

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICA, TÉRMICA E MORFOLÓGICA
DA INCORPORAÇÃO DE NANOTUBOS DE HALOISITA EM MATRIZ DE
POLIPROPILENO**

Renan Demori

Dissertação de Mestrado
Porto Alegre, Setembro de 2010

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICA, TÉRMICA E MORFOLÓGICA
DA INCORPORAÇÃO DE NANOTUBOS DE HALOISITA EM MATRIZ DE
POLIPROPILENO**

Renan Demori

Dissertação realizada sob a orientação da Professora Doutora Raquel Santos Mauler, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção de título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre

2010

O trabalho descrito na presente dissertação foi realizado no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, no período compreendido entre Agosto/2008 e Setembro/2010, sob a orientação da Professora Doutora Raquel Santos Mauler.

Comissão Examinadora

Esta dissertação foi considerada adequada para obtenção do título de Mestre em Ciência dos materiais pela seguinte comissão examinadora:

Dr. Mauro Alfredo Soto Oviedo – BRASKEM

Prof. Dr. Sérgio Ribeiro Teixeira – IF/UFRGS

Profa. Dra. Marly Antonia Maldaner Jacobi – IQ/UFRGS

Profa. Dra. Sônia Marli Bohrz Nachtigall – IQ/UFRGS

Aos meus pais, Elisa e Raul, e meus irmãos, Gabriela e Fernando, pois a vida com vocês certamente se enquadra no modelo atômico de Thomson, “o átomo é uma esfera uniforme carregada positivamente onde estão incrustados elétrons, num arranjo eletrostático estável”.

AGRADECIMENTOS

À Professora Dr. Raquel Santos Mauler pela orientação, apoio financeiro no andamento deste trabalho, por sua amizade e pela oportunidade de desenvolver meus conhecimentos na área de polímeros.

À Braskem S.A, pelos materiais fornecidos e em especial ao Dr. Mauro Oviedo pelo suporte a pesquisa.

À CAPES pela bolsa de Mestrado.

À todos os professores do curso de Pós Graduação em Ciência dos Materiais (PGCIMAT), que me deram oportunidade ao conhecimento através de suas disciplinas.

Ao Felipe Weschenfelder, uma grande pessoa que está presente na minha vida, a qual me traz muita Luz e me inspira a sempre crescer e buscar o melhor.

Aos meus grandes amigos, Dr. Antônio F. de Oliveira, Jucinéia de Souza, Andréia Bianchi e Mila Medeiros, que estão presentes na realização de mais um trabalho.

Aos meus super amigos, bolsistas de iniciação científica e bolsistas de pós graduação do Laboratório K212 e K208-A, que sempre estiveram juntos na realização deste trabalho e pelos momentos de descontração.

À banca examinadora pela participação e contribuição ao meu trabalho.

À todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

À Deus, para todo e sempre.

RESUMO

Neste trabalho foram obtidos nanocompósitos de PP com nanotubos de haloista (HNT) através do método de intercalação por fusão utilizando uma extrusora dupla rosca. Foram utilizados alguns aditivos para alcançar propriedades finais superiores nos nanocompósitos formados, para aumentar a força de adesão entre a HNT e a matriz polimérica, tais como o uso de PP-g-MA e três tipos de tensoativos não iônicos a base de amina graxa etoxilada, álcool alcoxilado e alquifenol etoxilado e propoxilado para avaliar o efeito na dispersão, adesão interfacial e nas propriedades mecânicas, morfológicas e térmicas dos nanocompósitos de PP/HNT. A adição de HNT proporcionou aumento nas propriedades térmicas e mecânicas do PP, principalmente quando houve melhor dispersão da HNT na matriz. A utilização dos tensoativos nas misturas aumentaram os resultados de resistência ao impacto e maiores teores do mesmo apresentaram efeito de plastificação da matriz, reduzindo levemente T_m , aumentando a elongação à ruptura dos nanocompósitos. A adição de PP-g-MA aumentou as propriedades de módulo elástico em relação aos tensoativos. Nanocompósitos obtidos com a utilização da alimentação lateral não mostraram melhores propriedades, visto que a HNT não foi bem dispersa na matriz de PP.

ABSTRACT

PP nanocomposites were obtained with halloysite nanotubes (HNT) through the melt intercalation method. Some additives were used for obtaining good mechanical and thermal properties, such as PP-g-MA and surfactants to increase the force of adhesion between the clay and the thermoplastic matrix. The HNT addition in the systems provided an increase in the thermal and mechanical properties of the PP matrix, mainly when good dispersion of the HNT were obtained. The use of the surfactants increase Impact Izod and larger amounts of surfactants acted as plasticizer. The T_m presented decrease and increase tensile strength when surfactants was used. The addition of PP-g-MA increase tensile modulus in relation to the surfactants. Nanocomposites obtained by side feeder not improve the mechanical properties. The HNT obtained poor dispersion on the matrix when side feeder mode was used.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – DIAGRAMA TERNÁRIO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE AMOSTRAS DE HALOISITA EXTRAÍDAS DA LITERATURA [7].	17
FIGURA 2. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE NANOTUBOS DE HALOISTA [9].	19
FIGURA 3. PRINCIPAIS MORFOLOGIAS DA HALOISITA VERSUS TEOR DE FERRO [7].	20
FIGURA 4. PADRÃO DE RAIOS-X DE TRÊS AMOSTRAS DE HALOISTA EXTRAÍDAS DA NOVA ZELÂNDIA: (A): OPOTIKI; (B) TE PUKE, E (C) MATAURI BAY ; § REFERE-SE A FELDSPATO E * QUARTZO [7].	21
FIGURA 5. RESULTADOS DE DTG DE TRÊS DIFERENTES AMOSTRAS DE HNT DA NOVA ZELÂNDIA [7].	22
FIGURA 6. ESPECTRO NO INFRAVERMELHO DE TRÊS DIFERENTES AMOSTRAS DE HNT DA NOVA ZELÂNDIA: (A) OPOTIKI; (B) MATAURI BAY; E (C) TE PUKE [7].	23
FIGURA 7. CONFIGURAÇÕES DA ROSCA UTILIZADA PARA A REALIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS.	31
FIGURA 8. ESPECTRO DE RAIOS-X DA HNT; * E § REFEREM-SE A QUARTZO E AO FELDSPATO, RESPECTIVAMENTE.	35
FIGURA 9. MORFOLOGIA DA HNT UTILIZADA PARA ESTE ESTUDO.	36
FIGURA 10. ANÁLISE DE TERMOGRAVIMETRIA DA HNT UTILIZADA NESTE TRABALHO.	36
FIGURA 11. IMAGENS DE MET DOS NANOCOMPÓSITOS DE PP/HNT: (A) 100/1; (B) 100/3; (C) 100/5; (D) 100/7. INTERAÇÃO ENTRE HNT, ARESTA-ARESTA (SETAS PRETAS) E ARESTA-BORDA (SETAS BRANCAS).	38
FIGURA 12. IMAGENS DE MET DOS NANOCOMPÓSITOS DE PP/PP-G-MA/HNT: (E) 100/6/3 PP-G-MA 0,5%; (F) 100/2,5/5 PP-G-MA 0,5%; (G) 100/6/3 PP-G-MA 0,2%; (H) 100/2,5/5 PP-G-MA 0,2%; (I) 100/1,5/3 PP-G-MA 0,5%; (N) 100/0/5 COM ALIMENTAÇÃO LATERAL.	39
FIGURA 13. RESULTADOS DE MÓDULO ELÁSTICO DO PP E DOS NANOCOMPÓSITOS PP/HNT, PP-G-MA/HNT E PP/HNT ALIMENTAÇÃO LATERAL.	41
FIGURA 14. RESULTADOS DE TENSÃO MÁXIMA DO PP E DOS NANOCOMPÓSITOS PP/HNT, PP-G-MA/HNT E PP/HNT ALIMENTAÇÃO LATERAL.	42
FIGURA 15. RESULTADOS DE DEFORMAÇÃO NA RUPTURA DO PP E DOS NANOCOMPÓSITOS PP/HNT, PP-G-MA/HNT E PP/HNT ALIMENTAÇÃO LATERAL.	43
FIGURA 16. RESULTADOS DE RESISTÊNCIA AO IMPACTO IZOD DO PP E DOS NANOCOMPÓSITOS PP/HNT, PP-G-MA/HNT E PP/HNT ALIMENTAÇÃO LATERAL.	44
FIGURA 17. IMAGENS DE MET DOS NANOCOMPÓSITOS PP/ALQUIFENOL OLEFÍNICO/HNT: (Q) 100/1,5/3; (R) 100/6/3; (S) 100/2,5/5; (T) 100/10/5.	49
FIGURA 18. IMAGENS DE MET DOS NANOCOMPÓSITOS PP/AMINA OLEFÍNICA/HNT: (J) 100/1,5/3; (L) 100/6/3; (M) 100/2,5/5.	50
FIGURA 19. IMAGENS DE MET DOS NANOCOMPÓSITOS PP/ÁLCOOL/HNT: (O) 100/1,5/3; (P) 100/2,5/5.	51
FIGURA 20. RESULTADOS DE MÓDULO ELÁSTICO DO PP E DOS NANOCOMPÓSITOS PP/HNT COM TENSOATIVOS.	52
FIGURA 21. RESULTADOS DE DEFORMAÇÃO NA RUPTURA DO PP E DOS NANOCOMPÓSITOS PP/HNT COM A INCORPORAÇÃO DE TENSOATIVOS.	53
FIGURA 22. RESULTADOS DE TENSÃO MÁXIMA DO PP E DOS NANOCOMPÓSITOS PP/HNT COM A INCORPORAÇÃO DE TENSOATIVOS.	53

FIGURA 23. RESULTADOS DE RESISTÊNCIA AO IMPACTO IZOD DO PP E DOS NANOCOMPÓSITOS PP/HNT COM A INCORPORAÇÃO DE TENSOATIVOS.	55
FIGURA 24. DESIGN DA ROSCA UTILIZADA NA PREPARAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS. EM DESTAQUE, A ALIMENTAÇÃO DA HNT PELA ALIMENTAÇÃO LATERAL.	59

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. MORFOLOGIA DA HALOISITA MOSTRADAS NA LITERATURA E SUAS OCORRÊNCIAS AO REDOR DO MUNDO [7].	18
TABELA 2. OBSERVAÇÃO DO ESPAÇAMENTO BASAL (Å) PARA COMPLEXOS DE HNT/SOLVENTES ORGÂNICOS [7].	24
TABELA 3. RESULTADOS DE DMA DO PP E DOS NANOCOMPÓSITOS PP/HNT, PP-G-MA/HNT E PP/HNT ALIMENTAÇÃO LATERAL.	45
TABELA 4. RESULTADOS DE DSC DO PP E DOS NANOCOMPÓSITOS PP/HNT E POLYBOND/HNT E ALIMENTAÇÃO LATERAL.	46
TABELA 5. RESULTADOS DE TGA DO PP E DOS NANOCOMPÓSITOS PP/HNT E PP-G-MA/HNT.	48
TABELA 6. RESULTADOS DE TGA DO PP E DOS NANOCOMPÓSITOS PP/HNT COM A INCORPORAÇÃO DE TENSOATIVOS.	55
TABELA 7. RESULTADOS DE DCS DO PP E DOS NANOCOMPÓSITOS PP/HNT COM A INCORPORAÇÃO DE TENSOATIVOS.	56
TABELA 8. RESULTADOS DE DMA DO PP E DOS NANOCOMPÓSITOS PP/HNT COM A INCORPORAÇÃO DE TENSOATIVOS.	57

SIGLAS, TERMOS E ABREVIACÕES

CEC – Capacidade de troca catiônica

d_{001} - Distância interplanar

DMA – Análise mecânico dinâmica

DSC – Calorimetria diferencial de varredura

Fe – Ferro

HNT – Nanotubos de haloisita

MA – Anidrido maleico

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

PP – Polipropileno

PP-g-MA – Polipropileno graftizado com na anidrido maleico

T – Temperatura

$T_{10\%}$ - Temperatura na qual ocorreu 10% de degradação térmica

$T_{50\%}$ - Temperatura na qual ocorreu 50% de degradação térmica

T_c – Temperatura de cristalização

T_g – Temperatura de transição vítrea

TGA – Termogravimetria

T_i – Temperatura inicial de degradação térmica

T_m – Temperatura de fusão

X_c – Grau de Cristalinidade

θ – Ângulo de difração

Sumário

1. INTRODUÇÃO	14
1.1. OBJETIVOS	15
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1. HALOISITA	16
2.2. RELAÇÃO ENTRE MORFOLOGIA E TEOR DE FERRO	18
2.3. CARACTERIZAÇÃO DA HALOISITA	20
2.3.1. <i>Análise Térmica</i>	21
2.3.2. <i>Espectroscopia Raman e no Infravermelho</i>	22
2.3.3. <i>Interação com compostos orgânicos e Inorgânicos</i>	23
2.4. APLICAÇÕES DA HALOISITA	24
2.5. ESTUDOS HALOISITA EM SISTEMAS POLIMÉRICOS	25
3. PARTE EXPERIMENTAL	30
3.1. MATERIAIS	30
3.2. OBTENÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO	30
3.2.1. <i>Intercalação por Fusão</i>	30
3.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS DE PP	32
3.3.1. <i>Difração de Raios-X</i>	32
3.3.2. <i>Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)</i>	32
3.3.3. <i>Termogravimetria (TGA)</i>	32
3.3.4. <i>Análise Térmica por Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC)</i>	33
3.3.5. <i>Ensaio de Tração</i>	33
3.3.6. <i>Impacto Izod (23°C)</i>	33
3.3.7. <i>Análise Mecânico-Dinâmica (DMA)</i>	34
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
4.1. CARACTERIZAÇÃO DA HALOISITA	35
4.2. MORFOLOGIA DOS NANOCOMPÓSITOS	37
4.3. PROPRIEDADES MECÂNICAS	40
4.4. ANÁLISE DINÂMICOMECÂNICA	44
4.5. ANÁLISE DE CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA	46
4.6. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	47
4.7. UTILIZAÇÃO DE TENSOATIVOS NA PREPARAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS	48
4.8. PROPRIEDADES MECÂNICAS	52
4.9. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	55
4.10. CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DE VARREDURA	56
4.11. ANÁLISE DINÂMICO MECÂNICA	57
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	58

6.	CONCLUSÕES	60
7.	REFERÊNCIAS	61

1. INTRODUÇÃO

O reforço de polímeros pela adição de nanopartículas, tais como minerais de argila ou nanotubos de carbono tem atraído muita atenção no desenvolvimento de materiais na engenharia e na ciência dos polímeros há vários anos [1]. Silicatos lamelares, como a montmorilonita, são frequentemente usados para fabricação de nanocompósitos [1]. A combinação das propriedades da matriz polimérica e da carga conduz a propriedades peculiares na matriz. Aumento da resistência térmica e efeito retardante de chama, aumento das propriedades mecânicas, maior resistência ao desgaste e propriedades de barreira a gases podem ser alcançadas pela adição de nanocargas [1].

