

DANILO MARIN FERMINO

Propriedades mecânicas e térmicas de nanocompósito híbrido de polipropileno com adição de argila e celulose proveniente de papel descartado

**São Paulo
2015**

DANILO MARIN FERMINO

Propriedades mecânicas e térmicas de nanocompósito híbrido de polipropileno com adição de argila e celulose proveniente de papel descartado

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Doutor em Ciências

Orientador: Prof. Dr. Francisco Rolando
Valenzuela Díaz

**São Paulo
2015**

DANILO MARIN FERMINO

Propriedades mecânicas e térmicas de nanocompósito híbrido de polipropileno com adição de argila e celulose proveniente de papel descartado

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Doutor em Ciências

Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Francisco Rolando
Valenzuela Diaz

**São Paulo
2015**

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catlogação-na-publicação

Fermino, Danilo Marin

Propriedades mecânicas e térmicas de nanocompósito híbrido de polipropileno com adição de argila e celulose proveniente de papel descartado / D. M. Fermino -- versão corr. -- São Paulo, 2015.
112 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Nanocompósito Híbrido 2.Polipropileno 3.Argila 4.Celulose
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Francisco Rolando Valenzuela Diaz, pela orientação, paciência e apoio à realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Helio Wiebeck pelas sugestões no desenvolvimento deste trabalho.

À Dra. Duclerc Fernandes Parra do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN) pela coorientação, utilização dos laboratórios, e apoio desde a iniciação científica, o mestrado e no doutorado, com grande contribuição na discussão dos resultados e na correção desta tese.

Ao Dr. Ademar Benévolo Lugão do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN) pela utilização dos laboratórios e pelo apoio à realização deste trabalho.

Aos grandes amigos do IPEN, Washington Luiz Oliani, Maria José Alves de Oliveira, Henrique Perez, Luiz Komatsu, Mara Alcântara e a outros amigos durante todos estes anos pela grande contribuição, amizade e pelo incentivo.

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

Ao colega Nelson Rodrigues Bueno do Laboratório de Processamento de Polímeros do Centro de Química e Meio Ambiente – CQMA/IPEN, no apoio e na paciência na utilização da extrusora.

Aos colegas Edson Takeshi, João e a todos os outros amigos do CQMA que contribuíram direta ou indiretamente neste trabalho.

Ao colega José Veríssimo S. dos Santos, do Laboratório de Microscopia Eletrônica e Força Atômica do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PMT), pelas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Aos amigos Alexander Rodrigo Arakaki, Fábio Muniz de Souza, Helena Margot Schutz D'Agostino, Marcelo Horvath, Rogério Parra e Mara Lúcia Siqueira Dantas, do Laboratório de Embalagem e Acondicionamento do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, pelo apoio.

Ao colega Anderson Handy da empresa Krisoll pela realização da injeção dos corpos de prova e pelos ensaios mecânicos.

Aos grandes amigos da POLI-Materiais Christiano Giansi Bastos Andrade e Marcos Gonzáles Fernandes, pelos congressos e as parcerias durante toda esta jornada.

Ao grande amigo Jeferson Tavares e a empresa Reimax Polímeros pela doação de materiais utilizados e pelo apoio a realização deste trabalho.

Ao grande amigo Sebastião Santana, pelo grande apoio a realização deste trabalho.

Ao CNPq e à CAPES pelo apoio financeiro a realização deste trabalho.

Nunca ande pelo caminho traçado, pois ele conduz somente até onde os outros já foram.

Alexander Graham Bell

O êxito da vida não se mede pelo caminho que você conquistou, mas sim pelas dificuldades que superou no caminho.”

Abraham Lincoln

Tenha em mente que tudo que você aprende na escola é trabalho de muitas gerações. Receba essa herança, honre-a, acrescente a ela e, um dia, fielmente, deposite-a nas mãos de seus filhos.

Albert Einstein

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

RESUMO

Este trabalho aborda o estudo do comportamento mecânico e térmico do nanocompósito híbrido de polipropileno com uma argila brasileira bentonítica do Estado da Paraíba (PB), conhecida como “chocolate” com concentração de 1, 2 e 5 % em massa com a adição de 1 e 2 % em massa de celulose proveniente de papel descartado. Foi utilizado nesse nanocompósito o agente compatibilizante polipropileno graftizado com anidrido maleico PP-*g*-AM com 3 % de concentração em massa, através da técnica de intercalação do fundido utilizando uma extrusora de dupla-rosca e, em seguida, os corpos de prova foram confeccionados em uma injetora. O comportamento mecânico foi avaliado pelos ensaios de tração, flexão e impacto. O comportamento térmico foi avaliado pelas técnicas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimetria (TGA). A morfologia dos nanocompósitos foi estudada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A argila, a celulose e os nanocompósitos híbridos foram caracterizados por difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX) e espectroscopia no infravermelho (FTIR). Nos ensaios mecânicos de tração houve um aumento de 11 % na tensão máxima em tração e 15 % no módulo de Young, para o nanocompósito com argila, PPA 5 %. No ensaio de impacto *Izod*, o nanocompósito com argila, PPA 2 % obteve um aumento de 63 % na resistência ao impacto. Para o nanocompósito híbrido PPAC 1 % houve aumento de 8 % na tensão máxima em tração e para o nanocompósito híbrido PPAC 2 % houve aumento de 14 % na resistência ao impacto.

Palavras-Chaves: Nanocompósito Híbrido. Polipropileno. Argila. Celulose.

ABSTRACT

This work concerns to the study of the mechanical and thermal behavior of the hybrid polypropylene nanocomposite with a Brazilian bentonite clay from State of Paraíba (PB), known as "Chocolate" in concentrations of 1, 2 and 5 % by weight with addition of 1 and 2 % in weight cellulose discarded bond paper. The compatibilizer agent based on maleic anhydride grafted polypropylene, known as PP-*g*-MA, was added at 3 % weight concentration through the melt intercalation technique using a twin-screw extruder, and afterwards, the specimens were prepared by injection process. The mechanical behavior was evaluated by strength, flexural strength and impact tests. The thermal behavior was evaluated by the differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry (TGA). The morphology of the nanocomposites was studied by the technique of scanning electron microscopy (SEM). The clay, cellulose and the hybrid nanocomposites were characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF) and infrared spectroscopy (FTIR). Results of mechanical tests showed an 11 % and 14 % increase in the tensile strength and Young's modulus, respectively, for the nanocomposite PPA 5 % with clay. The nanocomposite PPA 2 % with clay obtained a 63 % increase in strength Izod impact test. The hybrid nanocomposite PPAC 1 % obtained an 8 % increase in tensile strength. In the Izod impact test, the hybrid nanocomposite PPAC 2 % obtained 14 % increased in the impact strength.

Keywords: Hybrid Nanocomposite. Polypropylene. Clay. Cellulose.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema de vários tipos de nanocargas com dimensões em nanoescala, sendo d = diâmetro e t = espessura. Adaptado de [44].....	23
Figura 2 - Estruturas dos nanocompósitos de argila. Adaptado da literatura [44].....	29
Figura 3 - Estrutura dos filossilicatos 2:1. Adaptado da literatura [44].....	37
Figura 4 - Estrutura da celulose. Adaptado da literatura [121, 122].....	39
Figura 5 - Estrutura da hemicelulose. Adaptado da literatura [121].....	41
Figura 6 - Estrutura do monômero lignina que podem apresentar três formações diferentes (a), (b) e (c). Adaptado da literatura [121].....	41
Figura 7 - Representação do espaçamento basal da argila e seu pico relativo em ensaios de DRX ^[154, 155]	58
Figura 8 - Diferentes estados de dispersão das argilas organofílicas em polímeros pela técnica de DRX. Adaptado da literatura [5].....	58
Figura 9 - Espectro de infravermelho da argila.....	62
Figura 10 - Curvas de DRX dos nanocompósitos com argila.....	63
Figura 11 - Curvas de DRX dos nanocompósitos híbridos.....	64
Figura 12 - Curvas de DRX dos compósitos com celulose.....	64
Figura 13 - Valores de Resistência à Flexão - Carga Máxima.....	67
Figura 14 - Valores de Módulo de Young (MPa) - Ensaio de Flexão.....	67
Figura 15 - Valores de Resistência à Tração - Tensão Máxima (MPa).....	68
Figura 16 - Valores de Resistência à Tração - Alongamento na Ruptura (%).....	69
Figura 17 - Valores de Resistência à Tração - Módulo de Young (MPa).....	70
Figura 18 - Valores de energia de impacto IZOD nos nanocompósitos.....	71
Figura 19 - Curva de DSC - Temperatura de cristalização para os nanocompósitos de PP.....	73
Figura 20 - Curva de DSC - Temperatura de fusão para os nanocompósitos de PP.....	74
Figura 21 - Curvas de TGA em atmosfera de nitrogênio com taxa de	

aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$	77
Figura 22 - Curvas de TGA em atmosfera de oxigênio com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$	79
Figura 23 - MEV da amostra PP – barra de $50\text{ }\mu\text{m}$	81
Figura 24 - MEV da amostra PPAM – barra de $50\text{ }\mu\text{m}$	81
Figura 25 - MEV da amostra PPA 1 % – barra de $50\text{ }\mu\text{m}$	82
Figura 26 - MEV da amostra PPA 2 % – barra de $50\text{ }\mu\text{m}$	82
Figura 27 - MEV da amostra PPA 5 % – barra de $50\text{ }\mu\text{m}$	83
Figura 28 - MEV da amostra PPC 1 % – barra de $50\text{ }\mu\text{m}$	83
Figura 29 - MEV da amostra PPC 1 % – barra de $30\text{ }\mu\text{m}$	84
Figura 30 - MEV da amostra PPC 2 % – barra de $50\text{ }\mu\text{m}$	84
Figura 31 - MEV da amostra PPC 2 % – barra de $10\text{ }\mu\text{m}$	85
Figura 32 - MEV da amostra PPAC 1 % – barra de $50\text{ }\mu\text{m}$	85
Figura 33 - MEV da amostra PPAC 1 % – barra de $30\text{ }\mu\text{m}$	86
Figura 34 - MEV da amostra PPAC 2 % – barra de $50\text{ }\mu\text{m}$	86
Figura 35 - MEV da amostra PPAC 2 % – barra de $30\text{ }\mu\text{m}$	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Identificação dos nanocompósitos e compósitos.....	62
Tabela 2 - Valores de espaçamento basal (d_{001}) da argila obtidos a partir das curvas de DRX dos nanocompósitos.....	65
Tabela 3 – Valores de composição química da argila.....	65
Tabela 4 – Valores de composição química da cinza proveniente do papel.....	66
Tabela 5 – Valores de temperatura dos picos e T_{onset} de cristalização para os nanocompósitos de PP com argila e celulose.....	73
Tabela 6 – Valores de temperatura dos picos e T_{onset} de fusão para os nanocompósitos de PP com argila e celulose.....	75
Tabela 7 – Valores de cristalinidade dos nanocompósitos de PP com argila e celulose.....	76
Tabela 8 – Valores de temperatura de início de decomposição (T_{onset}) do PP e dos nanocompósitos com argila e celulose, sob atmosfera de nitrogênio.....	78
Tabela 9 – Valores de temperatura de início de decomposição (T_{onset}) do PP, dos nanocompósitos com argila e celulose, sob atmosfera de oxigênio.....	80

LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E SIGLAS

Å	Ångstron (10^{-10} m) não é uma unidade do sistema internacional (SI) mas é amplamente utilizada em estudos de difração de raios X.
Ar	Argônio
ASTM	<i>American Society for Test and Materials</i>
Ba	Bário
BSE	Elétrons retroespalhados
Ca	Cálcio
CH ₃ COOH	Ácido acético
Cl ₂	Cloro
CNF	Nanofibrilas de celulose
CNC	Nanocristais de celulose
CO ₂	Dióxido de carbono
CTC	Capacidade de troca catiônica
d	Espaçamento interplanar
DRX	Difração de raios X
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
EDS	Espectrometria de energia dispersiva
EDXRF	Espectrometria de dispersão de energia
EUA	Estados Unidos da América
H ₂	Hidrogênio
HCN	Ácido cianídrico
He	Hélio
H ₂ O	Água
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
iPP	Polipropileno isotático
Ir	Írídio
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
KOH	Hidróxido de potássio
MCC	Celulose microcristalina
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MEV-FEG	Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo

μg	Micrograma
N_2	Nitrogênio
NaClO_2	Clorito de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
nm	Nanômetro (10^{-9} m)
O_2	Oxigênio
P	Fósforo
PET	Poli (tereftalato de etileno)
PP	Polipropileno
PP- <i>g</i> -AA	Polipropileno graftizado com ácido acrílico
PP- <i>g</i> -MA	Polipropileno graftizado com anidrido maleico
Pt	Platina
PVA	Poli (álcool vinílico)
Re	Rênio
RPM	Rotações por minuto
Ru	Rutênio
S	Enxofre
SiO_2	Dióxido de silício
SO_2	Dióxido de enxofre
TGA	Análise de termogravimétrica
UV	Radiação ultravioleta
WDXRF	Espectrometria de dispersão de comprimento de onda
Zn	Zinco
2θ	Dois teta, parâmetro angular indicativo da posição de uma reflexão em uma curva de difração de raios X

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVO	19
3 REVISÃO DA LITERATURA	20
3.1 Nanotecnologia e Nanociência	20
3.2 Nanocompósitos	20
3.3 Estrutura dos Nanocompósitos	28
3.3.1 Estruturas de Fases Separadas	29
3.3.2 Estrutura Intercalada	29
3.3.3 Estrutura Esfoliada	30
3.4 Métodos de Obtenção de Nanocompósitos	30
3.4.1 Intercalação por Fusão	30
3.4.2 Polimerização <i>In Situ</i>	32
3.4.3 Intercalação de Polímero por Solução	33
3.5 Principais Aplicações dos Nanocompósitos	33
4 Definição de Argila	36
4.1 Bentonita	36
4.2 Esmeclita	37
5. Celulose	38
6. Polipropileno	45
7 MATERIAIS E MÉTODOS	48
7.1 Materiais	48
7.2 Métodos	48
7.2.1 Tratamento da Celulose	48
7.2.2 Processo de Extrusão e Injeção dos Corpos de Prova	49
7.3 Caracterização	50
7.3.1 Ensaio Mecânicos	50
7.3.2 Ensaio de Tração	51
7.3.3 Ensaio de Flexão	51
7.3.4 Ensaio de Impacto Izod	52
7.3.5 Análises Térmicas	53
7.3.5.1 Análise Termogravimétrica (TGA)	53
7.3.5.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	55
7.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	56
7.3.7 Difração de Raios X (DRX)	57
7.3.8 Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	59
7.3.9 Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX)	59
8 RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
8.1 Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	62
8.2 Difração de Raios X (DRX)	63
8.3 Fluorescência de Raios X (FRX)	65
8.4 Ensaio Mecânicos	66
8.5 Análises Térmicas	73
8.5.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	73
8.5.2 Análise Termogravimétrica (TGA)	77
8.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	81
9 CONCLUSÕES	89
REFERÊNCIAS	92

1 INTRODUÇÃO

O físico Richard Feynman disse sobre nanotecnologia em uma palestra na Sociedade Americana de Física no dia 29 de dezembro de 1959 “*There is plenty of room at the bottom*” (“Há muito espaço lá embaixo”). Essa palestra é um marco da nanotecnologia, pois Feynman propôs a utilização da nanotecnologia para armazenar informações como uma série de novas técnicas para suportar esta tecnologia. Desde então, o avanço na escala nanométrica está se tornando mais forte, devido às novas ferramentas de pesquisa e desenvolvimentos teóricos e experimentais ^[1, 2].

A pesquisa no campo da nanotecnologia tem aumentado na última década, e já existem inúmeras empresas especializadas na fabricação de novas formas de matéria em nanoescala, com aplicações nas áreas: médica, terapêuticas e de diagnósticos, produção de energia, materiais estruturais, entre outras. Em 2008, os investimentos (público e privado) em pesquisa em nanotecnologia passaram de 15 bilhões de dólares e empregaram mais de 400 mil pesquisadores em todo o mundo. São projetados investimentos em nanotecnologia da ordem de pelo menos 3 trilhões de dólares em toda a economia mundial até o ano de 2020, e as indústrias em todo o mundo precisarão de pelo menos 6 milhões de trabalhadores até o final desta década ^[3, 4].

A ciência e tecnologia em nanoescala é um campo novo que abrange quase todas as disciplinas da ciência e da engenharia. Os materiais nanoestruturados estão atraindo uma grande atenção devido à quantidade de aplicações potenciais em áreas como eletrônica, óptica, catálise, cerâmica, armazenamento de dados, nanocompósitos poliméricos, entre outras. As propriedades únicas e um melhor desempenho em nanomateriais são determinados pelo tamanho das partículas, as estruturas de superfície e interações interpartículas. A dispersão uniforme dessas cargas nanométricas (nanopartículas) produz uma enorme área interfacial por unidade de volume entre a nanopartícula e o polímero. A imensa área interfacial e as dimensões nanoscópicas entre nanopartículas fundamentalmente diferenciam compósitos poliméricos nanoestruturados de compósitos poliméricos tradicionais com cargas micrométricas ^[3].

O campo da nanotecnologia é atualmente uma das áreas mais populares para pesquisa e o seu desenvolvimento engloba basicamente todas as disciplinas

técnicas. Se incluirmos a ciência e tecnologia dos polímeros, somente neste campo as investigações abrangem um amplo leque de temas. Isso incluiria microeletrônica (que poderia agora ser referenciada como nanoeletrônica), outras áreas que incluem polímeros à base de biomateriais, nanopartículas de liberação de fármacos, eletrodos de células de combustível, catalisadores, nanofibras, impressão litográfica, blendas e nanocompósitos poliméricos, entre outras. Mesmo no campo de nanocompósitos, existem diversos temas incluindo compósitos reforçados, propriedades de barreira, resistência à chama, propriedades eletro-ópticas, aplicações cosméticas e propriedades bactericidas [3,5].

Nos últimos anos, o estudo de nanocompósitos poliméricos com argila tem atraído grande interesse porque frequentemente apresentam excelentes propriedades de barreira aos gases, térmicas, mecânicas e de retardamento de chama [6,7].

Os nanocompósitos poliméricos começaram a ser estudados na década de 1980 pelo laboratório de Pesquisa da Toyota com o desenvolvimento de nanocompósitos de poliamida e nanoargila. Os pesquisadores da Toyota produziram este nanocompósito com excelentes propriedades mecânicas e térmicas, um marco para o desenvolvimento de nanocompósitos polímero/argila [8,9].

Estes materiais representam uma alternativa radical para polímeros com cargas convencionais ou misturas de polímeros. Em contraste com materiais de compósitos convencionais, em que o reforço está na ordem dos micrômetros, nanocompósitos poliméricos são exemplificados por discretos constituintes na ordem de alguns nanômetros. Uma classe importante de nanopartículas envolve nanoargilas pertencentes ao grupo das esmectitas, como a montmorilonita. As esmectitas pertencem à família de 2:1 de silicatos em camadas [10,11].

No entanto, devido a estas nanoargilas serem de caráter hidrofílico por natureza, nem sempre é fácil de realizar a sua esfoliação em uma matriz de polímero hidrofóbico como o polipropileno. O processo pode ser facilitado se a argila for tratada com um sal quartenário de amônio, aumentando o espaçamento interlamelar da argila. Esse tratamento auxilia na separação e eventual esfoliação quando a argila tratada é misturada com o polímero fundido no processo de intercalação do fundido. O processo é ainda auxiliado pela incorporação de um agente de acoplamento, que se assemelha à matriz, mas também contém grupos polares que levam a melhor interação com a argila [10, 11].

Argilas do grupo das esmectitas, como a montmorillonita, são minerais importantes e são amplamente utilizados em muitas aplicações industriais por causa de sua alta relação dimensional, morfologia em forma de placas, abundância natural e de baixo custo. Eles são silicatos de camadas expansíveis que podem ser intercalados/esfoliados em nanocompósitos poliméricos. Devido à estrutura de placas desta nanoargila, há tendência para acelerar a cristalização do polímero, reduzir a permeabilidade a gases, melhorar a resistência a solventes, aumentar a estabilidade térmica e as propriedades mecânicas [10-14]. Os nanocompósitos de polímero/argila com baixo teor de argila têm apresentado melhorias nas propriedades mecânicas, térmicas, de barreira e químicas [15].

O polipropileno é um polímero *commodity*, que oferece a melhor relação preço/desempenho entre todos os termoplásticos. O polipropileno isotático é um dos polímeros mais frequentemente utilizados devido ao baixo preço, bom balanço de propriedades, fácil processabilidade e amplo campo de aplicação [16, 17]. Como a argila organofílica é incompatível com o polipropileno, para formar nanocompósitos de polipropileno é necessário um agente de acoplamento conhecido como polipropileno enxertado com anidrido maleico (PP-*g*-MA) que é muitas vezes adicionado para facilitar a intercalação/esfoliação da argila e maximizar seu contato interfacial com o polímero [2, 10-12].

A argila é incompatível com polímeros orgânicos, de modo que a troca de íons sódio interlamelares com cátions quartenários de um sal de amônio orgânico é feita para converter este material em argila hidrofílica e muitas investigações foram realizadas focando principalmente a modificação da nanoargila por reações de troca de cátions para promover a dispersão eficiente da argila organofílica dentro do polímero [11-12].

No ano de 2005, 70 % das argilas organofílicas produzidas no mundo eram usadas na produção de nanocompósitos poliméricos, com tendência de crescimento, pois há inúmeras possibilidades de nanocompósitos de matrizes poliméricas com argilas organofílicas. Outras aplicações de argilas organomodificadas ocorrem na formulação de solventes, tintas, cosméticos produtos de higiene, entre outras aplicações [18, 19].

O polipropileno é amplamente utilizado devido a possuir baixa densidade, baixo custo de produção, flexibilidade de design, e reciclagem faz dele uma boa escolha como material de matriz em compósitos. O polipropileno é hidrofóbico,

levando a problemas de compatibilidade quando cargas com superfícies polares, como a argila é utilizada. A falta de compatibilidade faz com que a dispersão não seja homogênea da argila na matriz e fraca adesão interfacial entre agentes de reforço e matriz. Para resolver este problema, polipropileno enxertado com cadeias de anidrido maleico (PP-*g*-MA) tem sido utilizado frequentemente como agente de acoplamento para nanocompósitos de polipropileno com argilas [20, 21].

No ano de 2002, o polipropileno era produzido em aproximadamente 180 fábricas em 48 países, incluindo o Brasil. Em torno de 40 milhões de toneladas por ano de polipropileno foram produzidas no mundo, com participação de 15 % de tudo o que é produzido em termoplásticos em todo o planeta. O polipropileno no Brasil representa em torno de 23 % de termoplásticos consumidos, com variações de ano a ano [22]. Em 2013, o polipropileno foi a segunda resina mais consumida no Brasil com participação de 27,9 %; a primeira foi a resina de polietileno (com a somatória de todos os *grades*) com participação de 40,1 % [23].

Longa e permanente discussão sobre a preservação dos recursos naturais e reciclagem levantou um renovado interesse sobre recursos naturais com o foco em matérias-primas renováveis. Mais recentemente, com o aumento da consciência ambiental, materiais lignocelulósicos e resíduos sólidos industriais, com alto teor de celulose ganharam uma atenção considerável [24-26].

A celulose, o principal componente e o composto orgânico mais abundante derivado de biomassa lignocelulósica e também o mais antigo utilizado no planeta, que executa funções de formação de estrutura em plantas apresenta vantagens e propriedades únicas, como biodegradabilidade, reciclagem, capacidade de renovação, a biocompatibilidade, a resistência e a rigidez relativamente elevada, entre outros [24, 27-31].

Na natureza, a celulose não ocorre como uma molécula individual isolada, mas encontra-se como conjuntos de cadeias de celulose individual com estrutura semicristalina repetida, formando microfibrilas nas paredes da célula da planta. Isto porque a celulose é sintetizada como moléculas individuais, que são submetidas à fiação em uma ordem hierárquica no local da biossíntese. Normalmente, cerca de 36 moléculas individuais de celulose são reunidas em conjuntos pela rede de ligações de hidrogênio em grandes unidades conhecidas como fibrilas elementares [24].

A própria fibrila elementar consiste em regiões cristalinas altamente ordenadas com diâmetros de 5 - 20 nm e comprimentos de 100 - 400 nm. Estas regiões ordenadas são completadas pelo empacotamento de fases amorfas em grandes unidades com diâmetros de 20 - 60 nm e comprimentos de vários micrômetros [32, 33]. A fim de isolar fibras individualizadas de nanocelulose com elevada cristalinidade a partir de plantas, a estrutura macroscópica das fibras é quebrada, reduzindo a quantidade de domínios não cristalinos localizados na superfície e ao longo do seu eixo principal, explorando desse modo a elevada rigidez de estrutura cristalina celulósica para reforços. O módulo de elasticidade, dependendo do método seguido para a sua determinação, varia entre 100 e 170 GPa e, tendo em conta a baixa densidade da celulose, é bastante superior ao a outros materiais de reforços frequentemente utilizados em polímeros [30, 32]. Devido ao alto desempenho de agentes de reforço de tamanho nano, a celulose pode melhorar as propriedades mecânicas quando comparadas com as fibras de celulose de tamanho normal. Uma elevada proporção de aspecto de nanopartículas é desejável para a transferência de tensão a partir da matriz para a fase de reforço [24].

De acordo com as políticas ambientais, o aumento da atenção tem sido dado ao desenvolvimento de nanocompósitos a partir de biomateriais para diversas aplicações como no setor automotivo, construção civil, embalagens ou aplicações médicas. Assim, muito esforço tem sido dedicado à utilização de fibras naturais em materiais compósitos como uma alternativa aos materiais de reforço inorgânicos convencionais, tradicionalmente utilizados para reforçar as matrizes termoplásticas [34].

A biomassa, especialmente da celulose, representa o recurso sustentável mais importante que pode ser usado como matéria-prima para a produção de biocombustíveis e bioprodutos. Na última década, a dependência excessiva nos produtos de petróleo aumentou consistentemente. Produtos biodegradáveis a partir de materiais renováveis estão se tornando cada vez mais atraentes, devido a aumento dos preços do petróleo [35].

Quando a celulose é comparada com reforços convencionais, como fibras de vidro ou materiais de reforço inorgânicos, os materiais celulósicos oferecem uma série de vantagens como menor densidade, melhor capacidade de reciclagem e eliminação, preço mais baixo, reduzida abrasão nas máquinas de processamento, a neutralidade de carbono, e as propriedades da superfície modificáveis. Diversos

reforços celulósicos têm sido utilizados para o reforço de polímeros como fibras de madeira, fibras de papel, fibras de celulose, farinha de arroz, casca, linho, juta, sisal, celulose microcristalina (MCC), nanofibrilas de celulose (CNFs), e nanocristais de celulose (CNC) [36-39].

Porém há o problema de compatibilidade de fibras de celulose com polímeros hidrofóbicos que resulta numa fraca dispersão das fibras em matrizes poliméricas e a baixa interação fibra / matriz resulta em um pobre desempenho do material compósito. A modificação da superfície de material celulósico com o uso de agentes de acoplamento, melhora a compatibilidade entre a celulose e a matriz de polipropileno. A modificação química das fibras de celulose não é facilmente aplicável em nível industrial enquanto que o uso de agentes de acoplamento é mais prático porque eles são usualmente adicionados em pequenas quantidades (1 a 3 % em massa). O agente de acoplamento modifica a interface interagindo com a fibra e a matriz, formando assim ligações entre estes componentes [34, 40].

A utilização como agente de reforço da celulose retirada de papel sulfite descartado de escritório sem tratamento químico ao polipropileno ainda não havia sido estudada. Então se deve destacar a originalidade dessa fonte alternativa de celulose com a adição de nanoargila para a formação de nanocompósito híbrido de polipropileno.

2 OBJETIVO

Objetivo geral

Estudar a viabilidade de obtenção de nanocompósitos de polipropileno com argila organofílica contendo papel sulfite, visando incorporar um resíduo de baixo custo sem alterar significativamente ou melhorando as propriedades mecânicas e térmicas do polipropileno puro.

Objetivos Específicos

Utilizando uma amostra de polipropileno isotático, de polipropileno enxertado com anidrido maleico, uma argila organofílica brasileira e folhas de papel sulfite usado:

- Obter papel sulfite moído passando na peneira ABNT nº 20.
- Caracterizar a argila organofílica por DRX e FRX.
- Preparar compósitos polipropileno/papel nas proporções de 1 % e 2 % em massa de papel.
- Preparar nanocompósitos polipropileno/argila organofílica nas proporções 1 %, 2 %, 5 %.
- Preparar materiais híbridos polipropileno/papel/argila organofílica, segundo proporções a serem indicadas pelos estudos anteriores.
- Caracterizar os materiais obtidos por ensaios mecânicos (tração, flexão e impacto), análises térmicas (DSC e TGA), DRX, FRX, FTIR e microscopia eletrônica (MEV).

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Nanotecnologia e Nanociência

Por definição, nano é um termo técnico utilizado em qualquer unidade de medida, (um nanômetro equivale a um bilionésimo de um metro) ou qualquer distância ocupada em torno de 5 a 10 átomos, empilhados de maneira a formar uma linha ^[41-43].

Portanto a nanotecnologia está compreendida entre 0,1 e 100 nm, região nas quais as propriedades dos materiais são determinadas e são capazes de serem controladas. O termo nanotecnologia é muito utilizado, pois é uma expressão mais corriqueira, apesar de conhecermos que a distinção entre os termos nanociência e nanotecnologia é ao mesmo tempo comparável à diferenciação entre a ciência e tecnologia na definição atual de ambas as palavras ^[41].

O conjunto de conhecimentos adquiridos ou produzidos que se propõem a entender a natureza e as atividades humanas é chamada de ciência, contudo a tecnologia é o conjunto de conhecimentos, de maneira particular, princípios científicos que se aplicam a um determinado ramo de atividade, usualmente com fins industriais. A tecnologia é o adequado emprego do conhecimento científico adquirido de forma prática, técnica e de maneira econômica viável ^[41].

3.2 Nanocompósitos

Estudos realizados no final década de 1960 demonstraram que a superfície da argila poderia atuar como um iniciador de polimerização, assim como monômeros, que podem ser intercalados entre as placas de argila ^[44-46].

No entanto, até a década de 1970, as cargas minerais eram usadas apenas em polímeros como cargas de enchimento com o objetivo de reduzir custos, uma vez que essas cargas são geralmente mais pesadas e mais baratas do que os polímeros. Durante os anos 1970, houve um aumento vertiginoso e sucessivo do valor do petróleo, durante e após as crises de 1973 e 1979. Esses fatos, juntamente com a introdução do polipropileno em escala comercial, além do desenvolvimento de compósitos com mica, esferas e fibras de vidro, talco, carbonato de cálcio, conduziu

a uma expansão das matérias-primas cerâmicas como cargas e iniciou a pesquisa como estas cargas interagem com os polímeros ^[2, 47].

