de argila pode provocar vazios na matriz polimérica, contribuindo assim para a redução da energia absorvida no ensaio de resistência ao impacto.

ANADAO (2012) apresentou um estudo de um nanocompósito produzido com uma argila montmorilonita sódica e um polietileno de alta densidade no qual a resistência ao impacto dos compósitos decresceu a medida em que a argila foi adicionada. A autora relacionou o fato de que a presença da argila aumentou a dureza da matriz pela restrição de mobilidade das moléculas poliméricas.

KLITKOU e colaboradores (2011) estudaram o comportamento de compósitos de polipropileno e argila montmorilonita após sucessivas extrusões e

observaram reduções de até 30% nas propriedades de resistência ao impacto Izod atribuindo este fato às falhas na interação da argila com a matriz polimérica.

FURLAN e colaboradores (2013) estudaram compósitos de polipropileno e argila montmorilonita organofílica em adições de 0,3 a 7,3% em massa. Os resultados obtidos mostraram ganhos na propriedade de resistência ao impacto Izod atribuída a uma boa interação entre a argila e matriz polimérica.

Os resultados obtidos neste trabalho estão de acordo com os resultados apresentados pelas três referências citadas anteriormente.

5.8 Análises termogravimétricas

Na Figura 51, são mostradas as curvas obtidas por meio da análise termogravimétrica do polipropileno em atmosfera inerte.





Fonte: autor da tese.

Os resultados da análise termogravimétrica do polipropileno realizada neste trabalho estão de acordo com o estudo realizado por ISHIKAWA e colaboradores (2003), em que a degradação do polipropileno ocorreu em um único estágio em temperaturas próximas a 400°C. O processo de degradação térmica do polipropileno ocorre a partir da quebra das cadeias poliméricas em grupos variando

entre 2 e 40 carbonos que rapidamente são convertidos em óxidos de carbono e carbono.

Na Figura 52, são mostradas as curvas obtidas por meio da análise termogravimétrica do compósito de polipropileno com 0,5% da argila Verde Lago.



Figura 52 - Curvas termogravimétricas do compósito de polipropileno com 0,5% da argila Verde Lago

Fonte: autor da tese.

TANG e colaboradores (2003) estudaram compósitos de argila montmorilonita com polipropileno em diferentes percentuais de adição de argila, e verificaram que a presença da fase dispersa promoveu o aumento nas propriedades de resistência térmica. A intensidade desta melhoria está relacionada a eficiência da modificação superficial da argila e sua dispersão na matriz polimérica.

Em seus estudos, LESZCZYŃSKA e colaboradores (2007) observaram que a adição da argila organofilizada reduziu a temperatura inicial de degradação térmica do material em relação ao polímero virgem, pois a degradação do sal quaternário de amônio utilizado para a modificação da argila, gerou um composto que atuou como catalizador para a degradação do polímero, superando o efeito de barreira gerado pela argila, assim como o observado neste trabalho.

Na Figura 53, são mostradas as curvas obtidas por meio da análise termogravimétrica do compósito de polipropileno com 1,0% da argila Verde Lago.



Figura 53 – Curvas termogravimétricas do compósito de polipropileno com 1,0% da argila Verde Lago

Fonte: autor da tese.

FITARONI e colaboradores (2015) estudaram os compósitos de polipropileno e argila montmorilonita em proporções de 1, 3 e 5% em massa. Foram observadas elevações na temperatura de degradação térmica a partir de 1% de adição de argila. O resultado encontrado neste trabalho é coerente com os resultados observados por FITARONI e colaboradores (2015).

Na Figura 54, são mostradas as curvas obtidas por meio da análise termogravimétrica do compósito de polipropileno com 2,0% da argila Verde Lago.



Figura 54 – Curvas termogravimétricas do compósito de polipropileno com 2,0% da argila Verde Lago.

Fonte: autor da tese.

ANADÃO (2012) atribuiu o aumento na estabilidade térmica de compósitos de polímero com argila, ao fato de que a argila atua como um isolante térmico para a condução de calor e uma barreira para o transporte de produtos voláteis gerados na decomposição, elevando parâmetros como temperatura inicial e final de decomposição e perda de massa.

Na Figura 55, são mostradas as curvas obtidas por meio da análise termogravimétrica do compósito de polipropileno com 0,5% do nucleante comercial.



Figura 55 – Curvas termogravimétricas do compósito de polipropileno com 0,5% do nucleante comercial

Fonte: autor da tese.

Foi observado que a adição do agente nucleante comercial promoveu uma redução na temperatura de início de degradação térmica. Observou-se ainda que o resíduo gerado foi superior ao polipropileno sem aditivação.

Na Figura 56, são mostradas as curvas obtidas por meio da análise termogravimétrica do compósito de polipropileno com 1,0% do nucleante comercial.