O Brasil é o maior produtor de caulim, e em muitas partes do país os depósitos de caulim frequentemente consistem de misturas de caulinita e sua forma polimórfica, os nanotubos de haloisita (HNT) [2].

Recentemente, nanotubos de haloisita tornaram-se alvo de grande atenção pela sua utilização como aditivo para melhorar as propriedades mecânicas e térmicas de polímeros [3]. HNT são facilmente obtidos e possuem baixo custo quando comparado a outras nanopartículas, tal como os nanotubos de carbono, por exemplo [3]. Existem vantagens óbvias no uso de HNT como nanocarga para polímeros. Primeiramente é a facilidade de processamento, devido ao fato da HNT possuir baixa carga superficial, e menor tendência de aglomeração de que outras nanopartículas. Por apresentar-se em forma de tubos, a HNT elimina a necessidade de intercalação e exfoliação, como é necessário para as argilas do grupo da montmorilonita [3-5].

A dispersão em nível nanométrico da HNT bem como suas ligações interfaciais entre a matriz polimérica são fatores críticos na determinação das propriedades finais dos nanocompósitos formados. Para polímeros com baixa polaridade, como o polipropileno (PP), devido a grande discrepância entre a polaridade da matriz e da carga, a compatibilização é usualmente realizada [6].

Existem várias estratégias de compatibilização entre HNT e PP incluindo a modificação da haloisita com silanos, a utilização de polipropileno grafitizado com anidrido maleico (PP-g-MA), ou mesmo óleos ou tensoativos [6].

1.1. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é avaliar as propriedades térmicas, morfológicas e mecânicas de polipropileno isotático com a incorporação de nanotubos de haloisita obtido por processamento no estado fundido, bem como avaliar a influencia de agentes de compatibilização e de tensoativos na distribuição da nanocarga na matriz.

Objetivos específicos

- ✓ Avaliar o efeito da quantidade de argila na obtenção dos nanocompósitos.
- ✓ Verificar o efeito do uso de agentes de compatibilização nas propriedades dos nanocompósitos, tais como tensoativos e PP graftizado com anidrido maleico.
- ✓ Caracterizar o material quanto as suas propriedades mecânicas, mecânico-dinâmicas, térmicas e morfológicas dos nanocompósitos obtidos.
- ✓ Correlacionar a morfologia dos nanocompósitos com a resposta mecânica.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. HALOISITA

Nanotubos de haloisita (HNT) foram descritos pela primeira vez como um argilomineral aluminossilicato com estrutura dioctaédrica 1:1 do grupo do caulim. Haloisita ocorre em rochas e em solos intemperizados e foi identificada como sendo formada pela alteração de uma alta variedade de tipos de rochas vulcânicas e não vulcânicas. Contudo, haloisita frequentemente constitui um importante componente das cinzas de solos derivados de material vulcânico de regiões subtropicais e tropicais secas [7-9].

HNT possui a mesma composição química teórica da caulinita, exceto pelo seu alto teor de água. A fórmula ideal para a haloisita-(7Å) e haloisita-(10Å) é $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde $n=0$ ou 2 , respectivamente. A composição química é sujeita a uma pequena variação. É comum a presença de impurezas associadas aos argilominerais, como óxidos de ferro ou mesmo minerais sem estrutura organizada e alguns destes podem estar localizados dentro dos tubos da haloisita. Estas impurezas dificultam a caracterização dos componentes químicos presentes, e análises químicas para muitas haloisitas revelaram significativa quantidade de Fe_2O_3 (acima de 12.8% em massa). Estes resultados podem parcialmente ser atribuídos a associação de óxidos de ferro tais como hematita ou magemita, e em parte à substituição isomórfica de Fe^{3+} por Al^{3+} na folha octaédrica. A substituição isomórfica do Fe^{3+} por Si^{4+} na folha tetraédrica nunca foi relatado para a haloisita [7, 8].

Além disso, os pontos que representam as composições químicas da haloisita num diagrama ternário (Figura 1) se aproxima da linha que interliga Al-caulinita (ou –haloisita) de extrema pureza teórica. Esta observação sugere que a substituição de Fe^{3+} por Al^{3+} é estequiométrica. Haloisitas extraídas da Sérvia apresentam teor de Cr_2O_3 variando entre 1,96 e 12% em massa e valor de CEC na faixa de 21 a 35 meq/100g. Assume-se que a substituição de Cr^{3+} por Al^{3+} em posições octaédricas causa o aumento na dimensão b da haloisita devido ao Cr^{3+} apresentar-se maior que Al^{3+} . A pequena quantidade de Ti que são comumente encontrados na haloisita e caulinita são atribuídos aos óxidos, tais como anatase ou magemita. Os termos haloisita 10Å é utilizado para a forma hidratada e haloisita 7Å para a forma desidratada, como recomendado pelo AIPEA *Nomenclature Committee* [7-9].

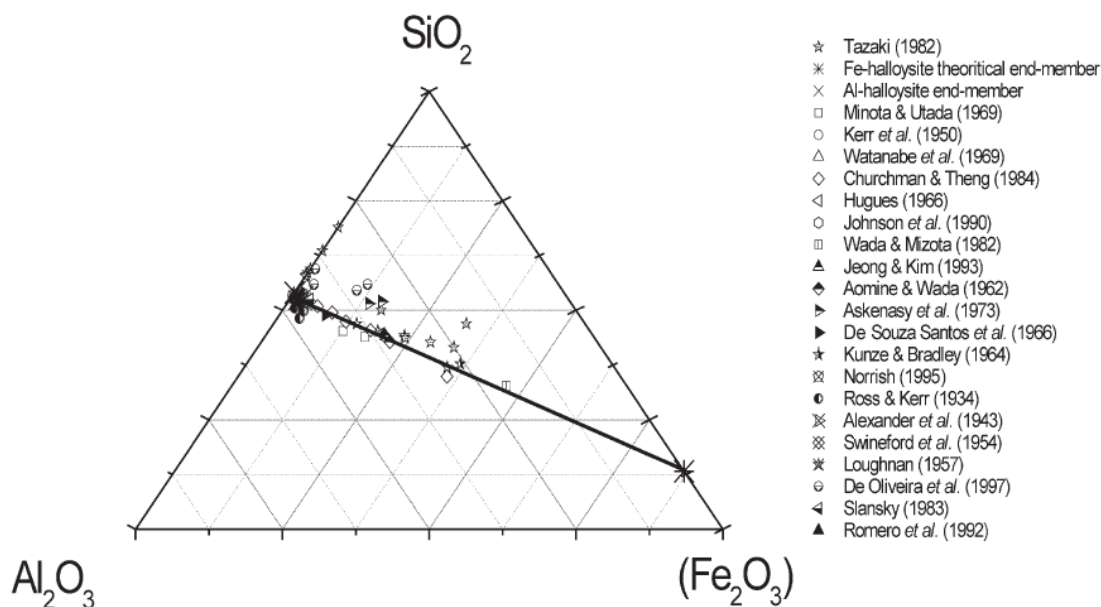


Figura 1 – Diagrama ternário da composição química de amostras de haloisita extraídas da literatura [7].

A capacidade de troca de cátions de algumas haloisitas extraídas de diferentes solos obtiveram medida da capacidade de troca catiônica (CEC) na faixa de 20-60 meq/100g e a haloisita pode ser classificada como uma argila na fronteira entre alta e baixa reatividade [7].

As partículas da haloisita podem adotar uma variedade de morfologias, a mais comum é na forma de tubos alongados. No entanto, tubos curtos ou esferoidais podem ocorrer [7, 8, 10-25]. Esta diversidade observada na morfologia da HNT relaciona-se com condições de cristalização e ocorrências geológicas [7]. A Tabela 1 lista as diferentes morfologias da haloisita e sua ocorrência ao redor do mundo.

Haloisita esferoidal é a forma mais encontrada (Tabela 1). O diâmetro das esferas fica na faixa de 0,05 a ~0,50 μm . Partículas de haloisita pseudo-esféricas ou esféricas são comuns em cinzas vulcânicas e pedra-pomis. A morfologia esferoidal está relacionada com os estados de saturação das soluções. Como a taxa de dissolução do vidro vulcânico é alta, a solução em contato com o vidro provavelmente é supersaturada. Por analogia com a formação de caulinita esferoidal da solução, essa solução conduz a precipitação de haloisita esferoidal [7, 8].

Tabela 1. Morfologia da haloisita mostradas na literatura e suas ocorrências ao redor do mundo [7].

Tipo de Morfologia	Ocorrência
Tubos longos e finos, curtos e grossos	Sedimentos, vidro vulcânico e pedra-pomis, alteração de feldspato e mica.
Pseudo esférica e esferoidais	Cinzas vulcânicas e pedra-pômis, vidro vulcânico em ambiente marinho. Ex. Solos da Guatemala e Nova Zelândia.
Chapas ou tubulares	Solos de Cinzas vulcânicas, rochas piroclásticas intemperizadas, rochas com perfil laterítico, fissuras dentro do granito, alteração hidrotérmica, Ex. Texas, Brasil e Guatemala.
Fibra	Solos lateríticos, granito intemperizado. Ex. Austrália e Brasil.
Cilindros ou discos	Nova Zelândia
Esferulítica e irregular	Granito intemperizado e rochas do tipo gabro Ex. Escócia.
Lamelar	Pedra-pomis intemperizadas. Japão.
Glomerular	Cinzas vulcânicas. Camarões.

A morfologia predominante da haloisita é em forma de tubos. Estes tubos podem apresentar-se longos e finos, curtos e grossos ou emergentes de outros tubos (Fig.2). As dimensões dos tubos de haloisita abrangem a faixa de 0,02 a > 30 μm , enquanto que a largura fica na faixa de < 0,02 a 0,05 μm . A haloisita tubular é geralmente derivada de materiais cristalinos, tais como feldspatos e micas [7, 8].

Os tubos da haloisita são formados pela progressiva alteração da caulinita induzindo a perda da rigidez estrutural em pontos ao longo do cristal, interpretada como hidratação da haloisita. Como a alteração da caulinita progrediu (desenvolvimento da haloisita) a folha da caulinita enrola-se suavemente [7, 21, 26]. A Fig. 2 traz de forma esquemática a estrutura da haloisita tubular.

2.2. RELAÇÃO ENTRE MORFOLOGIA E TEOR DE FERRO.

A Figura 3 mostra que a maior parte das haloisitas apresentam alta concentração de ferro.

Haloisitas em forma de chapas sempre contém grandes quantidades de Fe, enquanto partículas tubulares apresentam relativamente baixo teor. Haloisitas esféricas exibem uma larga faixa na quantidade de Fe, sendo quase zero até valores que são comparáveis aos da haloisita tubular [7].

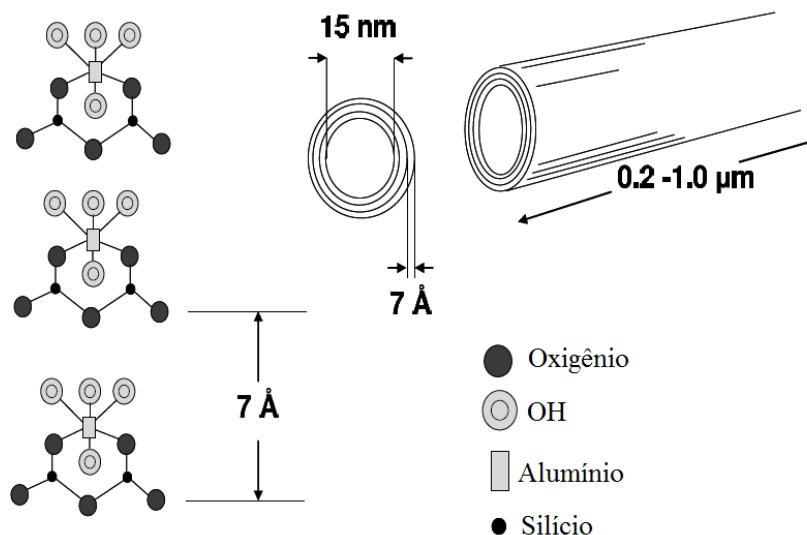


Figura 2. Representação esquemática de nanotubos de haloisita [9].

Uma tendência que pode ser observada é a relação entre o comprimento dos tubos e o teor de ferro. Quanto maior a presença de ferro, menor vai ser o comprimento do tubo. Um depósito com excepcionalmente longos tubos (acima de 30 μm) possui baixa concentração de ferro, em torno de 0,11 % em massa. Esta tendência sugere que a pequena concentração de Fe no sistema no momento da cristalização da haloisita tende a favorecer a formação de tubos longos, enquanto concentrações maiores de Fe promovem a nucleação e conduzem a formação de tubos curtos. Além disso, o teor de ferro de sucessivas camadas dentro dos cristais da haloisita esferoidal e tubular pode variar [7].

O desajuste dimensional entre as camadas octaédricas também se aplica a caulinita, mas neste caso, o desajuste é corrigido pela rotação dos tetraedros que alternam em direções opostas. Na haloisita esta rotação está bloqueada pelas moléculas de água interlamelar e pelos átomos de oxigênio nas folhas tetraédricas [7].