Somente no final da década de 1980 ocorreu o grande marco no desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos com a utilização de argila organofílica com a resina de poliamida 6, publicado pelos pesquisadores da empresa Toyota. Este novo material, que possuía 4,2 % em massa de argila, obteve um aumento de 40 % na tensão de ruptura, 68 % no módulo de Young e de 126 % do módulo de flexão, bem como um aumento da temperatura de deflexão de 65 °C para 152 °C, em comparação com o polímero puro ^[8, 9].

Um nanocompósito é definido como um material compósito, em que, pelo menos, uma dimensão de um componente está na escala de tamanho do nanômetro (< 100 nm). Apesar de o termo nanocompósito representar uma nova tecnologia no campo da ciência dos materiais, os nanocompósitos foram utilizados durante séculos pela natureza ^[48, 49].

Os materiais compósitos são materiais sólidos multifásicos formados pela combinação de materiais com diferentes propriedades estruturais, físicas e químicas. Portanto os compósitos diferem dos outros sistemas multicomponentes, como blendas. Os compósitos são amplamente utilizados em diversas aplicações como transporte, construção e produtos de consumo. Podem oferecer combinações incomuns de propriedades dos materiais componentes, como peso, resistência, rigidez, permeabilidade, propriedades elétricas, biodegradabilidade e propriedades ópticas que são difíceis de alcançar separadamente por componentes individuais. Um material compósito pode ser preparado para obter propriedades específicas que atendam aos requisitos especiais. A geometria adequada dos componentes de materiais compósitos e do processo de produção é necessária para satisfazer as propriedades desejadas para a aplicação específica de engenharia ^[50-52].

No compósito, a fase contínua é chamada de matriz, e a outra fase que é um material de reforço é chamada de fase dispersa. Os materiais compósitos, com base na natureza da matriz, podem ser divididos em compósitos poliméricos, cerâmicos e metálicos. Normalmente, a carga de enchimento é misturada na fase matriz para produzir um composto que tenha melhores propriedades em relação à resina pura. Os polímeros são amplamente utilizados em várias aplicações técnicas por causa das suas vantagens únicas, como a flexibilidade de fabricação, de baixa densidade e ductilidade. A importância comercial de polímeros e seu uso cada vez

maior resultam na demanda contínua por melhoria em suas propriedades para satisfazer as condições necessárias. Pela tecnologia dos compósitos, as propriedades do polímero são melhoradas, mantendo a sua baixa densidade ^[53].

Um compósito polimérico é produzido pela combinação de um polímero e de agente de reforço natural ou sintético. Os materiais de reforço são utilizados para melhorar as propriedades desejadas do polímero ou simplesmente para reduzir os custos. Os compósitos poliméricos com propriedades melhoradas como as de barreira, de retardamento a chama, propriedades térmicas e mecânicas são largamente utilizadas em grandes quantidades em diversas aplicações. No entanto através da aplicação de agentes de reforço convencionais como talco, carbonato de cálcio, fibras, entre outras, na maioria das vezes requerem a utilização de uma grande quantidade de material de reforço na matriz polimérica para obter melhorias significativas em suas propriedades que podem resultar em outras propriedades indesejáveis, como fragilidade ou perda de opacidade ^[54, 55].

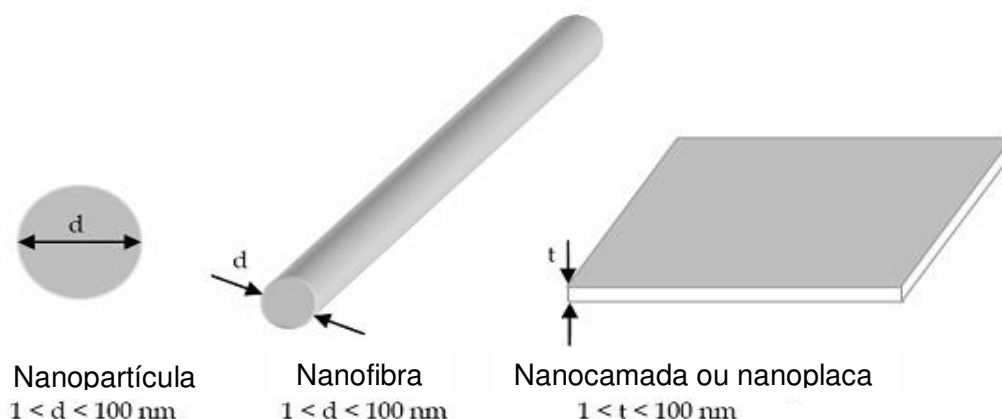
As propriedades resultantes de polímeros reforçados são influenciadas pela natureza, propriedades, teor, dimensões de componentes e interações interfaciais entre a matriz e a fase dispersa. A eficiência do aumento das propriedades mecânicas depende fortemente das propriedades mecânicas do material de reforço, a adesão entre matriz polimérica e o material de reforço e, principalmente, sobre a relação dimensional do material de reforço. A relação dimensional entre o material de reforço é muito importante e crucial para muitas propriedades em compósitos como propriedades elétricas, mecânicas e térmicas ^[56, 57].

Os nanocompósitos poliméricos com adição de nanocargas com alta relação dimensional (nanoargilas, nanotubos de carbono e nanofibras) estão recebendo considerável atenção devido a sua grande área de superfície. A combinação da dimensão da carga de reforço e alta relação dimensional com a sua dispersão em nanoescala dentro da matriz polimérica promovem as melhorias significativas nas propriedades físicas dos polímeros em frações de volume muito baixas. Como resultado de uma menor quantidade de carga utilizada, a homogeneidade macroscópica e a baixa densidade de polímero resultam na diminuição da opacidade do nanocompósito final. Os nanocompósitos poliméricos são a nova classe de materiais híbridos nesta categoria ^[58].

No entanto nanocompósitos poliméricos têm vantagem adicional de menor densidade e facilidade de processamento. Nos nanocompósitos poliméricos, o material de reforço tem pelo menos uma dimensão na escala nanométrica e a sua dispersão em nanoescala dentro da matriz polimérica conduz a enormes contatos interfaciais entre o polímero e a carga de reforço inorgânica. Isso provoca melhorias nas propriedades dos polímeros [59, 60].

Os estudos revelam que as melhores propriedades dos nanocompósitos são fortemente dependentes das particularidades do sistema de nanopartículas, principalmente, o seu conteúdo, formato e da relação de propriedades mecânicas da carga e da matriz. A nanoescala é considerada se as dimensões das partículas (diâmetro), as placas (de espessura) ou de fibras (diâmetro) estão dentro do intervalo de tamanho de 1 a 100 nm (FIG.1) [61, 62].

Figura 1 - Esquema de vários tipos de nanocargas com dimensões em nanoescala, sendo d = diâmetro e t = espessura. Adaptado de [44].



Fonte: Reddy (2011)

No entanto, tem-se demonstrado que as propriedades dos nanocompósitos são fortemente influenciadas pelas dimensões da microestrutura da fase do reforço. Em outras palavras, a natureza de reforço tem um efeito principal sobre a morfologia e as propriedades finais do nanocompósito polimérico. As argilas pertencem a um grupo de nanocargas, que são largamente utilizados para a preparação de nanocompósitos poliméricos [63, 64].

Recentemente, existe um interesse crescente no desenvolvimento de nanocompósitos de polímero/argila, devido às suas propriedades melhoradas em comparação às dos polímeros convencionais com cargas, somente com uma

pequena adição de argila. Esta tem recebido intensa atenção e interesse de pesquisadores, impulsionado pelas propriedades únicas, que não podem ser obtidos por agentes de reforço de tamanho micro ou especialmente por outros agentes de reforço nanométricos. As propriedades melhoradas sem o sacrifício de processabilidade do polímero puro, propriedades mecânicas e menor peso, faz a utilização das argilas cada vez mais importante na indústria de polímeros moderna [64, 65].

O maior objetivo da adição de argila em polímeros é a de melhorar as propriedades do polímero puro para produzir nanocompósitos de polímero/argila com características desejadas para determinadas aplicações. A finalidade é obter um nanocompósito com propriedades únicas, porém permanecendo as principais vantagens intrínsecas da matriz polimérica [65, 66].

Devido ao custo reduzido, disponibilidade, alta relação dimensional, bem como nanoestrutura, interações interfaciais desejáveis, as argilas podem fornecer propriedades melhoradas e ajustáveis com baixa quantidade de carga. A natureza e as propriedades dos componentes, bem como a metodologia e condições de preparação influenciam sobre as propriedades finais dos nanocompósitos [66, 67].

O primeiro e importante objetivo na aplicação de cargas para o polímero é a melhoria das propriedades mecânicas e, conseqüentemente, elas são usualmente designadas como agentes de reforço. O mecanismo de reforço é baseado na maior rigidez da carga contra a deformação devido ao seu módulo elevado. Quando a carga rígida é adicionada à matriz polimérica, aquela vai absorver a maior parte da carga aplicada na matriz polimérica sob condições de tensão, se as interações interfaciais entre a nanoargila e a matriz forem adequadas [68,69].

Portanto, quanto maiores forem as interações interfaciais entre a carga e a matriz polimérica, maior será o efeito de reforço. Devido a isso o módulo aumenta, aumentando a relação de rigidez do nanocompósito. Por causa da estrutura rígida de camadas de argila e da sua elevada relação dimensional, elas provaram serem muito eficazes no aumento do módulo de elasticidade e rigidez da matriz polimérica na condição bem dispersa. Devido à elevada relação dimensional da nanoargila em comparação com as demais cargas normais, como as fibras de vidro, as melhorias nas propriedades mecânicas de nanocompósitos são alcançados mesmo com baixas adições de nanoargila [70, 71].

Em outra abordagem, as cadeias poliméricas, com fortes forças de adsorção física com as monocamadas rígidas de argila, tornam-se igualmente uma parte de um material rígido e apresentam alto módulo. Considerando a grande área interfacial em estruturas dos nanocompósitos bem dispersos, uma melhoria significativa no módulo pode ser esperada. No entanto, qualquer aumento no contato interfacial polímero/argila leva a uma melhor transferência de tensões no nanocompósito. O aumento nas propriedades de adesão interfacial entre a argila e o polímero através da modificação de superfície das cadeias poliméricas, utilizando um adequado agente de compatibilização polar, provoca o aumento nas propriedades mecânicas do nanocompósito. Deve-se notar que em concentrações mais elevadas, os compatibilizantes podem causar algum grau de plastificação, devido a seu baixo peso molecular, o que afeta negativamente o módulo do nanocompósito [72, 73].

Além disso, a utilização de argila organicamente modificada aumenta o módulo de rigidez do nanocompósito, devido à maior quantidade de intercalação / esfoliação alcançada. Em um todo, qualquer parâmetro que favoreça a intercalação de moléculas de polímero dentro das lamelas de argila e, conseqüentemente, a maior esfoliação e interações interfaciais, resulta na melhoria do módulo de rigidez [74].

No entanto, é difícil conseguir a completa esfoliação das camadas de argila, e existem diversas estruturas de placas com espessuras diferentes (dependendo do número de camadas empilhadas em conjunto) na matriz polimérica. Há relatos de que o módulo de resistência aumenta com o aumento da fração volumétrica da carga no nanocompósito. Entretanto, quando a tensão de carregamento na argila for maior que o valor limite, provoca uma estagnação no período de aumento do módulo de Young, que é devida à formação de estrutura parcialmente esfoliada/intercalada após a formação de uma estrutura totalmente esfoliada [75, 76].

A resistência à tração é influenciada pela morfologia final do nanocompósito. Semelhante ao módulo, qualquer fator que afeta o grau de intercalação/esfoliação tem um impacto sobre a resistência à tração dos nanocompósitos. O efeito de nanocargas de argila sobre os valores de tensão de ruptura de nanocompósitos poliméricos depende das interações interfaciais entre camadas de polímero e argila. Com a interação interfacial mais forte á o aumento da

tensão na ruptura do nanocompósito. Os polímeros que possuem mais polaridade, como poliamida e as borrachas, possuem fortes interações interfaciais com camadas de argila polares e seus nanocompósitos representam melhores valores de tensão de ruptura em comparação com a do polímero puro. Nos nanocompósitos de polímeros apolares, como poliolefinas, as argilas exibem fracas interações interfaciais e baixo grau de esfoliação. Consequentemente apresentam uma redução ou um pequeno aumento nos valores de tensão de ruptura. No entanto, a modificação das cadeias de polímeros e das camadas de argila pode melhorar as características de tensão de ruptura em polímeros apolares. O polipropileno enxertado com anidrido maleico é a substância mais utilizada como agente compatibilizante, uma vez que o caráter polar do anidrido maleico resulta em interações favoráveis, criando uma afinidade especial com as superfícies de silicato [76, 77].

O alongamento na ruptura de nanocompósitos de polímeros/argila é igualmente dependente das interações interfaciais do sistema polímero/argila. Se houver fortes interações entre polímero/argila, o material diminui o alongamento, devido o material se comportar como material mais rígido. Se houver fracas interações entre o polímero e a argila, pequena ou nenhuma alteração ocorrerá no alongamento do nanocompósito [78, 79].

A resistência ao impacto de nanocompósitos de polímero e argila também foi estudada e comparada com a dos sistemas de polímeros puros. Em geral, há aumento da resistência ao impacto com a baixa adição de nanocargas. Com uma dispersão adequada de nanocarga é possível o aumento da energia de absorção do impacto antes da ruptura; caso contrário, há diminuição da resistência ao impacto, devido à aglomeração das cargas que promovem aumento de tensões internas no material, fragilizando o nanocompósito [80, 81].

Devido à grande utilização de polímeros, especialmente em aplicações domésticas, existe a necessidade de reduzir o seu potencial de ignição ou de queima, a fim de torná-los mais seguros nestas aplicações. Aditivos químicos convencionalmente conhecidos como retardantes de chama são utilizados para retardar a ignição e controlar a queima. Tradicionalmente, um número de compostos à base de halogênios e de alguns outros compostos, têm o efeito de retardamento de chama em polímeros, com ou pequena redução de outras propriedades. No entanto, compostos halogenados em geral são contaminantes ambientais, forçando

o mercado de retardantes de chama a procurar alternativas sem halogênio. Alguns dos candidatos inorgânicos requerem alto nível de carga que causam efeitos não desejados sobre os custos, capacidade de processo e qualidade do produto [82-84].

Os nanocompósitos de polímero/argila têm demonstrado que as argilas representam algum grau de retardamento de chama, juntamente com a melhoria das propriedades físicas e mecânicas dos polímeros. No entanto explicações detalhadas implicam que as argilas são benéficas para retardamento da propagação das chamas no desenvolvimento de incêndios, mas não melhoram o retardamento da ignição ou controlam os incêndios totalmente desenvolvidos. Portanto, as argilas são utilizadas em conjunto com uma baixa fração de retardante de chama convencional. As argilas e os retardantes de chama tradicionais combinados têm considerável efeito sinérgico na redução da flamabilidade dos nanocompósitos poliméricos. Têm sido intercalados vários retardantes de chama de fósforo no espaçamento interlamelar da argila. As argilas modificadas com esses compostos de fósforo são utilizadas na preparação de nanocompósitos com vários polímeros. Nesta abordagem, os retardadores de chama de fósforo são protegidos pelas lamelas dos argilominerais que impedem a sua evaporação, durante a preparação do nanocompósito especialmente pelo método da fusão e é remanescente para retardamento de chama mais eficaz no produto final [85-87].

Um dos efeitos mais importantes de argilas nas propriedades da matriz polimérica é o aumento das propriedades de barreira dos polímeros. As lamelas dos argilominerais são naturalmente, impermeáveis. As argilas aumentam a propriedade de barreira dos polímeros através da criação de um labirinto ou caminho tortuoso que retarda a difusão de moléculas gasosas através da matriz polimérica. O grau de melhoria nas propriedades de barreira depende do grau de tortuosidade criada por camadas de argila na forma de difusão de moléculas através da película polimérica. O fator de tortuosidade é determinado pela relação da distância real que molécula difusora caminhou até a distância mais curta para difundir (espessura de película de polímero). Este fator é afetado pela proporção de argila dispersa na matriz. O aumento do comprimento lateral das lamelas do argilomineral, bem como o aumento de esfoliação ou grau de dispersão causa o aumento de barreira na matriz polimérica [88, 89].

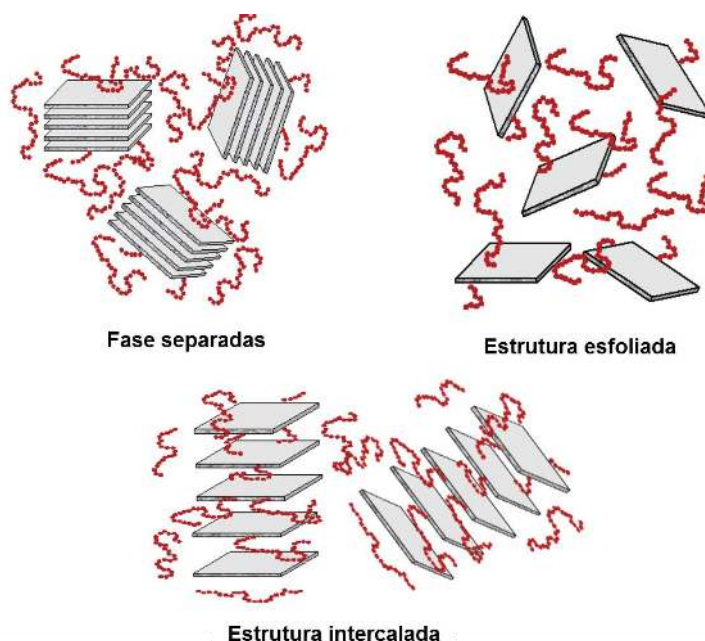
Os polímeros são amplamente utilizados como revestimentos anticorrosivos em metais. Os revestimentos poliméricos funcionam principalmente

como barreira física contra a difusão de espécies agressivas para a superfície do metal. No entanto a maioria dos revestimentos poliméricos apresenta algum grau de permeação, especialmente no período de tempo de contato com espécies agressivas. Várias técnicas têm sido aplicadas para melhorar o efeito de barreira de revestimentos poliméricos. Um dos métodos mais eficazes é baseado na preparação de revestimentos compósitos ou nanocompósitos com base de polímero por meio da adição de cargas adequadas para a matriz polimérica de revestimento. A adição de agentes de enchimento no formato de placas como silicatos em camadas melhora de forma eficaz o efeito de barreira anticorrosiva de revestimentos poliméricos, aumentando o comprimento das vias de difusão de espécies agressivas. As argilas, devido à sua estrutura em placas e elevada relação dimensional, em estado bem disperso, diminuem a permeabilidade dos filmes de revestimento polimérico, aumentando os caminhos da difusão ^[90, 91].

3.3 Estrutura dos Nanocompósitos

Em geral, as estruturas de nanocompósitos de polímero / argila são classificadas de acordo com o nível de intercalação e a esfoliação das lamelas do argilomineral das cadeias de polímero nas galerias de argila. Vários parâmetros, incluindo a natureza da argila, o modificador orgânico, a matriz polimérica e o método de preparação afetam diretamente o nível de intercalação e esfoliação. Portanto, dependendo da natureza e das propriedades do polímero e da argila, bem como a metodologia de preparação do nanocompósito, diferentes microestruturas podem ser obtidas. Na FIG. 2 estão apresentados esquemas dessas estruturas dos nanocompósitos ^[44, 74].

Figura 2 – Estruturas dos nanocompósitos de argila. Adaptado da literatura [44].



Fonte: Reddy (2011)

3.3.1 Estruturas de Fases Separadas

Quando o polímero interage com a argila não modificada, o polímero é incapaz de intercalar no interior das camadas de argila e a dispersão da argila com conjuntos de camadas empilhadas ou agregados no interior da matriz polimérica. A estrutura do compósito obtido é considerada como uma separação de fases. As propriedades dos compósitos de polímero/argila com este tipo de estrutura pertencem aos de microcompósitos tradicionais ^[70, 92].

3.3.2 Estrutura Intercalada

Quando uma ou mais cadeias poliméricas são introduzidas no espaço entre as camadas da argila causam um aumento do espaçamento destas camadas, formando o nanocompósito intercalado. A presença das cadeias de polímero nessas galerias provoca a diminuição das forças eletrostáticas entre as camadas, mas elas não são totalmente separadas. A morfologia híbrida de camadas múltiplas bem ordenadas com uma alta interação composta entre cadeias de polímero e as camadas de argila são obtidas nessa configuração ^[70, 93].

3.3.3 Estrutura Esfoliada

Estrutura esfoliada ou delaminada é obtida quando a inserção de cadeias de polímero nas galerias de argila provoca a separação das camadas entre si e as camadas individuais são dispersas dentro da matriz polimérica. Quando as cadeias de polímero causam o aumento do espaçamento basal maiores que 80 Å, a estrutura esfoliada é obtida. Devido à boa dispersão das camadas de argila, a alta relação dimensional é obtida com menor teor de argila para a formação de nanocompósitos esfoliados. Também é possível a melhoria mais significativa em algumas propriedades do polímero, devido às grandes interações de superfície entre polímero e argila [92, 93].

3.4 Métodos de Obtenção de Nanocompósitos

Muitos esforços têm sido realizados para a preparação de nanocompósitos poliméricos de argila com estruturas intercaladas e esfoliadas com propriedades melhoradas. Uma variedade de polímeros, incluindo características de polaridade, peso molecular, hidrofobicidade, grupos reativos, bem como características de argila, como troca catiônica, estrutura modificada e polaridade são de extrema importância na intercalação de cadeias de polímero dentro das galerias de argila. Assim sendo, diferentes rotas têm sido utilizadas para a preparação de nanocompósitos de polímero/argila. Em geral, existem três métodos de preparação, incluindo a intercalação por fusão, polimerização *in situ* e intercalação por solução [11, 94].

Neste estudo foi utilizado o método de intercalação por fusão para a obtenção do nanocompósito híbrido de polipropileno, portanto, somente este será discutido em maior detalhe.

3.4.1 Intercalação por Fusão

A argila é misturada no interior da matriz polimérica fundida em uma extrusora. Os métodos convencionais, como os processos de extrusão e moldagem por injeção são utilizados para a dispersão da camada de argila na matriz

polimérica. Este método é eficaz para a preparação de nanocompósitos termoplásticos. As cadeias poliméricas são intercaladas ou esfoliadas nas galerias da argila. As argilas organicamente modificadas e a superfície das cadeias poliméricas são modificadas com grupos funcionais mais polares para melhorar a sua compatibilidade e, portanto, promover a esfoliação. Neste método não é necessário à utilização de nenhum tipo de solvente e, portanto, uma das muitas vantagens para a preparação de nanocompósitos, além de ser um método muito conhecido pela indústria [92, 95-96].

Silvano *et al.* (2013) [97] estudaram a degradação causada por múltiplas extrusões em polipropileno com concentrações de 1, 3 e 5 % de argila montmorilonita e dois agentes de acoplamento: polipropileno enxertado com anidrido maleico (PP-*g*-MA) e polipropileno enxertado com ácido acrílico (PP-*g*-AA), com a mesma concentração. Foi observado que a utilização de PP-*g*-MA formou com mais facilidade nanocompósitos com estrutura intercalada e esfoliada em relação ao PP-*g*-AA. A presença de nanopartículas de argila montmorilonita diminuiu as diferenças da degradação causadas pelas múltiplas extrusões do polipropileno processado uma e cinco vezes, principalmente nas concentrações mais elevadas de montmorilonita. Este efeito foi atribuído ao maior caminho realizado pelo oxigênio no polipropileno, causado pela adição de partículas de nanoargila. Portanto, gerando assim nanocompósitos mais resistentes a degradação oxidativa.

Domenech *et al.* (2013) [98] estudaram a dispersão da argila montmorilonita em polipropileno variando a velocidade de rotação da extrusora de dupla rosca corrotante (100 a 900 rpm), tempo de residência (26 a 70 s) e a temperatura das zonas de aquecimento da extrusora (180 a 240 °C). Antes deste processamento, foi preparada uma pré-mistura (*masterbatch*) com concentração de 40 % em massa de PP e 40 % em massa de polipropileno enxertado com anidrido maleico (PP-*g*-MA) e 20 % em massa de argila montmorilonita. Este *masterbatch* foi misturado com o polímero puro na concentração de 85:15. Neste estudo eles concluíram que a intensidade do cisalhamento pelo aumento da velocidade de rotação da rosca aumenta a esfoliação até certo limite. Após este limite, a esfoliação não pode ser aumentada mediante esta técnica. O perfil da rosca de extrusão também precisa ser modificado com a inserção de elementos cisalhantes para aumentar a dispersão da nanocarga na matriz polimérica.

Dong e Bhattacharyya (2010) ^[99] estudaram a adição de PP-*g*-MA em diferentes quantidades (0 a 20 % em massa) com concentração fixa de 5 % em massa de argila montmorilonita pelo processo de intercalação do fundido. Os melhores resultados de resistência à tração, à flexão e ao impacto foram obtidos com as concentrações de PP-*g*-MA entre 3 e 6 % em massa. Foi observado que a resistência ao impacto com concentrações abaixo de 6 % de PP-*g*-MA depende mais do grau de dispersão do que da quantidade do agente de acoplamento. Acima de 6 % de PP-*g*-MA houve forte redução das propriedades mecânicas destes nanocompósitos, menores que as do polímero puro.

Kim *et al.* (2007) ^[100] estudaram a influência da concentração entre 0 e 2 % em massa de polipropileno enxertado com anidrido maleico (PP-*g*-MA) e adição entre 1 e 7 % de argila montmorilonita em nanocompósitos de polipropileno. Os nanocompósitos foram preparados com uma extrusora de dupla rosca pelo processo de intercalação do fundido, com velocidade de rotação da rosca em 280 rpm e temperatura de processamento de 190 °C. Houve aumento na resistência à tração dos nanocompósitos com adição de 2 % de PP-*g*-MA, proporcional ao aumento da concentração de argila. Houve redução da resistência ao impacto que foi proporcional ao aumento da concentração de argila no nanocompósito.

Lertwimolnun e Vergnes (2005) ^[101] estudaram nanocompósitos de polipropileno com adição de 5 % de argila montmorilonita e um agente de acoplamento (PP-*g*-MA) com concentrações variando de 0 a 40 % em massa, pelo processo de intercalação do fundido. Foi utilizada uma extrusora de dupla rosca com rotação máxima de 200 rpm e temperatura de processamento de 180 °C. Neste estudo nas condições de processamento utilizadas, foi concluído a partir da técnica de microscopia eletrônica de transmissão que a concentração de 25 % em massa de PP-*g*-MA obteve a melhor dispersão da argila na matriz polimérica.

3.4.2 Polimerização *In Situ*

Neste método a argila é dispersa em uma solução de monômero, para entrar no espaço interlamelar da argila causando a sua esfoliação. Entretanto é necessária uma boa afinidade química entre a argila e o monômero para suceder uma adequada dispersão no sistema monômero/argila. Depois dessa etapa, inicia-

se o processo de polimerização convencional. A argila é frequentemente tratada com cátions funcionais que podem reagir com um monômero durante o processo de polimerização. Por intermédio deste método, são relatados nanocompósitos esfoliados com maior frequência. Essa maior incidência na obtenção de nanocompósitos esfoliados deve-se, principalmente, ao fato de que é possível escolher os reagentes e rotas de polimerização mais adequadas a obter melhor afinidade química entre a argila e o polímero ^[102, 103].

3.4.3 Intercalação de Polímero por Solução

Neste método é utilizado um solvente que, dissolve o polímero e dispersa a argila, de forma que o sistema possa ser misturado de modo parecido ao da intercalação por fusão, mas com uma viscosidade diminuída. Por meio desta técnica o polímero será adsorvido na superfície das placas da argila, e, com a evaporação do solvente, as placas se reagrupam, aprisionando o polímero e formando assim uma estrutura multicamada. A semelhança com o método de intercalação por fusão também é verificada na dificuldade de obter nanocompósitos esfoliados. Pelo emprego de excessivas quantidades de solventes no processo de produção desses nanocompósitos, a produção em escala industrial é dificultada ^[104, 105].

3.5 Principais Aplicações dos Nanocompósitos

Em torno de 80 % das aplicações dos nanocompósitos polímero / argila são destinados à indústria automobilística, aeronáutica e de embalagens. A indústria automobilística é pioneira na utilização de nanocompósitos de polímero / argila, uma vez que esses nanocompósitos apresentam rigidez e resistências térmicas e mecânicas capazes de substituir metais em algumas aplicações. Além disso, a sua aplicação é possível devido à possibilidade de ser pintada em conjunto com outras peças de automóveis, utilizando os mesmos tratamentos como nos materiais metálicos na fabricação de veículos. A empresa General Motors foi a primeira a utilizar nanocompósitos em seus automóveis, reduzindo sua massa em quase um quilograma por automóvel. As peças do carro eram produzidas com polipropileno e fibras de vidro, e apresentavam a desvantagem de não possuir

harmonia com as outras partes do veículo. Pela utilização de baixa quantidade em massa de carga, como no caso dos nanocompósitos, materiais com qualidade mais elevada são obtidos, que podem ser utilizados em diversas peças plásticas nos automóveis. Peças de automóveis, como puxadores, espelhos retrovisores, correia dentada, componentes do tanque de gasolina, tampa do motor, para-choques, entre outras também utilizam nanocompósitos, especialmente com poliamida ^[106,107].

Na indústria de embalagens, as propriedades superiores de barreira dos nanocompósitos de poliamida a oxigênio e ao dióxido de carbono estão sendo utilizadas na produção de garrafas de PET e de filmes de multicamadas para alimentos e embalagens de bebidas. Na Europa e nos EUA, nanocompósitos são utilizados em garrafas de refrigerantes e de bebidas alcoólicas, embalagens de carne e queijos, pois estes materiais apresentam um aumento na flexibilidade da embalagem e na resistência ao rasgamento, e também no controle de umidade. A empresa Nanocor produz um produto chamado de Imperm, um nanocompósito de poliamida com argila utilizada em garrafas de cerveja, refrigerante, em embalagens de carne e queijo e no revestimento interno de embalagens de suco e derivados de leite. Com a adição de 5 % deste produto em garrafas de PET foi possível aumentar o tempo de prateleira em seis meses e reduzir a menos de 10 %, a perda de dióxido de carbono das embalagens. Outros produtos comerciais que podem ser citados são os produzidos pela Mitsubish Gas Chemical Company, para aplicação em garrafas de suco e de cerveja e filmes de multicamadas; um nanocompósito de poliamida 6 produzido pela Bayer para o revestimento de garrafas de suco e como filmes de barreira; nanocompósitos de poliamida 6 / poliamida, utilizados como barreira em garrafas e filmes, produzidos pela empresa Honeywell Polymers ^[108, 109].