Figura 56 - Curvas termogravimétricas do compósito de polipropileno com 1,0% do nucleante comercial



Foi observada uma menor redução na temperatura de início de degradação térmica, entretanto, o resíduo gerado permaneceu muito próximo ao resíduo apresentado pelo compósito de polipropileno com 0,5% do nucleante comercial.

Na Figura 57, são mostradas as curvas obtidas por meio da análise termogravimétrica do compósito de polipropileno com 2,0% do nucleante comercial.

Figura 57 - Curvas termogravimétricas do compósito de polipropileno com 2,0% do nucleante comercial



Fonte: autor da tese.

Foi observado um aumento na temperatura de início de degradação térmica do compósito de polipropileno com 2,0% do agente nucleante comercial em comparação ao polipropileno sem aditivação.

Na Tabela 9, são apresentados os dados de temperatura de início de perda de massa e o resíduo final obtido para o polipropileno e seus compósitos.

Formulação	Temperatura de início de perda de massa (°C)	Resíduo (%)
Polipropileno	446,07	0,000
Polipropileno + 0,5 % Argila	443,63	0,462
Polipropileno + 1,0 % Argila	444,42	0,450
Polipropileno + 2,0 % Argila	448,02	1,665
Polipropileno + 0,5% Nucleante	437,09	0,329
Polipropileno + 1,0% Nucleante	442,37	0,393
Polipropileno + 2,0% Nucleante	447,04	0,555

Tabela 9 – Resultados das análises termogravimétricas para o polipropileno e as formulações propostas

Fonte: autor da tese.

Somente formulações com 2,0% de agente nucleante e de argila organofílicas apresentaram elevações na temperatura inicial de degradação térmica. Para estas formulações, acredita-se, que o efeito de nucleação superou a o efeito catalítico gerado pelo sal quaternário de amônio e pelo agente nucleante comercial utilizado.

5.9 Análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Na Tabela 10, são apresentados os resultados de calorimetria exploratória diferencial e o índice de cristalinidade calculado para as formulações estudadas neste trabalho.

Tabela 10 -	 Resultados de 	e DSC e índice	e de cristalinidad	le para as for	mulações est	udadas neste
trabalho				-	-	

Amostra	Temperatura de fusão (°C)	Índice de cristalinidade (%)
Polipropileno	161,57	50,01
Polipropileno + 0,5% Argila	161,86	62,52
Polipropileno + 1,0% Argila	162,82	56,25
Polipropileno + 2,0% Argila	163,02	55,00
Polipropileno + 0,5% Nucleante	165,79	56,06
Polipropileno + 1,0% Nucleante	166,16	54,66
Polipropileno + 2,0% Nucleante	164,85	54,71

Fonte: autor da tese.

Foi observado que, tanto a argila Verde Lago organofilizada como o agente nucleante comercial promoveram um aumento no índice de cristalinidade quando comparados com o polipropileno puro. Na Figura 58, são mostradas as curvas de DSC obtidas para o polipropileno e seus compósitos produzidos com a argila Verde Lago organofilizada.

Figura 58 – Curvas de DSC obtida para o polipropileno e seus compósitos produzidos com a argila Verde Lago organofilizada



Fonte: autor da tese.

Foi observado que a adição da argila Verde Lago promoveu um deslocamento na temperatura de fusão cristalina para todos os compósitos de polipropileno com argila Verde Lago em relação ao polipropileno puro.

Conforme ANADÃO (2012), ao estudar os compósitos de polipropileno e a argila montmorilonita, as partículas de argila presentes na matriz polimérica atuaram como agentes de nucleação para o polipropileno.

AL-SAMHAN e colaboradores (2017) ao estudarem os compósitos de argila montmorilonita modificada com diferentes surfactantes catiônicos na matriz polimérica de polipropileno, também observaram um aumento no índice de cristalinidade do material ao serem preparados compósitos de polipropileno com 1,5%, 2,5% e 5,0% em massa de argila.

YANG e colaboradores (2016) verificaram que, mesmo em diferentes condições de aquecimento e de resfriamento, os compósitos de polipropileno com argila também apresentam um índice de cristalinidade mais elevado em relação ao polipropileno sem qualquer aditivação.

Os resultados obtidos neste trabalho estão de acordo com os resultados apresentados nas referências citadas anteriormente.

Na Figura 59, são mostradas as curvas de DSC obtidas para o polipropileno e seus compósitos produzidos com o agente nucleante comercial.

Figura 59 – Curvas de DSC obtidas para o polipropileno e seus compósitos com o agente nucleante comercial em diferentes proporções



Fonte: autor da tese.

ZANG e colaboradores (2015) realizaram um estudo sobre a aplicação do nucleante Hyperform HPN-20E em poliolefinas com ênfase no polipropileno isotático. Os autores verificaram a eficiência do efeito nucleante na matriz polimérica, por meio do estudo de DSC e também observaram o deslocamento do pico de fusão, de modo similar ao verificado neste trabalho. Os autores correlacionaram ainda a melhoria de propriedades mecânicas e a transparência superior ao polipropileno *in natura* aos esferulitos de tamanho reduzidos formados devido a ação do agente nucleante.