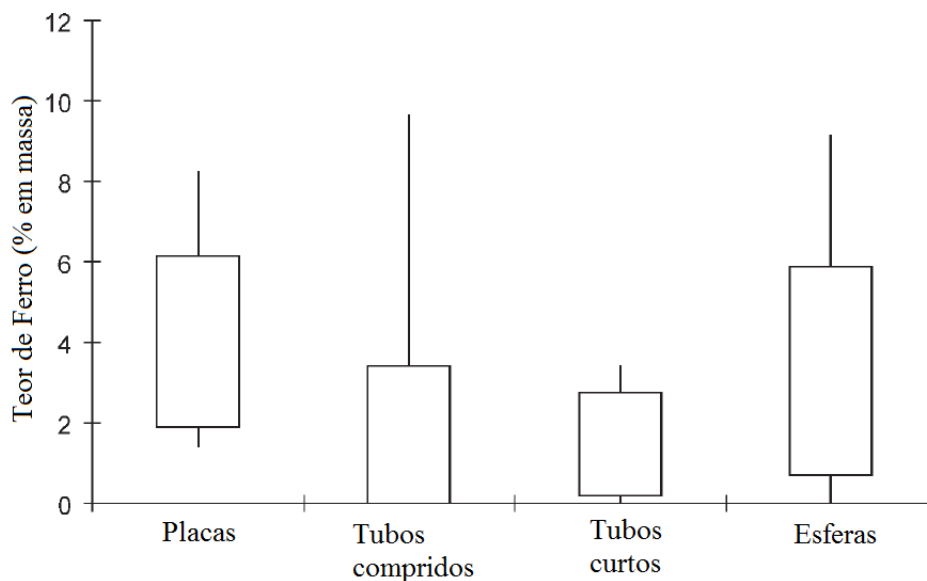


Figura 3. Principais morfologias da haloisita versus teor de ferro [7].

2.3. CARACTERIZAÇÃO DA HALOISITA

Haloisita pode ser caracterizada por uma série de técnicas, incluindo difração de raio-X (XRD), análise térmica (DTA), e infravermelho (IR) ou espectroscopia Raman. As técnicas de microscopia de transmissão eletrônica (TEM) e microscopia eletrônica de varredura (SEM) são também usadas para observar a estrutura cristalina da haloisita [7, 21, 27, 28].

A identificação da haloisita 10\AA é simples devido à intensa reflexão basal de $10,1\text{\AA}$ representando a espessura da camada 1:1 de 7\AA e de uma monocamada de molécula de água de 3\AA . Haloisitas saturadas com íons Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} ou K^+ mostram espaçamento basal semelhante. Haloisita 10\AA pode ser convertida facilmente em haloisita 7\AA sob condições ambientais de temperatura e umidade ou pelo aquecimento moderado de 40°C . A identificação da haloisita 7\AA por XRD é ambígua devido ao seu padrão de difração ser quase idêntico com o da caulinita desordenada. Haloisita 7\AA frequentemente mostra uma reflexão basal muito ampla e/ou fraca no intervalo de $7,2 - 7,6\text{\AA}$ devido à morfologia tubular, alto grau de desordem, pequenos cristais e a interstratificação das camadas (diferentes formas de arranjo das camadas) com vários estados de hidratação. O pré-aquecimento da haloisita entre $100-350\text{ }^\circ\text{C}$ aumenta a reflexão basal e diminui o espaçamento para $7,2\text{\AA}$ mas nunca para valores mais baixos que $7,14\text{\AA}$, o qual é característico da caulinita [7, 8, 28]. A Figura 5 mostra o padrão de XRD de três amostras de referência para a haloisita 7 e 10\AA .

Na prática é difícil de diferenciar haloisita 7Å misturadas com caulinita por análise de XRD. A intensidade do pico em torno de 7Å relativo próximo a 4,4 Å é um indicativo da haloisita, com ou sem a presença da caulinita na amostra analisada [7].

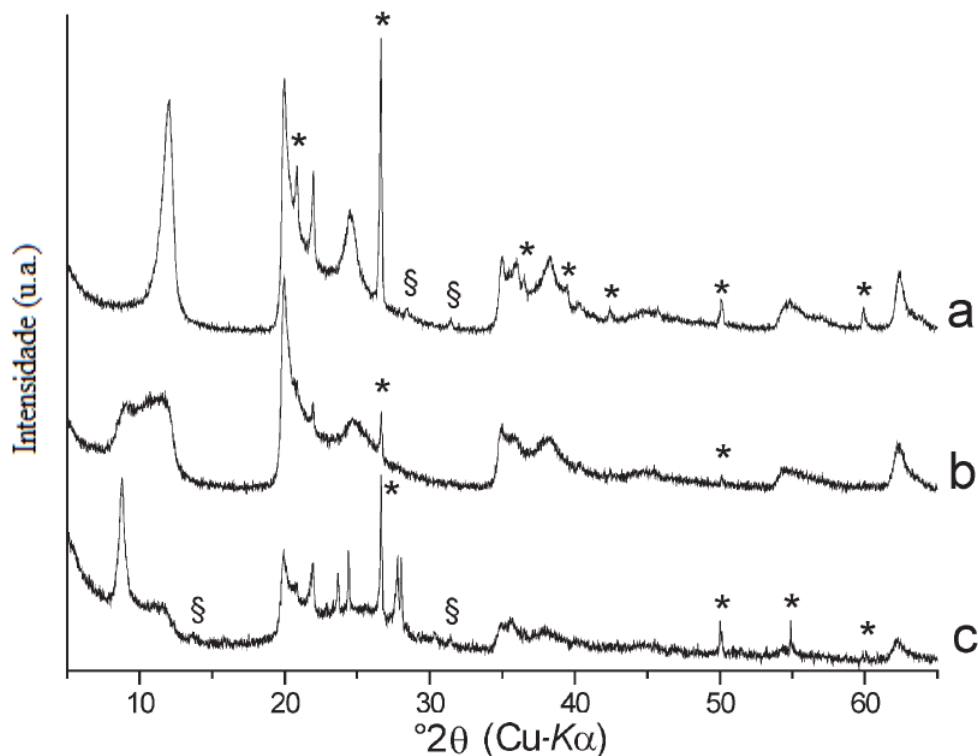


Figura 4. Padrão de raios-X de três amostras de haloisita extraídas da Nova Zelândia: (a): Opotiki; (b) Te Puke, e (c) Matauri Bay ; § refere-se a feldspato e * quartzo [7].

2.3.1. Análise Térmica

Uma curva típica de TGA para a Haloisita é caracterizada por três eventos térmicos: (1) um pico endotérmico entre 50 e 250°C correspondendo a perda de massa adsorvida (superficial e interna); (2) outro pico endotérmico na faixa de 450-600°C, faixa na qual ocorre a perda das hidroxilas estruturais, e o terceiro pico exotérmico entre 885-1000°C atribuído a formação de novas fases (mulita). A Figura 5 apresenta a DTG para a curva de degradação da HNT. Como seria de se esperar, a curva de TGA para a haloisita 7 e 10 Å é idêntica, exceto pela ausência do primeiro pico endotérmico. A temperatura de desidroxilação de uma haloisita sem ordenação de Quebec, por exemplo, é em torno de 50°C menor que muitas haloisita [7, 8, 27].

Análise de TGA foi também utilizada para estimar o teor de caulinita na haloisita pela medida da área de sua perda de hidroxilas. A diferenciação entre haloisita e caulinita por

este método é sujeito a algumas incertezas. É por causa da forma, posição e área do pico de desidroxilação que são afetados pela distribuição de tamanho de partículas, teor de cristalinidade, pelo tipo de substituição isomórfica, tratamento mecânico e impurezas [7].

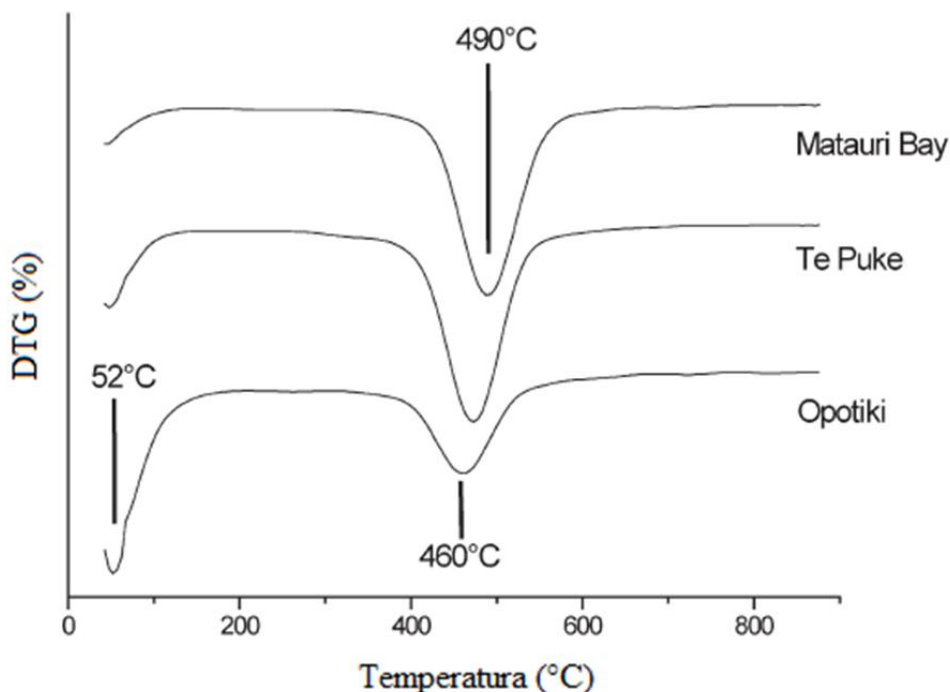


Figura 5. Resultados de DTG de três diferentes amostras de HNT da nova Zelândia [7].

2.3.2. Espectroscopia Raman e no Infravermelho

Espectroscopia Raman e no infravermelho são ferramentas eficientes e sensíveis para identificar materiais do grupo do caulim desde que cada mineral exiba um específico espectro e apresente uma distinta interação para processos de intercalação. Espectroscopia no Infravermelho (IR) pode também mostrar a presença de pequenas quantidades de minerais de caulim que não são detectáveis por XRD. Entretanto, em função da caulinita e haloisita exibirem espectro no IR muito similar, o teor relativo de haloisita e caulinita nas amostras de caulim não pode ser precisamente estimado. Haloisita exibe apenas duas bandas de vibração em Al_2OH em 3695 cm^{-1} e 3620 cm^{-1} , cada OH ligado a dois átomos de Al enquanto que a caulinita apresenta 3 ou quatro bandas (dependendo do caráter monocíclico). Haloisita geralmente mostra uma única banda de inflexão Al_2OH em $\sim 920\text{ cm}^{-1}$, na caulinita esta banda tem um inflexão a 938 cm^{-1} (Fig.6) [7, 27, 28].

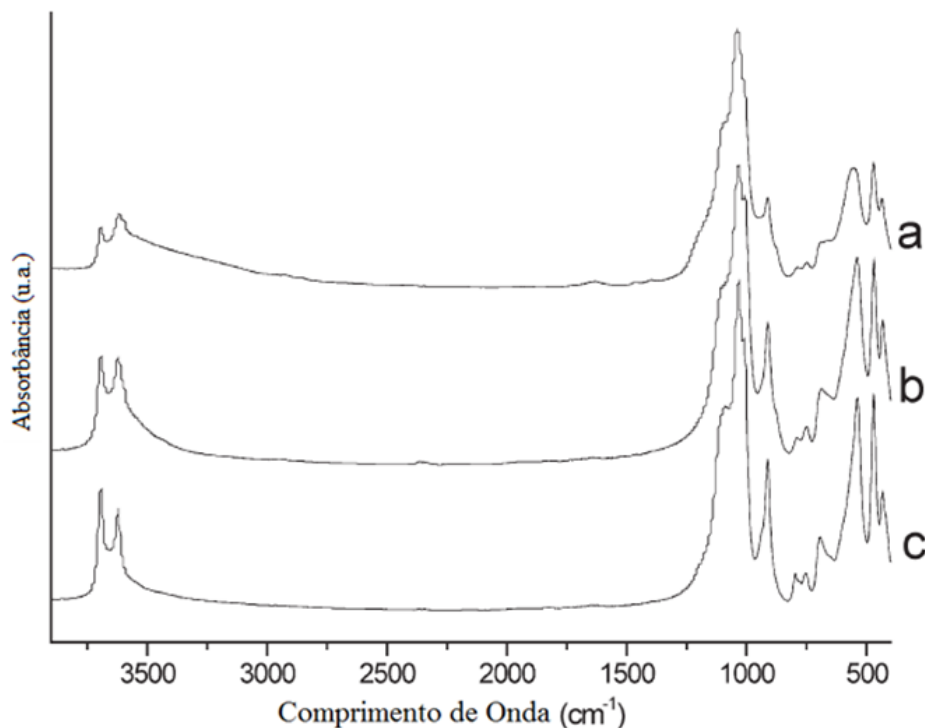


Figura 6. Espectro no Infravermelho de três diferentes amostras de HNT da nova Zelândia: (A) Opotiki; (B) Matauri Bay; e (C) Te Puke [7].

Além disso, haloisitas ricas em teor de ferro mostram um inflexão em 3600 cm^{-1} , juntamente com uma banda fraca próximo a 875 cm^{-1} , atribuída as vibrações $\text{AlFe}^{3+}\text{OH}$. Semelhantes bandas (em 3600 e 875 cm^{-1}) estão presentes no espectro de IR das caulinitas ricas em teor de ferro. Haloisita 7Å também apresenta duas bandas fracas em 3600 cm^{-1} , atribuída a água intercalada e dos grupos OH da superfície e a banda a 3550 cm^{-1} referente a ligações de H à água interlamelar. A banda em 348 cm^{-1} é as vezes interpretada como a presença de alofana e imogolita frequentemente associada com amostras de solos haloisíticos. Esta banda, em 348 cm^{-1} , está presente em todos os espectros das variedades polimórficas do caulim [7, 27, 28].