No setor de energia, os nanocompósitos poliméricos afetam positivamente a criação de formas de energia sustentável, oferecendo novos métodos de extração de energia a partir de recursos de baixo custo. Um exemplo são as membranas de células de combustível; outras aplicações incluem painéis de energia solar, reatores e capacitores ^[18].

Na indústria biomédica, a flexibilidade dos nanocompósitos é favorável, permitindo o seu uso em uma ampla gama de aplicações biomédicas. Eles preenchem várias premissas necessárias para a aplicação em materiais médicos, como biocompatibilidade, biodegradabilidade e propriedades mecânicas. Por esta razão e pelo fato de ser finamente modulada pela adição de diferentes conteúdos de

argila, podem ser aplicados em engenharia de tecidos na forma de hidrogel, em substituição à reparação óssea, em aplicações dentárias e na liberação de fármacos. Além disso, existe o nanocompósito amido / PVA, produzido pela Novamont AS (Itália) que podem substituir os filmes de polietileno de baixa densidade a serem utilizados como bolsas de lavagem solúveis em água devido às suas boas propriedades mecânicas. Outras aplicações comerciais incluem cabos, devido à queima lenta e baixa taxa de calor liberado e tubos de poliamida 12 em substituição aos tubos de polietileno [2, 50].

O faturamento de nanocompósitos poliméricos com argilas foi de 90 milhões de dólares com um consumo de 11 toneladas em 2005. Em 2011, o consumo foi de 71 toneladas, o que corresponde a 393 milhões de dólares. Até o final de 2011, foi projetado que as aplicações com propriedade de barreira iriam exceder a quantidade em percentual de peças produzidas para automóveis. Em um futuro próximo, nanocompósitos de polipropileno e policarbonato produzidos pela Bayer deverão substituir algumas peças de automóveis, como exemplo, a utilização em vidros de automóveis, devido a uma melhor resistência à abrasão, sem perda de transparência óptica [11, 18].

O futuro das aplicações de nanocompósitos poliméricos com argila é dependente de pesquisas, setores comerciais, mercados existentes e da melhoria das propriedades dos nanocompósitos. Além disso, a relevância de sua aplicação em grande escala, o capital a ser investido, os custos de produção e os lucros devem ser levados em consideração. Portanto, um aumento considerável em investigações e a comercialização de nanocompósitos na área de embalagem, catalisadores seletivos, polímeros condutores e filtração de materiais tóxicos são esperados. Apesar de os nanocompósitos apresentarem uma série de propriedades avançadas, sua produção ainda é considerada baixa em comparação com outros materiais, devido ao domínio da técnica. Uma vez que eles se tornarem mais baratos, os nanocompósitos de polímero / argila podem ser largamente usados em uma série de aplicações [2].

Os cientistas e a indústria já identificaram os usos potenciais da nanotecnologia em praticamente todos os segmentos da indústria de alimentos, da agricultura (pesticidas, fertilizantes, liberação de vacina, detecção de patógeno animal e vegetal, direcionados pela engenharia genética) para o processamento de alimentos (o encapsulamento de sabor ou potenciador de odor, melhoria da

qualidade da textura dos alimentos, entre outras), para embalagens de alimentos (patógenos, sensores de gás, dispositivos antipirataria, proteção UV mais fortes, películas poliméricas mais impermeáveis) para suplementos nutricionais (nutracêuticos com maior estabilidade e biodisponibilidade). Inegavelmente, a área mais ativa de pesquisa e desenvolvimento da nanociência em alimentação é a embalagem: o mercado mundial de embalagens nanotecnológicas de alimentos e bebidas foi de 4,13 bilhões de dólares em 2008 e foi projetado para crescer para 7,3 bilhões em 2014, representando uma taxa de crescimento anual de 11,65 % [67].

4 Definição de Argila

A argila pode ser definida como um material de origem natural, que possui granulação fina, que possui certa plasticidade quando umedecido com água. Sua composição básica são silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. Argila também pode indicar o nome de um grupo de partículas do solo com dimensões que podem ser encontradas em uma faixa delimitada de valores. A argila, normalmente, possui um tamanho de partícula inferior a 2 μm . As camadas de argila têm uma espessura de cerca de 1 nm. Porém não há uma divisão inteiramente aceita entre a granulometria dos “argilominerais” nos sedimentos argilosos. Mas devido a grande quantidade de análises granulométricas, há uma tendência de que os argilominerais se agrupem na fração de diâmetro inferior a 2 μm [42, 110].

4.1 Bentonita

A origem do nome bentonita é em função de um depósito descoberto na cidade de Fort Benton, no estado de Wyoming (EUA), onde ela foi caracterizada como um tipo especial de argila. As bentonitas possuem argilominerais do grupo da esmectita, como argilomineral principal. As argilas bentoníticas possuem geralmente a montmorilonita como argila mineral. Nos Estados Unidos, são consideradas bentonitas as montmorilonitas que são oriundas da alteração *in situ* de cinzas vulcânicas [110, 111].

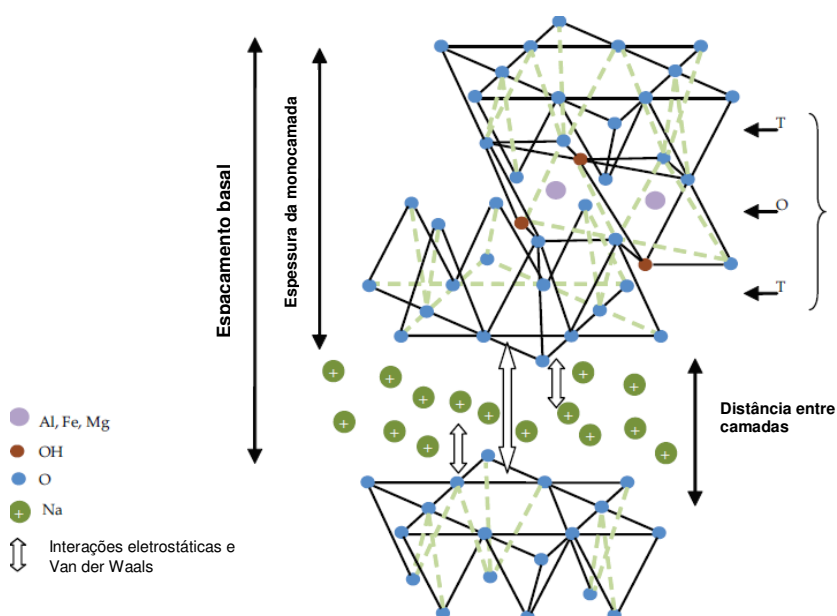
As bentonitas podem ser divididas em dois tipos, conforme a conceituação norte-americana: as bentonitas que incham e as bentonitas que não

incham. As bentonitas que incham têm capacidade de inchar até vinte vezes o volume da argila seca, quando colocadas em água. Por este ensaio é fácil identificar este tipo de argila, pois nenhuma outra apresenta essa propriedade de inchamento. No ambiente, as bentonitas podem ser encontradas nas cores que variam de branca ou creme, normalmente creme-esverdeada, e cores como cinza, azul, verde e rosa. As bentonitas que não incham possuem a composição mineralógica idêntica à das bentonitas que incham, mas a diferença está nos cátions trocáveis, com predomínio do cálcio e do magnésio [110, 112].

4.2 Esmectita

A bentonita é predominantemente composta de argilominerais do grupo da esmectita (montmorilonita, beidelita, nontronita, volconscoíta, saponita, sauconita, hectorita) que são formadas por duas folhas de silicato tetraédricas, com uma folha central octaédrica, unidas entre si por oxigênios comuns às folhas (FIG. 3) [44, 92, 110, 113].

Figura 3 – Estrutura dos filossilicatos 2:1. Adaptado da literatura [44].



Fonte: Reddy (2011)

Estas folhas são contínuas e encontram-se empilhadas sem ordem, em determinados tipos, e com alguma ordem em outros. Não é possível separar um cristal ou partícula da esmectita, pois o cristal mínimo de montmorilonita é a camada

unitária 2:1. Em relação ao inchamento entre camadas, é exclusivo das montmorilonitas, o qual se distingue na dispersão em água, habitual a todos os argilominerais. As argilas formadas por esses argilominerais muitas vezes possuem, propriedades plásticas e coloidais, e demonstram enormes variações em suas propriedades físicas. A essas variações podem ser atribuídas, as alterações na natureza dos cátions trocáveis que neutralizam a estrutura cristalina e a fatores estruturais e de composição como alterações na população das posições octaédricas [110,113].

5. Celulose

Em 1838, o químico francês Anselme Payen descobriu e isolou a celulose verde de plantas. Depois de mais de 170 anos de descoberta do “açúcar da parede celular da planta”, consumidores, indústria e governo exigem cada vez mais produtos renováveis e de recursos sustentáveis que são biodegradáveis, não produzidos a partir de produtos do petróleo, com neutralidade de carbono e ao mesmo tempo gerando baixos riscos ambientais, a saúde humana e animal. A celulose é um dos materiais mais abundantes no planeta Terra e o mais comum polímero orgânico, que representa cerca de $1,5 \times 10^{12}$ toneladas de produção anual de biomassa. A celulose é considerada uma fonte quase inesgotável de matéria-prima para a crescente demanda por produtos ambientalmente corretos e biocompatíveis. A madeira permanece como a fonte da matéria-prima mais importante para a obtenção de celulose, mas outras fontes também podem ser usadas. Materiais à base de celulose naturais (cânhamo, algodão, sisal, rami, entre outras) têm sido usados como materiais de engenharia a milhares de anos [114-116].

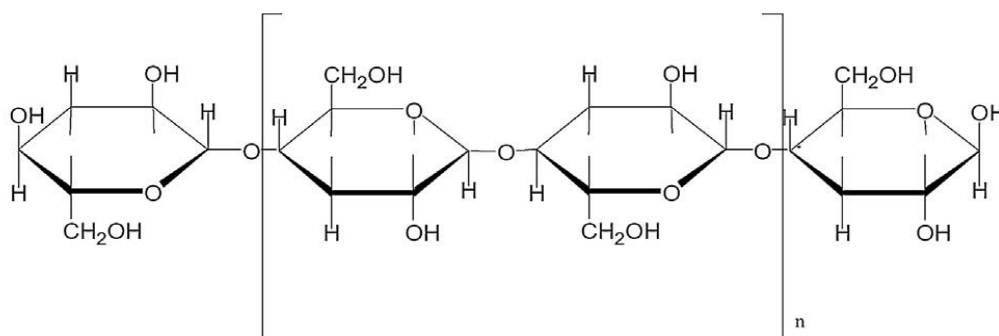
Os derivados de celulose produzidos em escala industrial são usados para revestimentos, laminados, películas ópticas e meios de sorção, bem como aditivos na construção de materiais compósitos e nanocompósitos, produtos farmacêuticos, alimentos e cosméticos. Como consequência, vários trabalhos científicos foram publicados sobre pesquisas de celulose nas últimas duas décadas [114].

A macromolécula de celulose é composta por unidades repetitivas de glicose, que geram arquiteturas, reatividades e funções surpreendentemente

diferentes. As propriedades da celulose são determinadas pelo processo de isolamento utilizado, o número de ligações de hidrogênio, os comprimentos e a distribuição de cadeias, a cristalinidade e pela distribuição de grupos funcionais dentro das unidades de repetição e ao longo do polímero celulósico. Estes parâmetros importantes fazem da celulose um material único ^[117, 118].

A celulose é um polímero natural que consiste em moléculas de glicose em forma de anéis (FIG. 4). A unidade de repetição é constituída por dois anéis de anidroglicose ($C_6H_{10}O_5$)_n, ligados entre si através de um oxigênio ligado covalentemente ao anel de glicose e a outro anel adjacente chamado de ligação β (1-4) glicosídica ^[32, 34-35]. O grau de polimerização, n, varia entre 10 000 e 15 000, em que n é dependente do material de origem da celulose. Os grupos hidroxilas e a sua capacidade de fazer ligações de hidrogênio entre as cadeias de celulose regulam as propriedades físicas da celulose. A ligação de hidrogênio intracadeias entre grupos hidroxila e o oxigênio do anel adjacente das moléculas estabilizam a ligação e resulta na configuração linear da cadeia de celulose ^[119, 120].

Figura 4 – Estrutura da celulose. Adaptado da literatura [121, 122].



Fonte: Thakur (2014) e Akil (2011)

Durante a formação da celulose, as ligações de Van der Waals e de hidrogênio entre grupos hidroxila e oxigênios das moléculas adjacentes promovem a união de múltiplas cadeias de celulose, formando fibrilas. A rede de ligações de hidrogênio das cadeias de celulose faz um polímero relativamente estável e dá às fibrilas de celulose alta rigidez axial. A alta energia de coesão que se segue a partir dessas interações físico-químicas explica porque a celulose não possui um estado líquido e estas fibrilas de celulose são os reforços principais em plantas e árvores. Dentro destas fibrilas de celulose há regiões onde as cadeias de celulose são

dispostas em uma estrutura cristalina altamente ordenada e regiões que são de baixa ordem ou regiões amorfas. A celulose possui quatro tipos: I, II, III e IV. A celulose I ou celulose nativa é a forma encontrada na natureza. A sua estrutura é termodinamicamente metaestável e pode ser convertida para celulose II ou III [120, 123, 124].

A celulose I pode ser facilmente transformada a celulose monoclinica II por tratamento alcalino, o que sugere que a celulose II é a forma mais estável. Nesta transformação, o ordenamento em paralelo de cadeias de polímero encontradas na celulose é substituído pelo que parece ser uma configuração antiparalela da celulose II. Ainda está em discussão se esta ordenação antiparalela é devida ao desdobramento ou interdifusão de cristais na cadeia de celulose. Celuloses III e IV podem ser preparadas a partir de uma outra forma reversível de celulose I ou II ou por vários tratamentos químicos [125-127].

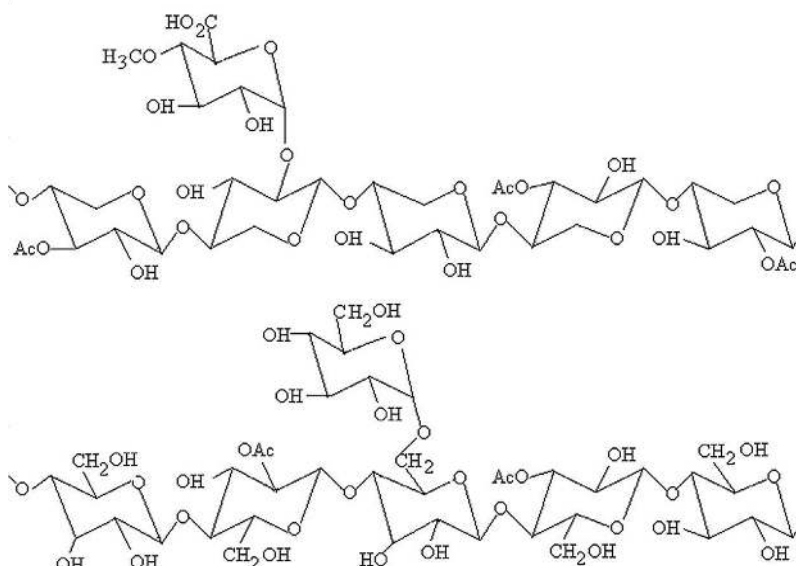
Na sua forma nativa, cristais de celulose não são puros. Regiões cristalinas são interrompidas por estruturas menos ordenadas. Várias sugestões sobre como estas regiões cristalinas e não cristalinas são misturadas têm sido desenvolvidas ao longo dos anos, como os cristais individuais ou fibrilas uniformes, mas hoje em dia o chamado modelo de franjas fibrilares, desenvolvido no final dos anos de 1950 é amplamente aceito. Neste modelo, a microfibrila não é considerada um cristal único, mas sim um arranjo menos estruturado de segmentos cristalinos não uniformes, acompanhados por partes amorfas, longitudinais e laterais [128, 129].

A celulose, o polissacarídeo estrutural mais abundante nas paredes das células (compreende de 15 % a 50 % do peso seco da biomassa da planta), é um polímero linear de unidades de glicose ligadas covalentemente através das ligações glicosídicas de β (1-4) [114].

A hemicelulose (FIG. 5), o segundo componente mais abundante da parede celular com massa seca de 10 a 35 % da planta, é altamente ramificada. A parede celular das árvores é ainda mais reforçada por lignina (5 a 30 % em peso seco, FIG. 6) que está covalentemente ligada à hemicelulose. A lignina age como uma cola na natureza, formando uma barreira protetora que limita a acessibilidade de água e enzima na celulose e dão às plantas o aumento da resistência ao ataque de patógenos e à degradação. A variação nas composições e proporções relativas da estrutura dos elementos em paredes celulares das diferentes espécies de plantas e dos tecidos conduz a um elevado grau de complexidade física e bioquímica de

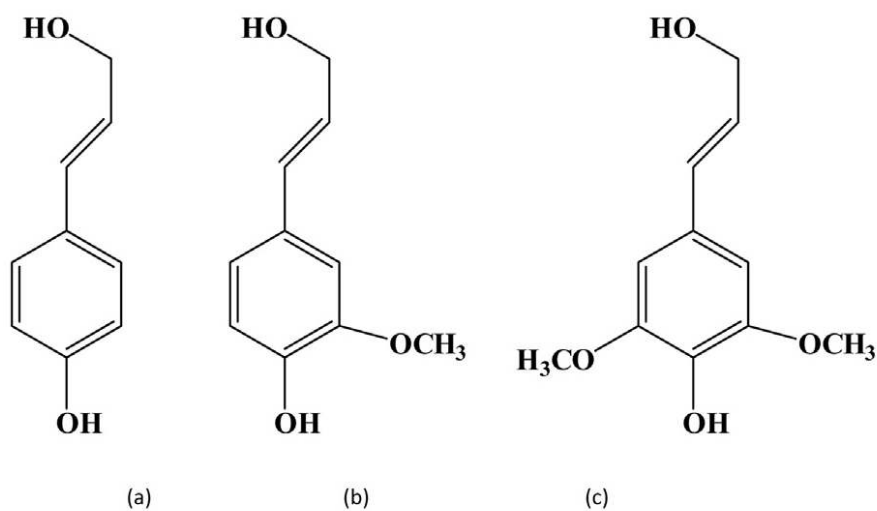
biomateriais de plantas, o que cria um desafio para a caracterização físico-química da biomassa vegetal [30, 124].

Figura 5 – Estrutura da hemicelulose. Adaptado da literatura [121].



Fonte: Thakur (2014)

Figura 6 – Estrutura do monômero da lignina, que pode apresentar três formações diferentes: (a), (b) e (c). Adaptado da literatura [121].



Fonte: Thakur (2014)

Além disso, a estrutura de polissacarídeos dentro da parede celular é amplamente explorada pelos seres humanos na elaboração de uma infinidade de produtos como madeira, comida, aditivos alimentares, papel, fibras, tecidos,

biocompósitos, bioplásticos e biocombustíveis. Todos estes produtos e as suas características dependem profundamente da composição e arranjo estrutural das paredes das células ^[130].

Devido a sua quantidade, a sua natureza renovável, ampla disponibilidade, baixa densidade, alta resistência específica e módulo, alta relação dimensional e de superfície reativa, há diversos estudos sobre a celulose. Geralmente, a celulose monocristalina tem sido descrita com intervalos de comprimento de 100 a 300 nm e diâmetro entre 5 e 20 nm. Sob certas condições de processo, a clivagem transversal da celulose ocorre principalmente na zona amorfa das fibras e libera nanocristais de celulose (*nanowiskers*). As dimensões dos *nanowiskers* dependem tanto da origem da celulose como das condições de reação utilizadas ^[44, 131].

Os *nanowiskers* de celulose não só exibem um elevado módulo de elasticidade de 143 GPa, mas também mostram alterações significativas nas propriedades elétricas, ópticas e magnéticas em comparação com as fibras celulósicas nativas. Há um crescente interesse em compósitos com *nanowiskers* de celulose na última década, devido a melhorias nas propriedades mecânicas e térmicas nos nanocompósitos. Durante os últimos 20 anos, a pesquisa sobre *nanowiskers* de celulose tem sido amplamente desenvolvida. Tem sido utilizadas como fontes de *nanowiskers* de celulose fibras de algodão, fibras de sisal, o linho, fibras de rami, palha de trigo, resíduo de bambu, microfibrilas bacterianas, fibra de grama, polpa de celulose, celulose microcristalina (MCC). O método de preparação mais comum empregado é a hidrólise ácida, incluindo o ácido sulfúrico e ácido clorídrico. Outros métodos, como a hidrólise enzimática e a desintegração mecânica, também têm sido utilizados ^[44, 132].

Os biopolímeros e os biocompósitos são um mercado relativamente novo e crescente, tendo em conta as preocupações recentes da sociedade com a redução das reservas de petróleo e problemas de descarte no ambiente após o final do ciclo de vida dos produtos. Os polímeros derivados de plantas, especialmente aqueles de recursos não alimentares, estão recebendo a atenção, principalmente devido a sua compatibilidade ambiental, propriedades físicas superiores e baixa variação de preços de mercado. Em particular, devido à sua importância na produção de biocombustíveis e bioprodutos a partir de materiais de plantas, muitas pesquisas recentes tem se concentrado no estudo das alterações efetuadas por processos

térmicos, químicos e bioquímicos na estrutura do arranjo de celulose, hemicelulose e lignina [131-132].

Tibola *et al.* (2014) [133] estudaram duas rotas de tratamento, uma química e outra enzimática, retirando nanofibras de celulose da casca de banana. Na rota química eles utilizaram 5 % em massa de uma solução básica de KOH na casca de banana moída, com agitação mecânica durante 14 horas em temperatura ambiente. Após este período, a solução foi lavada e centrifugada e posteriormente tratada utilizando o NaClO_2 , para o branqueamento da celulose. E novamente a celulose foi tratada com uma solução básica de KOH com 5 % em massa de celulose (nas mesmas condições descritas acima) e em seguida tratada com uma solução ácida H_2SO_4 com 1 % em massa de celulose na temperatura de 80 °C durante 1 h. No tratamento enzimático foi utilizado o mesmo tratamento básico com KOH e em seguida foi utilizado 1 mL de xilanase por 50 μg de celulose e permaneceu por agitação mecânica de 150 rpm na temperatura de 45 °C, por 24 horas. Em seguida, a suspensão foi submetida a um banho termostático na temperatura de 80 °C durante 30 minutos, para desnaturar a enzima, e na sequência a suspensão foi lavada com água deionizada e separada a celulose da solução por centrifugação e armazenada a 4 °C num recipiente selado. Neste estudo foi concluído que ambos os tratamentos conseguiram isolar nanofibras de celulose, mas o tratamento químico produziu nanofibras com maior cristalinidade se comparado ao tratamento enzimático.

Takagi *et al.* (2013) [134] estudaram a retirada da celulose de jornais descartados por tratamentos químico e físico. O tratamento químico alcalino foi realizado com 5 % em massa de hidróxido de sódio (NaOH) por 3 h a 80 °C (para remoção da hemicelulose da lignina) e em seguida lavado até atingir o pH neutro. Para o branqueamento da celulose foram utilizados 25 g de clorito de sódio (NaClO_2), 200 mL de ácido acético (CH_3COOH) em 1 litro de água na temperatura de 80 °C para a retirada da tinta de impressão. Em seguida a polpa foi lavada e foi realizado o tratamento por hidrólise ácida, com uma solução com concentração de 64 % de ácido sulfúrico (H_2SO_4) durante 1 hora na temperatura de 70 °C. Após 1 hora, a polpa foi lavada e mantida na água para a separação pelo método de ultrassom durante 1 hora. Após todos esses tratamentos obtiveram nanofibras de celulose.

Kuboki (2014 a) ^[135] estudou o efeito da adição de celulose e PP-*g*-MA na formação de espumas de dois tipos de polipropileno (um linear e outro ramificado). Foram utilizadas as concentrações de 20 e 40 % em massa de celulose (com comprimento de 1 μm a 2 μm) e 3 % de PP-*g*-MA em massa. Com a adição de celulose sem o agente de acoplamento houve um aumento da densidade celular da espuma e que o polipropileno ramificado demonstrou densidades de espuma menor do que polipropileno linear. No entanto, a adição de PP-*g*-MA reduziu a expansibilidade da celulose, resultando em densidades de espuma semelhantes ao polipropileno linear e ramificado. Por outro lado, a adição de PP-*g*-MA e celulose aumentou a densidade de células de ambos os compostos lineares e ramificados, e a densidade celular foi aumentando com o aumento da concentração de celulose. No entanto, não houve diferença significativa na densidade celular de polipropileno puro linear ou ramificado e de seus compósitos. Estes resultados sugerem que o PP ramificado não é necessário como uma matriz polimérica para espuma quando a fibra de celulose é utilizada em PP linear.

Kuboki (2014 b) ^[136] estudou também o efeito da adição de 20 e 40 % em massa de fibras de celulose e 3 % concentração em massa de PP-*g*-MA na formação de espumas de polipropileno. Com a adição de celulose nas espumas houve boa melhora nas propriedades mecânicas daquelas, e a morfologia celular foi produzida com sucesso para uma espuma estrutural. Houve aumento da resistência à flexão, do módulo de elasticidade e resistência ao impacto Izod com o aumento do teor de celulose. A adição da celulose melhorou a morfologia celular e aumentou a espessura da camada de revestimento não espumoso.

Gadioli *et al.* (2014) ^[137] estudaram o envelhecimento acelerado e ambiental de polipropileno com a incorporação de fibras de celulose de eucalipto sob a forma de grânulos com três tipos de tratamentos: branqueada (0 % em massa de lignina), semibranqueada 1 (1,5 % em massa de lignina) e semibranqueada 2 (2,4 % em massa de lignina). A concentração de fibras de celulose de eucalipto utilizada foi de 30 % em massa de polipropileno e como agente de acoplamento foi utilizado o PP-*g*-MA com concentração de 6 % em massa para cada tipo de tratamento das fibras de celulose. Foi utilizada para o processamento dos compósitos uma extrusora de dupla rosca com perfil de temperatura de 160 a 180 °C, com rotação máxima de 300 rpm. Houve aumento na resistência à flexão de 70 % para o compósito reforçado com fibras branqueadas, 63 % para o compósito com as fibras

semibranqueadas 1 e 73 % para o compósito com as fibras semibranqueadas 2, todos estes resultados em relação aos da resina pura. O maior aumento na resistência à tração foi para o compósito com as fibras semibranqueadas 2, com aumento de 73 % em relação ao polipropileno puro. Com este estudo eles concluíram que o compósito de celulose com maior teor de lignina (semibranqueada 2) obteve melhores resultados mecânicos devido a sua maior rigidez em comparação à das fibras de celulose com menor teor de lignina. Em relação ao envelhecimento acelerado e ambiental, o compósito com maior teor de lignina (semibranqueada 2) apresentou maior estabilidade em relação aos outros compósitos, confirmando a atividade antioxidante da lignina presente nas fibras, estendendo este mecanismo à matriz de polipropileno.

6. Polipropileno

Até meados dos anos 1950 as únicas poliolefinas de importância comercial eram o polietileno, poliisobutileno e copolímeros de isobutileno-isopreno (borracha butílica). As tentativas para a produção de polímeros a partir de outras olefinas tinham material de baixo peso molecular, sem valor comercial. Em 1954 G. Natta de Milão na sequência do trabalho de K. Ziegler na Alemanha descobriram que certos catalisadores "tipo Ziegler" eram capazes de produzir polímeros de alto peso molecular a partir de propileno e de muitas outras olefinas. Por variações na forma dos catalisadores Natta utilizados, eram capazes de produzir uma série de diferentes tipos de polipropilenos de elevado peso molecular que diferiam extensivamente em suas propriedades. Uma forma, conhecida agora como o polipropileno isotático foi, em muitos aspectos semelhantes ao polietileno de alta densidade, mas com um maior ponto de amolecimento, de rigidez e de dureza, enquanto que outra forma, o polímero atático, era amorfo e tinha pouca resistência [138].

A exploração comercial foi muito rápida com o polipropileno isotático comercializado pela Montecatini como Moplen já em 1957. A partir deste ano, a taxa de crescimento do consumo desse polímero tem sido elevada, com o material se tornando amplamente utilizado para a fabricação de fibras e filmes. As taxas de crescimento da produção de polipropileno eram geralmente mais elevadas do que

para os outros grandes plásticos e, em meados da década de 1980, o polipropileno ficou em terceiro lugar em produção de plásticos, depois de polietileno e do poli (cloreto de vinila). O nome IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) para o monômero é propeno e essa instituição recomendou o nome polipropeno para o polímero em 1978, um termo raramente utilizado. As regras mais recentes são baseadas no nome do polímero sobre a unidade de repetição constitucional, que neste caso é uma unidade propileno ^[139], já aceito pela IUPAC.

Há muitos pontos de semelhança entre a produção de polipropileno e polietileno utilizando catalisadores do tipo Ziegler-Natta. Em ambos os casos, os monômeros são produzidos pelo craqueamento (*cracking*) de derivados de petróleo como o gás natural ou óleos leves. As modificações detalhadas do processo de polimerização levaram a uma contínua evolução dos materiais disponíveis. Maior controle da distribuição de pesos moleculares levou a polímeros com largas distribuições de massas molares produzidos pela utilização de dois reatores ^[140].

O polipropileno é um polímero de hidrocarboneto linear, contendo pouca ou nenhuma insaturação. Portanto, não é surpreendente que polipropileno e polietileno têm muitas semelhanças, particularmente em suas propriedades de inchamento e comportamento em solução e em suas propriedades elétricas. Apesar das muitas similaridades, a presença de um grupo metil ligado aos átomos de carbono alternados em estrutura de cadeia pode alterar as propriedades do polímero em um grande número de maneiras. Por exemplo, pode causar um ligeiro endurecimento da cadeia, o que pode interferir com a simetria molecular. O primeiro efeito conduz a um aumento do ponto de fusão cristalino enquanto que a interferência com a simetria molecular tenderia a dificultar o movimento. No caso dos polipropilenos mais regulares, o efeito líquido é um ponto de fusão cerca de 50 °C mais elevado do que dos polietilenos mais regulares ^[141].

Os grupos laterais de metil também podem influenciar a alguns aspectos do comportamento químico. Por exemplo, o átomo de carbono terciário proporciona um local para a oxidação de modo que o polímero é menos estável do que o polietileno com a presença de oxigênio. A influência mais significativa do grupo metil é que ele pode levar a produtos de taticidade diferentes, que vão desde estruturas moleculares completamente isotática e sindiotática a estruturas de moléculas atáticas. A taxa de cristalinidade alcançada pelo polipropileno é da ordem de 30 a 65 % e essa variação é dependente da cinética de cristalização, peso molecular e

distribuição de massa molar. Outros fatores como o polímero ser homopolímero / copolímero, presença de aditivos, grau de orientação molecular e do efeito da cristalização induzida por cisalhamento também podem ser responsáveis por essa variação. As moléculas de polipropileno não podem cristalizar numa forma plana em ziguezague como fazem as moléculas de polietileno devido ao impedimento estérico dos grupos metil, mas podem cristalizar em uma forma de hélice, sendo necessárias três moléculas, para uma volta da hélice. Ambas as hélices à direita e à esquerda podem ocorrer, mas as duas formas podem se encaixar na mesma estrutura do cristal [22].