SOWINSKI e colaboradores (2018) estudaram a cristalização do polipropileno isotático, aditivado com o agente nucleante comercial Hyperform HPN-20E, e observaram que mesmo em condições severas de aplicação, o agente nucleante permanece aumentando o índice de cristalinidade da matriz polimérica em estudo.

Os resultados obtidos nesse trabalho para os compósitos de polipropileno com o agente nucleante comercial estão de acordo com as referências citadas anteriormente.

5.10 Índice de Fluidez

Na Tabela 11, são apresentados os resultados obtidos no ensaio de índice de fluidez para o polipropileno e os compósitos estudados neste trabalho.

Tabela 11 – Índice de fluidez para o polipropileno e os compósitos estudados neste trabalho

Formulação	Índice de Fluidez g/10 min
Polipropileno	37,99 (±0,5)
Polipropileno + 0,5% Argila	35,63 (±0,4)
Polipropileno + 1,0% Argila	36,24 (±0,5)
Polipropileno + 2,0% Argila	37,02 (±0,4)
Polipropileno + 0,5% Nucleante	39,91 (±0,3)
Polipropileno + 1,0% Nucleante	38,86 (±0,5)
Polipropileno + 2,0% Nucleante	37,10 (±0,5)

Fonte: autor da tese.

As formulações contendo a argila Verde Lago apresentaram uma leve redução no índice de fluidez quando comparados com o polipropileno puro, por outro lado as formulações contendo o agente nucleante comercial apresentaram um aumento no índice de fluidez em relação a resina base.

MANRICH (2013) em seu trabalho indicou que o índice de fluidez é uma das medidas mais utilizadas na definição de quais resinas podem ser aplicadas para cada processo. CANEVAROLO JÚNIOR (2010) afirmou que, apesar de muito usual a medida do índice de fluidez deve ser utilizada com cautela ao se prever parâmetros de processamento, uma vez que as taxas de cisalhamento empregadas nas técnicas de transformação de plásticos são consideravelmente superiores as empregadas neste tipo de teste.

HAQ e SRIVASTA (2017) ao estudarem compósitos de polipropileno e fibras de madeira, verificaram um aumento no índice de fluidez à medida que o teor de fibra é elevado. Os autores atribuíram este fato a interação da matriz polimérica com a carga utilizada.

ANJANA et al. (2014) correlacionaram a elevação do índice de fluidez dos compósitos de polipropileno e argila ao aumento do grau de cristalinidade do material.

Conforme WYPYCH (2016), o agente nucleante comercial utilizado nesse trabalho possui cerca de 34% de estearato de zinco em sua composição. O estearato de zinco funciona como lubrificante interno para formulações de *masterbatchs* e compostos contendo cargas minerais. A presença do estearato de zinco justifica a elevação do índice de fluidez observada nesse trabalho.

5.11 Microscopia eletrônica de varredura com EDS

Na Figura 60, é mostrada a micrografia obtida para a matriz polimérica de polipropileno com uma ampliação de 500x.



Figura 60 – Micrografia do polipropileno, ampliação de 500x

Fonte: autor da tese.

Nesta taxa de ampliação é observada somente a presença de uma fase equivalente a matriz polimérica de polipropileno.

Na Figura 61, é mostrada a micrografia da matriz polimérica de polipropileno com uma ampliação de 5000x.



Figura 61 – Micrografia do polipropileno, ampliação de 5000x

Fonte: autor da tese.

Neste nível de ampliação também não se observou a presença de fases distintas à matriz polimérica de polipropileno.

Na Figura 62, é mostrado o resultado obtido por EDS para a matriz polimérica de polipropileno.

Figura 62 - EDS do polipropileno



Fonte: autor da tese.

Os resultados obtidos apresentaram a predominância do elemento carbono, coerente com a composição do polipropileno. Atribuiu-se as demais estruturas apresentadas ao tratamento superficial realizado para a caracterização da amostra.

Em seu trabalho CORNELIA (2000) apresentou as micrografias de polipropileno apresentando uma única fase, assim como os resultados obtidos neste trabalho.

Na Figura 63, é mostrada a micrografia obtida para o compósito produzido com 0,5% da argila Verde Lago organofilizada com uma ampliação de 500x.

Figura 63 – Micrografia do compósito de polipropileno com 0,5% da argila Verde Lago, ampliação de 500x



Fonte: autor da tese.

A imagem obtida mostrou a presença de duas fases, sendo uma coerente com a matriz polimérica de polipropileno e a segunda atribuída a argila Verde Lago.

Na Figura 64, é mostrada a micrografia obtida para o compósito de polipropileno com 0,5% da argila Verde Lago organofilizada com uma ampliação de 1000x.