2.3.3. Interação com compostos orgânicos e Inorgânicos

Intercalação de minerais de caulim com compostos orgânicos ou inorgânicos tem um significativo potencial para aplicações científicas e industriais, já que a intercalação conduz a uma expansão ao longo do eixo c , que é o aumento do espaçamento basal e este processo pode ser facilmente observado por XRD [2, 14, 17, 27, 29]. A Tabela 2 mostra as medidas de espaçamentos basais (Å) da Haloisita com diferentes complexos orgânicos [7].

A formação de complexo interlamelar de haloisita-(10Å) com NH_4^+ , K^+ , Cs^+ e sais de Rb^+ podem ser obtidos pela secagem do material a partir de uma solução com a correspondente solução do sal desejado, por moagem do mineral com o sal em solução sólida [7, 29].

Tabela 2. Observação do espaçamento basal (Å) para complexos de HNT/solventes orgânicos [7].

Composto Químico	Espaçamento basal observado (Å) (Faixa)
Etanol	<7,5
Metanol	9,7 - 10,6
Glicerol	11,0 - 11,2
Etileno glicol	10,8 - 10,9
Acetona	8,4 - 11,1
Acetonitrila	7,7 - 10,6
DMSO	11,0 - 11,2
Hidrazina Hidratada	10,4
Formamida	10,1 - 10,4
Uréia	10,7

2.4. APLICAÇÕES DA HALOISITA

Historicamente, haloisita foi usada para produzir porcelana de alta qualidade e porcelana fina, mas há também uma vasta gama de novas aplicações que os cientistas e engenheiros descobriram para esta argila abundante e de custo acessível [7]. A haloisita tubular pode atuar como cápsulas de liberação controlada, e estes tubos podem ser carregados com aditivos para tintas e selantes, lubrificantes, repelentes para pragas para uso doméstico e pessoal e na indústria alimentícia, na indústria farmacêutica e em outros agentes que poderiam se beneficiar da liberação controlada. Além disso, a haloisita é comumente usada como catalisadores e como cargas em polímeros para fabricação de compósitos. Uma quantidade pequena, mas crescente é usada para fabricação de cerâmicas para aplicação em alta tecnologia. Haloisitas podem ser revestidas com substâncias metálicas ou outras substâncias para obter uma grande variedade de propriedades, elétrica, química e físicas, ideais para o uso em dispositivos eletrônicos e em compósitos de alta tecnologia cerâmica [7, 9, 18, 21, 26, 30, 31].

2.5. ESTUDOS HALOISITA EM SISTEMAS POLIMÉRICOS

Mingliang Du e colaboradores [32], avaliaram as propriedades de estabilidade térmica e o efeito retardante de chama da haloisita na matriz de polipropileno. Os autores realizaram a modificação da argila com γ -metacriloxipropiltrimetoxisilano. A mistura PP/HNT com teores de 10 e 30 pcr da argila modificada e não modificada foi realizada no estado fundido em extrusora de rosca dupla. Os resultados de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram que a HNT foi bem dispersa na matriz, sem grandes aglomerados e que a argila modificada possui maior uniformidade na dispersão. Com a incorporação de 30 pcr ocorrem o aparecimento de aglomerados. Nos ensaios de termogravimetria, os nanocompósitos com incorporação de 10 pcr da argila modificada apresentaram valores de $T_{5\%}$ 13% superior ao PP enquanto que a não modificada este valor apresentou-se 7% superior. Para os valores de $T_{10\%}$, ocorreu o mesmo comportamento, com a modificação 13% e sem a modificação da argila 7% maior que o PP. Os resultados obtidos com o teor de 30 pcr da argila não modificada para $T_{5\%}$ e $T_{10\%}$ ficaram em 1% e 2,5%, respectivamente. Já a argila modificada apresentou valores de $T_{5\%}$ de 12% e $T_{10\%}$ em 11,5% superior ao PP puro. Quando se utiliza altos teores de carga, ocorre a deterioração da interface da argila com o polímero, reduzindo assim suas propriedades. Resultados para o comportamento de flamabilidade em cone calorímetro mostram que a HNT atua como agente retardante de chama. Os resultados para os nanocompósitos mostram que o teor ou a modificação da argila incorporada tem pouco efeito nos resultados da estabilidade térmica em cone calorímetro e os melhores resultados ocorreram quando incorporado 30 pcr de HNT e com a mesma modificada.

Nan-ying Ning e colaboradores [33] estudaram propriedades mecânicas e térmicas de PP com a incorporação de 1 e 10 % em massa de HNT. A haloisita foi previamente tratada com sais de amônio quaternário e então adicionada ao PP. A mistura foi realizada com o auxílio de uma extrusora dupla rosca no estado fundido. A partir das imagens de MEV, é possível concluir que a distribuição da HNT na matriz se deu de forma homogênea e com a presença de alguns aglomerados. A adição de HNT altera as propriedades térmicas da matriz, atuando como agente de nucleação heterogênea para a cristalização do PP, mudando para maiores temperaturas a T_c . A presença da HNT não altera o teor de cristalinidade ou a temperatura de fusão da matriz. Na avaliação da cristalização em isoterma de 128°C, ocorre a formação mais rápida dos cristais e com tamanhos mais homogêneos na presença da HNT. Foi observado também que o maior teor de HNT na matriz (10%) aumenta a eficiência como

agente de nucleação. As propriedades mecânicas mostraram um ligeiro aumento. Nos resultados de Impacto Izod, o aumento foi de 10% e 21% com a incorporação de 1 e 10 % em massa de HNT, respectivamente. Os resultados de resistência à tração não apresentaram alterações significativas.

Mingxian Liu e colaboradores [34] estudaram a utilização da haloisita como um novo agente nucleante para a formação da fase cristalina β do polipropileno. A mistura entre a HNT e o PP foi realizada por extrusão em dupla rosca no estado fundido. O teor de HNT na matriz foi de 0, 1, 5, 10, 20 e 30 pcr. Os autores observaram que a HNT atua como agente de nucleação e a fase cristalina β do PP começou a se formar a partir da incorporação de 10 pcr da HNT, e o teor máximo de cristalinidade da fase β foi observado quando 20 pcr de HNT foi usado. Teores maiores que 20 pcr não apresentaram melhores resultados, o comportamento observado é o oposto, ocorrem maiores áreas de agregados reduzindo o efeito de nucleação e reduzindo também a formação da fase β .

No estudo de Mingxian Liu e colaboradores [35], utilizaram 2,5-bis(2-benzoxazolil)tiofeno (BBT) capaz de doar elétrons para aumentar a interação entre a HNT e o PP. Como a haloisita possui átomos metálicos em sua estrutura, alumínio, ferro e metais de transição com orbitais livres, existe uma grande oportunidade de utilização destes metais para melhorar a interface entre PP e HNT via interação por transferência de elétrons. A preparação das misturas PP/HNT/BBT foi realizada em extrusora de dupla rosca, no estado fundido, a concentração de argila foi mantida em 30 pcr e o teor de BBT na proporção de 0,5, 1, 3 e 10 pcr. Os autores observaram que ocorre a interação entre a HNT e BBT por doação de elétrons. Para os nanocompósitos, ocorreu boa dispersão da HNT e com a presença de aglomerados. A haloisita não alterou a cristalinidade do PP. Quando BBT é adicionado na mistura, ocorre aumento da cristalinidade do nanocompósito quando comparada ao polímero puro, chegando ao seu limite com a incorporação de 3 pcr de BBT. Os autores acreditam que este aumento na cristalinidade é devido à presença do BBT, o qual apresenta morfologia em forma de fibras atuando como pontos de nucleação. Para os resultados das propriedades mecânicas, a resistência a tração, resistência a flexão e módulo de flexão aumentaram apenas com a utilização da HNT na matriz (aumento de 43%). Quando utilizado HNT/BBT na matriz, ocorreu um aumento de 84, 96, 101, 127% com a adição de 0,5, 1, 3 e 10 pcr de BBT, respectivamente. A utilização apenas de PP/BBT não alterou as propriedades de resistência a tração de forma significativa. Para os valores de resistência ao impacto, não houve melhora.

Mingxian Liu e colaboradores [6, 36] avaliaram a eficiência de N-ciclohexil-2-benzotiazol sulfonamida (CBS), um acelerador para a indústria da borracha, na

compatibilização de PP/HNT. Para a preparação do nanocompósito, primeiramente o PP foi misturado em extrusora ao CBS com teor de 30 pcr. O CBS não reagido foi removido da matriz de PP e então obtido o material PP-g-CBS. Os nanocompósitos de PP/HNT/CBS foram processados em uma extrusora de rosca dupla com teor fixo da HNT de 30 pcr. O mecanismo de interação entre CBS e HNT ocorre por transferência de elétrons. Pequeno teor de CBS (até 7 pcr) no nanocompósito promove a dispersão mais uniforme da HNT na matriz. As propriedades de resistência a tração, resistência a flexão e módulo de flexão aumentaram até um patamar de 5 pcr de adição de CBS, com teores de 7 e 10 pcr do CBS, as propriedades permaneceram estáveis. A adição de níveis superiores a 5 pcr de CBS resulta em aglomerados de HNT os quais reduzem as propriedades mecânicas. Os resultados encontrados para a resistência ao impacto caíram em relação ao polímero puro. Nos resultados de DSC para os nanocompósitos, para a amostra PP/HNT observou-se a formação da fase cristalina β do PP. Com a adição de CBS, o pico em torno de 150 °C (referente a fusão da fase β) decaiu gradualmente e desaparece com o teor de 10 pcr de CBS. Para os resultados de TGA, não houve aumento da temperatura de degradação dos nanocompósitos.

Ismail e colaboradores [4] estudaram o comportamento de nanocompósitos de EPDM com haloista. A mistura foi realizada em câmara de mistura juntamente com auxiliares de processo e aceleradores de vulcanização. O teor de HNT usado nas misturas foi de 0, 5, 10, 15, 30, 50, 70, e 100 pcr. Como resultado, os nanocompósitos obtidos mostraram boa dispersão da nanocarga, até mesmo com altos teores da nanopartícula (100 pcr) e que a orientação da HNT na matriz se deu em três dimensões. Quanto às propriedades mecânicas, o módulo elástico e a elongação na ruptura aumentaram, e este aumento foi considerável a partir da adição de 30 pcr da haloisita. A densidade de ligação cruzada da matriz aumentou e é associada a interações interfaciais e inter-tubulares entre o EPDM e a HNT. O aumento da densidade de ligação cruzada é acompanhada pela redução do peso molecular; o volume livre das moléculas de EPDM é reduzido devido aos ingredientes utilizados na formulação e ao tipo de interação da HNT, interações HNT/HNT e HNT com a matriz, conduzindo ao enrijecimento do sistema. Para os resultados de termogravimetria (TGA), ocorreu um leve aumento da estabilidade térmica dos nanocompósitos ($T_{5\%}$) a partir da incorporação de 15 até 100 pcr de HNT.

Mingliang Du e colaboradores [37] avaliaram o efeito da cinética e da energia de ativação na cristalização não isoterma de PP/HNT medidas em DSC. As misturas PP/HNT foram realizadas em extrusora dupla rosca, no estado fundido, com teores de HNT de 5 e 30 pcr. Os resultados sugerem que os nanocompósitos cristalizam em temperaturas maiores,

relacionado ao efeito de nucleação heterogênea da HNT durante o processo de cristalização do PP. Os estudos cinéticos mostraram que a cristalização ocorreu em tempo menor nos nanocompósitos e com energia de ativação mais alta devido ao efeito nucleante da HNT e do efeito de impedimento do movimento das cadeias do PP, respectivamente.

Marney e colaboradores [3], avaliaram a adição de HNT na matriz de poliamida 6 como um aditivo anti-chama. Foram utilizados teores de 0, 5, 10, 15, 20 e 30 % em massa de HNT e as misturas foram realizadas em extrusora de dupla rosca, no estado fundido. Os testes foram realizados em cone calorímetro. Com o aumento do teor de HNT, houve uma subsequente redução na taxa de liberação de calor, calor liberado e do pico da taxa de perda de massa. O principal efeito de retardante de chama dos nanocompósitos de HNT é devido a propriedade isolante dos resíduos da chama, como os gases gerados pela queima do polímero ficam impedidos de sair da matriz, a HNT atua como barreira entre a transferência de calor e gases derivados da combustão (zona de fogo) e a fase condensada (polímero fundido).

Alguns autores estudaram o efeito da adição de HNT em matriz de resina epoxídica. Yueping Ye e colaboradores [38] estudaram as propriedades mecânicas e térmicas da incorporação de HNT (teores de 0, 0,8, 1,6 e 2,3 % em massa) em matriz de resina epoxídica. A resina e a HNT foram misturadas mecanicamente por 2 horas a 75°C e depois foi misturado o agente de cura. A mistura foi derramada em um molde de aço sob condições de pré-cura a 80°C por duas horas e pós-cura a 160°C por mais duas horas. Os resultados de TGA mostram que a temperatura de decomposição térmica dos nanocompósitos aumentou levemente, sendo o melhor resultado com o teor de incorporação de 1,6% em massa de HNT (aumento de 5%). Os resultados da análise dinâmico-mecânica (DMA) mostraram que o valor da transição vítrea (T_g) dos nanocompósitos apresentaram uma leve redução, segundo os autores devido a dois fatores competitivos, reforço da fase rígida pela HNT e a destruição da estrutura de rede da resina epoxídica. Nas propriedades mecânicas, houve um aumento linear nos valores de resistência ao impacto Charpy, sendo este aumento em 413% maior do que o epóxi puro quando o teor de 2,3% em massa de HNT foi incorporado. O módulo de flexão permaneceu com valores constantes e os valores de resistência à flexão obtiveram um leve aumento. Por sua vez, Deng e colaboradores [5], avaliaram duas formas de mistura (mistura mecânica e homogeneização no moinho de bolas) e a modificação superficial da HNT com três soluções diferentes (acetato de potássio (PA)), [N-(β -aminoetil)- γ -aminopropiltrimetoxisilano] e cloreto de cetiltrimetilamonio (CTAC) na obtenção de nanocompósitos de HNT com resina epoxídica. Os autores concluíram que homogeneização por moinho de bolas demonstrou ser um método efetivo na redução do tamanho dos aglomerados na matriz de epóxi, mostrando

resultados de propriedades mecânicas levemente maiores que na mistura mecânica. O tratamento da HNT com as três soluções não foi efetivo devido ao baixo teor de hidroxilas superficiais presentes na HNT. O tratamento da HNT com PA reduziu o tamanho dos aglomerados na matriz, mostrando propriedades mecânicas levemente mais elevadas que nos outros tratamentos, enquanto o silano e CTAC mostrou tendência maior de aglomeração, em especial quando a mesma foi tratada com CTAC.