O polipropileno mais comercializado é isotático (iPP). Ele possui morfologia de cristais conhecida como fase- α , mas podem aparecer outras formas cristalinas primárias, com menor presença, como fase- β e fase- γ . Independente da fase, as cadeias são compostas helicoidalmente, com uma distância de repetição de 6,5 Å. A diferença entre uma fase e outra é a simetria da célula unitária, o empacotamento intermolecular e o grau de desordem estrutural. O iPP no estado cristalino geralmente possui morfologias do tipo lamelar e esferulítica da fase- α . A morfologia lamelar é usada para explicar a classificação óptica dos esferulitos na fase- α , conhecida como cruz de malta, indicando a forte relação entre lamelas e esferulitos. As lamelas podem ser definidas como cadeias moleculares dobradas, em que são formadas morfologias com dimensões variando de 5 a 20 nm (no maior lado) e também pode ocorrer sobreposição das lamelas [22].

O ponto de transição vítrea que ocorre em torno de 0 °C no polipropileno torna-o frágil a esta temperatura. Mesmo à temperatura ambiente a resistência ao impacto de alguns *grades* de polipropileno é baixa. Os produtos para o aumento da resistência ao impacto podem ser obtidos por copolimerização em bloco do propileno com pequenas quantidades de etileno (4 a 15 %) [139, 140].

O polipropileno pode ser processado por muitos métodos de transformação de plásticos. Operações de processamento implicam na utilização de temperaturas de fusão entre de 200 a 250 °C. Devido à tendência do polipropileno à oxidação, os tempos de aquecimento deverão ser controlados. A formação da estrutura e das propriedades do polipropileno dependem fortemente da estrutura molecular, das condições de processamento e sua morfologia após o processamento [138, 142].

7 MATERIAIS E MÉTODOS

7.1 Materiais

O polímero utilizado nesse trabalho foi o polipropileno isotático H606 da empresa Braskem, com índice de fluidez de $2,2 \text{ dg min}^{-1}$.

A argila Brasileira utilizada foi a bentonita organofílica “chocolate” fornecida pela empresa Bentonisa da Paraíba. A distância do plano d_{001} dessa argila é de $31,5 \text{ \AA}$ e ela passa completamente na peneira ABNT nº 200 (abertura de $0,075 \text{ mm}$).

A celulose utilizada nesse trabalho foi retirada de papel sulfite descartado, removida de escritório. Ela passa completamente na peneira ABNT nº 20 (abertura de $0,84 \text{ mm}$).

O agente de acoplamento utilizado foi o polipropileno enxertado (PP-*g*-MA) PHH NT015 F MA da empresa Reimax Polímeros. O índice de fluidez deste material é de $11,5 \text{ dg min}^{-1}$, tendo concentração de $1,5 \%$ de anidrido maleico.

O estabilizante e antioxidante de processo utilizado foi o Irganox B215FF (uma blenda de 67% de Irgafós 168 e 33% de Irganox 1010) da empresa Ciba.

7.2 Métodos

7.2.1 Tratamento da Celulose

Foram recolhidos e desfragmentados 4 kg de papel sulfite descartado de escritório. O papel desfragmentado foi colocado em um recipiente, onde foram adicionados 40 L de água e agitados manualmente por 15 minutos até todo o papel estar imerso em água. Após 24 horas o papel foi agitado em um misturador a 2800 rpm por 30 minutos . Repetiu-se esse procedimento por mais duas vezes, totalizando 72 horas de imersão em água e 90 minutos de agitação.

Após as 72 horas , a polpa de celulose foi colocada em um saco de tecido e centrifugada na velocidade de 2300 rpm durante 15 minutos , para a retirada do excesso de água. Em seguida, a polpa úmida foi peneirada em uma peneira ABNT

nº 50 (abertura de 0,297 mm), para reduzir o seu tamanho, e secada em estufa a 60 °C por 72 horas, para a sua completa secagem.

A celulose seca foi colocada, em pequenas quantidades, em um moinho de facas rotativas para reduzir ainda mais o tamanho, se tornando um pó fino, pronto para ser adicionado ao polipropileno pelo processo de extrusão.

7.2.2 Processo de Extrusão e Injeção dos Corpos de Prova

Foram misturados, manualmente, a argila bentonita “chocolate” tratada industrialmente com o Irganox B215 FF e um agente de acoplamento também conhecido com anidrido maleico (PP-*g*-MA). Este último na concentração de 3 % para todas as amostras do nanocompósito, para melhorar a incorporação da argila, com a matriz polimérica. O mesmo procedimento foi realizado com a celulose, com concentração de 3 % de PP-*g*-MA. O nanocompósito híbrido de polipropileno foi produzido adicionando-se a mistura de pó de argila e celulose por incorporação ao polímero em processo de extrusão.

Foi utilizada a extrusora de dupla rosca contra rotante marca Mapplan Copperion com a faixa de temperatura de 180 °C a 205 °C, com rotação de 800 rpm, para a melhor homogeneidade do nanocompósito, com alimentador manual de material. O material foi resfriado em uma banheira de água (temperatura ambiente) e em seguida foi enviado ao granulador para transformar em grânulos. Após este processo, o nanocompósito foi colocado em uma estufa a 60 °C por 48 h, para a secagem completa do material, para serem confeccionados os corpos de prova por processo de injeção.

A injetora marca Battenfeld TM 750/210 foi utilizada na confecção dos corpos de prova para os ensaios de tração, flexão e impacto. A faixa de temperatura de injeção do nanocompósito foi de 170 °C a 190 °C e a temperatura do molde foi de 60 °C, para não promover tensões no nanocompósito. Após a injeção dos corpos de prova, o material permaneceu em ambiente climatizado de 23 °C, por 48 h, antes da realização dos ensaios.

7.3 Caracterização

7.3.1 Ensaio Mecânicos

As propriedades mecânicas dos polímeros são de enorme importância, devido às exigências de que os vários polímeros existentes devem atender, em grande parte, a suas aplicações. Os valores de propriedades mecânicas como resistência à tensão, módulo de elasticidade, alongamento, entre outros, podem servir como apoio em comparação ao comportamento mecânico dos diferentes polímeros, assim como na avaliação dos efeitos da alteração do polímero base (reforços, cargas, aditivos, plastificantes, entre outros). A análise das propriedades mecânicas destes materiais é uma das considerações fundamentais a serem estudadas no processo de seleção dos materiais poliméricos para o projeto de uma peça ou de um produto. Estes valores são obtidos por meio de ensaios mecânicos padronizados, nos quais se destacam os ensaios de solitação mecânica de tração e flexão. Os resultados dos ensaios mecânicos de tração e flexão são obtidos como curvas do tipo tensão x deformação. Estes ensaios são realizados através da aplicação de uma tensão ao material sob condições de ensaios controladas. Durante o ensaio, a tensão suportada pelo material e a sua deformação são registrados ^[143].

Na máquina universal de ensaios são executados os ensaios de tração e flexão. Ela consiste basicamente de um arranjo constituído por duas travessas (uma móvel e outra fixa), uma célula de carga (fixada na travessa móvel), um mecanismo de direcionamento (também fixada na travessa móvel), extensômetro e acessórios de fixação dos corpos de prova. O mecanismo de direcionamento controla a direção (para cima ou para baixo) e a velocidade da travessa móvel, deverá ser constante e predeterminada para cada tipo de ensaio mecânico ^[143, 144].

Para estes ensaios mecânicos são utilizados corpos de prova com geometrias, dimensões e tolerâncias dimensionais específicas para cada norma técnica, no entanto dentro de uma mesma norma, elas podem ser diferentes, dependendo do comportamento mecânico do polímero a ser estudado. Uma quantidade mínima de cinco corpos de prova é estabelecida para cada tipo de ensaio mecânico. Os corpos de prova produzidos pelo processo de moldagem por

injeção possuem normas específicas para a sua preparação. Para estes ensaios, os corpos de prova devem ser produzidos da forma mais homogênea possível ^[144].

Os corpos de prova foram confeccionados conforme normas ASTM D638 tipo I para tração ^[145], ASTM D790 ^[146] para flexão e para impacto IZOD ASTM D256 ^[147]. A velocidade do ensaio foi conforme a norma ASTM para tração, flexão e impacto. Os corpos de prova para os ensaios mecânicos foram acondicionados na temperatura de 23 ± 2 °C e umidade de 50 ± 5 % por 48 horas antes do início dos ensaios. Foram utilizados 10 corpos de prova por ensaio.

7.3.2 Ensaio de Tração

O ensaio de tração em termos de propriedades mecânicas dos materiais é o mais representativo dentre outros ensaios mecânicos, pois representa o quanto o material resiste sob tensão e qual seu alongamento. O módulo de elasticidade tem enorme importância, pois transmite os limites de tensão suportados por um produto em uso, sem que ele seja permanentemente deformado. O conhecimento da curva tensão *versus* deformação em um ensaio de tração permite uma análise aprofundada do desempenho geral deste material ^[22].

Para o ensaio de tração foi utilizada a máquina universal de ensaios Kratos KE 2000 MP, com uma célula de carga de 20 kN, com velocidade constante de ensaio de 5 mm/min. Os corpos de prova possuíam dimensões de 127 mm x 12,7 mm x 3,2 mm.

7.3.3 Ensaio de Flexão

Para este ensaio foi utilizado o método de carregamento de 3 pontos, conforme norma ASTM D790 ^[146].

O corpo de prova possui uma seção retangular, é ajustado em dois apoios fixados a uma travessa fixa, e a aplicação de carga é realizada por meio de uma travessa fixa (terceiro apoio). A aplicação da carga ocorre no centro geométrico entre os dois pontos de apoio. Estes apoios possuem formatos cilíndricos, de modo a evitar indentações ou falhas devido à concentração de tensões nos corpos de prova. O corpo de prova é defletido até ocorrer à ruptura na superfície oposta ao

carregamento, ou até que haja uma deformação máxima de 5,0 %. Para os materiais que não falharem até a máxima deformação permitida neste ensaio é empregado o ensaio de flexão de quatro pontos ^[22, 144].

Para o ensaio de flexão foi utilizada a máquina universal de ensaios Kratos KE 2000 MP, com uma célula de carga de 20 kN, com velocidade constante de ensaio de 0,01 mm/min. Os corpos de prova possuíam dimensões de 127 mm x 12,7 mm x 3,2 mm.

7.3.4 Ensaio de Impacto Izod

A resistência ao impacto é uma das propriedades mecânicas muito empregadas para o estudo do comportamento mecânico de polímeros. A habilidade de um polímero suportar impactos acidentais pode ser um fator determinante sobre o sucesso ou o fracasso de seu emprego em uma determinada aplicação. A maioria dos ensaios de impacto é realizada utilizando corpos de prova com entalhe. Este método tem o alvo de simular o processo de ruptura sob impacto de um polímero que apresente um defeito que pode ser gerado no processo de fabricação do mesmo. Os entalhes ou defeitos de processo são geradores de concentração de tensões locais que prejudicam o material, uma vez que a concentração localizada das tensões excede a sua resistência mecânica e proporcionam o processo de ruptura do mesmo ^[143, 144].

Estes ensaios podem ser realizados por meio de máquinas que usam martelos fixados a pêndulos ou em queda livre. Recentemente a célula de carga é fixada no martelo, que identifica no momento do impacto a força na qual o corpo de prova foi submetido durante o ensaio de impacto. Neste ensaio, o corpo de prova deve ser entalhado devido à necessidade de gerar concentração de tensões localizadas na extremidade do entalhe para promover fratura frágil ao invés de fratura dúctil. No ensaio de impacto *Izod* o corpo de prova a ser ensaiado é colocado na forma vertical em relação à base do equipamento, idêntico a uma viga em pé. O entalhe é colocado no mesmo lado que o martelo do pêndulo atingirá o corpo de prova ^[22, 143].

Os métodos de fabricação de corpos de prova podem ter um efeito significativo nos valores medidos nas propriedades do material. Os corpos de prova

podem ser moldados diretamente ou usinado a partir de amostras que foram moldadas por compressão, injeção ou extrusão. Cada método de transformação envolve uma série de variáveis, como a temperatura de fusão, temperatura de resfriamento do molde ou matriz e a velocidade de cisalhamento, que influenciam diretamente nas propriedades do material ^[148].

Este ensaio foi realizado conforme norma ASTM D256-10 ^[147]. Os corpos de prova foram confeccionados em uma injetora e entalhados, conforme a especificação desta norma.

Para o ensaio de impacto foi utilizado o pêndulo de impacto Panantec ATMI, modelo PCIA 50, com energia de impacto de 50 J. Os corpos de prova possuem dimensões de 63,5 mm x 12,7 mm x 3,2 mm. A profundidade do entalhe nos corpos de prova foi de 2,54 mm e o raio do entalhe foi de 0,25 mm.

7.3.5 Análises Térmicas

A análise térmica refere-se a uma variedade de técnicas em que uma propriedade de uma amostra é medida continuamente com um perfil de temperatura programada. Entre as técnicas mais comuns estão a análise térmica gravimétrica (TGA) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC). Uma curva de análise térmica é interpretada pelas propriedades medidas em função dos dados de temperatura para eventos químicos e físicos que ocorrem na amostra. É frequentemente uma técnica qualitativa e comparativa ^[143, 148].

A análise térmica pode ser utilizada para caracterizar as propriedades físicas e químicas de um sistema sob condições que simulam aplicações reais. As transformações de fase são acompanhadas por transições das propriedades termodinâmicas como fusão cristalina e transição vítrea de materiais poliméricos e as técnicas de análise térmicas são projetadas para medir essas transições ^[143, 149].

7.3.5.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) é o ramo de análise térmica que analisa a variação da massa de uma amostra em função da temperatura no modo de varredura, ou como uma função de tempo no modo isotérmico. Nem todos os

eventos térmicos provocam uma alteração na massa da amostra (por exemplo, fusão, cristalização ou de transição vítrea), mas existem outros eventos importantes que incluem a dessorção, absorção, sublimação, vaporização, oxidação, redução e a decomposição [143, 149].

A TGA é utilizada para caracterizar a decomposição térmica e estabilidade de materiais sob uma variedade de condições e para examinar a cinética dos processos físico-químicos que ocorrem na amostra. As características da alteração de massa de um material são fortemente dependentes das condições experimentais empregadas. Fatores como massa de amostra, volume e forma física, a forma e a natureza do suporte de amostras, a natureza e a pressão da atmosfera na câmara e a taxa de varredura, todos têm influências importantes sobre as características da curva TGA apresentada. A homogeneidade do material a ser ensaiado deve ser boa, para representar adequadamente amostra. No entanto, as amostras poliméricas são muitas vezes ensaiadas na forma de películas, fibras, placas, peletes, grânulos ou blocos [141, 148].

A análise termogravimétrica pode ser realizada sob uma variedade de condições atmosféricas, que incluem a alta pressão (até 300 MPa), vácuo (até 10^{-3} Pa) e à pressão atmosférica na presença de gases inertes, corrosivos, oxidantes ou redutores. As atmosferas podem ser empregadas em condições estáticas ou de fluxo, sendo este último utilizado para remover gases que evoluíram a partir da vizinhança da amostra. Os gases utilizados na análise TGA incluem o ar, Ar, Cl_2 , CO_2 , H_2 , H_2O , He, N_2 , O_2 e SO_2 . As variações no comportamento da atmosfera em diferentes condições experimentais podem resultar em dados errados. A densidade de um gás é uma função da temperatura, da pressão e da natureza do gás. Uma mudança na densidade do gás de purga durante o aquecimento pode resultar em uma mudança de massa aparente da amostra [143, 150].

As análises de TG foram executadas em um aparelho Mettler-Toledo SDTA/851^e, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, de $25\text{ }^\circ\text{C}$ a $650\text{ }^\circ\text{C}$, em atmosfera inerte sob fluxo de N_2 (50 mL min^{-1}) e em atmosfera reativa de O_2 (50 mL min^{-1}). Este ensaio foi realizado no Laboratório de Caracterização de Polímeros do Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP). As amostras foram acondicionadas em cadinhos de alumina de $40\text{ }\mu\text{L}$, seguindo a norma ASTM D6370-99 [151]. O nitrogênio, na forma

gasosa, utilizado neste ensaio possui grau de 99,999 %, com nível de oxigênio menor que 1 ppm, da empresa White Martins.

7.3.5.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Existem dois tipos de equipamentos para esta análise térmica que diferem em configurações que podem ser divididas em dois grupos: DSC de fluxo de calor e DSC de compensação de potência. Para este estudo foi utilizado o DSC de fluxo de calor. Esta técnica consiste em colocar a amostra a ser ensaiada e a referência em cadinhos metálicos idênticos sob um disco termoeletrico em uma única fonte de calor, controlados por termopares que identificam as variações de temperatura, entre a amostra e a referência em função do tempo ou da temperatura [143, 149].

Por intermédio desta técnica é possível determinar as temperaturas de transição vítrea e fusão dos polímeros, além de determinar o pico de cristalização e o cálculo da cristalinidade, informações estas muito importantes para a caracterização de novos materiais. Para o cálculo de cristalinidade foi utilizado a entalpia padrão de fusão (ΔH_{f0}) de um polímero 100 % cristalino no valor de 209 kJ kg^{-1} [152, 153].

As análises de DSC foram executadas em um aparelho Mettler-Toledo DSC822^e, utilizando-se um programa de aquecimento de 25 °C a 230 °C a 10 °C min^{-1} , mantendo-se por cinco minutos e resfriando-se até a razão de aquecimento de 25 °C com subsequente reaquecimento de 25 °C a 280 °C a 10 °C min^{-1} , sob atmosfera inerte de nitrogênio. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Caracterização de Polímeros do Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP). As amostras foram pesadas entre 10 e 15 mg e colocadas em cadinhos com tampas de alumínio seguindo a norma ASTM D3418-03 [154]. O nitrogênio, na forma gasosa, utilizado neste ensaio possui grau de 99,999 %, com nível de oxigênio menor que 1 ppm, da empresa White Martins.

7.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica fundamental para a resolução de problemas e compreensão das relações entre estrutura e propriedades em processos de materiais poliméricos. A maioria dos métodos de preparação de amostra para polímeros envolve processos de fratura que devem ser compreendidos para a melhor interpretação da imagem. Os materiais com baixa condutibilidade, como a maior parte dos polímeros, necessitam de revestimentos condutivos. O revestimento da amostra por uma camada fina de um material condutor tem como objetivo evitar o acúmulo de carga negativa. Os metais mais utilizados são: ouro, liga de ouro-paládio, platina, alumínio e carbono. Para imagens de topografia formadas por elétrons secundários, é adequado o uso de ouro ou liga de ouro-paládio, uma vez que estes metais otimizam o rendimento deste sinal. A aplicação de revestimentos de metal é um método de preparação de amostras que podem resultar em danos à amostra e mascarar a interpretação de detalhes da imagem. Em muitos casos, as amostras revestidas são preparadas pela técnica de *sputtering* ^[143].

Uma grande vantagem do MEV para observações de superfície é que a preparação da amostra é geralmente simples. A fratura frágil de corpos de prova de materiais poliméricos é um dos métodos mais comuns de preparação para observar a microestrutura no MEV. As superfícies de fratura de compósitos são geralmente analisadas para compreender a adesão das fibras ou minerais à matriz e a correlação com as propriedades mecânicas e de análise de falhas. As imagens de elétrons retroespalhados (BSE) são muito úteis quando se examina a superfície de compósitos fraturados porque há o contraste pelo número atômico na amostra com a presença de partículas que não podem ser observados pelo detector. E finalmente, a análise de raios X é útil para identificar a composição química dos elementos que podem ter causado à falha. As imagens podem fornecer informações sobre a região interfacial e a adesão das diferentes fases na mistura. A microscopia eletrônica de varredura dos compósitos e nanocompósitos com cargas minerais podem fornecer detalhes morfológicos, como tamanho, dispersão das partículas, a sua aderência a matriz polimérica para comparar com outros ensaios complementares, com a melhor avaliação das propriedades mecânicas dos materiais ^[155].

As amostras dos nanocompósitos híbridos foram observadas no microscópio eletrônico de varredura FEG FEI Inspect F50 após fraturadas, retiradas do ensaio de impacto. Para seu recobrimento com ouro foi utilizado o equipamento Balzers SCD 050 *Sputter Coater* com tempo de recobrimento das amostras de 120 segundos e com tensão de 40 mA.

7.3.7 Difração de Raios X (DRX)

Com a difração de raios X, é possível determinar a estrutura cristalina e sua fração cristalina (percentual) em materiais. A geração de raios X ocorre pelo bombardeamento de um alvo com elétrons de alta energia. Ao acertar o alvo, esses elétrons provocam a emissão de fótons de radiação X, com intensidade e comprimento de onda dependente do alvo que está sendo bombardeado. As fontes mais comuns geradoras de raios X são o cobre, molibdênio, cobalto, entre outros [143].

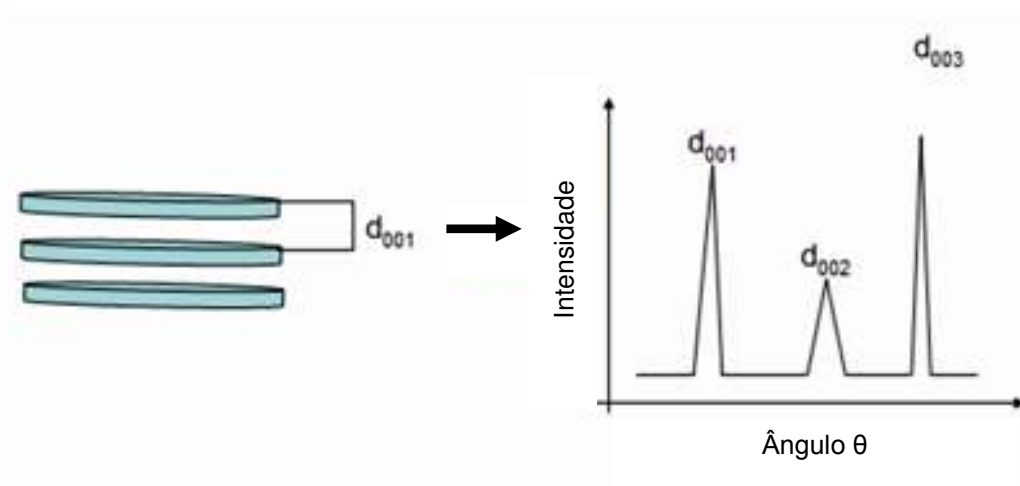
As técnicas de raios X determinam que o feixe de radiação seja monocromático. O monocromador mais utilizado em equipamentos de raios X utiliza o efeito de difração para formar um feixe monocromático. Os cristais de fluoreto de lítio e cloreto de sódio, dentre outros, podem ser usados como monocromadores. O seu princípio de funcionamento segue a lei de Bragg (EQ. 1).

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

sendo n corresponde à ordem de difração, λ ao comprimento de onda da radiação incidente, d corresponde ao espaço interplanar do cristal e θ ao ângulo de difração [143].

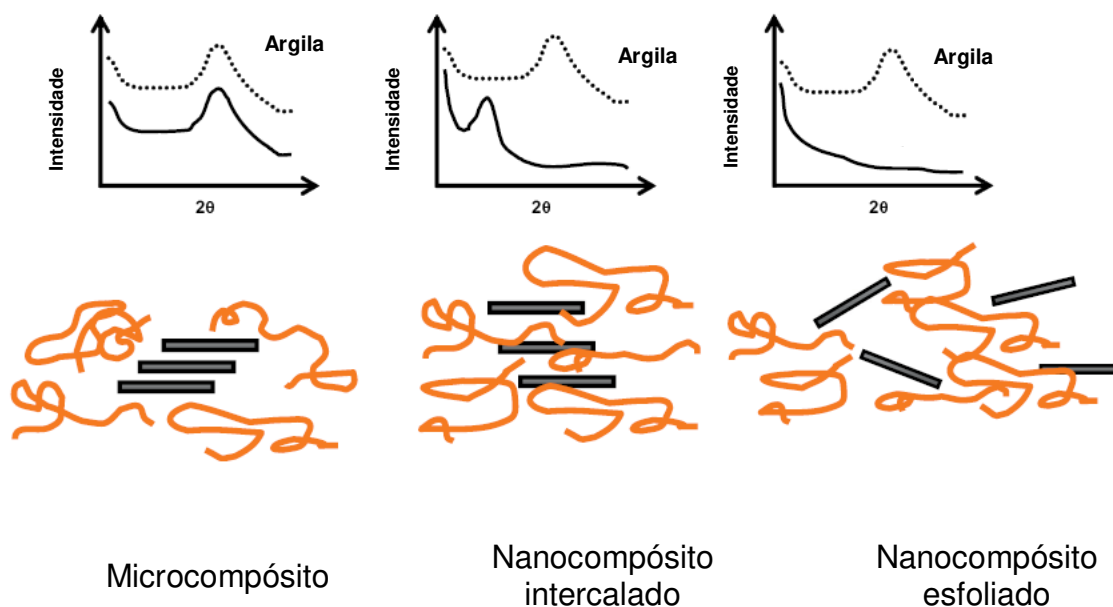
Por intermédio da análise do pico característico, referente ao plano d_{001} (plano este característico das argilas compostas do argilomineral montmorilonita) da argila (FIG. 7) [156, 157], pode-se observar se houve aumento do espaçamento basal ou esfoliação de suas camadas, conforme a FIG 8.

Figura 7 – Representação do espaçamento basal da argila e seu pico relativo em ensaios de DRX [156, 157].



Fonte: Coelho (2008) e Fermino (2011)

Figura 8 – Diferentes estados de dispersão das argilas organofílicas em polímeros pela técnica de DRX. Adaptado da literatura [5].



Fonte: Paul e Robenson (2008)

Com a inserção das cadeias poliméricas entre as camadas da argila há a ampliação do espaçamento basal o que provoca um deslocamento do pico característico do plano d_{001} da argila para ângulos menores. A ausência deste pico geralmente indica a formação de uma estrutura esfoliada [156, 158].

A amostra de argila, da celulose e as amostras do nanocompósito foram analisadas utilizando um difratômetro PANalytical, modelo X'Pert PRO com detector X'Celerator, com tubo de Cu (com energia de 40 kV), com faixa angular de 1° a 70° (2θ), com passo angular de $0,02^\circ$ com tempo/passo de 50 s, totalizando 26 minutos de análise por amostra do Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo (PMI) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP).

7.3.8 Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A utilização da espectrometria na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) tem muitas vantagens, pois a faixa de radiação total passa simultaneamente pela amostra com enorme ganho de tempo. Devido a isso, obtêm-se resoluções extremamente altas. Além disso, os resultados obtidos são manipulados com facilidade. Os resultados de várias varreduras são combinados para reduzir o ruído, e bons espectros podem ser obtidos com pouca amostra [159-160].

Para analisar a argila tratada industrialmente foi utilizado o espectrômetro no infravermelho da marca ThermoNicolet 6700 FTIR com o acessório ATR reflectância, em varredura de 4000 cm^{-1} a 500 cm^{-1} . Este ensaio foi realizado no Laboratório de Caracterização de Polímeros do Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP).

7.3.9 Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX)

A espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) é um método não destrutivo de análise elementar. Ela se baseia no princípio de que cada elemento emite a sua própria linha característica de espectro de raios X. Quando um feixe de raios X incide sobre um elemento alvo, são ejetados elétrons dos orbitais. As vacâncias de elétrons resultantes nas camadas internas são preenchidas por elétrons das camadas externas. Durante este processo, a energia é liberada na forma de raios X secundários conhecidos como fluorescência. A energia dos fótons de raios X emitidos depende da distribuição de elétrons no átomo excitado. Uma vez

que cada elemento tem uma distribuição de elétrons única, cada elemento produz um espectro de raios X original secundário, cuja intensidade é proporcional à concentração do elemento na amostra ^[161].

A FRX pode ser dividida em dois tipos, espectrometria de dispersão de comprimento de onda (WDXRF) e espectrometria de dispersão de energia (EDXRF). Em um espectrômetro de comprimento de onda dispersivo, a radiação emitida pela amostra colide com um cristal de análise. O cristal refrata a radiação de acordo com a Lei de Bragg e passa para um detector que está posicionado para recolher um determinado comprimento de onda de raios X. A maioria dos espectrômetros possuem dois detectores e até seis cristais para permitir a otimização das condições de instrumento para cada elemento ^[162].

Em um espectrômetro de energia dispersiva, a radiação de raios X emitida pela amostra afeta diretamente o lítio no estado sólido derivado do detector de silício. Este detector é capaz de coletar um conjunto de energias de raios X de uma só vez. Portanto, os elementos em toda a tabela periódica ou uma parte selecionada podem ser analisados simultaneamente. A otimização para elementos específicos é realizada através da utilização de alvos e/ou filtros secundários ^[163].

A FRX oferece uma abordagem única para a análise elementar rápida e não destrutiva de líquidos, pós e sólidos. Embora os primeiros elementos da linha de transição são os mais sensíveis, elementos de número atômico 12 (magnésio) e maior podem ser medidos através de uma faixa dinâmica de traço (ppm) para as principais concentrações (percentual) do elemento. A EDXRF é bem adequada para a identificação qualitativa elementar das amostras originais, enquanto WDXRF sobressai em análise quantitativa de alta precisão. Sempre que a análise quantitativa é desejada, deve-se tomar cuidado para utilizar padrões apropriados e contar com os efeitos da matriz elementar desde a sensibilidade inerente do método varia muito entre os elementos ^[163].

Para a amostra de argila, os teores apresentados foram determinados por análise quantitativa em amostra fundida (pastilha) com tetraborato de lítio anidro, por comparação com materiais certificados de referências na calibração de Rochas TBL. A perda ao fogo (PF) foi realizada na temperatura de 1020 °C por 2 horas.

Para a amostra de celulose, os teores apresentados foram determinados por análise sem padrões dos elementos químicos detectados, do flúor a urânio.

A amostra de argila e de celulose foram analisadas utilizando um espectrômetro de fluorescência de raios X PANalytical Axios Advanced do Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo (PMI) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP).

8 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Identificação das Amostras

Na TAB. 1 é apresentada a identificação dos nanocompósitos e compósitos.