Figura 64 – Micrografia do compósito de polipropileno com 0,5% da argila Verde Lago, ampliação de 1000x



Fonte: autor da tese.

Neste nível de ampliação verificou-se claramente a presença da segunda fase atribuída a argila Verde Lago.

Na Figura 65, é mostrado o resultado obtido por EDS para o compósito de polipropileno com 0,5% da argila Verde Lago.



Figura 65 – EDS obtido para o compósito de polipropileno com 0,5% da argila Verde Lago

Fonte: autor da tese.

De acordo com a Figura 65, observou-se a predominância de carbono atribuído a matriz polimérica de polipropileno, mas também houve a presença de elementos como silício, sódio e magnésio, indicando a presença da argila Verde Lago organofilizada.

Na Figura 66, é mostrada a micrografia obtida para o compósito de polipropileno com 1,0% da argila Verde Lago organofilizada com uma ampliação de 500x.

Figura 66 – Micrografia do compósito de polipropileno com 1,0 % da argila Verde Lago, ampliação de 500x



Fonte: autor da tese.

É possível observar a presença de duas fases assim como na formulação anterior, entretanto, observou-se a redução da quantidade de aglomerados.

Na Figura 67, é mostrada a micrografia obtida para o compósito de polipropileno com 1,0% da argila Verde Lago organofilizada com uma ampliação de 1000x.

Figura 67 – Micrografia do compósito de polipropileno com 1,0% da argila Verde Lago, ampliação de 1000x



Fonte: autor da tese.

Observando a micrografia da Figura 67, verificou-se que a presença de aglomerados é inferior a formulação do compósito de polipropileno com 0,5% da argila Verde Lago.

Na Figura 68, é mostrado o resultado obtido por EDS para o compósito de polipropileno com 1,0% da argila Verde Lago.



Figura 68 - EDS obtido para o compósito produzido com 1,0% da argila Verde Lago

Fonte: autor da tese.

Os resultados obtidos na Figura 68 mostraram a predominância de carbono e silício nas imagens analisadas.

Na Figura 69, é mostrada a micrografia obtida para o compósito de polipropileno com 2,0% da argila Verde Lago organofilizada com uma ampliação de 500x.

Figura 69 – Micrografia do compósito de polipropileno com 2,0% da argila Verde Lago, ampliação de 500x



Fonte: autor da tese.

Assim como nas demais micrografias, observou-se a presença de duas fases distintas, porém não foi observada a presença de uma quantidade maior de aglomerados.

Na Figura 70, é mostrada a micrografia obtida para o compósito de polipropileno com 2,0% da argila Verde Lago organofilizada com uma ampliação de 11000x.

Figura 70 – Micrografia do compósito de polipropileno com 2,0% da argila Verde Lago, ampliação de 11000x



Fonte: autor da tese.

Com base no resultado obtido na análise realizada observou-se a presença de aglomerados na matriz polimérica.

Na Figura 71, é mostrado o resultado obtido por EDS para o compósito de polipropileno com 2,0% da argila Verde Lago.



Figura 71 – EDS obtido para o compósito produzido com 2,0% da argila Verde Lago

Fonte: autor da tese.

Excluindo-se os elementos utilizados para a preparação da amostra, os resultados obtidos mostraram a predominância de carbono, e silício na estrutura analisada.

CUTRIM e colaboradores (2015) apresentaram a caracterização de diferentes argilas da família das montmorilonitas por EDS, apresentando perfis similares aos obtidos neste trabalho.

Na Figura 72, é mostrada a micrografia obtida para o compósito de polipropileno com 0,5% do agente nucleante comercial com uma ampliação de 500x.

Figura 72 – Micrografia do compósito de polipropileno com 0,5% do agente nucleante comercial, ampliação de 500x



Fonte: autor da tese.

Observou-se a presença de duas fases na micrografia analisada. A fase continua é atribuída a matriz polimérica de polipropileno enquanto a fase dispersa, com formato esférico, é atribuída ao agente nucleante comercial.

Na Figura 73, é mostrada a micrografia obtida para o compósito polipropileno com 0,5% do agente nucleante comercial com uma ampliação de 10000x.

Figura 73 – Micrografia do compósito de polipropileno com 0,5% do agente nucleante comercial, ampliação de 10000x



Fonte: autor da tese.

Observou-se que o aglomerado de agente nucleante apresenta uma morfologia esférica característica.

Na Figura 74, é mostrado o resultado obtido por EDS para o compósito de polipropileno com 0,5% do nucleante comercial.

Figura 74 – EDS obtido para o compósito de polipropileno com 0,5% do nucleante comercial



Fonte: autor da tese.

Os resultados obtidos apresentaram uma predominância de carbono, nitrogênio e oxigênio e interações destes elementos com o silício.