Alguns autores estudaram a aplicação da HNT para encapsulação e agente de liberação controlada de medicamentos. Nalinkanth G. e colaboradores [9], estudaram o comportamento da HNT como um agente de liberação controlada de fármacos. O estudo consistiu em avaliar parâmetros de preenchimento, armazenagem e a liberação controlada de três tipos de drogas (dexametasona, furosemida e nifedipina) no lúmen da HNT. A haloisita em solução com pH abaixo de 8,5 possui carga interna positiva (no lúmen) e carga externa negativa. Neste comportamento, moléculas com carga negativa conseguem entrar no lúmen, prevenindo sua absorção na superfície da HNT. Como é o caso da dexametasona, furosemida e nifedipina. Os ensaios de liberação das drogas foram realizados em água com pH 7,4 para simular as condições fisiológicas do corpo humano. Na curva de liberação, é possível visualizar um volume grande de droga logo na primeira hora do início do teste (entre 18 e 25 %, dependendo da droga), seguido de liberação entre 6 a 10 horas. O teor máximo de droga que pode preencher a HNT é de 12 % em volume, uma vez que a droga preenche apenas o lúmen da haloisita.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. MATERIAIS

Para a realização deste trabalho foram utilizados os seguintes materiais:

- ✓ A haloisita comercializada pela Sigma Aldrich com área superficial 64 m²/g e densidade de 2.53 g/cm³. A haloisita foi utilizada neste estudo como recebida.
- ✓ Homopolímero de polipropileno na forma de esferas sem adição de aditivos, com índice de fluidez de 3,5g/10min (230°C/2,16kg), densidade de 0,905 g/cm³, com resistência à tração no escoamento de 34 MPa e resistência ao impacto Izod a 23°C de 37 J/m, comercializado pela Braskem S/A.
- ✓ Antioxidante comercializado pela Ciba sob o nome Irganox B-215, contendo uma mistura 2:1 de um fosfito (Irgafos 168) e de um antioxidante fenólico (Irganox 1010).
- ✓ Polipropileno funcionalizado comercializado pela Crompton sob o nome de Polybond 3002, com 0,2% em peso de anidrido maleico e com índice de fluidez de 7,0g/10min (230°C/2,16kg); e o Polybond 3150, com 0,5% em peso de anidrido maleico e com índice de fluidez de 50,0g/10min (230°C/2,16kg).
- ✓ Tensoativo não iônico a base de amina graxa etoxilada comercializado pela Oxiteno S.A sob o nome Ultramina 200, com pH de 9 e aminas totais de 39-48 mg KOH/g.
- ✓ Tensoativo não iônico a base de álcool alcoxilado comercializado pela Oxiteno S.A. sob o nome de Ultraric 5000.
- ✓ Tensoativo não iônico a base de alquifenol etoxilado e propoxilado comercializado pela Oxiteno S.A. sob o nome de Ultrasol TEX 5049 BE.

3.2. OBTENÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO

3.2.1. Intercalação por Fusão

As misturas foram realizadas no estado fundido utilizando uma extrusora dupla rosca co-rotatória Coperion modelo ZSK18K38 com diâmetro de 18 mm e L/D = 44. O perfil de temperatura da zona do alimentador para a zona da matriz foi de 165, 170, 175, 175, 180, 185, 190 °C, com uma velocidade de 350 rpm e com uma taxa de alimentação constante de 5 kg/h,

resultando em um torque de 70% do torque máximo desta extrusora. O perfil de rosca utilizado neste trabalho encontra-se na Figura 7.

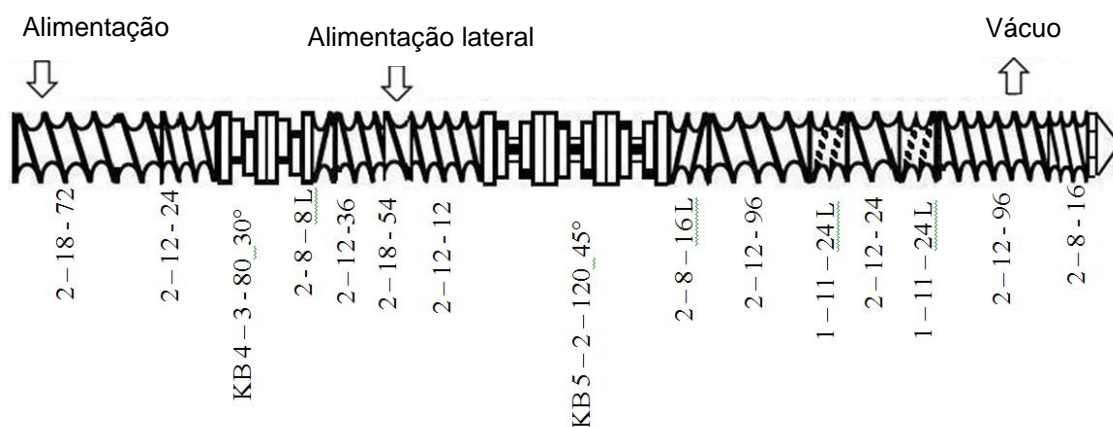


Figura 7. Configurações da rosca utilizada para a realização dos nanocompósitos.

Foi avaliado a influência de duas formas de alimentação (no funil ou lateral) sobre a dispersão da HNT na matriz: o polímero e a argila simultaneamente através da alimentação pelo funil da extrusora e outra forma, com a adição da HNT separadamente pela alimentação lateral (*side feeder*), depois da zona de fusão do PP.

As formulações dos nanocompósitos de PP foram de forma geral:

O homopolímero foi previamente misturado a um antioxidante IB215 (2000 ppm). Os nanocompósitos foram preparados em três tipos de formulações diferentes:

- ✓ PP/HNT com teor de 1, 3, 5 e 7 pcr de HNT;
- ✓ a adição de PP-g-MA (com teor de MA de 0,2 e 0,5%) com proporção de PP-g-MA/HNT (pcr) de 0,5/1, 1/1 e 2/1;
- ✓ misturas contendo tensoativos com proporção de Tensoativo/HNT (pcr) de 0,5/1 ou 2/1.

Depois de processado, todos os nanocompósitos foram granulados em um peletizador (Sagec SG-35) e então, injetados em uma injetora (Battenfeld Plus 350) com perfil de temperatura de 220-230°C e temperatura do molde de 50°C, segundo norma ASTM D 4101-55b, na forma de gravata, conforme a norma ASTM D638-03 tipo I.

3.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS DE PP

3.3.1. Difração de Raios-X

A difração de Raios-X foi utilizada para caracterizar a HNT. As amostras das argilas foram analisadas na forma de pó. As medidas de raios-X foram realizadas em radiação de CuK_α com filtro de comprimento de onda de $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$ em um Difratorômetro Siemens D-500. As condições de análise utilizadas foram: ângulo inicial = 2° , ângulo final = 45° , passo = $0,05^\circ$ e tempo por ponto = 2s.

3.3.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Para a obtenção das imagens da haloisita pura, a mesma foi solubilizada em etanol com concentração de 10 mg/ml e a solução foi dispersa utilizando ultrassom durante 30 min e então disposta em grids de cobre de 300 mesh com filme de carbono amorfo.

Para obtenção dos cortes dos nanocompósitos (cortados perpendicularmente ao fluxo do corpo de prova injetado – porção mediana) foi utilizada uma câmara criogênica acoplada ao ultramicrotomo RMC CXL e esta foi mantida na temperatura de -80°C . O polimento e os cortes das amostras foram realizados com navalha de vidro. A espessura dos cortes ficaram em aproximadamente 70 nm, os quais foram coletados em telas de cobre de 300 mesh. Todas as amostras foram analisadas em um microscópio eletrônico de transmissão (JEOL JEM-1200 Ex II) com tensão de aceleração de 80 kV.

3.3.3. Termogravimetria (TGA)

A estabilidade térmica dos nanocompósitos foi avaliada por termogravimetria realizada em um aparelho T.A modelo QA 50. Para a realização das análises foram utilizadas em torno de $10,0 \pm 0,3$ mg de amostra (em forma de filme). As amostras foram submetidas a aquecimento de 30°C (equilíbrio por 5 minutos) até 800°C a uma velocidade de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ sob atmosfera de nitrogênio. O perfil de decomposição da HNT também foi realizado utilizando termogravimetria nas mesmas condições citadas.

3.3.4. Análise Térmica por Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC)

As análises térmicas por calorimetria diferencial de varredura foram realizadas em DSC Thermal Analyst 2100/TA Instruments. O grau de cristalinidade foi determinado a partir da seguinte relação:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{w \cdot \Delta H_m^0} \cdot 100 \quad \text{(Equação 1)}$$

Onde:

- ✓ ΔH_m é a entalpia de fusão da amostra medido a partir dos resultados de DSC;
- ✓ w é a fração em peso do PP e PP-g-MA encontrado no nanocompósito.
- ✓ O valor de ΔH_m^0 para o PP foi de 190 J/g [39].

Para a realização das análises foram utilizadas em torno de $7,0 \pm 0,3$ mg de amostra (em forma de filme). As amostras foram submetidas a aquecimento de 30°C até 200°C a uma velocidade de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Na temperatura desejada, foi mantida por 5 minutos e resfriadas até 30°C , na mesma taxa, sob atmosfera de nitrogênio. O ciclo foi repetido e os valores de temperatura de fusão (T_m), temperatura de cristalização (T_c) e o teor de cristalinidade (X_c) foram obtidos no segundo ciclo.

3.3.5. Ensaio de Tração

Foram utilizados corpos de prova em forma de gravata do tipo I e tamanho conforme a ASTM D638 (3,2 mm de espessura). Os corpos de prova foram ambientados por 24 horas à $23^\circ\text{C} \pm 2$ com umidade de $50\% \pm 5$ para a realização do ensaio em Máquina universal de ensaios Emic, modelo DL 10.000 à uma velocidade de 50 mm/min e comprimento base de 50 mm, conforme norma ASTM D 638. O módulo na tração foi determinado utilizando extensômetro com deformação de até 25 mm.

3.3.6. Impacto Izod (23°C)

Com o auxílio de uma Máquina de impacto CEAST, os corpos de prova, em forma de barra com espessura de 3,2 mm e largura de 10 mm com entalhe, foram presos verticalmente

pela parte inferior sofrendo um impacto 1 J de energia de um martelo em forma de pêndulo. Os testes de impacto Izod foram realizados segundo norma ASTM D 256-97 a 23°C após 40 horas de sua injeção e 48 horas após a realização do entalhe.

3.3.7. Análise Mecânico-Dinâmica (DMA)

As análises mecânico-dinâmicas (DMA) foram realizadas em um aparelho T.A modelo Q A 800 operando em modo de “*single cantilever*” com dimensões aproximadas de 17,80 x 3,16 x 12,75mm. As medidas foram realizadas com frequência de 1 Hz. As amostras, obtidas a partir de corpos de prova injetados, foram analisadas em perfil de temperaturas de -30°C até 130°C com taxa de aquecimento de 3°C/min.

A temperatura de deflexão térmica (HDT) do PP e dos nanocompósitos foram também determinados por DMA, operando no modo “*three-point bending*” de acordo com a norma ASTM D 648. A carga constante na amostra foi ajustada para criar um máximo de tensão de 1,82 Mpa. A faixa de temperatura analisada foi de 25°C (isoterma de 10 min) até 120°C com taxa de aquecimento de 2°C/min. A temperatura de deflexão térmica é a leitura da temperatura na qual o corpo de prova deformou 0,25 mm.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARACTERIZAÇÃO DA HALOISITA.

O padrão de raio-X da haloisita é mostrado na Figura 8. Observa-se uma reflexão indicando um forte pico a $12,05^\circ$ correspondendo a um espaçamento basal (d_{001}) de 0,73 nm, usando a lei de Bragg. Estes resultados confirmam a estrutura nanotubular com multicamadas da haloisita [7, 32]. É possível visualizar também pequena quantidade de quartzo e feldspato que são impurezas comumente encontradas em amostras de haloisitas [7, 40].

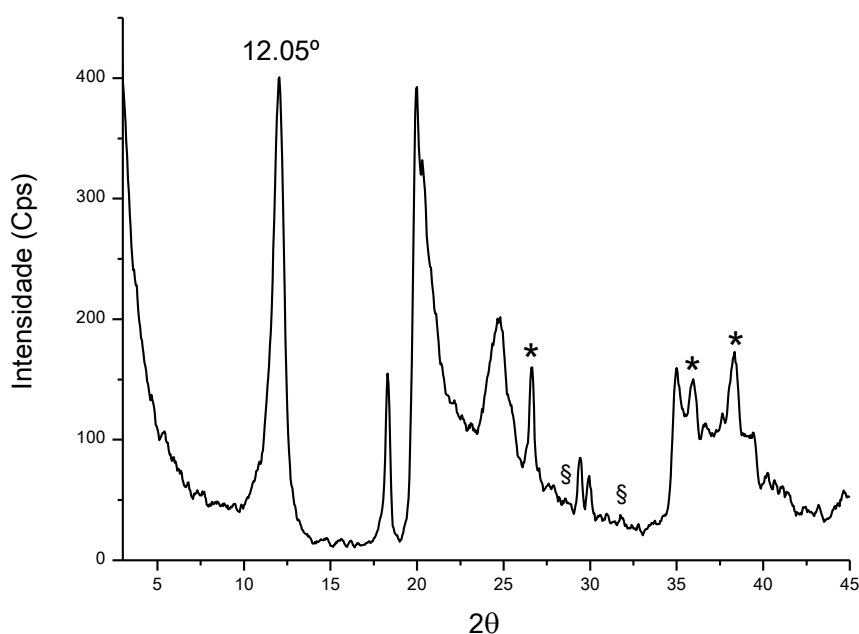


Figura 8. Espectro de raio-X da HNT; * e § referem-se a quartzo e ao feldspato, respectivamente.