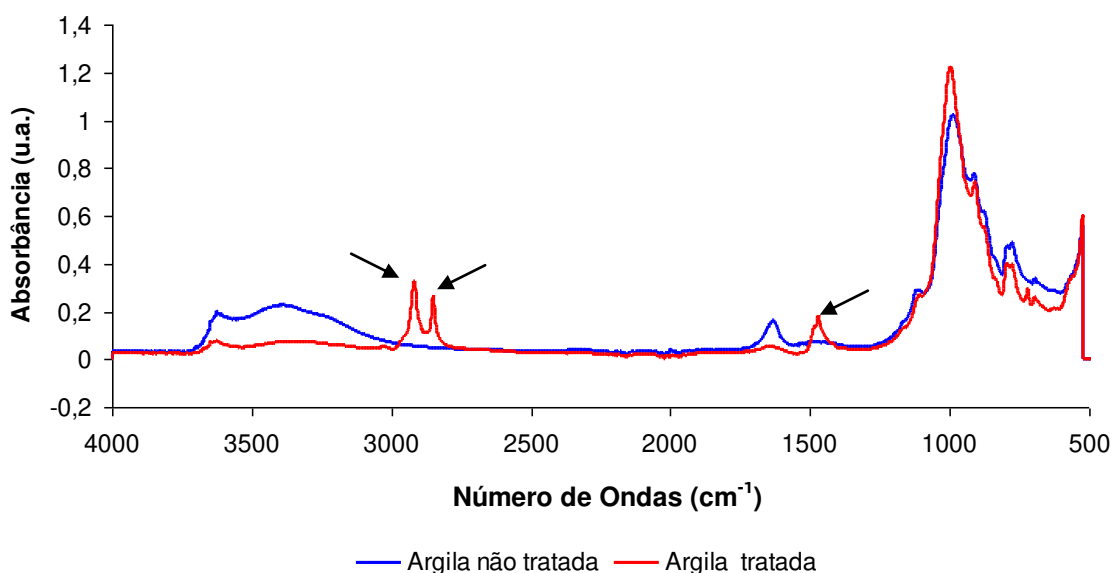
Tabela 1- Identificação dos nanocompósitos e compósitos

Amostra	Identificação
PP puro	Polipropileno puro
PPAM	Polipropileno com PP- <i>g</i> -AM (anidrido maleico)
PPA 1%	Polipropileno com 1 % em peso de argila
PPA 2%	Polipropileno com 2 % em peso de argila
PPA 5%	Polipropileno com 5 % em peso de argila
PPC 1%	Polipropileno com 1 % em peso de celulose
PPC 2%	Polipropileno com 2 % em peso celulose
PPAC 1%	Polipropileno com 1 % em peso de argila e 1 % em peso de celulose
PPAC 2%	Polipropileno com 2 % em peso de argila e 2 % em peso de celulose

8.1 Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Na FIG. 9, são apresentados os espectros da argila bentonita sódica e da argila organofílica obtida industrialmente.

Figura 9 – Espectro de infravermelho da argila

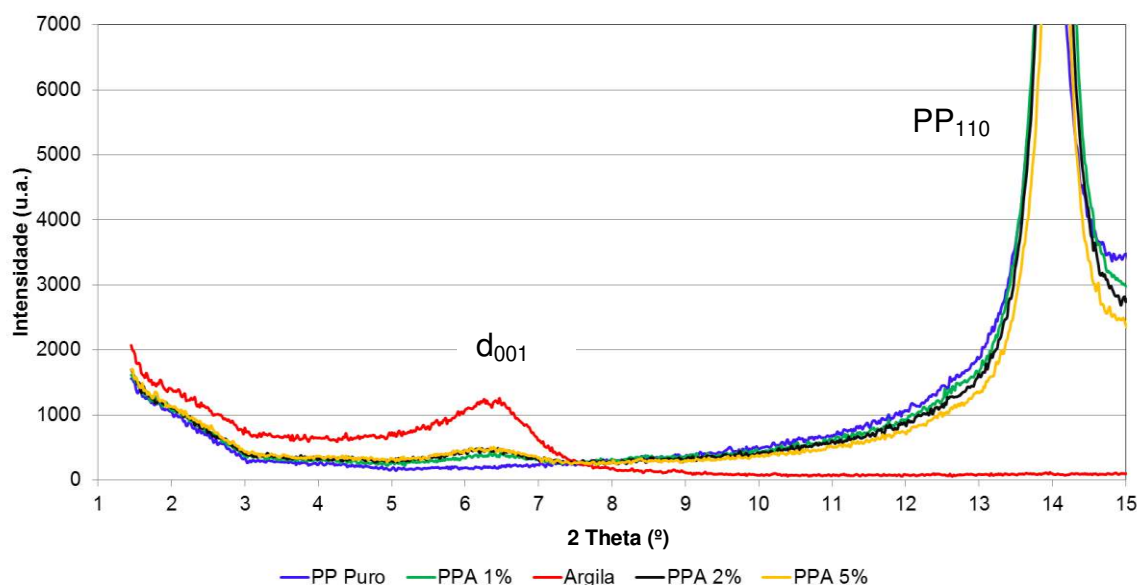


No espectro de FTIR da argila organofílica obtida industrialmente foram observadas bandas de absorção nas regiões de 2917 cm^{-1} e 2849 cm^{-1} que correspondem aos estiramentos assimétricos e simétricos das ligações C-H (dos grupos CH_3 e CH_2) [93, 165-166]. Também foram observadas bandas na região de 1468 cm^{-1} que correspondem às deformações angulares do grupo metil, indicando que os cátions de amônio foram intercalados entre as galerias da esmectita [167].

8.2 Difração de Raios X (DRX)

Nas FIG. 10 a 12 são apresentadas as curvas de difração de raios X dos nanocompósitos híbridos com argila e celulose. Na TAB. 2 são apresentados os valores de espaçamento basal obtidos para a argila obtida industrialmente, e dos nanocompósitos.

Figura 10 – Curvas de DRX dos nanocompósitos com argila



Para as amostras dos nanocompósitos (PPA 1 %, PPA 2 % e PPA 5 %), os picos da argila sofreram um pequeno aumento nos valores das distâncias interplanares. Observou-se que houve uma acentuada diminuição da intensidade dos picos para os nanocompósitos de argila organofílica, pois estes picos praticamente desapareceram. Essa redução da intensidade do pico principal da argila pura em relação aos nanocompósitos sugere uma desorganização das

lamelas da argila, indicando uma provável formação de nanocompósitos de estruturas intercaladas e parcialmente esfoliadas.

Figura 11 – Curvas de DRX dos nanocompósitos híbridos

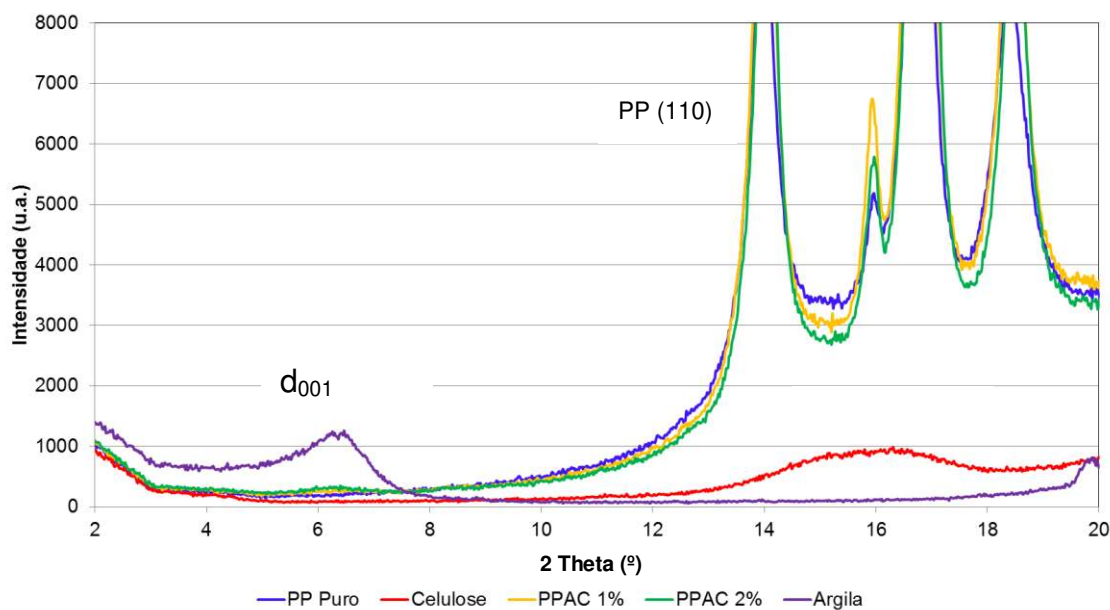
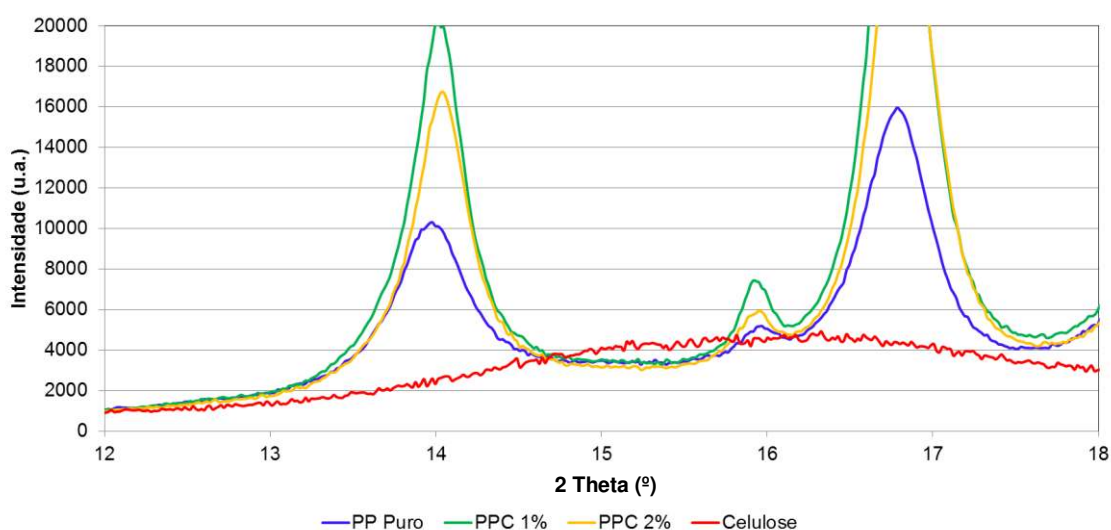


Figura 12 – Curvas de DRX dos compósitos com celulose



Houve variações na cristalinidade dos compósitos com celulose, devido ao aumento da intensidade dos picos, como observado nas FIG. 11 e 12.

Segundo Yadong *et al.* (2014) ^[168] a redução na intensidade e o alargamento dos picos indicam que as placas empilhadas tornam-se mais desordenadas e uma esfoliação parcial da argila ocorre. Estes resultados sugerem

que a dispersão das placas de argila no interior da matriz de polipropileno é significativamente aumentada na presença de PP-*g*-AM.

Tabela 2 - Valores de espaçamento basal (d_{001}) da argila obtidos a partir das curvas de DRX dos nanocompósitos

Amostras	d_{001} (Å)
Argila	13,70
PPA 1 %	13,87
PPA 2 %	14,28
PPA 5 %	14,11
PPAC 1%	13,44
PPAC 2%	13,91

Pelos resultados de DRX há evidências de obtenção de nanocompósitos de argila/polímero intercalados ou parcialmente esfoliados, devido ao aumento da distância interplanar d_{001} .

8.3 Fluorescência de Raios X (FRX)

Nas TAB. 3 e 4 são apresentadas as composições químicas da argila e da celulose retirada de papel descartado.

Tabela 3 – Valores de composição química da argila

Componentes	Porcentagem (%)
SiO ₂	50,80
Al ₂ O ₃	12,50
Fe ₂ O ₃	7,20
Na ₂ O	2,46
MgO	2,38
CaO	0,95
TiO ₂	0,66
K ₂ O	0,30
MnO	<0,10
P ₂ O ₅	<0,10
Perda ao fogo (PF)	24,10

Por meio dos resultados da TAB.3 foi possível observar que os teores de óxidos mais elevados foram de SiO₂ e Al₂O₃ com o total de 63,3 % em massa da

argila, sendo provavelmente de origem dos argilominerais e da sílica livre presente na bentonita. Estes valores são próximos ao relatados na literatura ^[169]. Essa argila bentonita possui a coloração de chocolate devido à maior concentração de óxido de ferro (Fe_2O_3) como foi identificado por esta técnica.

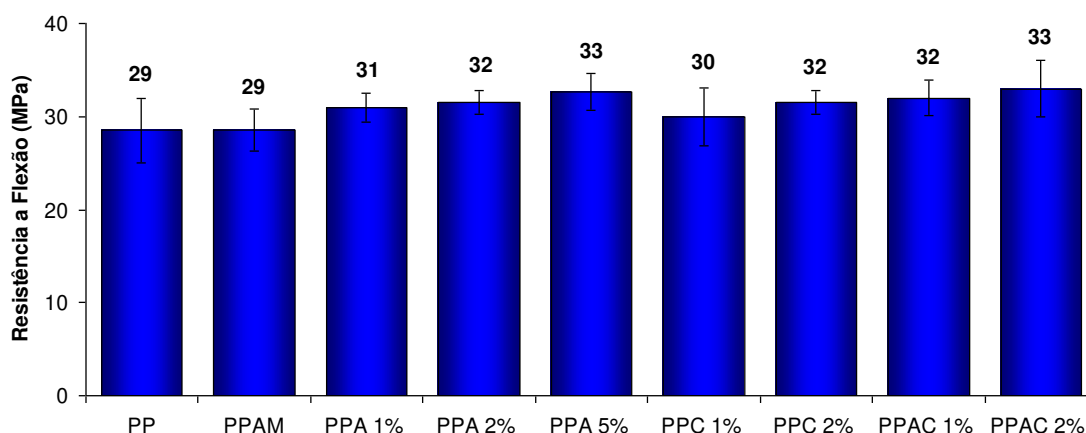
Tabela 4 – Valores de composição química da cinza proveniente do papel

Componentes	Porcentagem (%)
CaO	91,40
Fe₂O₃	4,50
SiO₂	1,38
MgO	0,72
SO₃	0,58
SrO	0,49
Al₂O₃	0,31
Na₂O	0,27
Cl	0,19
ZnO	0,07
P₂O₅	0,07
K₂O	0,02

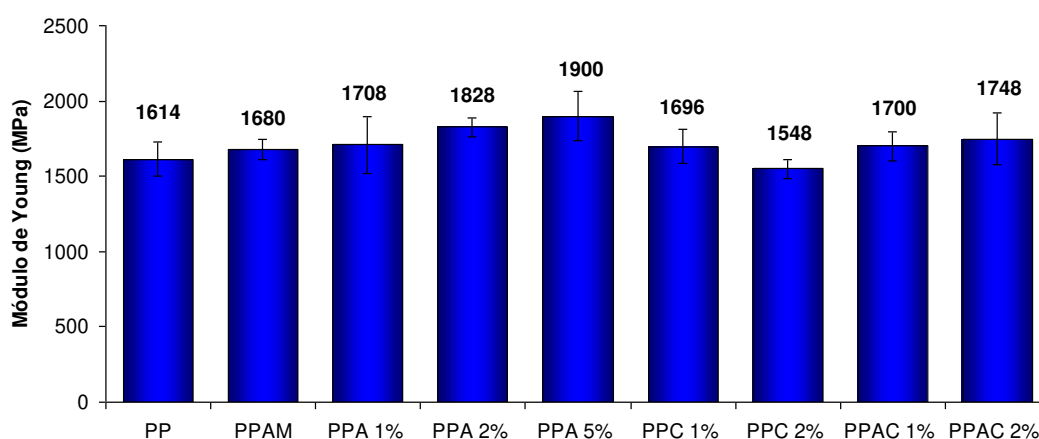
Por meio dos resultados da TAB.4 foi possível observar que o teor de óxido mais elevado foi de CaO com 91 % em massa de celulose que é utilizado como carga e um dos componentes de branqueamento da polpa de papel.

8.4 Ensaio Mecânicos

Nas FIG. 13 e 14 estão apresentados os resultados do ensaio de flexão em três pontos em carga máxima (MPa) e módulo de Young (MPa), respectivamente, para os nanocompósitos híbridos de PP com argila e celulose.

Figura 13 – Valores de Resistência à Flexão – Carga Máxima

Na FIG. 13 os resultados indicam que houve aumento na resistência à flexão na carga máxima, de 12 % para o nanocompósito de PPA 5 % e para o nanocompósito híbrido PPAC 2 % em relação ao do PP puro. O nanocompósito PPA 2 %, o nanocompósito híbrido PPAC 1 % e o compósito PPC 2 % obtiveram 9 % de aumento em relação ao do PP puro. O nanocompósito PPA 1 % houve aumento de 7 % em relação ao do PP puro. O menor aumento, 3 %, foi para o compósito de PPC 1 % em relação ao do PP puro. Não houve alteração da resistência à flexão com a adição de polipropileno enxertado (PP-*g*-MA).

Figura 14 – Valores de Módulo de Young (MPa) – Ensaio de Flexão

Por meio dos resultados é possível observar que, com a adição da argila no nanocompósito, houve um aumento no módulo de Young em relação aos compósitos com celulose e o do PP puro. Segue-se um crescimento à medida que a concentração de argila aumenta. Em relação aos nanocompósitos híbridos, houve

redução do módulo de Young, se comparados aos nanocompósitos com argila e aumento do módulo em relação ao do PP puro.

Houve um aumento de 6 %, 12 % e 15 % no módulo de Young dos nanocompósitos de PPA 1 %, PPA 2 % e PPA 5 % respectivamente, em relação ao do PP puro. Também houve um aumento de 5 % e 8 % no módulo de Young dos nanocompósitos híbridos de PPAC 1 % e PPAC 2 % respectivamente, em relação ao do PP puro. No compósito PPC 1 % houve aumento de 5 % no módulo de Young em relação ao do PP puro.

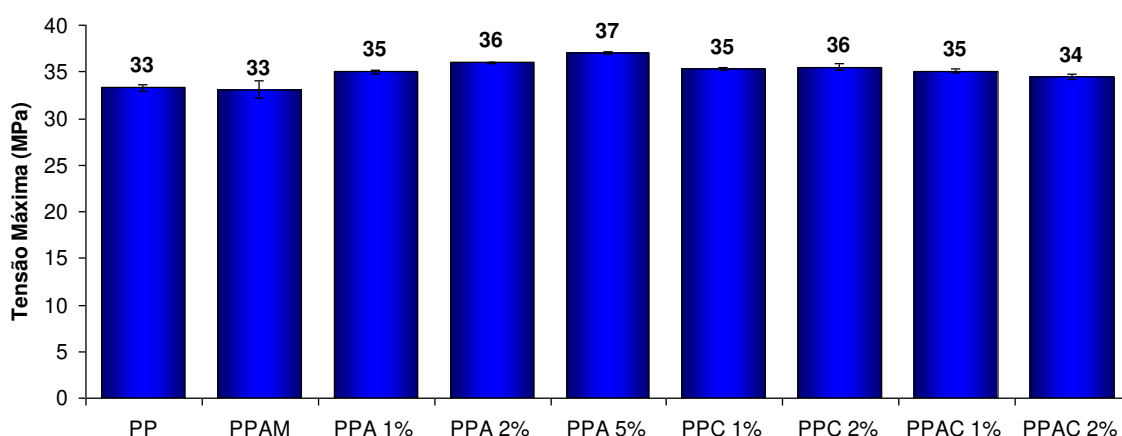
No compósito PPC 2 % houve redução de 4 % no módulo de Young em relação ao do PP. Provavelmente, essa redução ocorreu devido à baixa interação entre a celulose e a matriz polimérica, em razão da diferença de polaridade e da aglomeração da celulose.

O nanocompósito híbrido PPAC 1 % em relação ao nanocompósito de argila PPA 1 % e ao compósito de celulose PPC 1 % praticamente não obtiveram redução no módulo de Young.

Para o nanocompósito híbrido PPAC 2 % em relação ao nanocompósito de argila PPA 2 % houve redução de 4 % no módulo de Young. E do nanocompósito híbrido PPAC 2 % em relação ao compósito de PPC 2 % houve aumento de 11 % no módulo de Young.

Nas FIG. 15 a 17 são apresentados os resultados de tensão máxima (MPa), alongamento na ruptura (%) e Módulo de Young (MPa) obtidos pelo ensaio de tração para os nanocompósitos híbridos com argila e celulose.

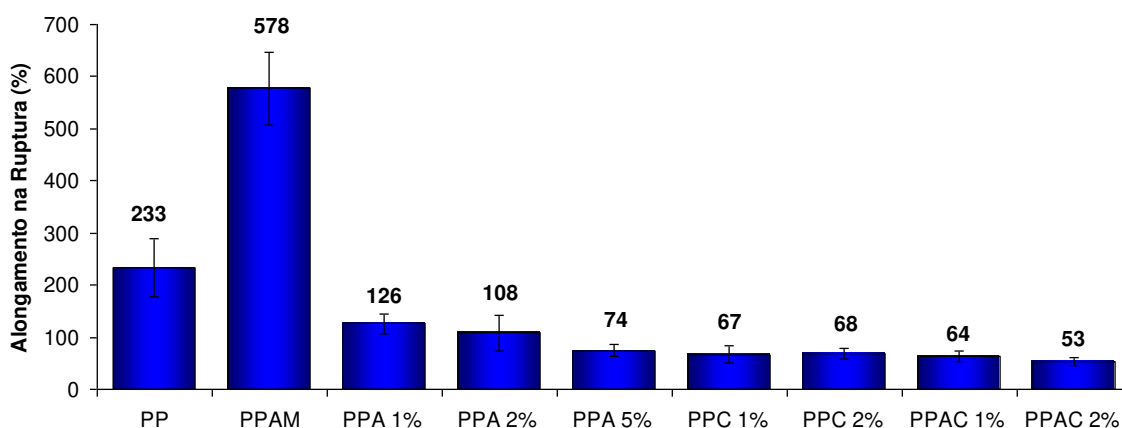
Figura 15 – Valores de Resistência à Tração - Tensão Máxima (MPa)



Por meio dos resultados é possível observar que todas as formulações apresentaram aumento nos valores de tensão máxima em relação ao do PP puro. O nanocompósito de argila, PPA 5 %, apresentou 11 % de aumento no ensaio de tração – tensão máxima, em relação ao PP puro. Para o nanocompósito de argila PPA 1 % e para o compósito de celulose PPC 1 % houve aumento de 6 % nos valores de tensão máxima em relação ao do PP. Para o nanocompósito de argila PPA 2 %, o híbrido PPAC 1 % e para o compósito de celulose PPC 2 % houve aumento de 8 % nos valores de tensão de máxima em relação ao do PP puro. O menor aumento percentual, 3 % no valor de tensão máxima, para o nanocompósito híbrido PPAC 2 %.

Para o nanocompósito de argila, PPA 1 % e o compósito de celulose, PPC 1 % e o híbrido PPAC 1% , obtiveram valores idênticos de tensão máxima no ensaio de tração. Em relação ao nanocompósito híbrido PPAC 2 % houve redução de 3 % em relação ao nanocompósito PPA 2 % e ao compósito PPC 2 %. Provavelmente esta redução é devido a maior aglomeração da celulose neste nanocompósito híbrido.

Figura 16 - Valores de Resistência à Tração – Alongamento na Ruptura (%)



No alongamento na ruptura (FIG. 16), a amostra de PPAM teve o maior alongamento (148 %) em relação ao do PP puro, devido à adição de anidrido maleico. Todas as formulações apresentadas dos nanocompósitos e compósitos obtiveram redução no alongamento na ruptura, em comparação ao do PP puro e ao do PPAM. Isso se deve ao fato de quanto melhor for a ancoragem entre a argila, a

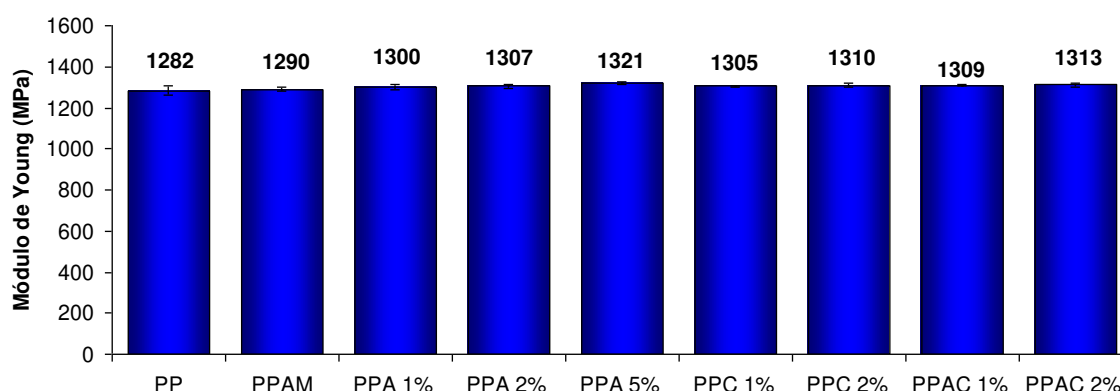
celulose e o polímero menor será o alongamento refletindo a restrição da movimentação das cadeias poliméricas.

O nanocompósito de argila, PPA 1 %, obteve a menor redução, 46 % no alongamento em relação ao do PP puro. O nanocompósito híbrido PPAC 2 %, obteve a maior redução, 77 % no alongamento em relação ao do PP puro. Para os nanocompósitos de argila, PPA 1 %, PPA 2 % e PPA 5 %, com o aumento da concentração da argila houve redução do alongamento de 46 %, 54 % e 68 %, respectivamente em comparação ao do PP puro.

Para os compósitos de celulose, PPC 1 % e PPC 2 %, houve redução de 71 % e 70 % , respectivamente, nos valores de alongamento em relação ao do PP puro.

A adição do agente compatibilizante é acompanhada de diminuição da massa molar do polipropileno o que proporciona maior difusão das cadeias de menor massa molar na matriz polimérica e seu efeito na adesão com a estrutura da argila e da celulose. A adição de PP-*g*-AM apresenta um efeito plastificante com aumento do alongamento. Além disso, a enxertia de cadeias de anidrido maleico nas cadeias do polipropileno causa um aumento nas ramificações do polímero, também podendo afetar o seu comportamento mecânico.

Figura 17 – Valores de Resistência à Tração - Módulo de Young (MPa)

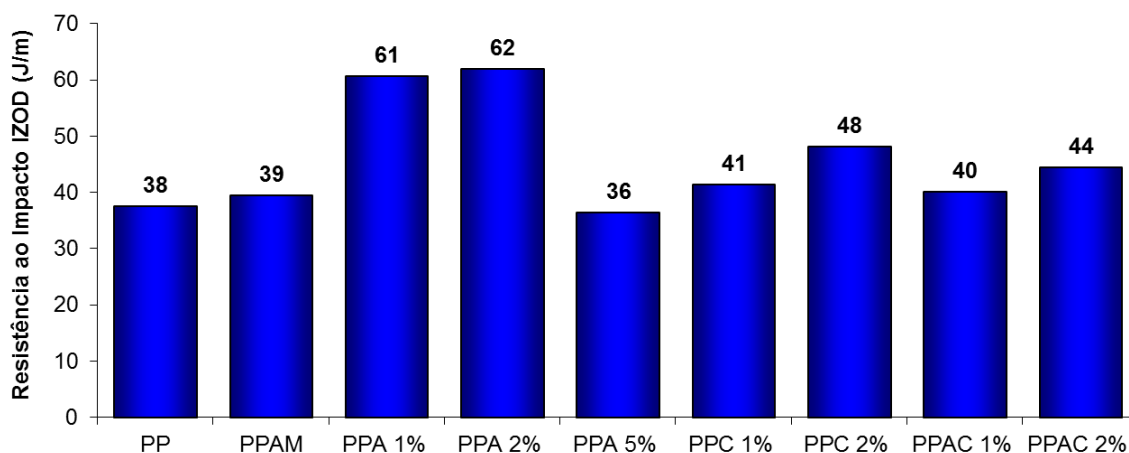


No ensaio de tração - módulo de Young (FIG. 17) houve um pequeno aumento nos valores do módulo em comparação ao do PP puro. O maior aumento foi para o nanocompósito de PPA 5 %, com 3 % de aumento e para o nanocompósito híbrido PPAC 2 %, o aumento foi de 2 % no módulo de Young. Não

houve alteração significativa no valor do módulo de Young com a adição do PP-g-MA em relação ao do PP puro.

Na FIG. 18 são apresentados os valores de impacto IZOD para os nanocompósitos híbridos com argila e celulose.

Figura 18 – Valores de energia de impacto IZOD nos nanocompósitos



Em relação ao do PP puro, exceto o nanocompósito PPA 5 %, todas as outras formulações apresentaram aumento de resistência ao impacto. Os maiores aumentos foram para os nanocompósitos PPA 1 % e PPA 2 % com 61 % e 63 %, respectivamente, na energia de absorção antes da ruptura dos corpos de prova. Essa melhoria pode ser atribuída à absorção da energia de impacto pela argila com a consequente redução da propagação de microfissuras^[61].

Nos compósitos com celulose, PPC 1 % e PPC 2 % houve aumento de 7 % e 21 %, respectivamente, na resistência ao impacto em relação ao do PP puro, demonstrando que os compósitos de celulose também possuem boa absorção de energia antes da fratura.

Os nanocompósitos híbridos (PPAC 1 % e PPAC 2 %) também apresentaram aumento na resistência ao impacto de 5 % e 14 %, respectivamente, em relação ao do PP puro. Porém apresentaram redução máxima, 29 % em relação ao nanocompósito de argila e redução máxima de 8 % para o compósito de celulose. O nanocompósito híbrido de argila e celulose apresentou um desempenho mecânico menor em relação aos nanocompósitos com argila. Nas imagens de MEV foi possível observar aglomeração da celulose em alguns pontos do material, portanto promovendo tensões e reduzindo a absorção do impacto do nanocompósito híbrido.

O PPAM não alterou as propriedades de impacto, em relação ao do PP puro conforme é apresentado neste ensaio.

Fermino *et al.* (2015) ^[170] estudaram as propriedades mecânicas de nanocompósito híbrido com a incorporação de 1 %, 2 % e 5 % em massa de argila e 1 % e 2 % em massa de celulose. Em todas as formulações foram utilizados o polipropileno enxertado com anidrido maleico (PP-*g*-MA) com concentração de 3 % em massa. Foi utilizada uma extrusora de dupla rosca com temperatura de processamento de 165 °C a 195 °C, com rotação máxima de 140 rpm. Houve aumento de 7 % nos valores de resistência à tração para o nanocompósito de polipropileno com 1 % de argila bentonita. Para o compósito de celulose não houve aumento ou redução da resistência à tração. Para o nanocompósito híbrido (argila + celulose) houve um aumento discreto em relação à resina pura. No módulo de Young em flexão houve uma redução aproximada de 3 % para todas as amostras com argila e celulose. Provavelmente essa redução do módulo é devido à diferença de polaridade entre a argila, a celulose e a matriz polimérica. No ensaio de impacto todas as amostras apresentaram uma pequena redução, exceto as amostras com celulose que reduziram 10 % na resistência à absorção da energia do impacto. Possivelmente essa redução é devida à baixa quantidade e falta de homogeneidade da celulose na matriz polimérica, gerando tensões internas, reduzindo a habilidade do material absorver a energia do impacto.