Na Figura 75, é mostrada a micrografia obtida para o compósito de polipropileno com 1,0% do agente nucleante comercial com uma ampliação de 1000x.

Figura 75 – Micrografia do compósito de polipropileno com 1,0% do agente nucleante comercial, ampliação de 1000x



Fonte: autor da tese.

Nas imagens obtidas observou-se a presença de aglomerados de agente nucleante comercial.

Na Figura 76, é mostrada a micrografia obtida para o compósito de polipropileno com 1,0% do agente nucleante comercial com uma ampliação de 10000x.

Figura 76 – Micrografia do compósito de polipropileno com 1,0% do agente nucleante comercial, ampliação de 10000x



Fonte: autor da tese.

As micrografias obtidas mostraram a presença de aglomerados assumindo uma morfologia diferente da apresenta na formulação utilizando 0,5% do agente nucleante comercial.

Na Figura 77, é mostrado o resultado obtido por EDS para o compósito produzido com 1,0% do nucleante comercial.



Figura 77 – EDS obtido para o compósito de polipropileno com 1,0% do nucleante comercial

Fonte: autor da tese.

Nesta análise foram descartados os elementos utilizados para preparação das amostras e também a banda principal de carbono, por este motivo é observada uma predominância de cálcio, coerente com a composição do agente nucleante comercial.

Na Figura 78, é mostrada a micrografia obtida para o compósito de polipropileno com 2,0% do agente nucleante comercial com uma ampliação de 1000x.

Figura 78 – Micrografia do compósito de polipropileno com 2,0% do agente nucleante comercial, ampliação de 1000x



Fonte: autor da tese.

As micrografias obtidas são similares as observadas com a análise realizada no composto de polipropileno com 1,0% do agente nucleante comercial.

Na Figura 79, é mostrada a micrografia obtida para o compósito produzido com 2,0% do agente nucleante comercial com uma ampliação de 10000x.

Figura 79 – Micrografia do compósito de polipropileno com 2,0% do agente nucleante comercial, ampliação de 10000x



Fonte: autor da tese.

A morfologia observada para os compósitos de polipropileno com 2,0% do agente nucleante comercial também se mostrou diferente na formulação do compósito preparada com polipropileno e 0,5% do agente nucleante comercial, mostrando uma tendência a formação de maiores aglomerados a medida que mais agente nucleante comercial é adicionado a formulação.

Na Figura 80, é mostrado o resultado obtido por EDS para o compósito de polipropileno com 2,0% do nucleante comercial.



Figura 80 - EDS obtido para o compósito de polipropileno com 2,0% do nucleante comercial

Fonte: autor da tese.

A análise por EDS deste compósito apresentou predomínio do carbono proveniente da matriz polimérica de polipropileno, do ouro utilizado para a preparação das amostras e também do cálcio presente na estrutura do agente nucleante comercial.

5.12 Análises colorimétricas CIE Lab

Na Tabela 12, são apresentados os resultados obtidos para o ensaio colorimétrico para cada formulação estudada neste trabalho

Tabela 12 – Resultados das análises CIE lab para as formulações estudadas neste trabalho

Formulação	Intensidade	ΔL	Δa	Δb	ΔE
Polipropileno	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Polipropileno + 0,5% Argila	142,09	- 4,47	- 0,22	0,87	4,56
Polipropileno + 1,0% Argila	163,76	-4,83	0,29	3,23	5,82
Polipropileno + 2,0% Argila	254,40	-10,22	1,17	6,93	12,40
Polipropileno + 0,5% Nucleante	96,95	-5,91	-0,44	-5,23	7,90
Polipropileno + 1,0% Nucleante	95,99	-6,83	-0,42	-5,58	8,84
Polipropileno + 2,0% Nucleante	89,75	-7,85	-0,72	-7,21	10,69
Fonte: autor da tese.					

Os resultados obtidos mostraram que os compósitos preparados com a argila Verde Lago se tornaram mais opacos e amarelados que os compósitos produzidos com o nucleante comercial. Este tipo de efeito dificultaria a aplicação da argila Verde Lago em peças que demandem alta transparência como artigos para utilidades domésticas, porém não seria impeditivo para aplicações pigmentadas como peças técnicas e produtos direcionados a indústria automotiva.

WYPYCH (2016) correlacionou as alterações provocadas na matriz polimérica de polipropileno à composição da argila, como formadores de centros capazes de interagir com a luz visível.

6 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos mostraram que a argila Verde Lago tem característica sódica e perfil compatível com a família das argilas montmorilonitas. O sal quaternário de amônio Jaq Powdered Quat foi o sal escolhido para modificação da argila Verde Lago e o processo de organofilização se mostrou eficiente com base nos resultados dos ensaios de difração de raios X.