A morfologia da HNT é visualizada nas imagens de Microscopia de Transmissão Eletrônica (MET) (Figura 9). A partir das imagens foi possível medir o comprimento médio de $859 \text{ nm} \pm 818$, largura de $78 \text{ nm} \pm 29$ e 17 ± 4 nm de lúmen.

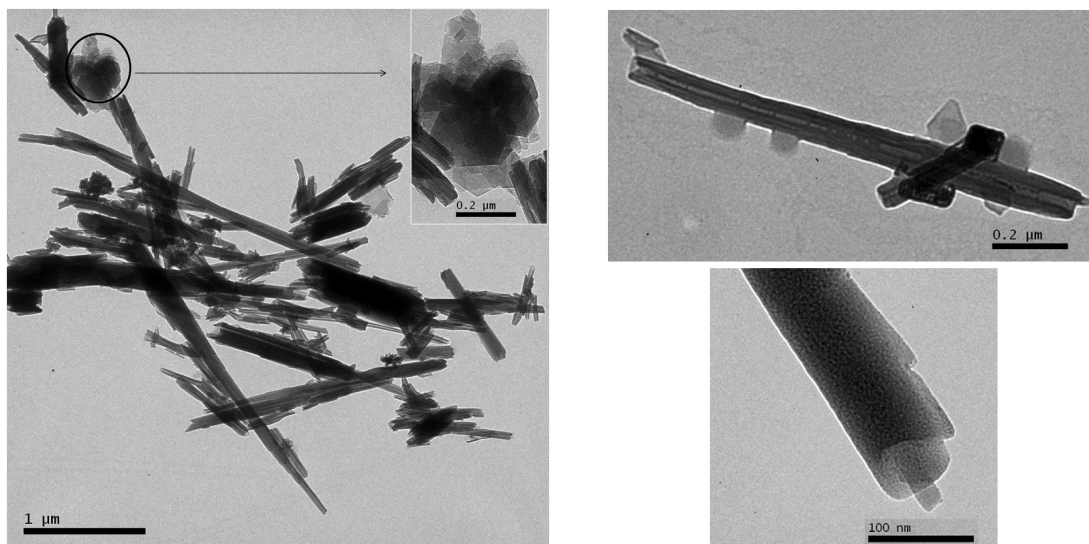


Figura 9. Morfologia da HNT utilizada para este estudo.

A curva de Termogravimetria para a Haloisita (Fig.10) é caracterizada por um pico endotérmico entre 50 e 250°C, correspondendo a perda de água adsorvida (superficial e entre as camadas) e um segundo pico endotérmico na faixa de 450 a 600°C devido a perda das hidroxilas estruturais [27, 32]. Foi calculado teor de 20% de material inorgânico a 800°C.

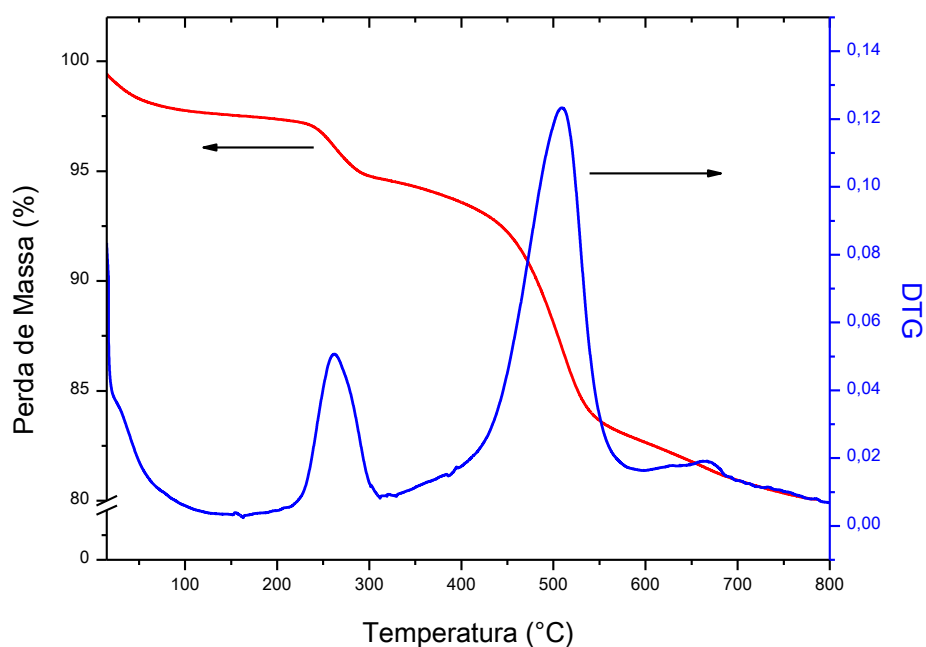


Figura 10. Análise de termogravimetria da HNT utilizada neste trabalho.

4.2. MORFOLOGIA DOS NANOCOMPÓSITOS

A microestrutura dos nanocompósitos de PP/HNT com 1, 3, 5 e 7 pcr são apresentados na Figura 11 A, B, C e D, respectivamente. A haloista foi bem dispersa na matriz, e alguns agregados podem ser vistos. Em estudos realizados por Lewis & Deasy [21], a sílica está posicionada na parte externa do tubo, enquanto que a alumina se localiza da parte interna dos mesmos. Devido a esta característica, a HNT apresenta baixa densidade de hidroxilas na superfície e, desta forma, ela pode ser facilmente e homogeneamente dispersa na matriz de PP [33, 34, 37].

É possível visualizar haloisitas individualmente separadas em todas as amostras e maiores agregados são vistos com teores de 3 e 5 pcr. Na amostra com teor de HNT de 7 pcr os agregados se apresentaram com menores tamanhos e com maior distribuição na matriz. Este efeito ocorreu devido ao maior teor de HNT na matriz que durante o processamento aumentou o volume da formulação, portanto aumentaram-se os níveis de cisalhamento na mesma resultando em maior dispersão da HNT na matriz. É possível visualizar, também, a forma de interação entre as haloisita na matriz. Ocorreu a formação de agregados de poucos tubos em estruturas do tipo aresta-aresta (*face-to-face*) e aresta-borda (*face-to-edge*) que está diretamente relacionada com a composição química da HNT. A haloisita é quimicamente similar a caulinita, com estrutura da camada do aluminossilicato dioctaédrica 1:1, consistindo de duas diferentes superfícies na camada e sua composição química apresenta teores de Fe_2O_3 os quais se apresentam posicionados entre as paredes dos tubos [4, 7]. A superfície interna e externa dos tubos são cobertas por grupamentos de hidroxilas e átomos de oxigênio, respectivamente [4, 41]. A distribuição da carga, a incomum forma cristalina da HNT e a característica não polar da matriz são as principais reações para a formação das estruturas aresta-aresta e aresta-borda [4]. Este efeito foi observado com maior frequência quando maiores teores de HNT foi adicionado na matriz.

As amostras com incorporação de 3 e 5 pcr de HNT apresentaram maiores agregados, com algumas haloistas individuais ao longo da matriz. A amostra com 5 pcr apresentou maior área de agregados e maior concentração dos mesmos. Na amostra com 7 pcr, os agregados apresentaram-se com menores tamanhos e bem distribuídas mostrando tendência na separação da HNT, melhorando desta forma a interface com a matriz. Como já exposto, o aumento do teor de HNT no sistema aumenta as tensões de cisalhamento da mistura durante o

processamento por fusão, resultando em maior desagregação da haloisita. É possível visualizar também que a HNT possui orientação tridimensional na matriz de PP [4].

Quando PP-g-MA com teor de 0,5 % em massa de anidrido maleico (PP-g-MA 0,5%) foi adicionado nas misturas, o mesmo comportamento na distribuição da HNT é observado, porém os agregados apresentaram-se com maiores tamanhos. A proporção de PP-g-MA 0,5%/HNT utilizada (0,5:1 ou 2:1) não teve efeito significativo na distribuição ou na separação dos nanotubos de HNT na matriz.

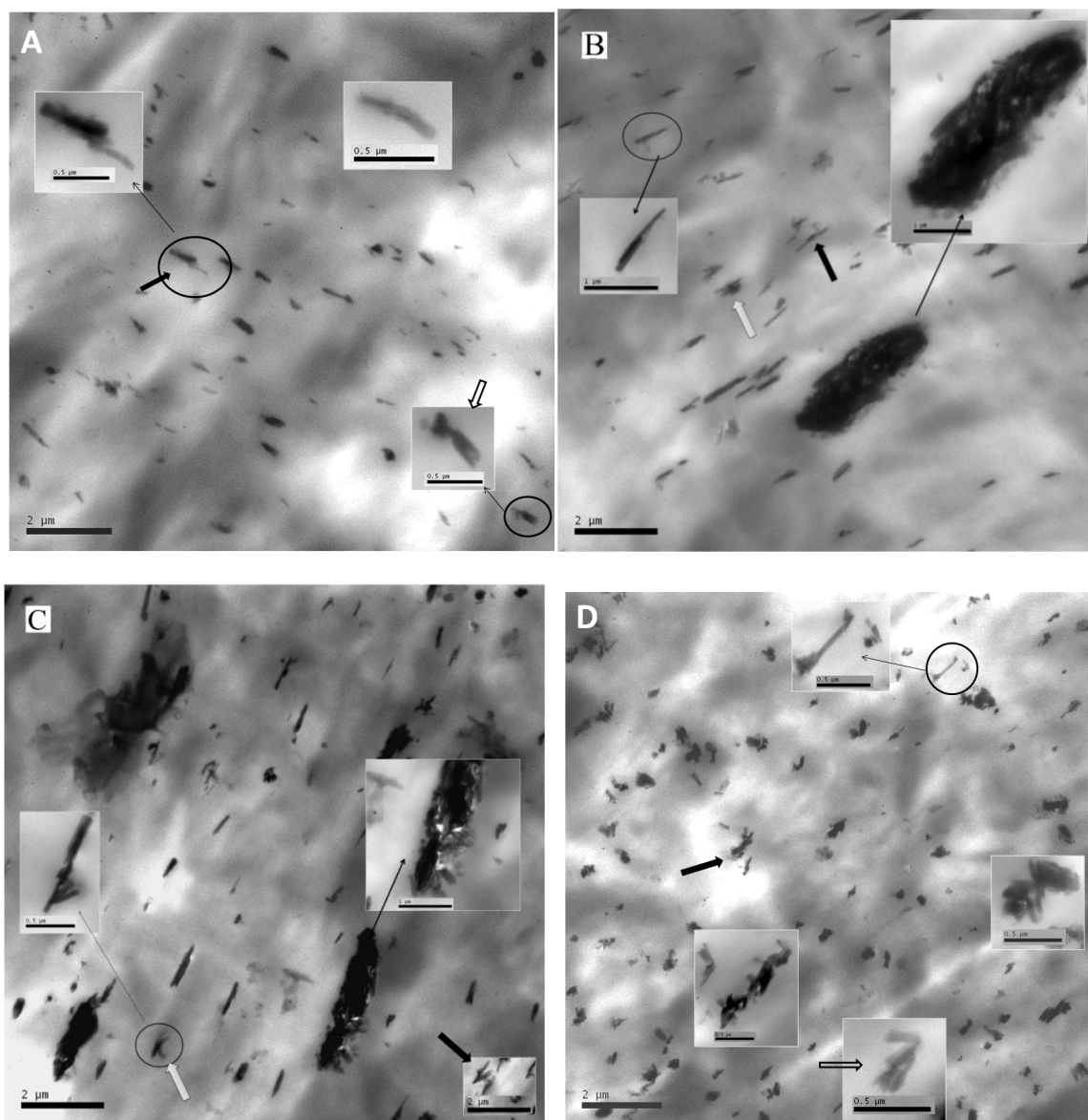


Figura 11. Imagens de MET dos nanocompósitos de PP/HNT: (A) 100/1; (B) 100/3; (C) 100/5; (D) 100/7. Interação entre HNT, aresta-aresta (setas pretas) e aresta-borda (setas brancas).

A Figura 12 mostra as imagens dos nanocompósitos de PP/PP-g-MA/HNT.