Paiva *et al.* (2006) ^[93] estudaram propriedades mecânicas (tração e impacto) de nanocompósitos de polipropileno com variações de 2,5 % a 10 % em massa de argila Cloisite 20A com adição de PP-*g*-AM, com concentrações entre 7,5 % a 30 %. No ensaio de tração, a amostra com 10 % em massa de argila Cloisite 20A com 30 % de PP-*g*-AM obteve um aumento de aproximadamente 75 % na tensão de ruptura. Foi preparado um *masterbatch* das amostras e, em seguida as amostras foram processadas em uma extrusora de dupla-rosca, com perfil de temperatura de 140 °C a 230 °C e com rotação máxima de 300 rpm. Devido a esse pré-processamento (*masterbatch*), a alta concentração de PP-*g*-AM, pode ser os motivos para a melhora nessa propriedade. No ensaio de resistência ao impacto desse nanocompósito de polipropileno, houve redução de resistência em todas as amostras, sendo que a amostra com 10 % dessa argila e 30 % de concentração de PP-*g*-AM, foi a que obteve a maior redução, de aproximadamente 35 %.

8.5 Análises Térmicas

8.5.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O intervalo de cristalização dos nanocompósitos está apresentado na FIG. 19. São observadas alterações significativas na temperatura de cristalização do polipropileno na presença da argila e da celulose.

Na TAB. 5 são apresentados os valores dos picos de cristalização para os nanocompósitos e compósitos de argila e celulose.

Figura 19 – Curva de DSC - Temperatura de cristalização para os nanocompósitos de PP

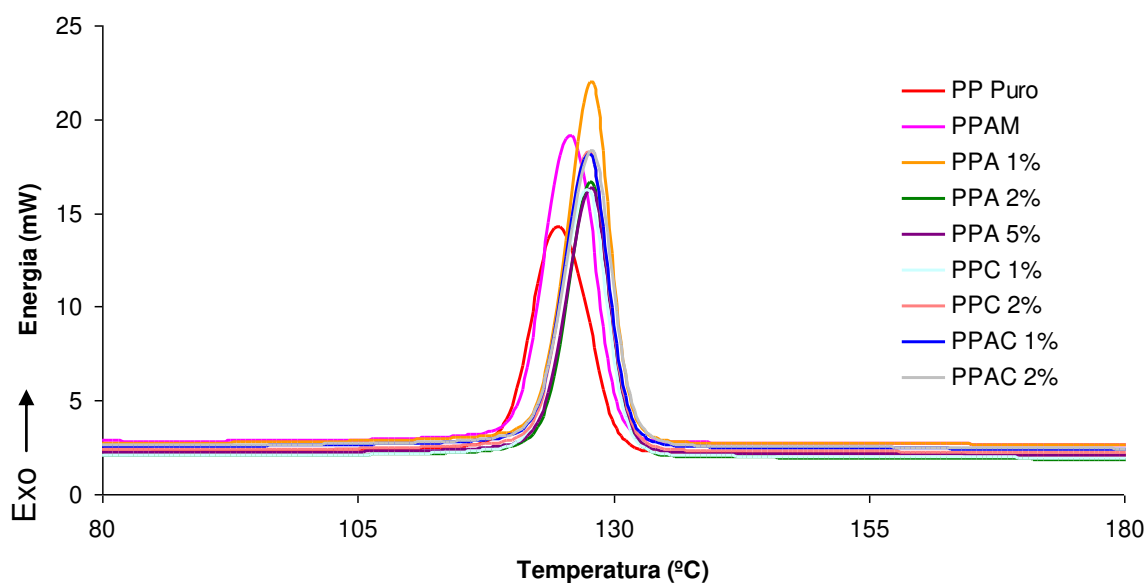


Tabela 5 – Valores de temperatura dos picos e T_{onset} de cristalização para os nanocompósitos de PP com argila e compósitos de celulose

Amostra	Temperatura de pico de cristalização (°C)	T_{onset} cristalização (°C)
PP puro	124,9	129,7
PPAM	126,1	130,1
PPA 1 %	128,0	131,5
PPA 2 %	127,8	131,4
PPA 5 %	127,8	131,4
PPC 1 %	127,3	131,1
PPC 2 %	127,7	131,4
PPAC 1 %	127,7	131,4
PPAC 2 %	127,9	131,9

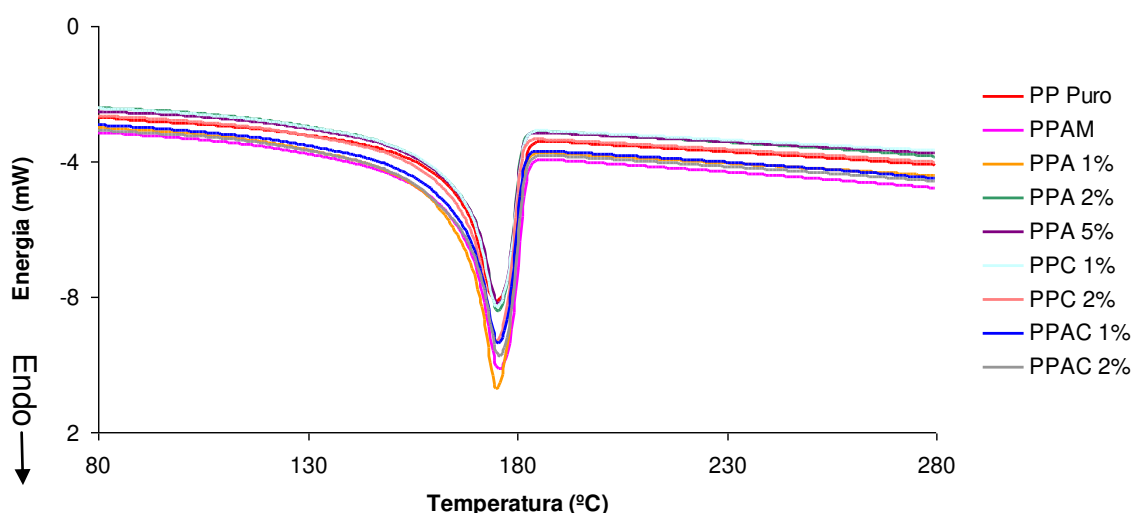
Para a amostra do nanocompósito híbrido PPA 1 % houve a maior variação, 4,9 °C em relação ao do PP puro (TAB. 5), provavelmente devido à argila atuar como um agente nucleante.

Ataeefard e Moradian (2011) ^[171] estudaram a cristalização de de nanocompósitos de PP com argila montmorilonita (Cloisite 20A) e houve um aumento de 5 °C na temperatura de cristalização do nanocompósito. Esse aumento na temperatura foi atribuído às nanopartículas da argila interagirem como um agente nucleante na matriz polimérica, aumentando o número de esferulitos. Geralmente, nanopartículas de argila atuam como sítios de formação de esferulitos.

Deshmane *et al.* (2007) ^[172] estudaram a cristalização de uma argila montmorilonita com 4 % em massa de argila e houve um aumento de 13 °C na temperatura de cristalização do nanocompósito. Nesse estudo também foi atribuído às nanopartículas de argila que atuam como agente nucleante no polipropileno.

Na FIG. 20 são observadas pequenas alterações significativas na temperatura de fusão dos nanocompósitos com argila e celulose.

Figura 20 - Curva de DSC - Temperatura de fusão para os nanocompósitos de PP



Na TAB. 6 são apresentados os valores dos picos de fusão para os nanocompósitos poliméricos de argila e compósitos de celulose.

Tem sido proposto, no entanto, que essas partículas produzem um número muito grande de sítios de nucleação e, por sua vez, reduzem o tamanho de esferulitos resultantes ^[66, 173]. Na presença de argila, que é um agente nucleante,

crístais relativamente maiores são favorecidos, portanto a temperatura de fusão está próxima à do PP puro (TAB. 6).

Tabela 6 – Valores de temperatura dos picos e T_{onset} de fusão para os nanocompósitos de PP com argila e celulose

Amostra	Temperatura de pico de fusão (°C)	T_{onset} fusão (°C)
PP puro	175,1	165,6
PPAM	175,9	166,5
PPA 1 %	179,0	166,8
PPA 2 %	175,6	167,2
PPA 5 %	176,2	166,9
PPC 1 %	177,3	163,6
PPC 2 %	175,2	167,0
PPAC 1 %	175,6	166,3
PPAC 2 %	175,9	166,6

Na TAB. 6 foi observado que o pico de fusão do PP puro de 175,1 °C corresponde à fusão da fase α com o valor próximo encontrado no trabalho de Zhang ^[174]. A adição de argila e celulose aumentou os valores do pico de fusão do polipropileno no nanocompósito, aumentando a resistência térmica do pico.

Fermino *et al.* (2014) ^[175] estudaram as propriedades térmicas por DSC do nanocompósito com a incorporação de argila bentonita “chocolate” com concentração de 1 % em massa, com a adição de 3 % em massa de polipropileno enxertado com anidrido maleico (PP-*g*-MA). Não houve alterações na temperatura de cristalização do polipropileno puro em relação ao nanocompósito com 1 % em massa de argila “chocolate”. Houve uma alteração muito discreta (1 °C) na temperatura de fusão do polipropileno puro em relação ao nanocompósito de argila, variação esta muito pequena para confirmar alguma alteração.

Na TAB. 7 são apresentados os valores de cristalinidade dos nanocompósitos de PP com argila e celulose comparados aos do PP puro, retirados das curvas de DSC. Para o cálculo da cristalinidade dos nanocompósitos e do PP puro, foi utilizada a equação (EQ. 2) ^[100]:

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

Sendo X_c o índice de cristalinidade, ΔH_f é o calor de fusão dos nanocompósitos e do PP; ΔH_f° é o calor de fusão do polipropileno 100 % cristalino (209 kJ kg^{-1}); w é a fração de polipropileno nos compósitos.

Tabela 7 – Valores de cristalinidade dos nanocompósitos de PP com argila e celulose

Amostra	Cristalinidade (%)
PP puro	44,5
PPAM	47,8
PPA 1 %	44,3
PPA 2 %	44,2
PPA 5 %	43,9
PPC 1 %	39,2
PPC 2 %	46,7
PPAC 1 %	47,0
PPAC 2 %	45,7

Houve uma pequena redução da cristalinidade do polipropileno com a adição de argila, à medida que a concentração de argila aumenta no polipropileno, conforme pode ser observado na TAB. 7.

De acordo com Xu *et al.* (2003) ^[176], o tamanho do cristalito do nanocompósito decresce pela introdução de PP-*g*-AM e da argila. Isso pode ser explicado em razão de que o PP-*g*-AM e a argila, agindo como nucleante heterogêneo durante a cristalização do polipropileno a partir do estado fundido, tendem a absorver segmentos da macromolécula um do outro, uma vez que os grupos polares do PP-*g*-AM são afins com os da argila em suas galerias, conseqüentemente o movimento das cadeias é restringido quando começam a cristalizar. Isto justifica os menores valores de cristalinidade obtidos para os nanocompósitos de PPA 1 %, PPA 2 % e PPA 5 % (TAB. 7).

Conforme estudo realizado por MA *et al.* (2002) ^[177] sobre cristalização e cristalinidade de polipropileno com nanoargila, as dimensões dos esferulitos diminuem com a adição de nanoargila. Quanto maior for a concentração de argila, menores serão as dimensões dos esferulitos e mais deformados eles serão. Por outro lado, a nucleação da nanoargila resultou em um grande número de núcleos, causando um grande número de esferulitos em um espaço limitado. Portanto, os esferulitos perfeitos não poderiam se formar quando a concentração de argila for elevada. Além disso, o grande número de núcleos também causaria mais defeitos cristalinos e a argila impediria a movimentação das cadeias do polipropileno. Todos

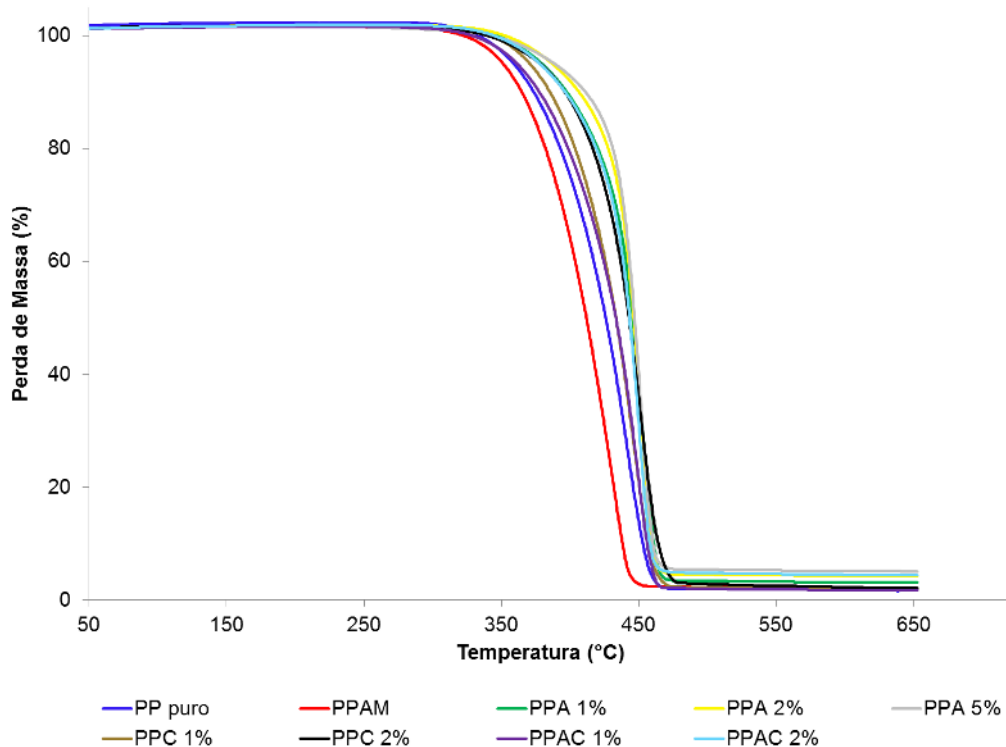
estes fatores contribuem a um menor grau de cristalinidade em relação ao polipropileno puro.

No estudo de Fitaroni *et al.* (2015) ^[178] sobre cristalinidade de nanocompósito de polipropileno com nanoargila, também ocorreu a redução da cristalinidade com a adição de nanoargila. Foi concluído que este comportamento pode ser atribuído à presença das lamelas da argila, que provocou a dificuldade para a movimentação dos segmentos das cadeias poliméricas, reduzindo a cristalinidade.

8.5.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

Na FIG. 21 são apresentadas as curvas de decomposição em atmosfera inerte de nitrogênio para os nanocompósitos híbridos de PP com argila e celulose. Para os compósitos com celulose a estabilidade térmica foi maior em relação ao PP puro e PPAM, porém menores em relação aos nanocompósitos com argila.

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



Na TAB. 8 são apresentados os valores da temperatura inicial de decomposição (T_{onset}) e resíduos dos nanocompósitos híbridos de PP com argila e celulose na atmosfera de nitrogênio.

Tabela 8 – Valores de temperatura de início de decomposição (T_{onset}) do PP, dos nanocompósitos com argila e celulose, sob atmosfera de nitrogênio.

Amostra	Temperatura de início de decomposição (°C)	Resíduos (%)
PP puro	355,7	1,8
PPAM	349,6	2,0
PPA 1 %	384,0	3,1
PPA 2 %	391,0	4,3
PPA 5 %	388,2	5,1
PPC 1 %	373,6	2,0
PPC 2 %	386,1	2,2
PPAC 1 %	369,9	1,8
PPAC 2 %	380,2	4,4
Argila	224,7	80,6
Celulose	289,4	27,0

Na TAB. 8 foi possível observar que a temperatura de decomposição do PP puro e o PPAM foi menor em relação à dos nanocompósitos híbridos, demonstrando que a argila e a celulose promoveram reforço, melhorando a estabilidade térmica. O PPAM (somente com anidrido maleico) apresentou a menor temperatura de início de degradação, devido a enxertia do anidrido maleico inserir ramificações no polipropileno.

Nos nanocompósitos com argila houve o maior aumento de temperatura de início de degradação de 35,3 °C (PPA 2 %) em relação ao do polipropileno puro, demonstrando que a adição de argila aumentou a estabilidade térmica do polipropileno nesta atmosfera.

Nos compósitos de celulose também houve aumento da temperatura de início de degradação de 30,4 °C (PPC 2 %), em relação ao do polipropileno puro, provando que a adição celulose aumentou a estabilidade térmica do polipropileno nesta atmosfera.

Nos nanocompósitos híbridos, houve aumento da temperatura de início de degradação de 24,5 °C (PPAC 2 %), em relação ao do polipropileno puro. Porém

houve redução de 10,8 °C em relação ao PPA 2 %. Com essa redução, a temperatura de início de degradação ficou no intervalo entre os nanocompósitos de argila e os compósitos de celulose.

Pode-se observar, na FIG. 21, que houve a decomposição da matriz de PP das amostras com argila e da celulose, restando somente o resíduo que não está coerente com as quantidades de materiais utilizados.

No estudo de Krump *et al.* (2006) ^[51] a degradação ocorreu a uma temperatura mais elevada na presença de argila. Este comportamento pode ser explicado pela presença de um efeito de difusão, que limita a emissão de produtos de degradação gasosos, resultando em um aumento na estabilidade térmica do material. Portanto, a argila melhorou a estabilidade térmica, agindo como uma barreira ao transporte de produto volátil gerado durante a decomposição do nanocompósito.

Na FIG. 22, são apresentadas as curvas de TGA em atmosfera reativa de oxigênio para os nanocompósitos híbridos de PP com argila e celulose. Na TAB. 9 são apresentados os valores da temperatura inicial de decomposição (T_{onset}) e resíduos dos nanocompósitos híbridos de PP com argila e celulose na atmosfera de oxigênio.

Figura 22 – Curvas de TGA em atmosfera de oxigênio com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹

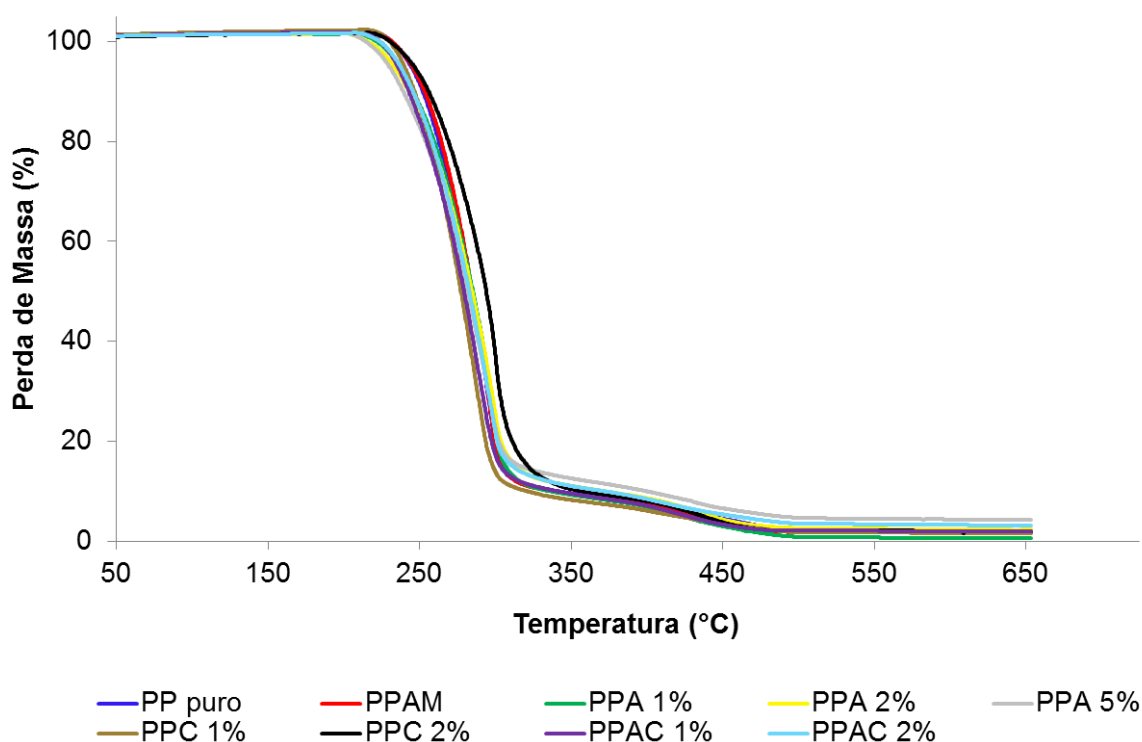


Tabela 9 – Valores de temperatura de início de decomposição (T_{onset}) do PP, dos nanocompósitos com argila e celulose, sob atmosfera de oxigênio.

Amostra	Temperatura de início de decomposição (°C)	Resíduos (%)
PP puro	240,1	1,7
PPAM	245,4	1,9
PPA 1 %	228,2	1,0
PPA 2 %	234,4	2,2
PPA 5 %	231,7	4,2
PPC 1 %	237,9	1,6
PPC 2 %	251,5	1,9
PPAC 1 %	234,0	1,9
PPAC 2 %	235,7	3,1
Argila	226,3	80,2
Celulose	277,2	14,3

Na TAB. 9 foi possível observar que a temperatura de decomposição do PP puro e o PPAM foram maiores em relação à dos nanocompósitos híbridos, demonstrando que a argila e a celulose não promoveram reforço, reduzindo a estabilidade térmica do polipropileno.

Somente o compósito de celulose (PPC 2 %) houve aumento da temperatura de início de degradação de 11,4 °C, em relação ao do polipropileno puro, provando que a adição celulose aumentou a estabilidade térmica do polipropileno nesta atmosfera.

Na atmosfera oxidante, os nanocompósitos com argila apresentaram menor resistência térmica em relação às demais amostras, resultado inverso da atmosfera inerte. A argila auxiliou no processo de oxidação em menor temperatura, provavelmente, devido a concentração de ferro em sua composição química, conforme demonstrado na TAB.3 no ensaio de fluorescência de raios X.

O teor dos resíduos não está coerente com as quantidades de argila e celulose utilizadas nos nanocompósitos híbridos.

8.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Neste ensaio, todas as amostras foram fraturadas no ensaio de impacto e foram analisadas as superfícies de fratura, que foram recobertas com ouro.

Nas FIG. 23 e 24 são apresentadas micrografias com o PP puro e PPAM, como amostras de referência.

Figura 23 – MEV da amostra PP – barra de 50 μm

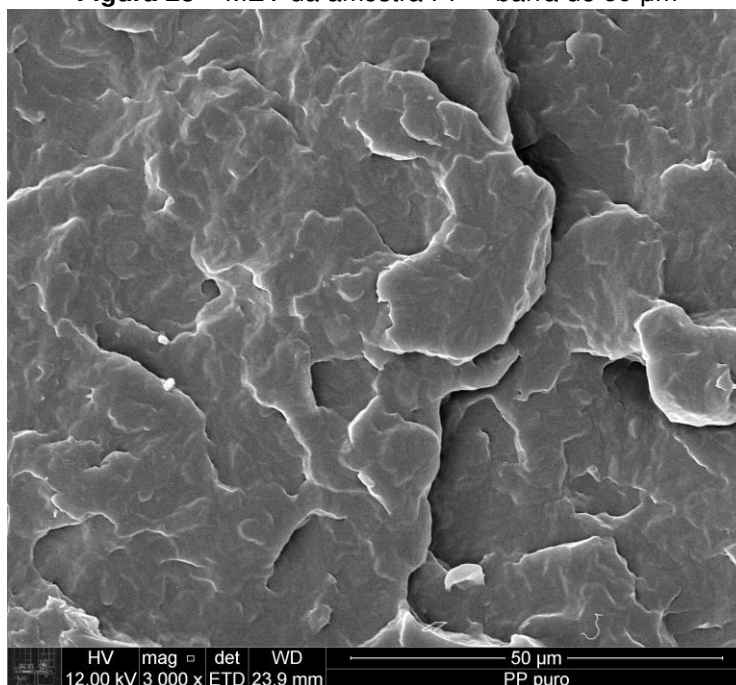
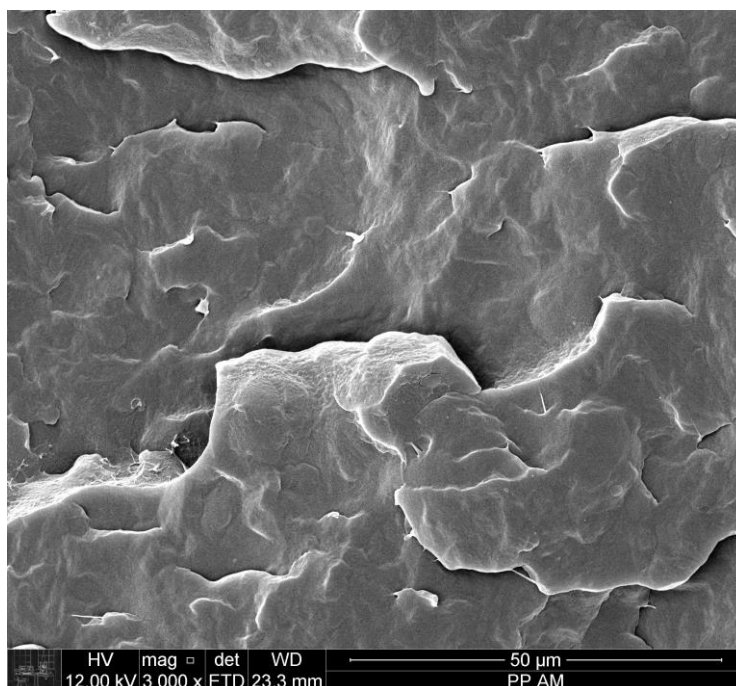


Figura 24 – MEV da amostra PPAM – barra de 50 μm



Nas FIG. 25 a 27 são apresentadas micrografias dos nanocompósitos de polipropileno com adição de 1, 2 e 5 % em massa de argila. Pelo MEV foi possível observar a distribuição homogênea da argila tratada industrialmente adicionada à matriz polimérica, conforme FIG. 25 e 26.

Figura 25 – MEV da amostra PPA 1 % – barra de 50 μm

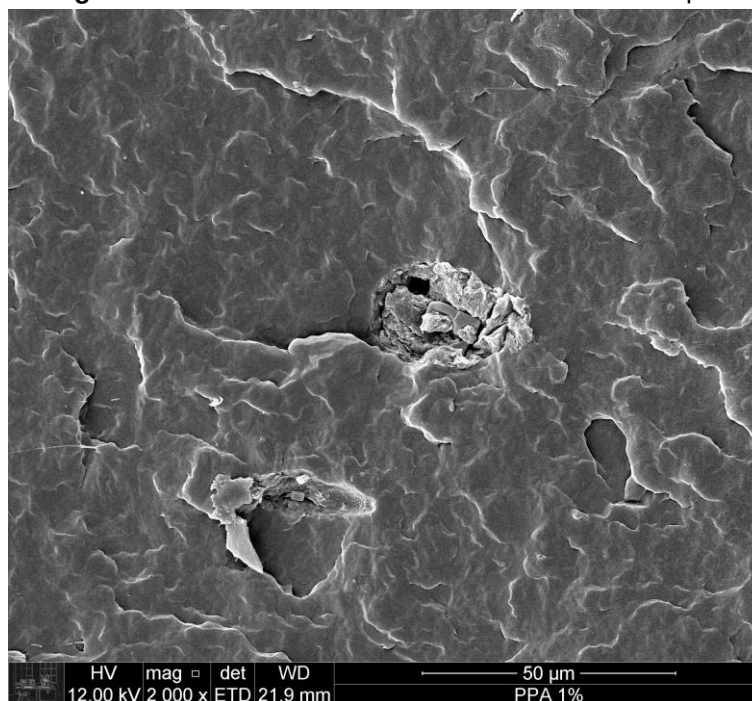


Figura 26 – MEV da amostra PPA 2 % – barra de 50 μm

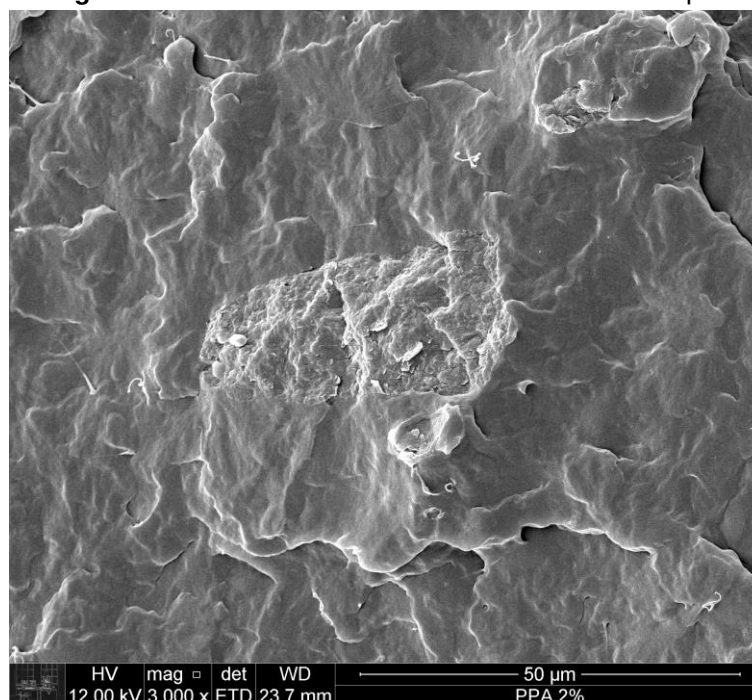
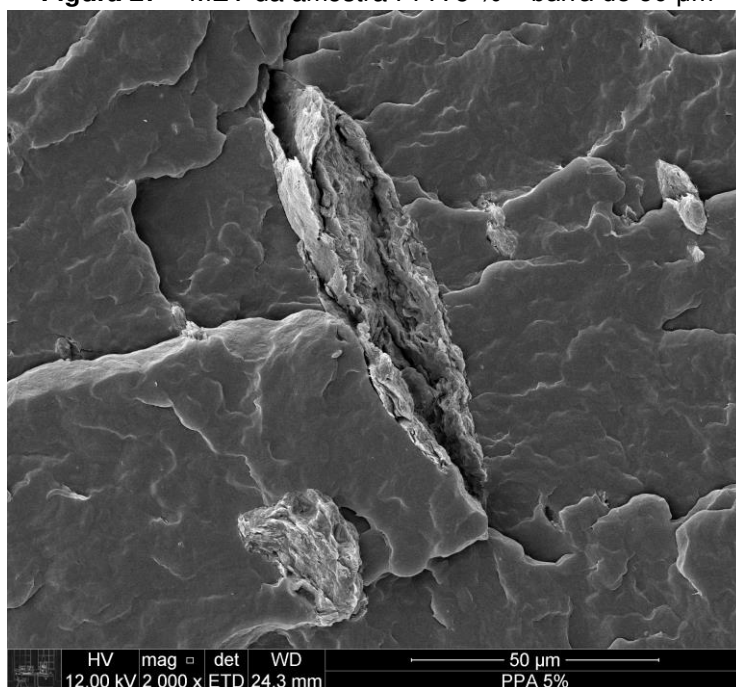


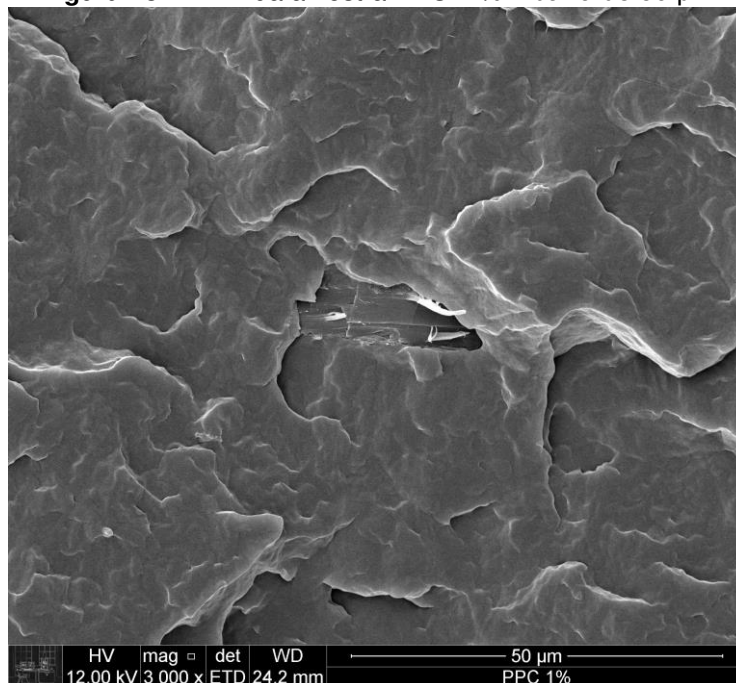
Figura 27 – MEV da amostra PPA 5 % – barra de 50 µm



Na FIG. 27 na amostra PPA 5 % (amostra com 5 % em massa de argila) foi encontrado um tactóide de argila que foi cortado durante a fratura do corpo de prova, demonstrando a forte adesão da argila no polímero.