Os compósitos produzidos com a argila Verde Lago mostraram elevação na tensão na ruptura e redução na deformação observada no teste de resistência à tração. Os resultados observados para os compósitos produzidos com a argila Verde Lago no teste de resistência ao impacto Izod foram superiores aos resultados verificados pelo agente nucleante comercial. O incremento no índice de cristalinidade apresentado pela argila Verde Lago superou o resultado apresentado pelo agente nucleante comercial, mostrando que a argila Verde Lago é eficiente como agente nucleante para o polipropileno.

As alterações observadas na temperatura de início de perda de massa para as formulações propostas não estão próximas a temperatura de trabalho recomendada para o polipropileno. As formulações preparadas com o agente nucleante comercial mostraram um aumento no índice de fluidez, enquanto as formulações preparadas com a argila Verde Lago apresentaram uma redução nesta propriedade.

As formulações preparadas com a argila Verde Lago se mostraram mais opacas, amareladas e escuras quando comparadas ao polipropileno puro e ao agente nucleante comercial, por outro lado, ambos os materiais mostraram tendência a formação de aglomerados à medida que mais material particulado foi adicionado na formulação dos compósitos.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Utilizar agentes dispersantes para promover a melhoria da dispersão dos agentes nucleantes na matriz polimérica de polipropileno.

Utilizar agentes de compatibilização com base em silanos visando aumentar a resistência térmica dos compósitos formulados.

8 PUBLICAÇÕES DERIVADAS

Sales J.N., Poveda P.N.S., Ortiz A., Valenzuela-Diaz F.R., Silva L.A. (2019) Effect Study of the Incorporation of the Green Lake Clay in the Polypropylene Homopolymer Properties. In: Li B. et al. (eds) Characterization of Minerals, Metals, and Materials 2019. The Minerals, Metals & Materials Series. Springer, Cham.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALSHAMERI, A.; HE, H.; ZHU, J.; XI, Y.; ZHU, R.; MA, L.; TAO,Q. Adsorption of ammonium by different natural clay minerals: Characterization, kinetics and adsorption isotherms. *Applied Clay Science*, v. 159, p. 83-93, 2018.

AL-SAMHAN, M.; SAMUEL, J.; AL-ATTAR, F.; ABRAHAM, G. Comparative Effects of MMT Clay Modified with Two Different Cationic Surfactants on the Thermal and Rheological Properties of Polypropylene Nanocomposites. *International Journal of Polymer Science*, v. 2017, p. 121-129, 2017.

ANADÃO, P. Tecnologia de Nanocompósitos - Polímero – Argila. São Paulo. Editora Artliber, 2012.

ANADÃO, P; WIEBECK, H.; VALENZUELA-DIAZ, F. R. Panorama da Pesquisa Acadêmica Brasileira em Nanocompósitos Polímero/Argila e Tendências para o Futuro. *Polímeros*, São Carlos, v. 21, n. 5, p. 443-452, 2011.

ANJANA, R.; KRISHNAN, A. K.; GOERGE, T.S.; GEORGE, K. E. Design of experiments for thermomechanical behavior of polypropylene/high-density polyethylene/nanokaolinite clay composites. *Polymer Bulletin*, v. 71, n. 2, p. 315-335, 2017.

AHMED, A.; CHAKER, Y.; BELARBI, EL H.; ABBAS, O.; CHOTARD, J.N.; ABASSI, H.B.; NGUYEN VAN NHIEN, A.; HADRI, M. EL.; BRESSON, S. XRD and ATR/FTIR investigations of various montmorillonite clays modified by monocationic and dicationic imidazolium ionic liquids. *Journal of Molecular Structure*, v. 1173, p. 653-664, 2018.

AQUIA QUIMICA INDUSTRIAL. Sunquart CT-50. São Paulo, 2019 (Catálogo Comercial).

ARAÚJO, S.; PAIVA, G.; CARVALHO, L.; SILVA, S. Nanocompósitos PP/bentonita empregando uma bentonita de Wyoming tratada com três diferentes tipos de sais quaternários de amônio. *Matéria (UFRJ)*, v. 9, p. 426-436, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDUSTRIA DO PLASTICO. **Perfil 2017**, Indústria brasileira de transformação e reciclagem de material plástico. São Paulo: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO, 2018.

BANERJEE, S.; JOSHI, M.; GHOSH, A. K. Investigations on clay dispersion in polypropylene/clay nanocomposites using rheological and microscopic analysis. *J. Appl. Polym. Sci.* v. 130, p. 4464-4473, 2013.

BECKHOFF, B.; KANNGIEßER, B.; LANGHOFF, N.; WEDELL, R.; WOLFF, H. *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*. 1 ed. Alemanha: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006, p. 309-407.

BRASKEM. Polipropileno H 103. São Paulo, 2018. (Catálogo comercial).

CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. *Ciência dos polímeros*. São Paulo: Editora Artliber Ltda, 2010, p. 237-252.

CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. 1 ed. São Paulo: Editora Artliber, 2012 p. 26-112.