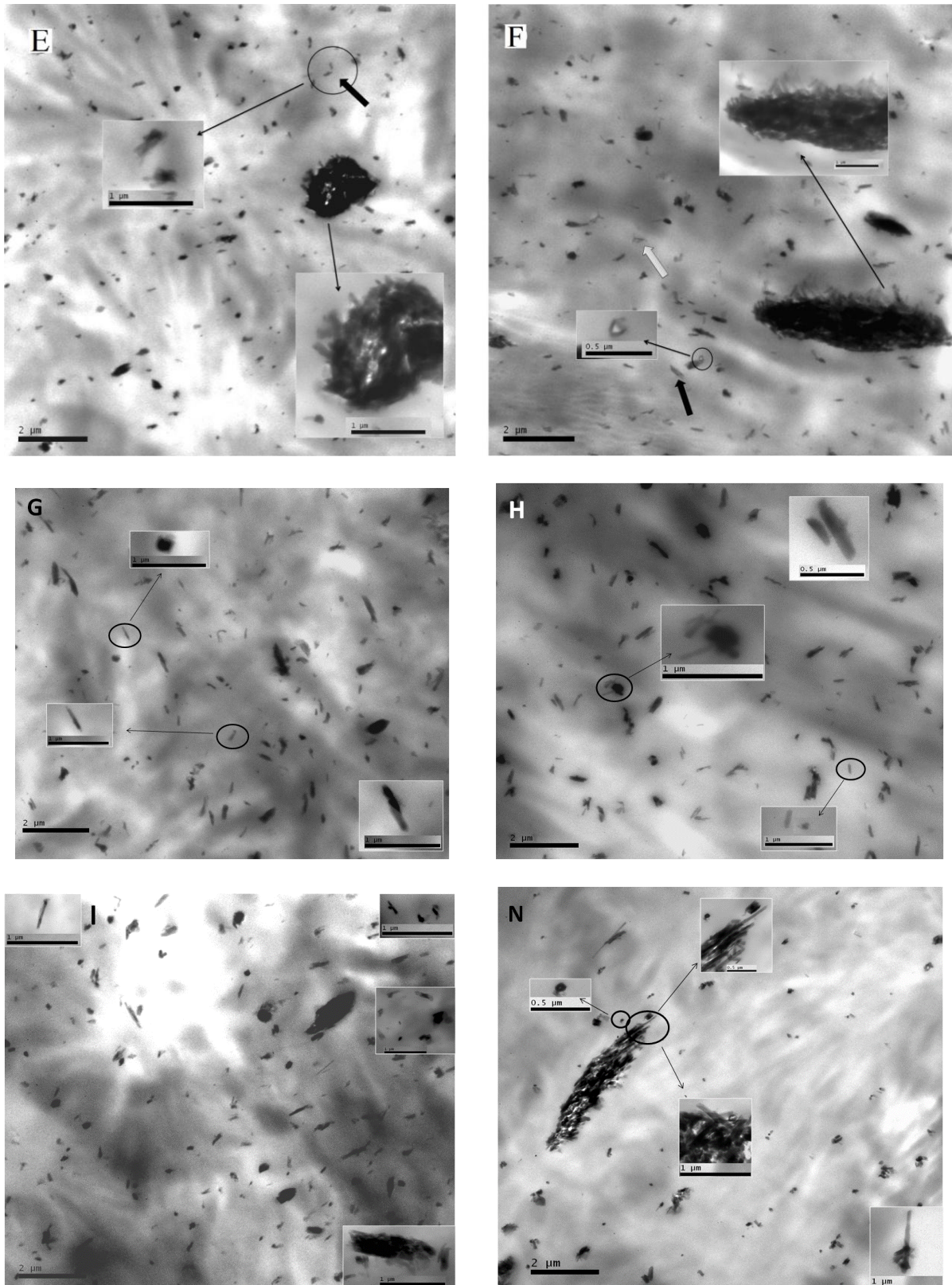


Figura 12. Imagens de MET dos nanocompósitos de PP/PP-g-MA/HNT: (E) 100/6/3 PP-g-MA 0,5%; (F) 100/2,5/5 PP-g-MA 0,5%; (G) 100/6/3 PP-g-MA 0,2%; (H) 100/2,5/5 PP-g-MA 0,2%; (I) 100/1,5/3 PP-g-MA 0,5%; (N) 100/0/5 com alimentação lateral.

A partir da Figura 12, foi possível concluir que os agregados de HNT estão presentes por toda a matriz com algumas haloisitas individuais e a formação de agregados maiores que 2 μm . O PP-g-MA 0,5% possui índice de fluidez superior a matriz de PP, provavelmente uma fração deste modificador não homogeneizou-se com a matriz e a nanopartícula foi atraída para estas fases, formando então agregados [42-45]. O PP-g-MA com 0,2% em massa de anidrido maleico (PP-g-MA 0,2%) por sua vez melhorou a distribuição da nanopartícula e maior desagregação da HNT ocorreu na matriz. Os agregados que podem ser vistos apresentaram maior distribuição e menor área quando comparados aos resultados de PP-g-MA 0,5 %.

4.3. PROPRIEDADES MECÂNICAS

Destruir os agregados de HNT formados durante o processamento por fusão é uma tarefa difícil pelo fato de que a força cisalhante aplicada não é forte o suficiente para permitir a desagregação dos nanotubos de haloisita [46]. A microestrutura formada pelo processamento afeta diretamente as propriedades físicas dos nanocompósitos, principalmente as propriedades mecânicas. Em baixas concentrações da HNT, uma dispersão melhor é observada enquanto que maiores concentrações causa a deterioração da interface HNT/PP [4, 46-48].

A combinação da rigidez e da razão de aspecto da HNT cria um efetivo agente reforçante para os polímeros. Deste modo sua incorporação na matriz de PP melhora suas propriedades mecânicas [6, 33, 34, 36, 49]. Existem aspectos sinérgicos de interações em nanocompósitos baseados em HNT e PP, por exemplo, interações entre a HNT/PP e entre HNT/HNT como discutido na morfologia [4, 46]. A Figura 13 mostra claramente que a adição da HNT aumenta o valor do módulo elástico.

O aumento no valor de módulo foi de 15,1%, 28,5% e 25,4% para os teores de HNT de 1, 3 e 5 pcr, respectivamente. Para a incorporação de 7 pcr ocorreu um aumento de 35,2%. Estes resultados são atribuídos aos seguintes fatores, como discutidos na morfologia, boa dispersão da HNT na matriz, formação das estruturas aresta-aresta e aresta-borda e a orientação tridimensional da HNT na matriz de PP. Devido a estes fatores, a carga aplicada pode ser facilmente transferida da matriz para a HNT. O aumento médio no valor de módulo foi 34% com o processamento usando alimentação lateral. Os melhores resultados que podem ser vistos foram para os teores de 3 e 5 pcr de HNT.

O PP-g-MA com teor de MA de 0,5% e o PP-g-MA com teor de MA de 0,2% foram utilizados com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas dos nanocompósitos baseados em 3 e 5 pcr de HNT.

Quando PP-g-MA 0,5% foi utilizado observou-se, de forma generalizada, um valor constante nas medidas de módulo com aumento médio de $31\% \pm 6$, em relação ao PP, para todas as amostras. Quando este resultado foi comparado aos resultados dos nanocompósitos apenas com a HNT, o PP-g-MA 0,5% aumentou o valor desta propriedade, uma vez que ocorreu melhor dispersão da HNT na matriz, como pode ser visto em estudos previamente realizados [50]. Pode-se concluir que a proporção entre PP-g-MA 0,5%/HNT que melhor atua nesta propriedade é 0,5/1 ou 2/1. O valor intermediário, 1/1 não mostrou melhorias nos resultados.

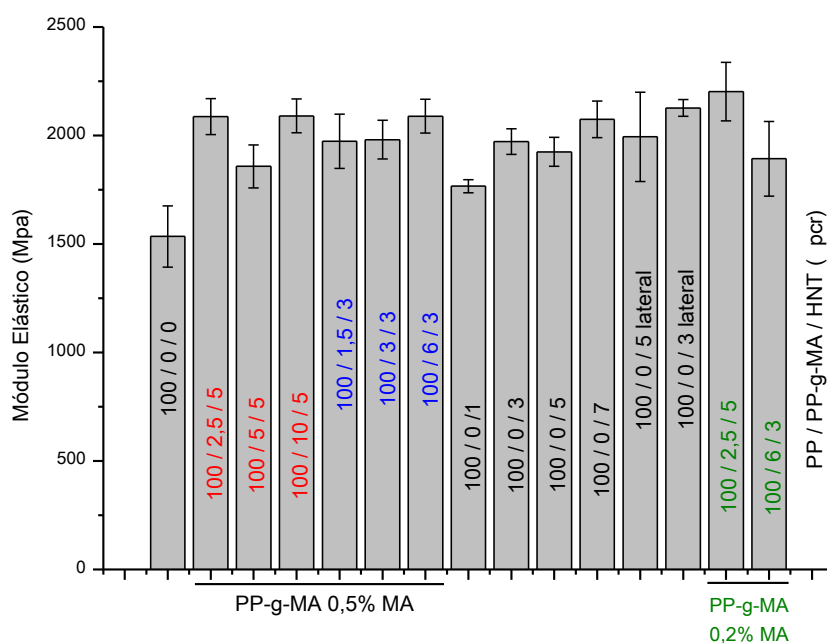


Figura 13. Resultados de Módulo elástico do PP e dos nanocompósitos PP/HNT, PP-g-MA/HNT e PP/HNT alimentação lateral.

Quando foi utilizado PP-g-MA 0,2%, por sua vez, a amostra PP/PP-g-MA/HNT 100/2,5/5 0,2% apresentou 43% de aumento no valor do módulo elástico, enquanto que a amostra 100/6/3 0,2% apresentou apenas 23%. Como discutidos na morfologia, o PP-g-MA 0,2% melhorou a dispersão da HNT e reduziu o tamanho de seus agregados na matriz. Este

efeito pode ser observado nas propriedades mecânicas, a qual o valor de módulo elástico apresentou-se superior.

Quando a nanopartícula se apresenta bem distribuída por toda a matriz, uma parte da tensão que a matriz recebe pode ser facilmente transferida para a nanopartícula, a qual conduz a um enrijecimento do sistema e o nanocompósito responde de forma mais rígida. Agregados de nanopartículas, por sua vez, atuam como defeitos na matriz, os chamados concentradores de tensão, deteriorando a interface PP/HNT e reduzindo as propriedades mecânicas [4, 33, 44, 46, 48].

Observa-se que a HNT não altera de forma significativa os valores de tensão máxima da matriz (Figura 14), quando comparado ao PP. Para os valores de deformação na ruptura, os mesmos se apresentam levemente menores com a adição do nanopartícula, uma vez que as nanopartículas de silicatos aumentam a rigidez do sistema [44, 48, 51, 52].

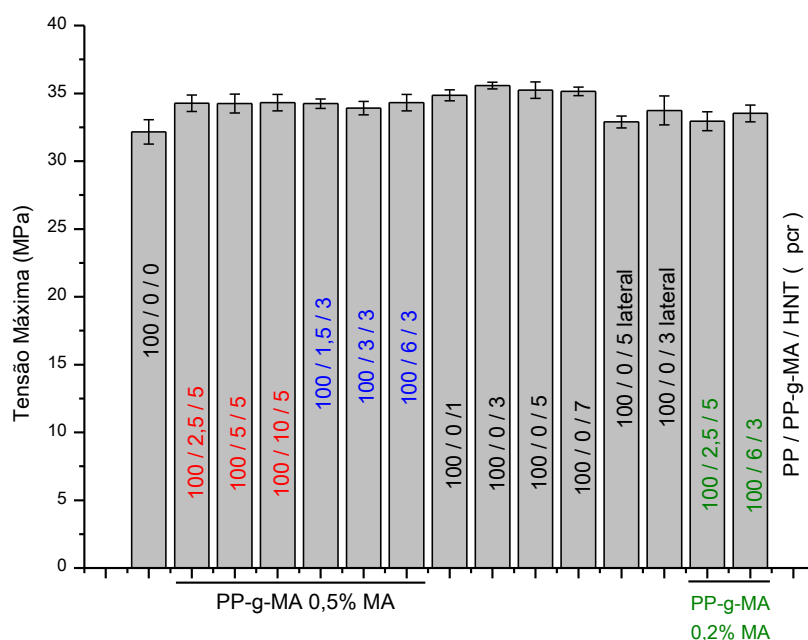


Figura 14. Resultados de Tensão Máxima do PP e dos nanocompósitos PP/HNT, PP-g-MA/HNT e PP/HNT alimentação lateral.

Já os valores de deformação na ruptura apresentam-se menores (Figura 15). A nanopartícula aumenta a rigidez do sistema, portanto as cadeias do PP sob uma tensão constante não possuem mobilidade suficiente para se desenrolar ocorrendo então a falha

prematura da matriz [48, 53, 54]. Portanto, os nanocompósitos apresentam menor alongação que o PP, ou seja, redução da ductibilidade. Quando os nanocompósitos são obtidos com a adição da HNT pelo alimentação lateral, os mesmos também apresentaram deformação menor que a da matriz (redução de 26% e 47% com 3 e 5 pcr de HNT, respectivamente).

Os resultados de resistência ao impacto apresentam tendências similares às das propriedades mecânicas. Ocorreu um leve aumento de 34,6 para 35,5, 37,9 e 38,03 J/m com o teor de HNT de 1, 3, e 7 pcr, respectivamente (Figura 16). A adição de 5 pcr de HNT aumentou para 44,4 J/m (28,1% maior que o PP). Consequentemente, o aumento no teor de HNT aumenta a resistência ao impacto, a qual pode ser associada ao aumento da dureza do material e ao efeito de reforço da HNT. Quando o teor de HNT é maior que 5 pcr, a mesma conduz a fragilização do material por um efeito conhecido como propagante de trinca, uma vez que a HNT atuou como concentrador de tensão na matriz [33, 39, 44]. Quando alimentação lateral foi utilizada, ocorreu redução no valor de 12%, em media. A utilização de cargas inorgânicas em matriz de PP geralmente reduzem os valores de resistência ao impacto quando estes são comparados com a matriz. Os resultados com a adição da haloisita apresentaram comportamento diferente mostrando leve redução nos valores desta propriedade.

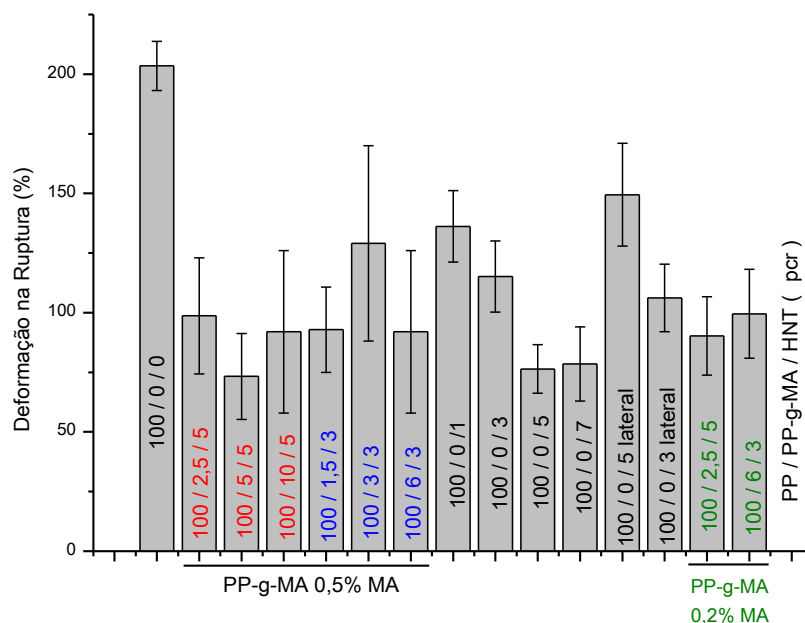


Figura 15. Resultados de deformação na ruptura do PP e dos nanocompósitos PP/HNT, PP-g-MA/HNT e PP/HNT alimentação lateral.