Nas FIG. 28 a 31 são apresentadas micrografias dos compósitos de polipropileno com adição de 1 e 2 % em massa de celulose. Houve aglomeração das fibras de celulose no polipropileno, como foi verificado nestas micrografias.

Figura 28 – MEV da amostra PPC 1 % – barra de 50 µm



A micrografia da FIG. 29 é uma ampliação da região da fibra de celulose da FIG. 28 para observar no detalhe a boa adesão desta fibra de celulose no polipropileno.

Figura 29 – MEV da amostra PPC 1 % – barra de 30 μm

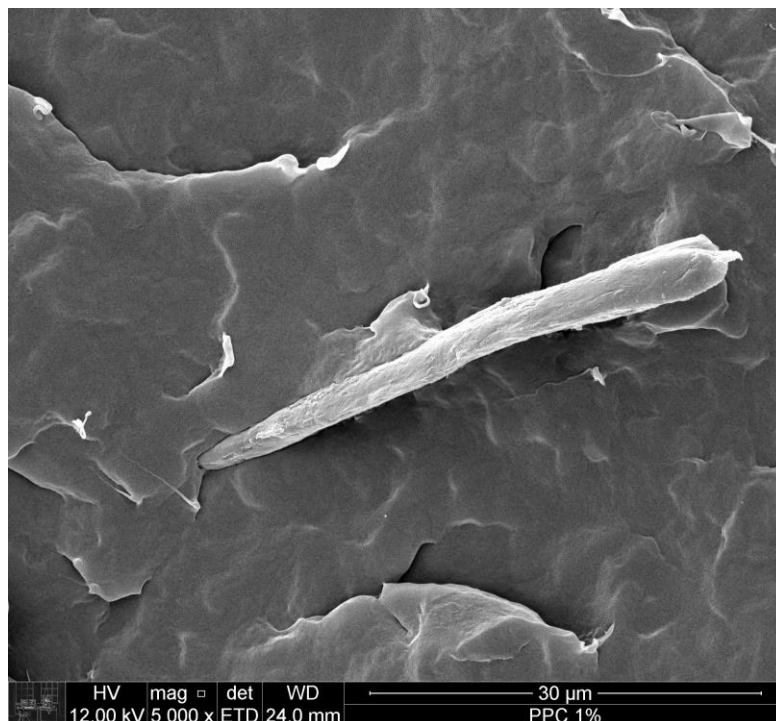


Figura 30 – MEV da amostra PPC 2 % – barra de 50 μm

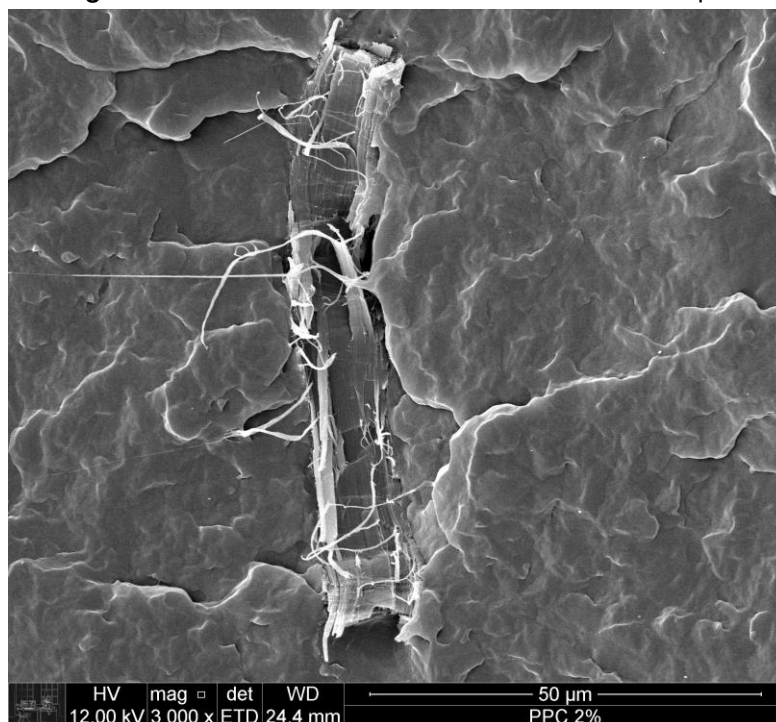
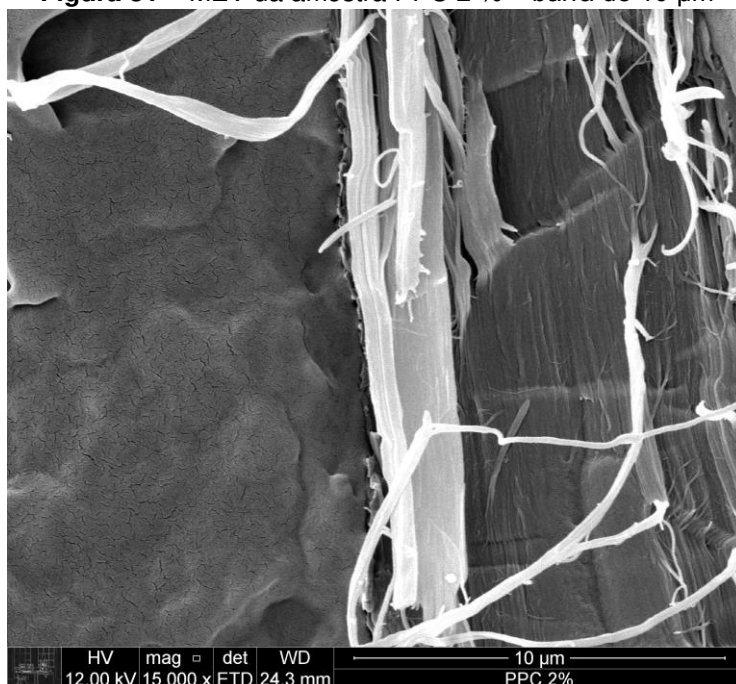


Figura 31 – MEV da amostra PPC 2 % – barra de 10 µm



A micrografia da FIG. 31 é uma ampliação da região de aglomeração das fibras de celulose da FIG. 30 para observar no detalhe estas fibras no polipropileno.

Nas FIG. 32 a 35 são apresentadas micrografias dos nanocompósitos híbridos de polipropileno com adição de 1 e 2 % em massa de argila e 1 e 2 % em massa de celulose.

Figura 32 – MEV da amostra PPAC 1 % – barra de 50 µm

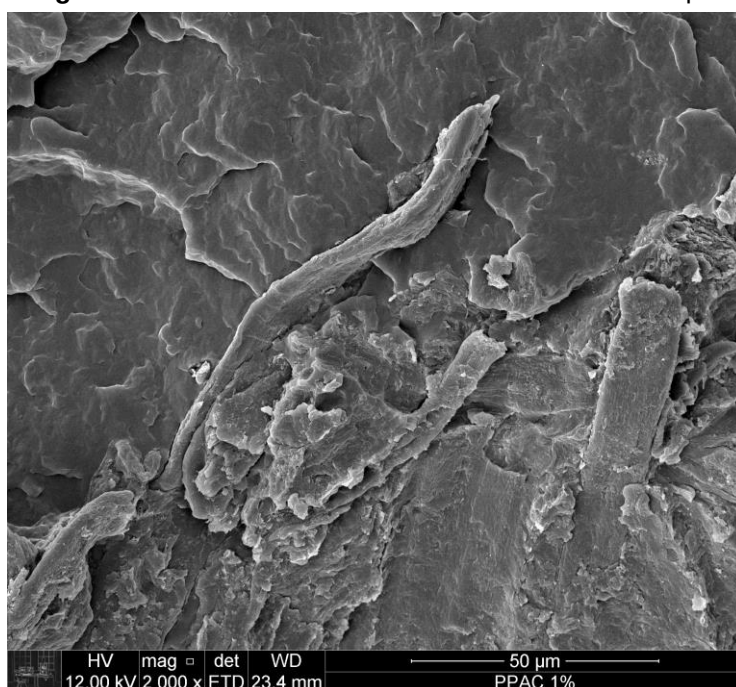


Figura 33 – MEV da amostra PPAC 1 % – barra de 30 μm

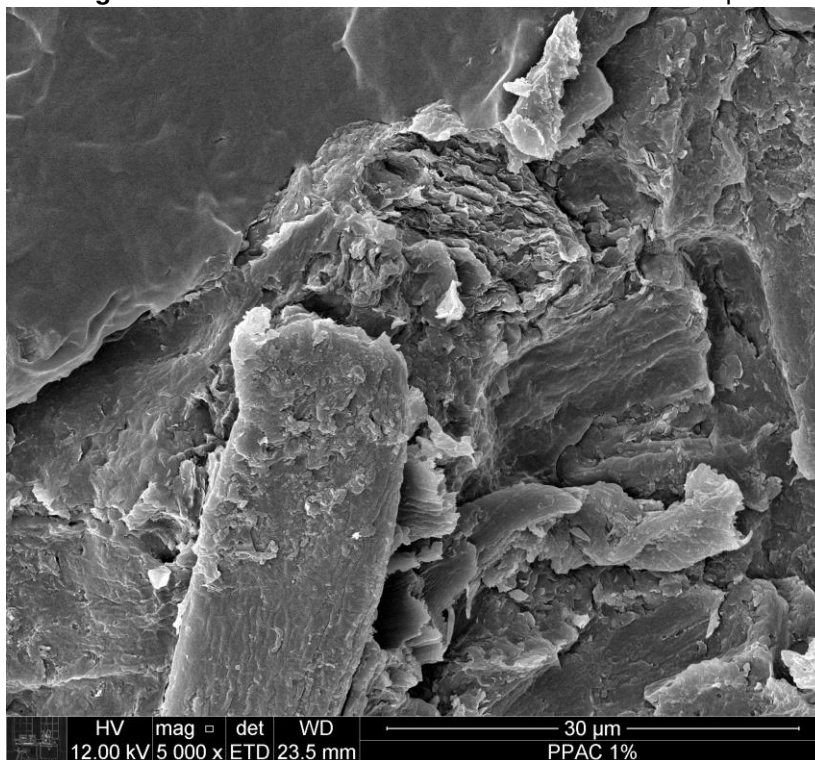


Figura 34 – MEV da amostra PPAC 2 % – barra de 50 μm

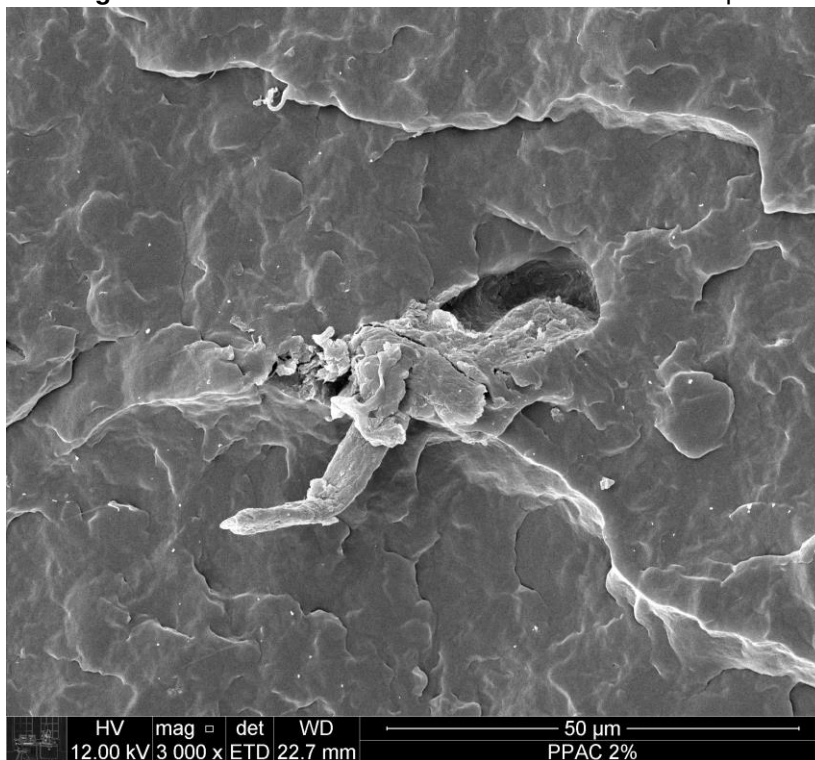
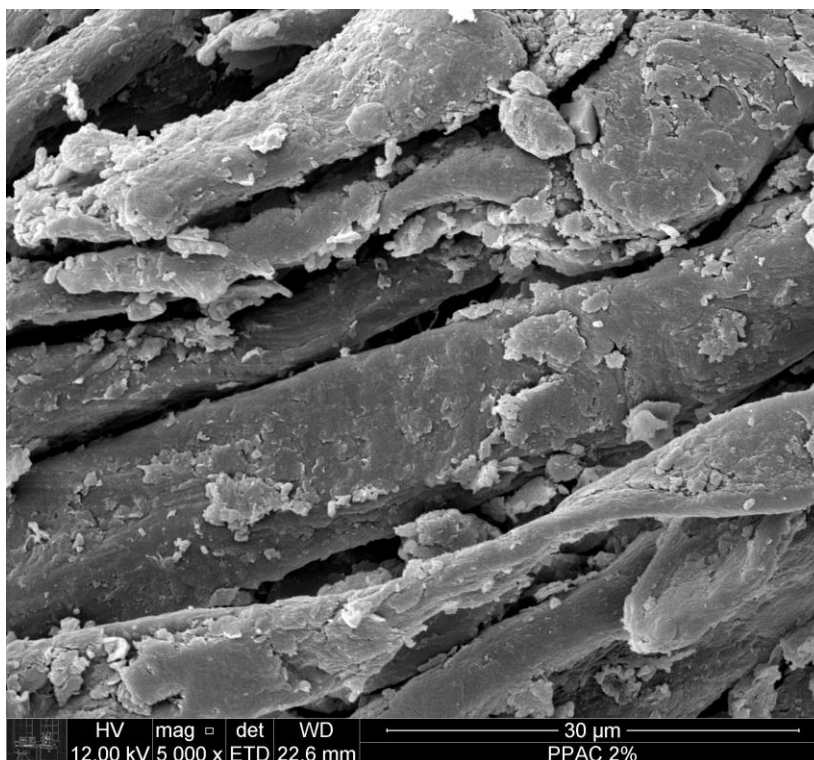


Figura 35 – MEV da amostra PPAC 2 % – barra de 30 μm



A micrografia da FIG. 33 é uma ampliação da região da fibra de celulose da FIG. 32 e a micrografia da FIG. 35 é uma ampliação da região da fibra de celulose da FIG. 34 para observar em maior detalhe a incorporação da fibra de celulose e da argila no polipropileno.

Por meio da microscopia eletrônica de varredura foi possível avaliar a capacidade de adesão na superfície das fibras de celulose com a matriz de polipropileno, como forma de se avaliar a eficiência do agente de acoplamento utilizado para promover a adesão entre as fibras de celulose e a matriz.

Pode-se observar nas FIG. 29 a 32 que há uma boa adesão das fibras de celulose, pois as fibras estavam aderidas à matriz, praticamente nenhuma das fibras foi arrancada ou descolada quando houve a fratura dos corpos de prova.

Este resultado confirma os resultados obtidos pelos ensaios mecânicos, que os compósitos com celulose, no geral, apresentaram aumento de propriedade em relação ao do PP puro.

Os nanocompósitos híbridos de argila e celulose apresentaram resultados inferiores em relação ao nanocompósitos de argila, porém resultados melhores em

relação ao do PP puro. Provavelmente, este valor intermediário entre o PP puro e os nanocompósitos de argila não foi maior devido à aglomeração da celulose que provocou tensões residuais neste nanocompósito híbrido e a maior granulometria da celulose.

Para melhorar a incorporação da celulose no polipropileno seria necessário um tratamento químico na superfície da celulose (tratamento ácido ou alcalino), para facilitar a separação das fibras de celulose, reduzindo a sua aglomeração na matriz polimérica.

9 CONCLUSÕES

Foi desenvolvida metodologia com a qual obteve-se papel sulfite usado na forma de pó passando completamente na peneira ABNT nº 20.

O tratamento industrial realizado na argila foi bem sucedido conforme apresentado nos ensaios de FTIR e DRX.

Os ensaios de DRX evidenciaram a obtenção de nanocompósito argila/polímero intercalados ou parcialmente intercalados/esfoliados.

Nas análises térmicas houve aumento das temperaturas de cristalização e fusão dos nanocompósitos em relação ao do PP puro. Houve redução da cristalinidade dos nanocompósitos devido a argila funcionar como um agente nucleante. Os nanocompósitos híbridos demonstraram uma maior estabilidade térmica em relação ao do PP puro, devido à argila e a celulose restringir a mobilidade das cadeias poliméricas e a entrada de oxigênio.

Nos ensaios mecânicos houve maior aumento de resistência nos nanocompósitos de argila em relação aos nanocompósitos híbridos e aos compósitos de celulose. A argila por possuir uma granulometria menor em relação a celulose reforçou o polipropileno com maior intensidade devido possuir uma grande área de contato superficial com as cadeias do polipropileno em relação a celulose. Em comparação com os nanocompósitos argila/PP obtidos os compósitosPP/papel apresentaram pior desempenho mecânico, dado que a celulose aglomerou-se durante o processamento, prejudicando o seu desempenho, promovendo tensões internas no polipropileno em relação aos nanocompósitos de argila, que apresentaram melhor dispersão na resina polimérica.

Os compósitos de celulose apresentaram melhores resultados em relação a resina pura, promovendo reforço de um microcompósito. A celulose não possui a capacidade de intercalação, propriedade esta intrínseca da argila, outro fator fundamental pelo melhor desempenho mecânico dos nanocompósitos de argila.

Os nanocompósitos híbridos apresentaram valores intermediários de propriedades mecânicas entre os compósitos de celulose e os nanocompósitos de argila devido a diferença de tamanho entre a celulose e argila, pois não promoveram reforço na mesma dimensão de tamanho. Para um maior reforço deste nanocompósito híbrido em relação aos nanocompósitos de argila, seria necessário a

celulose estar com o mesma granulometria, para haver uma sinergia entre a argila e a celulose.

Papel e argila organofílica, incorporados tanto de forma separada como em conjunto, ao polipropileno apresentam potencial de uso na obtenção de compósitos e nanocompósitos argila/polímeros.

PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

Preparar (antes do processo de extrusão) uma pré-mistura de polímero/argila/celulose em um misturador para melhorar a dispersão destas cargas de reforço.

Realizar novos processamentos (extrusão) com diferentes perfis de rosca para polipropileno para aumentar o cisalhamento, deste modo aumentando o poder de mistura polímero/argila/celulose.

Reduzir a granulometria da celulose utilizando um equipamento de corte mais eficiente que o moinho de facas para obter um pó de celulose mais fino.

Tratamento químico (alcalino ou ácido) no papel para melhorar e aumentar a superfície de contato da celulose e do polímero.

Estudar a dispersão da argila no nanocompósito pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET).

REFERÊNCIAS

- [1] GODDARD, W. A., LYSHEVSKI, S. E., IAFRATE, G. J., **Handbook of Nanoscience, Engineering, and Technology**. Boca Raton, London, New York, Washington, D. C. CRC PRESS LCC, 2002.
- [2] EBRAHIMI, F., **Nanocomposites – New Trends and Developments**. Croacia: InTech 2012.
- [3] KOO, J. H., **Polymer Nanocomposites - Processing, Characterization and Applications**. 1ª edição. McGraw-Hill Professional, 2006.
- [4] DUNCAN, T. V., Applications of Nanotechnology in Food Packaging and Food Safety: Barrier Materials, Antimicrobials and Sensors. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 363, p. 1-24, 2011.
- [5] PAUL, D. R., ROBESON, L. M., Polymer Nanotechnology: Nanocomposites **Polymer**, v. 49, p. 3187-3204, 2008.
- [6] BERTINI, F., CANETTI, M., AUDISIO, G., COSTA, G., FALQUI, L., Characterization and Thermal Degradation of Polypropylene - Montmorillonite Nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91 p. 600-605, 2006.
- [7] DONG, Y., BHATTACHARYYA, D., Effects of Clay Type, Clay/Compatibiliser Content and Matrix Viscosity on the Mechanical Properties of Polypropylene/Organoclay Nanocomposites. **Composites: Part A**, v. 39, p. 1177 - 1191, 2008.
- [8] USUKI, A., KAWASUMI, M., KOJIMA, Y., OKADA, A., KURAUCHI, T., KAMIGAITO, O., Swelling Behavior of Montmorillonite Cation Exchanged for ω - Amino Acids by ϵ -Caprolactam. **Journal of Materials Research**, v. 8, n. 5, p. 1174-1178, 1993.
- [9] KOJIMA, Y., USUKI, A., KAWASUMI, M., OKADA, A., FUKUSHIMA, Y., KURAUCHI, T., KAMIGAITO, O., Mechanical Properties of Nylon 6-Clay Hybrid. **Journal of Materials Research**, v. 8, n. 5, p. 1185-1189, 1993.

- [10] LADHARI, A., DALY, H. B., BELHADJSALAH, H., COLE, K. C., DENAULT, J., Investigation of Water Absorption in Clay-Reinforced Polypropylene Nanocomposites. ***Polymer Degradation and Stability***, v. 95, p. 429-439, 2010.
- [11] PAVLIDOU, S., PAPASPYRIDES, C. D., A Review on Polymer-Layered Silicate Nanocomposites. ***Progress in Polymer Science***, v. 33, p. 1119-1198, 2008.
- [12] SHARMA, S.K., NAYAK, S.K., Surface Modified Clay/Polypropylene (PP) Nanocomposites: Effect on Physico-Mechanical, Thermal and Morphological Properties. ***Polymer Degradation and Stability***, v. 94, p. 132-138, 2009.
- [13] BENETTI, E. M., CAUSIN, V., MAREGA, C., MARIGO, A., FERRARA, G., FERRARO, A., CONSALVI, M., FANTINEL, F., Morphological and Structural Characterization of Polypropylene Based Nanocomposites. ***Polymer***, v. 46, p. 8275-8285, 2005.
- [14] ZARE, Y., New Models for Yield Strength of Polymer/Clay Nanocomposites. ***Composites: Part B***, v. 73, p. 111-117, 2015.
- [15] ZARE, Y., GARMABI, H., Thickness, Modulus and Strength of Interphase in Clay/Polymer Nanocomposites. ***Applied Clay Science***, v.105-106, p. 66-70, 2015.
- [16] 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: Part B: Polymer Physics***, v. 46, p.1811-1819, 2008.
- [17] RAMOS FILHO, F. G., MELO, T. J. A., RABELLO, M. S., SILVA, S. M. L., Thermal Stability of Nanocomposites Based on Polypropylene and Bentonite. ***Polymer Degradation and Stability***, v.89, p. 383-392, 2005.
- [18] ANADÃO, P., ***Tecnologia de Nanocompósitos Polímero/Argila***. São Paulo: Artliber, p. 112, 2012.
- [19] MARKARIAN, J., Automotive and Packaging Offer Growth Opportunities for Nanocomposites. ***Plastics Additives & Compounding***, p. 18-25, 2005.

- [20] IWAMOTO, S., YAMAMOTO, S., LEE, S. H., ENDO, T., Mechanical Properties of Polypropylene Composites Reinforced by Surface-Coated Microfibrillated Cellulose. **Composites: Part A**, v. 59, p. 26-29, 2014.
- [21] RODRIGUES, A. W., BRASILEIRO, M. I., ARAÚJO, W. D., ARAÚJO, E. D., NEVES, G. A., MELO, T. J. A., Desenvolvimento de Nanocompósitos Polipropileno/Argila Bentonita Brasileira: I Tratamento da Argila e Influência de Compatibilizantes Polares nas Propriedades Mecânicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 3, p. 219-227, 2007.
- [22] MANRICH, S. **Processamento de Termoplásticos**. 2ª Edição. São Paulo: Artliber, p.485, 2013.
- [23] ABIPLAST. Associação Brasileira da Indústria do Plástico. Perfil 2013. Disponível em <http://www.abiplast.org.br/site/estatisticas>. Acessado em 11/04/2015.
- [24] MONDRAGON, G., FERNANDES, S., RETEGI, A., PEÑA, C., ALGAR, I., ECEIZA, A., ARBELAIZ, A., A Common Strategy to Extracting Cellulose Nanoentities From Different Plants. **Industrial Crops and Products**, v. 55, p. 140-148, 2014.
- [25] DAI, D., FAN, M., COLLINS, P., Fabrication of Nanocelluloses from Hemp Fibers and Their Application for the Reinforcement of Hemp Fibers. **Industrial Crops and Products**, v. 44, p. 192-199, 2013.
- [26] JONOBI, M., MATHEW, A. P., OKSMAN, K., Producing Low-Cost Cellulose Nanofiber from Sludge as New Source of Raw Materials. **Industrial Crops and Products**, v. 40, p. 232-238, 2012.
- [27] ARBELAIZ, A., CANTERO, G., FERNANDEZ, B., MONDRAGON, I., GANÁN, P., KENNY, J.M., Flax Fiber Surface Modifications: Effects on Fiber Physico Mechanical and Flax/Polypropylene Interface Properties. **Polymer Composites**, v. 26, p. 324-332, 2005.

- [28] ARBELAIZ, A., FERNANDEZ, B., RAMOS, J. A., MONDRAGON, I., Thermal and Crystallization Studies of Short Flax Fiber Reinforced Polypropylene Matrix Composites: Effect of Treatments. *Thermochimica Acta*, v. 440, p. 111-121, 2006.
- [29] CHEN, W., YU, H., LIU, Y., HAI, Y., ZHANG, M., CHEN, P., Isolation and Characterization of Cellulose Nanofibers from Four Plant Cellulose Fibers Using a Chemical Ultrasonic Process. *Cellulose*, v. 18, p. 433-442, 2011.
- [30] EICHHORN, S. J., DUFRESNE, A., ARANGUREN, M., MARCOVICH, N. E., CAPADONA, J. R., ROWAN, S. J., WEDER, C., THIELEMANS, W., TOMAN, M., RENNECKAR, S., GINDL, W., VEIGEL, S., KECKES, J., YANO, H. ABE, K., NOGI, M, NAKAGAITO, A. N., MANGALAM, A., SIMONSEN, J., BENIGHT, A. S., BISMARCK, A., BERGLUND, L. A., PEIJS, T., Review: Current International Research Into Cellulose Nanofibres and Nanocomposites. *Journal of Materials Science*, v. 45, p. 1-33, 2010.
- [31] JOHAR, N., AHMAD, I., DUFRESNE, A., Extraction, Preparation and Characterization of Cellulose Fibers and Nanocrystals from Rice Husk. *Industrial Crops and Products*, v. 37, p. 93-99, 2012.
- [32] HABIBI, Y., LUCIA, L. A., ROJAS, O. J., Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self Assembly, and Applications. *Chemical Reviews*, v. 110, p. 3479-3500, 2010.
- [33] ROYA, R. L., XIN, X., REIFENBERGER, R., RAMAN, A., RUDIE, A., MOON, R., Atomic Force Microscopy Characterization of Cellulose Nanocrystals. *Journal Langmuir*, v. 26, p. 4480-4488, 2010.
- [34] HASHIM, A., *Advances in Nanocomposite Technology*. Chapter 14 - Functional Polymer Nanocomposite Materials from Microfibrillated Cellulose. InTech, p. 319-334, 2011.
- [35] ATTAFF, B., *Advances in Composite Materials for Medicine and Nanotechnology*. Chapter 21 - Advanced Cellulosic Nanocomposite Material. InTech, p. 547-564, 2011.