CERVANTES, M.; CAUICH, J.; VÁZQUEZ, H.; PAUL, D. R. Thermal degradation of commercial available organoclays by TGA-FTIR. *Thermochimica Acta.* v. 457, n. 1, p. 92-102, 2007

CHEN, B.; EVANS, J. R. G. Impact strength of polymer-clay nanocomposotes. *Soft Matter*. v. 5, n. 19, p. 3572-3584, 2009.
CHINELLATO, A. C.; VIDOTTI, S. E.; HU, G. H.; PESSAN, L. A. An acrylic acid modified polypropylene as a compatibilizing agent for the intercalation/exfoliation of an organically modified montmorillonite in polypropylene. *Journal of Polymer Science B Polym. Phys.* v. 46, p. 1811-1819, 2008.

CULLITY, B. D.; *Elements of X-ray Diffraction*. 3 ed. New York: Prentice-Hall, 2001, p. 88 – 152.

CALLISTER JÚNIOR., W.D. *Ciência e engenharia de materiais uma introdução*. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2008 p. 422-451.

CUTRIM, A. A.; MARTÍN-CORTÉS, G. R.; VALEZUELA-DÍAZ, F. R. *Bentonitas da Paraíba*. 1 ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência Ltda, 2015, p. 61-83.

DIGITROL. Tudo que você precisa saber sobre índice de fluidez de resinas plásticas. Brasil, 2020. Disponível em: https://digitrol.com.br/tudo-voce-precisa-saber-sobrobe-indice-de-fluidez-de-resinas-plasticas/ Acesso em: 02 fev. 2020.

FAZENDA, J. M. R. *Tintas ciência e tecnologia*. 4 ed. São Paulo: Editora Edgard Blucher Ltda., 2009, p. 446-493.

FITARONI, L. B.; LIMA, J. A.; CRUZ, S. A.; WALDMAN, W. R. Thermal stability of polypropylene– montmorillonite clay nanocomposites: Limitation of the thermogravimetric analysis, *Polymer Degradation and Stability*, v. 111, p. 102-108, 2015.

FURLAN, L. G.; OLIVEIRA, R. V. B.; MELLO, A. C. E.; LIBERMAN, S. A.; OVIEDO, M.; MAULER, R. S. High-impact pp nanocomposites: influence of clay content on mechanical and thermal properties. *International Journal of Nanoscience*, v. 12, n. 6, p. 39-47, 2013.

GARNICA, A.; CURBELO, F.; MAGALHÃES, R.; DE SOUSA, R. Efeitos de surfactantes na organofilização de argilas bentoníticas para uso em fluidos de perfuração de base microemulsionada. *Holos*, v. 4, p. 89-105, 2018.

GOPANNA, A.; MANDAPATI, R.N.;THOMAS, S. P.; RAJAN, K.; CHAVALI. M. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy and wide-angle X-ray scattering (WAXS) of polypropylene (PP)/cyclic olefin copolymer (COC) blends for qualitative and quantitative analysis. *Polymer Bulletin*, v. 76, p. 4259–4274, 2019.

GOLDSCHMIDT, A.; STREITBEGER, H. J. **BASF Handbook on Basics of Coating Technology**. 2 ed. Hannover: Bonifatius GmbH, 2007, p. 360-372.

HARADA, J.; UEKI, M. M. *Injeção de termoplásticos produtividade com qualidade*. São Paulo: Editora Artliber, 2012, p 221-239.

HAQ, S.; SRIVASTAVA, R. J.; Wood Polypropylene (PP) Composites Manufactured by Mango Wood Waste with Virgin or Recycled PP: Mechanical, Morphology, Melt Flow Index and Crystalline Behaviour. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 25, n. 3, p 640-648, 2017

ISHIKAWA, T.; OHKAWA, T.; SUZUKI, M.; TSUCHIYA, T.; TAKEDA, K. Semiquantitative analysis of the thermal degradation of polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 88, p. 1465-1472, 2003.

LESZCZYŃSKA, A.; NJUGUNA, J.; PIELICHOWSKI, K.; BANERJEE, J. R.; Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties: Part I. Factors influencing thermal stability and mechanisms of thermal stability improvement, *Thermochimica Acta*, v. 453, n. 2, p. 75-96, 2007.

KLITKOU, R.; JENSEN, E.A.; CHRISTIANSEN, J.D.C.Effect of multiple extrusions on the impact properties of polypropylene/clay nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, v 126, p. 620-630, 2012.

LONZA. JAQ powdered Quat Quaternary Ammonium Compound. Estados Unidos, 2020 (Catálogo Comercial).

MANRICH, S. Processamento de termoplásticos. São Paulo: Editora Artliber, 2013, p. 36-47.