- [36] PENG, Y., GALLEGOS, S. A., GARDNER, D. J., HAN, Y., CAI, Z. Maleic Anhydride Polypropylene Modified Cellulose Nanofibril Polypropylene Nanocomposites with Enhanced Impact Strength. ***Polymer Composites***, p. 1-12, 2014.
- [37] ANDRZEJ, O. F., BLEDZKI, K., FINK, H. P., SAIN, M., Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010. ***Progress in Polymer Science***, v. 37 p. 1552-1596, 2012.
- [38] IYER, K. A., SCHUENEMAN, G. T., TORKELSON, J. M., Cellulose Nanocrystal/Polyolefin Biocomposites Prepared by Solid State Shear Pulverization: Superior Dispersion Leading to Synergistic Property Enhancements. ***Polymer***, v. 56, p. 464-475, 2015.
- [39] KARGARZADEH, H., SHELTAMI, R. M., AHMAD, I., ABDULLAH, I., DUFRESNE, A., Cellulose Nanocrystal: A Promising Toughening Agent for Unsaturated Polyester Nanocomposite. ***Polymer***, v.56, p. 346-357, 2015.
- [40] HASSAN, M. L., MATHEW, A. P., HASSAN, E. A., FADEL, S. M., OKSMAN, K., Improving Cellulose/Polypropylene Nanocomposites Properties with Chemical Modified Bagasse. ***Journal of Reinforced Plastics and Composites***, v. 33, n. 1, p. 26-36, 2014.
- [41] DURAN, Nelson., *et al.* ***Nanotecnologia: Introdução, Preparação e Caracterização de Nanomateriais e Exemplos de Aplicação***. São Carlos: Artliber, 2006.
- [42] POOLE, C. P, OWENS, F. J. ***Introduction to Nanotechnology***. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2003.
- [43] RAMSDEN, J., ***Essentials of Nanotechnology***. Ventus Publishing ApS, 2009.
- [44] REDDY, B. S. R., ***Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites***. Croácia: InTech, 2011.
- [45] CHO, J. W., PAUL, D. R., Nylon 6 Nanocomposites by Melt Compounding. ***Polymer***, v. 42, p. 1083-1094, 2001.

- [46] KOLLMAN, R. C., Clay Complexes with Conjugated Unsaturated Aliphatic compounds of Four to Five Carbon Atoms. **National Lead Co. US Patent 2951087**, 1960.
- [47] WU, C. L., ZHANG, M. Q., RONG, M. Z., FRIEDRICH, K., Tensile Performance Improvement of Low Nanoparticles Filled Polypropylene Composites. **Composites Science and Technology**, v. 62, p. 1327-1340, 2002.
- [48] HUSSAIN, F., HOJJATI, M., OKAMOTO, M., GORGA, R. E., Review Article: Polymer-Matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview. **Journal of Composite Materials**, v. 40, n. 17, p.1511-1565, 2006.
- [49] CHINELLATO, A. C., VIDOTTI, S. E., HUB, G. H., PESSAN, L. A., Compatibilizing Effect of Acrylic Acid Modified Polypropylene on the Morphology and Permeability Properties of Polypropylene/Organoclay Nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v.70, p. 458-465, 2010.
- [50] SCHMIDT, D., SHAH, D., GIANNELIS, E. P., New Advances in Polymer/Layered Silicate Nanocomposites. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 6, p. 205-212, 2002.
- [51] KRUMP, H., LUYT, A. S., HUDEC, I. Effect of Different Modified Clays on the Thermal and Physical Properties of Polypropylene-Montmorillonite Nanocomposites. **Materials Letters**, v. 60, n. 23, p. 2877-2880, 2006.
- [52] GIANNELIS, E. P., Polymer Layered Silicate Nanocomposites. **Advanced Materials**, v. 8, n. 1, p. 29-35, 1996.
- [53] JORDANA, J., JACOB, K. I., TANNENBAUM, R., SHARAF, M. A., JASIUK, I., Experimental Trends in Polymer Nanocomposites - A Review. **Materials Science and Engineering A**, v. 393, p. 1-11, 2005.
- [54] LUYATA, A. S., DRAMICANIN, M. D., ANTIC, Z., DJOKOVIC, V., Morphology, Mechanical and Thermal Properties of Composites of Polypropylene

and Nanostructured Wollastonite Filler. *Polymer Testing*, v. 28, n. 3, p. 348-356, 2009.

[55] AZIZI, H., MORSHEDIAN, J., BARIKANI, M., WAGNER, M. H., Effect of Layered Silicate Nanoclay on the Properties of Silane Crosslinked Linear Low-Density Polyethylene (LLDPE). *Express Polymer Letters*, v. 4, n. 4, p. 252-262, 2010.

[56] AL-SALEH, M. H., SUNDARARAJ, U., Processing Microstructure Property Relationship in Conductive Polymer Nanocomposites. *Polymer*, v. 51, n. 12, p. 2740-2747, 2010.

[57] MENEGHETTI, P., QUTUBUDDIN, S., Synthesis, Thermal Properties and Applications of Polymer-Clay Nanocomposites. *Thermochimica Acta*, v. 442, n. 1-2, p. 74-77, 2006.

[58] MITTAL, V., Polymer Layered Silicate Nanocomposites: A Review. *Materials*, v. 2, p. 992-1057, 2009.

[59] SHENG, N., BOYCE, M. C., PARKS, D. M., RUTLEDGE, G. C., ABES, J. I., COHEN, R. E., Multiscale Micromechanical Modeling of Polymer/Clay Nanocomposites and the Effective Clay Particle. *Polymer*, v. 45 (2004) p. 487-506, 2004.

[60] GACITUA, W., BALLERINI, A., ZHANG, J., Polymer Nanocomposites: Synthetic and Natural Fillers a Review. *Maderas, Ciência Y Tecnología*, v. 7, n. 3, p. 159-178, 2005.

[61] ARMENTANO, I., DOTTORI, M., FORTUNATI, E., MATTIOLI, S., KENNY, J. M., Biodegradable Polymer Matrix Nanocomposites for Tissue Engineering: A review. *Polymer Degradation and Stability*, v. 95, n. 11, p. 2126-2146, 2010.

[62] PANDEY, J. K., REDDY, R., KUMAR, A. P., SINGH, R. P. An Overview on the Degradability of Polymer Nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, v. 88, n. 2, p. 234-250, 2005.

- [63] CUPPOLETTI, J., ***Nanocomposites and Polymers with Analytical Methods***. Croácia: InTech, 2011.
- [64] YIU, W. M., ZHONG, Z. Y. ***Polymer Nanocomposites***. Cambridge and New York: Woodhead Publishing Limited and CR Press, 2006.
- [65] RABELLO, M., DE PAOLI, M. A., ***Aditivção de Termoplásticos***. São Paulo: Artliber, 2013.
- [66] VAIA, R. A., GIANNELIS, E. P., Polymer Melt Intercalation in Organically Modified Layered Silicates: Model Predictions and Experiment. ***Macromolecules***, v. 30, p. 8000-8009, 1997.
- [67] DUCAN, T. V., Applications of Nanotechnology in Food Packaging and Food Safety: Barrier Materials, Antimicrobials and Sensors. ***Journal of Colloid and Interface Science***, v. 363, p. 1-24, 2011.
- [68] JIANG, L., LAM, Y. C., TAM, K. C., CHUA, T. H., SIM, G. W., ANG, L. S., Strengthening Acrylonitrile-Butadiene-Styrene (ABS) With Nano-Sized and Micron-Sized Calcium Carbonate. ***Polymer***, v. 46, n. 1, p. 243-252, 2005.
- [69] TORTORA, M., VITTORIA, V., GALLI, G., RITROVATI, S., CHIELLINI, E., Transport properties of modified montmorillonite/poly(caprolactone) nanocomposites. ***Macromolecular Materials Engineering***, v. 287, n. 4, p. 243-249, 2002.
- [70] LEBARON, P. C., WANG, Z., PINNAVAIA, T. J., Polymer-Layered Silicate Nanocomposites: An Overview. ***Applied Clay Science***, v. 15, n. 1-2, p. 11-29, 1999.
- [71] OSMAN, M. A., RUPP, J. E. P., SUTER, U. W., Tensile Properties of Polyethylene Layered Silicate Nanocomposites. ***Polymer***, v. 46, n. 5, p. 1653-1660, 2005.
- [72] MITTAL, V., Mechanical and Gas Permeation Properties of Compatibilized Polypropylene Layered Silicate Nanocomposites. ***Journal Applied Polymer Science***, v. 107, n. 2, p. 1350-1361, 2008.

- [73] FORNES, T. D., PAUL, D. R., Modeling Properties of Nylon 6/Clay Nanocomposites Using Composite Theories. *Polymer*, v. 44, n. 17, p. 4993-5013, 2003.
- [74] ALEXANDRE, M., DUBOIS, P., Polymer-Layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of a New Class of Materials. *Materials Science and Engineering*, v. 28, p. 1-63, 2000.
- [75] WANG, S., LONG, C., WANG, X., LI, Q., QI, Z., Synthesis and Properties of Silicon Rubber Organo-Montmorillonite Hybrid Nanocomposites. *Journal Applied Polymer Science*, v. 69, n. 8, p. 1557-1561, 1998.
- [76] FINNIGAN, B., MARTIN, D., HALLEY, P., TRUSS, R., CAMPELL, K., Morphology and Properties of Thermoplastic Polyurethane Nanocomposites Incorporating Hydrophilic Layered Silicates. *Polymer*, v. 45, n. 7, p. 2249-2260, 2004.
- [77] YAO, K. J., SONG, M., HOURSTON, D. J., LUO, D. Z., Polymer/Layered Clay Nanocomposites: 2 Polyurethane Nanocomposites. *Polymer*, v. 43, n. 3, p. 1017-1020, 2002.
- [78] ZHANG, Q., FU, Q., JIANG, L., LEI, Y., Preparation and Properties of Polypropylene/Montmorillonite Layered Nanocomposites. *Polymer Internacional*, v. 49, n. 12, p. 1561-1564, 2000.
- [79] AKBARI, B., BAGHERI, R., Influence of Compatibilizer and Processing Conditions on Morphology, Mechanical Properties, and Deformation Mechanism of PP/Clay Nanocomposite. *Journal of Nanomaterials*, v. 2012, p. 1-8, 2012.
- [80] ZHAO, C., QUIN, H., GONG, F., FENG, M., ZHANG, S., YANG, M., Mechanical, Thermal and Flammability Properties of Polyethylene/Clay Nanocomposites. *Polymer Degradation Stability*, v. 87, n. 1, p. 183-189, 2005.
- [81] GIANNELIS, E. P., Polymer Layered Silicate Nanocomposites: Synthesis, Properties and Applications. *Applied Organometallic Chemistry*, v. 12, n. 10-11, p. 675-680, 1998.

- [82] KILIARIS, P., PAPASPYRIDES, C. D., Polymer Layered Silicate (clay) Nanocomposites: An Overview of Flame Retardancy. ***Progress in Polymer Science***, v. 35, n. 7, p. 902-958, 2010.
- [83] LAOUTID, F., BONNAUD, L., ALEXANDRE, M., LOPEZ-CUESTA, J. M., DUBOIS, P. H., New Prospects in Flame Retardant Polymer Materials: From Fundamentals to Nanocomposites. ***Materials Science and Engineering R***, v. 63, n. 3, p. 100-125, 2009.
- [84] ZANETTI, M., BRACCO, P., COSTA, L., Thermal Degradation Behavior of PE/Clay Nanocomposites. ***Polymer Degradation Stability***, v. 85, n. 1, p. 657-665, 2004.
- [85] ZANETTI, M., COSTA, L., Preparation and Combustion Behaviour of Polymer/Layered Silicate Nanocomposites Based Upon PE and EVA. ***Polymer***, v. 45, p. 4367-4373, 2004.
- [86] GILMAN, J. W., JACKSON, C. L., LOMAKIN, S., MORGAN, A. B., HARRIS, R., MANIAS, E., GIANNELIS, E. P., WUTHENOW, M., HILTON, D., PHILLIPS, S. H., Flammability Properties of Polymer-Layered-Silicate Nanocomposites. Polypropylene and Polystyrene Nanocomposites. ***Chemistry Materials***, v. 12, p.1866-1873, 2000.
- [87] ZANETTI, M., KASHIWAGI, T., FALQUI, L., CAMINO, G., Cone Calorimeter Combustion and Gasification Studies of Polymer Layered Silicate Nanocomposites. ***Chemistry Materials***, v. 14, p. 881-887, 2002.
- [88] KOH, H.C., PARK, J. S., JEONG, M. A., HWANG, H. Y., HONG, Y. T., HA, S. Y., NAM, S. Y., Preparation and Gas Permeation Properties of Biodegradable Polymer/Layered Silicate Nanocomposite Membranes. ***Desalination***, v. 233, n. 1-3, p. 201-209, 2008.
- [89] LANGE, J., WYSER, Y., Recent Innovations in Barrier Technologies for Plastic Packaging - A Review. ***Packaging Technology Science***, v.16, n. 4, p.149-158, 2003.

- [90] OLAD, A., RASHIDZADEH, A., Preparation and Anticorrosive Properties of PANI/Na- MMT and PANI/O-MMT Nanocomposites. ***Progress in Organic Coatings***, v. 62, n. 3, p. 293-298, 2008.
- [91] YEH, J. M., CHANG, K. C., Polymer/Layered Silicate Nanocomposite Anticorrosive Coatings. ***Journal of Industrial and Engineering Chemistry***, v. 14, n. 3, p. 275-291, 2008.
- [92] ANADÃO, P., WIEBECK, H., DIAZ, F. R. V., Panorama da Pesquisa Acadêmica Brasileira em Nanocompósitos Polímero/Argila e Tendências para o Futuro. ***Polímeros***, v. 21, n. 5, p. 443-452, 2011.
- [93] PAIVA, L. B., MORALES, A. R., GUIMARAES, T. R., Propriedades Mecânicas de Nanocompósitos de Polipropileno e Montmorilonita Organofílica, ***Polímeros: Ciência e Tecnologia***, v. 16, n. 2, p. 136-140, 2006.
- [94] FORNES, T. D., YOON, P. J., KESKKULA, H., PAUL, D. R., Nylon 6 Nanocomposites: The Effect of Matrix Molecular Weight. ***Polymer***, v. 42, n. 25, p. 9929-9940, 2001.
- [95] RAY, S. S., OKAMOTO, M., Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review from Preparation to Processing. ***Progress in Polymer Science***, v. 28, p. 1539-1641, 2003.
- [96] HUSSAIN, F., OKAMOTO, M., GORGA, R. E., HOJJATI, M., Polymer-Matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview. ***Journal of Composite Materials***, v. 40, n. 17, p. 1511-1575, 2006.
- [97] SILVANO, J. R., RODRIGUES, S. A., MARINI, J., BRETAS, R. E. S., CANEVAROLO, S. V., CARVALHO, B. M., PINHEIRO, L. A., Effect of Reprocessing and Clay Concentration on the Degradation of Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites During Twin Screw Extrusion. ***Polymer Degradation and Stability***, v. 98, p. 801-808, 2013.
- [98] DOMENECH, T., DISDIER, E. P., VERGNES, B., The Importance of Specific Mechanical Energy During Twin Screw Extrusion of Organoclay Based

Polypropylene Nanocomposites. *Composites Science and Technology*, v. 75, p. 7-14, 2013.

[99] DONG, Y., BHATTACHARYYA, D., Dual Role of Maleated Polypropylene in Processing and Material Characterization of Polypropylene/Clay Nanocomposites. *Materials Science and Engineering: A*, v. 527, n. 6, p.1617-1622, 2010.

[100] KIM, D. H., FASULO, D. P., RODGERS, W. R., PAUL, D. R., Structure and Properties of Polypropylene-Based Nanocomposites: Effect of PP-*g*-MA to Organoclay Ratio. *Polymer*, v. 48, p. 5308-5323, 2007.

[101] LERTWIMOLNUN, W., VERGNES, B., Influence of Compatibilizer and Processing Conditions on the Dispersion of Nanoclay in a Polypropylene Matrix. *Polymer*, v. 46, p. 3462-3471, 2005.

[102] FU, X. A., QUTUBUDDIN, S. A., Swelling Behavior of Organoclays in Styrene and Exfoliation in Nanocomposites. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 283, p. 373-379, 2005.

[103] WU, Z., ZHOU, C., QI, R., ZHANG, H., Synthesis and Characterization of Nylon 1012/Clay Nanocomposite. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 83, n. 11, p. 2403-2410, 2002.

[104] ZHA, W., CHOI, S., LEE, K. M., HAN, C. D., Dispersion Characteristics of Organoclay in Nanocomposites Based on End-Functionalized Homopolymer and Block Copolymer. *Macromolecules*, v. 38, p. 8418-8429, 2005.

[105] KIM, T. H., LIM, S. T., LEE, C. H., CHOI, H. J., JHON, M. S., Preparation and Rheological Characterization of Intercalated Polystyrene/Organophilic Montmorillonite Nanocomposite. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 87, p. 2106-2112, 2003.

[106] MAZROUAA, A. M., *Polypropylene*. Chapter 14 - Polypropylene Nanocomposites. InTech, v.1, p. 265-286, 2012.

[107] LEAVERSUCH, R. D., Nanocomposites Broaden Roles in Automotive, Barrier. Packaging Plastics Technology, Outubro 2001. Disponível em:

<<http://www.ptonline.com/articles/nanocomposites-broaden-roles-in-automotive-barrier-packaging>>. Acesso em 14/set/2015.

[108] MANIAS, E., Origins of the Materials Properties Enhancements in Polymer/Clay Nanocomposites. Disponível em: <<http://zeus.plmsc.psu.edu/~manias/PDFs/nano2001b.pdf>>. Acesso em 15/09/2015.

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

[110] SANTOS, Pécio de Souza, ***Tecnologia das Argilas, Aplicadas às Argilas Brasileiras***. Editora da Universidade de São Paulo, Edgard Blücher, 1975.

[111] ARAÚJO, E. M., MÉLO, T. J. A., ***Nanocompósitos Poliméricos – Pesquisas na UFCG com Argilas Bentoníticas***. 1ª Edição. Campina Grande: EDUEFCG, 2012.

[112] BERGAYA, F., THENG, B. K. G., LAGALY, G., ***Handbook of Clay Science - Developments in Clay Science***, v. 1. Netherlands: Elsevier, 2006.

[113] BRÉCHGNAG, C., HOUDY, P., LAHMANI, M. ***Nanomaterials and Nanochemistry***. New York: Springer, 2006.

[114] HUBER, T., MUSSIG, J., CURNOW, O., A critical review of all-cellulose composites. ***Journal of Materials Science***, v. 47, p. 1171-1186, 2012.

[115] ABDUL KHALIL, H. P. S., BHAT, A. H., IREANA YUSRA, A. F., Green Composites from Sustainable Cellulose Nanofibrils: A Review. ***Carbohydrate Polymers***, v. 87, p. 963-979, 2012.

[116] ROY, D., SEMSARILAR, M., GUTHRIE, J. T., PERRIER, S., Cellulose Modification by Polymer Grafting: A Review. ***Chemical Society Reviews***, v. 38, n. 7, p. 1825-2148, 2009.

[117] POLETTO, M., PISTOR, V., ZATTERA, A. J., ***Cellulose – Fundamental Aspects***. Croácia: InTech, 2013.

- [118] O'SULLIVAN, A. C., Cellulose: The Structure Slowly Unravels. *Celulose*, v. 4, p.173-207, 1996.
- [119] KLEMM, D., HEUBLEIN, B., FINK, H. P., BOHN, A., Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. *Angewandte Chemie International*, v. 44, p. 3358-3393, 2005.
- [120] MOON, R. J., MARTINI, A., NAIRN, J., SIMONSEN, J., YOUNGBLOOD, J., Cellulose Nanomaterials Review: Structure, Properties and Nanocomposites. *Chemical Society Reviews*. v. 40, p. 3941-3994, 2011.
- [121] THAKUR, V. K., THAKUR, M. K., Processing and Characterization of Natural Cellulose Fiber/Thermoset Polymer Composites. *Carbohydrate Polymers*, v. 109, p. 102-117, 2014.
- [122] AKIL, H. M., OMAR, M. F., MAZUKI, A. A. M., SAFIEE, S., ISHAK, Z. A. M., ABUBAKAR, A., Kenaf Fiber Reinforced Composites: A Review. *Materials and Design*, v. 32, p. 4107-4121, 2011.
- [123] BOGOEVA-GACEVA, G., AVELLA, M., MALINCONICO, M., BUZAROVSKA, A., GROZDANOV, A., GENTILE, G., ERRICO, M. E., Natural Fiber Eco-Composites. *Polymer Composites*, v. 28, n. 1, p. 98-107, 2007.
- [124] GEORGE, J., SREEKALA, M. S., THOMAS, S., A Review on Interface Modification and Characterization of Natural Fiber Reinforced Plastic Composites. *Polymer Engineering & Science*, v. 41, n. 9, p. 1471-1485, 2001.
- [125] JOHN, M. J., THOMAS, S., Biofibres and Biocomposites. *Carbohydrate Polymers*. v. 71, n. 3, p. 343-364, 2008.
- [126] GANDINI, A., The Irruption of Polymers from Renewable Resources on the Scene of Macromolecular Science and Technology. *Green Chemistry*. v. 13, p. 1061-1083, 2011.
- [127] LANGAN, P., NISHIYAMA, Y., CHANZY, H., X-ray Structure of Mercerized Cellulose II at 1 Å Resolution. *Biomacromolecules*, v. 2, p. 410-416, 2001.

- [128] KOLPAK, F. J., BLACKWELL, J., Mercerization of Cellulose: 2. The Morphology of Mercerized Cotton Cellulose. *Polymer*, v. 19, n. 2, p. 132-135, 1978.
- [129] REVOL, J. F., On the Cross-Sectional Shape of Cellulose Crystallites in *Valonia Ventricosa*. *Carbohydrate Polymers*, v. 2, n. 2, p.123-134, 1982.
- [130] BLEDZKI, A. K., GASSAN, J.. Composites Reinforced With Cellulose Based Fibres. *Progress in Polymer Science*, v. 24, n. 2, p. 221-274, 1999.
- [131] FINK, H. P., HOFMANN, D., PHILIPP, B., Some Aspects of Lateral Chain Order in Cellulosics from X-ray Scattering. *Cellulose*, v. 2, n. 1, p. 51-70, 1995.
- [132] BELGACEM, M. N., GANDINI, A., *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. Oxford: Elsevier, 2008.
- [133] TIBOLLA, H., PELISSARI, F. M., MENEGALLI, F. C., Cellulose Nanofibers Produced from Banana Peel by Chemical and Enzymatic Treatment. *LWT - Food Science and Technology*, v. 59, n. 2, p. 1311-1318, 2014.
- [134] TAKAGI, H., NAKAGAITO, A. N., BISTAMAM, M. S. A., Extraction of Cellulose Nanofiber from Waste Papers and Application to Reinforcement in Biodegradable Composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, v.32, n. 20, p. 1542-1546, 2013.
- [135] KUBOKI, T., Foaming Behavior of Cellulose Fiber-Reinforced Polypropylene Composites in Extrusion. *Journal of Cellular Plastics*, v. 50, n. 2, p. 113-128, 2014a.
- [136] KUBOKI, T., Mechanical Properties and Foaming Behavior of Injection Molded Cellulose. *Journal of Cellular Plastics*, v. 50, n. 2, p. 129-143, 2014b.
- [137] GADIOLI, R., MORAIS, J. A., WALDMAN, W. R., DE PAOLI, M .A., The Role of Lignin in Polypropylene Composites With Semi-Bleached Cellulose Fibers: Mechanical Properties and its Activity as Antioxidant. *Polymer Degradation and Stability*, v.108, p. 23-34, 2014.

- [138] HUANG, J., REMPEL, G. L., Ziegler-Natta Catalysts for Olefin Polymerization: Mechanistic Insights From Metallocene Systems. ***Progress in Polymer Science***, v. 20, n. 3, p. 459-526, 1995.
- [139] BRYDSON, J. A., ***Plastics Materials***. Oxford: 7^a edição, Butterworth-Heinemann, 1999.
- [140] SPERLING, L. H., ***Introduction to Physical Polymer Science***. Wiley Interscience, 2006.
- [141] CHANDA, M., ROY, S. K., ***Industrial Polymers, Specialty Polymers, and Their Applications***. Boca Raton: CRC Press, 2009.
- [142] KARGER-KOCSIS, J., ***Polypropylene, An A-Z Reference***. Massachusetts: Klumer Academic Publishers, 1999.
- [143] CANEVAROLO JUNIOR, S. V. ***Técnicas de Caracterização de Polímeros***. São Paulo: Artliber, 2003.
- [144] AKAY, M., ***Introduction to Polymer Science and Technology***. Bookboon, 2012.
- [145] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, 2010 (***ASTM D638-10***).
- [146] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials, 2010 (***ASTM D790-10***).
- [147] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics, 2010 (***ASTM D256-10***).
- [148] CHANDA, M., ROY, S. K., ***Plastics Fundamentals Properties and Testing***. Boca Raton: CRC Press, 2009.

- [149] MOTHÉ, C. G., AZEVEDO, A. D., **Análise Térmica de Materiais**. São Paulo: Artliber, 2009.
- [150] HATAKEYAMA, T., QUINN, F. X., **Thermal Analysis – Fundamentals and Applications to Polymer Science**. Chichester: John Wiley & Sons, 1999.
- [151] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - Standard Test Method for Rubber-Compositional Analysis by Thermogravimetry (TGA), 2009 (**ASTM D6370-99 reapproved 2014**).
- [152] MARK, J. E., **Physical Properties of Polymers Handbook**. 2nd, New York: Springer, 2007.
- [153] SILVESTRE, C., DI-LORENZO, M. L., DI-PACE, E., **Handbook of Polyolefins**. 2nd, New York: Marcel Dekker INC, 2000.
- [154] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry, 2008 (**ASTM D3418-08**).
- [155] GOLDSTEIN, J., NEWBURY, D. E., JOY, D. C., LYMAN, C. E., ECHLIN, P., LIFSHIN, E., SAWYER, L., MICHAEL, J. R., **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**. 3rd, New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003.
- [156] COELHO, C., P., D., **Obtenção e Caracterização de Nanocompósitos de Poliestireno e Argilas Esmectíticas**. 2008. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
- [157] FERMINO, D. M., **Estudo das Propriedades Mecânicas, Reológicas e Térmicas de Nanocompósito de HMSPP (Polipropileno com Alta Resistência do Fundido) com uma Bentonita Brasileira**. 2011. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) da Universidade de São Paulo.
- [158] KORNMANN, X., **Synthesis and Characterization of Thermoset, Clay Nanocomposites**. Sweden: Lulea Tekniska Universite, 1999.

- [159] SILVERSTEIN, R. M., **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 7ª edição, Rio de Janeiro: LTC, 2007.
- [160] THEOPHILE, T., **Infrared Spectroscopy – Materials Science, Engineering and Technology**. Croacia: InTech, 2012.
- [161] CHEREMISINOFF, N. P., **Polymer Characterization – Laboratory Techniques and Analysis**. New Jersey: Noyes Publications, 1996.
- [162] BECKHOFF, B., KANNGIEBER, B., LANGHOFF, N., WEDELL, R., WOLFF, H., **Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis**. Germany: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006.
- [163] GRIEKEN, R. V., MARKOWICZ, A. **Handbook of X-Ray Spectroscopy**. 2ª edição. New York: Marcel Dekker, Inc, 2002.
- [164] JENKINS, R. **X-Ray Fluorescence Spectrometry**. 2ª edição. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1999.
- [165] PAIVA, L. B., MORALES, A. R., DÍAZ, F. R. V., Organoclays: Properties, Preparation and Applications. **Journal Applied Clay Science**, v.42, p. 8-24, 2008.
- [166] FERMINO, D. M., PARRA, D. F., OLIANI, W. L., LUGAO, A. B., DIAZ, F.R.V., HMSPP nanocomposite and Brazilian Bentonite Properties After Gamma Radiation Exposure. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 84, p. 176-184, 2013.
- [167] SHISHAN, W., DINGJUN, J., XIAODONG, O., FEN, W., JIAN, S., The Structure and Properties of PA 6 / MMT Nanocomposites Prepared by Melt Compounding. **Polymer Engineering Science**, v. 44, n. 11, p. 2070-2074, 2004.
- [168] YADONG LV, HUANG, Y., KONG, M., YANG, J., YANG, QI., GUANGXIAN, L., Creep Lifetime Prediction of Polypropylene/Clay Nanocomposites Based on a Critical Failure Strain Criterion. **Composites Science and Technology**, v. 96, p. 71-79, 2014.

- [169] SOUZA SANTOS, P., *Ciência e Tecnologia de Argilas*. São Paulo: Edgard Blucher, v. 3, 2ª Edição, 1992.
- [170] FERMINO, D. M., OLIANI, W. L., ANDRADE, C. G. B., LUGAO, A. B., PARRA, D. F., DIAZ, F. R. V., (2015). Mechanical Properties of Polypropylene Nanocomposites with Organoclay and Discarded Bond Paper, in ***Characterization of Minerals, Metals, and Materials 2015*** (eds J. S. Carpenter, C. Bai, J. P. Escobedo, J.-Y. Hwang, S. Ikhmayies, B. Li, J. Li, S. N. Monteiro, Z. Peng and M. Zhang), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA.
- [171] ATAEEFARD, M., MORADIAN, S., Surface Properties of Polypropylene/Organoclay Nanocomposites. ***Applied Surface Science***, v. 257, n. 6, p. 2320-2326, 2011.
- [172] DESHMANEA, C., YUANA, Q., PEKINS, R. S., MISRA, R. D. K., On Striking Variation in Impact Toughness of Polyethylene-Clay and Polypropylene-Clay Nanocomposite Systems: The Effect of Clay-Polymer Interaction. ***Materials Science and Engineering A***, v. 458, n. 1-2, p.150-157, 2007.
- [173] CHAN, C. M., WU, J., LI, J. X., CHEUNG, Y. K., Polypropylene/Calcium Carbonate Nanocomposites. ***Polymer***, v. 43, p. 2981-2992, 2002.
- [174] ZHANG, B., CHEN, J., ZHANG, X., SHEN, C., Crystal Morphology and Structure of the b-Form of Isotactic Polypropylene Under Supercooled Extrusion. ***Journal of Applied Polymer Science***, v. 120, n. 6, p. 3255-3264, 2011.
- [175] FERMINO, D. M., DA SILVA VALENZUELA, M. D. G., MOURA, E. A. B., PARRA, D. F., DIAZ, F. R. V., (2014). Preparation and Characterization of Polypropylene Nanocomposites with Organoclay and Discarded Bond, in ***Characterization of Minerals, Metals, and Materials 2014*** (eds J. S. Carpenter, C. Bai, J. Y. Hwang, S. Ikhmayies, B. Li, S. N. Monteiro, Z. Peng and M. Zhang), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA.
- [176] XU, W., LIANG, G., ZHAI, H., TANG, S., HANG, G., PAN, E. P., Preparation and Crystallization Behavior of PP/PP-*g*-MAH/Org-MMT Nanocomposite. ***European Polymer Journal***, v. 39, n. 7, p. 1467-1474, 2003.

[177] MA, J., ZHANG, S., QI, Z., LI, G., HU, Y., Crystallization Behaviors of Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites. ***Journal of Applied Polymer Science***, v. 83, n. 9, p.1978-1985, 2002.

[178] FITARONI, L. B., LIMA, J. A., CRUZ, S. A., WALDMAN, R. W., Thermal Stability of Polypropylene-Montmorillonite Clay Nanocomposites: Limitation of the Thermogravimetric Analysis. ***Polymer Degradation and Stability***, v.111, p. 102-108, 2015.