MENCZEL, J. D.; PRIME, R. B. Thermal Analysis of Polymers Fundamentals and Applications. New Jersey: John Wiley & Sons, 2009 p. 7-256

MILLIKEN & COMPANY. *Hyperform® HPN-20E. nucleating Agent for Polypropylene*. Pine Mountain, 2011 (Catálogo comercial).

MORAES, R.P.; VALERA, T.S.; PEREIRA, A.M.C.; DEMARQUETTE, N.R.; SANTOS, A.M. Influence of the type of quaternary ammonium salt used in the organic treatment of montmorillonite on the properties of poly(styrene-co-butyl acrylate)/layered silicate nanocomposites prepared by in situ miniemulsion polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, v.119, n. 6, p. 3658-3669, 2011.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. *Análise térmica de materiais*. São Pauo: Editora Artliber, 2009 p. 25-243.

MEKHZOUM, M. E. M; .ESSASSI, E. M.; QAISSA, A.; BOUHFID, R. Fluorescent bio-nanocomposites based on chitosan reinforced hemicyanine dye-modified montmorillonite. *RSC Advances*, v. 1, n. 6, p. 111472-111481, 2016.

OLIVEIRA, C. I. R.; ROCHA, M. C. G.; SILVA, A. L. N.; BERTOLINO, L. C. Characterization of bentonite clays from Cubati, Paraíba (Northeast of Brazil). *Cerâmica*, v. 62, n. 363, p 272-277, 2016.

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

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; GUIMARÃES, T. R. Propriedades mecânicas de nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita organofílica. *Polímeros*, v. 16, n.2, p. 136-140, 2006.

PARENTEAU, T.; AUSIAS, G.; GROHENS, Y.; PILVIN, P. Structure, mechanical properties and modelling of polypropylene for different degrees of crystallinity, *Polymer*, v. 53, n. 25, p. 5873-5884, 2012.

RABELLO, M. *Aditivação de polímeros*. São Paulo: Editora Artliber Ltda, 2011 p. 157-169.

RAJI, M.; MEKHZOUM, M. M.; RODRIGUE, D.; QAISS, A. K.; BOUHFID, R. Effect of silane functionalization on properties of polypropylene/clay nanocomposites. *Composites Part B: Engineering*, v. 146, p. 106-115, 2018.

RODRÍGUEZ-LLAMAZARES, S; RIVAS, B.L.; PÉREZ, M.; PERRIN-SARAZIN, F.; MALDONADO, A.; VENEGAS, C. The effect of clay type and of clay–masterbatch product in the preparation of polypropylene/clay nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci*. v. 122, p. 2013-2025, 2011.

SILVA, D. L. da; SILVA, A. V. da; FERREIRA, H. S.. Estudo da sorção de tensoativos orgânicos em argilas bentoníticas. *Cerâmica*, v. 62, n. 363, p. 294-304, 2016.

SOUZA, S. P. *Ciência e tecnologia de argilas*. 1ed. São Paulo: Edgard Blucher. 1992.

SOWINSKI, P.; PIORKOWSKA, E.; BOYER, S. A .E.; HAUDIN, J. M. On the structure and nucleation mechanism in nucleated isotactic polypropylene crystallized under high pressure. *Polymer*, v. 151, p. 179-186, 2018.

TALARICO, G.; DE ROSA C.; AURIEMMA F. *Polypropylene Handbook*. Switzerland: Springer, 2019 p. 1-35.

TANG, Y.; HU, Y.; SONG, L.; ZONG, R.; GUI, Z.; CHEN, Z.; FAN, W. Preparation and thermal stability of polypropylene/montmorillonite nanocomposites, *Polymer Degradation and Stability*, v. 1, n. 82, p. 127-131, 2003.

THERMO FISHER SCIENTIFIC. *Thermo Scientific Nicolet iS5 Espectrômetro FT-IR*. Brasil, 2016 (Catalogo Comercial).

YANG, Z.; WU, M.; GANG, C.; SHENGJUAN, L.; PANPAN, P.; QIAOLIAN, Z. The Effect of Montmorillonite Modification on Crystallization Behaviour of Polypropylene/Montmorillonite Composites. *Polymers and Polymer Composites*. v. 24, p. 331-340, 2016.

WYPYCH, G.; WYPYCH, A. *Databook of nucleating agents*. 1 ed. Toronto: ChemTec Publishing, 2016, p. 251-257.

WYPYCH, G. Handbook of Fillers. 4 ed. Toronto: ChemTec Publishing, 2016, p. 62-83.

ZHENG, Y.; ZAOUI, A. Mechanical behavior in hydrated Na-montmorillonite clay. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, v. 505, p. 582-590, 2018.

ZWEIFEL, H.; MAIER, R. D.; SCHILLER, M. *Plastic Additives Handbook*. 6 ed. Munich: Bulcher, 2009, p.940-998.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000 Fone/Fax(0XX11) 3133-8908 SÃO PAULO – São Paulo – Brasil http://www.ipen.br

O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.