Com a adição de PP-g-MA 0,5% não houve melhora nos resultados de resistência ao impacto, uma vez que os agregados de HNT não foram dispersados, atuando como concentradores de tensão. O PP-g-MA 0,2% aumentou o valor de resistência ao impacto na amostra com 2/1 3pcr de HNT, porém abaixo da amostra PP 5 pcr HNT.

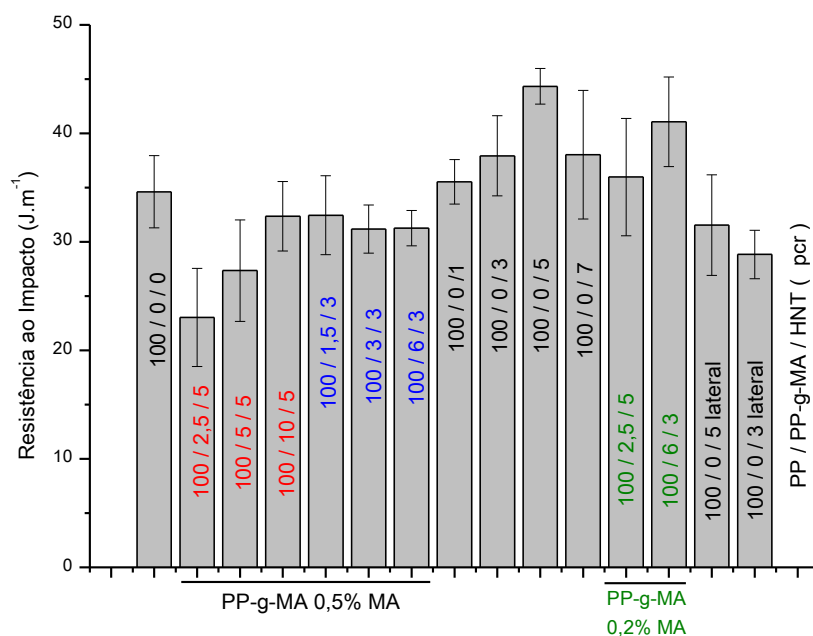


Figura 16. Resultados de resistência ao impacto Izod do PP e dos nanocompósitos PP/HNT, PP-g-MA/HNT e PP/HNT alimentação lateral.

4.4. ANÁLISE DINÂMICO MECÂNICA

O aumento nas propriedades mecânicas e o efeito de reforço da HNT podem também ser vistos nos resultados de DMA. O PP apresenta três relaxações em uma análise típica de DMA, em torno de 80°C (relaxação α), em torno de 8°C (relaxação β) e próximo a 100°C (relaxação γ). O pico γ é atribuído, geralmente, a relaxação de poucos segmentos de cadeias na região amorfa. A relaxação β representa a transição vítrea e a relaxação α é relacionada aos movimentos das cadeias amorfas intracristalinas do PP [44, 55, 56]. Na Tabela 3, pode ser claramente visto que o módulo de armazenamento do PP aumenta com a adição de HNT, devido ao seu efeito de reforço. Teores de incorporação de 3, 5 e 7 pcr mostraram leve aumento no valor de módulo de armazenamento. Os valores obtidos para a $\tan \delta$ e para a T_g permaneceram sem grandes alterações.

Quando PP-g-MA 0,5% e PP-g-MA 0,2% foram utilizados, os resultados observados permaneceram semelhantes para o módulo de armazenamento, $\tan \delta$ e T_g dos nanocompósitos.

Tabela 3. Resultados de DMA do PP e dos nanocompósitos PP/HNT, PP-g-MA/HNT e PP/HNT alimentação lateral.

Amostra (pcr)		Módulo de Armazenamento (MPa)			
PP/PP-g-MA/HNT	PP-g-MA	23° C	$\tan \delta$	T_g (°C)	HDT (°C)
100 / 0 / 0		1118	70,93/106,79*	12	39
100 / 0 / 1	-	1494	75	12	43
100 / 0 / 3	-	1571	75	12	47
100 / 0 / 5	-	1613	76	12	52
100 / 0 / 7	-	1627	75	12	57
100 / 1,5 / 3	0,5% de MA	1555	75	12	56
100 / 3 / 3	0,5% de MA	1477	76	12	56
100 / 6 / 3	0,5% de MA	1421	74	11	53
100 / 2,5 / 5	0,5% de MA	1602	74	11	56
100 / 5 / 5	0,5% de MA	1555	72	12	56
100 / 10 / 5	0,5% de MA	1614	75	12	54
100 / 2,5 / 5	0,2% de MA	1542	74	11	53
100 / 6 / 3	0,2% de MA	1478	72	11	54
100 / 0 / 3**		1278	77	12	45
100 / 0 / 5**		1522	76	11	47

* relaxação γ .

** Alimentação lateral.

Quando PP-g-MA 0,5% e PP-g-MA 0,2% foram utilizados, os resultados observados permaneceram semelhantes para o módulo de armazenamento, $\tan \delta$ e T_g dos nanocompósitos.

O aumento nos valores de HDT mostraram-se consideráveis quando comparados ao PP. Ocorreu aumento de 10, 20, 32 e 46% com a adição de 1, 3, 5 e 7 pcr de HNT, respectivamente. A adição de PP-g-MA mostrou também bons resultados, pois ocorreu aumento superior a 40% com a adição de 3 ou 5 pcr de HNT, permanecendo superior ao valor encontrado na mistura em que apenas PP e HNT estão presentes, uma vez que o PP-g-MA melhorou a interação da HNT com a matriz [39, 44, 54, 57-60]. Os resultados obtidos com a HNT na alimentação lateral apresentaram leve aumento em relação ao PP, devido a falta de desagregação da HNT na matriz.

4.5. ANÁLISE DE CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA

A temperatura de fusão, cristalização e teor de cristalinidade dos nanocompósitos são apresentadas na Tabela 4. Os valores encontrados para T_m são quase constantes. Pode ser visto que a T_c muda levemente para temperaturas maiores com a presença da HNT, mostrando o efeito nucleante da mesma na matriz [33, 48].

A HNT atua como agente de nucleação heterogênea na matriz e este efeito ocorre com maior intensidade quando maiores teores de HNT são adicionadas no nanocompósito e que a HNT não altera o teor de cristalinidade do PP. O teor de cristalinidade calculado permaneceu quase constante (em torno de 60%), dentro do erro experimental, para todas as amostras, o qual indica que a adição de HNT não alterou o teor de cristalinidade da matriz. A utilização de PP-g-MA nas misturas não promoveu alteração nos resultados. Estudos realizados em nanocompósitos de PP/HNT sugerem também resultados similares, tanto para o efeito de nucleação como para o teor de cristalinidade e a utilização de PP-g-MA. [6, 33-37].

Tabela 4. Resultados de DSC do PP e dos nanocompósitos PP/HNT e Polybond/HNT e alimentação lateral.

Amostra (pcr)		T_m^a	Entalpia	T_c^a	Entalpia	X_c^b
PP/PP-g-MA/HNT	PP-g-MA	(°C)	(J/g)	(°C)	(J/g)	(%)
100 / 0 / 0	-	170	119	119	101	57
100 / 0 / 1	-	166	107	123	100	52
100 / 0 / 3	-	167	76	126	74	37
100 / 0 / 5	-	166	105	127	98	52
100 / 0 / 7	-	166	102	127	94	52
100 / 2,5 / 5	0,5% de MA	165	112	124	105	56
100 / 5 / 5	0,5% de MA	170	136	130	93	68
100 / 10 / 5	0,5% de MA	170	131	128	98	66
100 / 1,5 / 3	0,5% de MA	171	130	131	97	64
100 / 3 / 3	0,5% de MA	172	132	129	103	65
100 / 6 / 3	0,5% de MA	165	102	121	96	50
100 / 2,5 / 5	0,2% de MA	165	106	125	99	53
100 / 6 / 3	0,2% de MA	165	104	124	100	51
100 / 0 / 3*		166	97	115	83	52
100 / 0 / 5*		165	117	123	90	65

^a Desvio Padrão ± 1 °C.

^b Desvio padrão $\pm 10\%$.

* Alimentação lateral.

4.6. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A característica de perda de massa dos nanocompósitos são apresentadas na Tabela 5. Os dados revelam que adicionar HNT na matriz resulta no aumento na estabilidade térmica dos nanocompósitos. Todos os nanocompósitos aumentaram a decomposição na temperatura a 10 e 50% de perda de massa (T_{10} e T_{50}) quando comparados ao PP. Estudos realizados com PP e HNT sugerem que a propriedade de barreira da nanopáticula é responsável pelo aumento na estabilidade [4, 32].

Propriedades de barreira incluem: barreira térmica, o qual protege o polímero do contato com o fogo; e a barreira de transporte de voláteis, o qual reduz o escape dos gases produzidos durante o processo de degradação do polímero. Consequentemente pode ser concluído que o efeito de barreira não é o principal fator determinante da estabilidade térmica dos nanocompósitos. Outras investigações indicam que os óxidos de ferro presentes na HNT atuam como aditivos retardantes de chama que conduzem a captura de alguns radicais durante o processo de degradação do PP, deste modo aumentando a estabilidade térmica do nanocompósito. Em ambos os mecanismos, a propriedade de barreira e a presença de Fe não são fatores únicos responsáveis pelo aumento da estabilidade do nanocompósito. A HNT tem dimensões típicas de 2-40 μm de comprimento, 10-50 nm no diâmetro externo e 5-20 nm de diâmetro interno. Deste modo, a percentagem do volume do lúmen da HNT é em torno de 25%. O lúmen por sua vez, desempenha um papel no aumento da resistência térmica no nanocompósito [32]. A degradação do PP em atmosfera de nitrogênio é iniciada primeiramente pela cisão aleatória da ligação C-C e a transferência de hidrogênio intermolecular [61, 62]. Durante o estágio inicial da degradação dos nanocompósitos de PP/HNT, os produtos da degradação podem entrar no lúmen da HNT, resultando em uma efetiva demora na saída dos voláteis e um aumento na estabilidade térmica é observado [4, 32, 62].

Outro fator determinante na estabilidade térmica é a distribuição e a interface da HNT com a matriz. Estudos envolvendo HNT em matriz polimérica mostraram que quando a HNT está bem dispersa as propriedades de barreira são maiores, uma vez que a que difusão do calor será mais homogênea na matriz [6]. Quando a carga apresenta-se em agregados, a interface HNT/matriz é deteriorada e a estabilidade térmica não apresenta melhora [6, 31, 32, 63]. Como pode ser visto, teores de 1 e 3 pcr aumentaram os valores de temperatura de início da degradação do nanocompósito (T_i), temperatura onde ocorreu 10% de degradação ($T_{10\%}$) e

temperatura aonde ocorreu 50% de degradação ($T_{50\%}$). Teores maiores que 1 ou 3 pcr da HNT não melhoraram a estabilidade térmica. Como pode ser visualizado nas microscopias de transmissão, as amostras com 5 e 7 pcr de HNT apresentaram a maior área e quantidade de agregados com maior área na matriz, conseqüentemente, a estabilidade térmica obteve resultados semelhantes ao PP. Quando PP-g-MA foi utilizado, não foi observado a melhora dos resultados. Todos os sistemas apresentaram variação do resíduo inorgânico final (porcentagem de argila real no sistema) que não proporcionou mudanças nas propriedades térmicas dos nanocompósitos.

Tabela 5. Resultados de TGA do PP e dos nanocompósitos PP/HNT e PP-g-MA/HNT.

Amostra (pcr)		T_i	$T_{10\%}$	$T_{50\%}$	Resíduo
PP/PP-g-MA/HNT	PP-g-MA	(°C)	(°C)	(°C)	(%)
100 / 0 / 0	-	271	375	432	0,5
100 / 0 / 1	-	335	423	480	1,1
100 / 0 / 3	-	347	458	492	2,1
100 / 0 / 5	-	272	357	425	2,5
100 / 0 / 7	-	269	371	443	4,1
100 / 2,5 / 5	0,5% de MA	330	420	484	3,0
100 / 5 / 5	0,5% de MA	253	378	437	3,5
100 / 10 / 5	0,5% de MA	277	391	453	2,9
100 / 3 / 3	0,5% de MA	283	389	455	2,3
100 / 1,5 / 3	0,5% de MA	278	385	443	3,3
100 / 6 / 3	0,5% de MA	305	395	458	2,3
100 / 2,5 / 5	0,2% de MA	314	412	472	3,7
100 / 6 / 3	0,2% de MA	288	369	430	1,9
100 / 0 / 3*		337	413	479	1,4
100 / 0 / 5*		303	376	436	2,3

* Alimentação lateral.

4.7. UTILIZAÇÃO DE TENSOATIVOS NA PREPARAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

Os tensoativos melhoram a dispersão e a incorporação da carga na matriz, atuando de forma sinérgica nas propriedades mecânicas, uma vez que as partículas apresentam maior molhamento da matriz polimérica e conseqüentemente aumento da área de contato polímero/carga [6, 39, 43, 50, 58, 63-68]. Este efeito ocorre devido a interações químicas entre o tensoativo e as camadas interna e externa dos argilominerais facilitando a desagregação e a dispersão na matriz polimérica. Com o objetivo de melhorar a dispersão da

HNT na matriz e aumentar o desempenho mecânico dos nanocompósitos, foram utilizados três tensoativos diferentes nas misturas entre HNT/PP. Estes tensoativos apresentam na sua composição química: graxa de amina etoxilada (amina olefínica); álcool alcoxilado (álcool); e alquifenol etoxilado e propoxilado (alquifenol olefínico). As Figuras 17, 18 e 19 apresentam as microscopias de transmissão dos nanocompósitos com a incorporação de tensoativos.

Como resultado, observou-se boa distribuição da HNT na matriz com a presença de pequenos agregados. Ocorreu um balanço entre a distribuição da HNT (tubos individuais dispersos na matriz) e os agregados de poucos tubos.

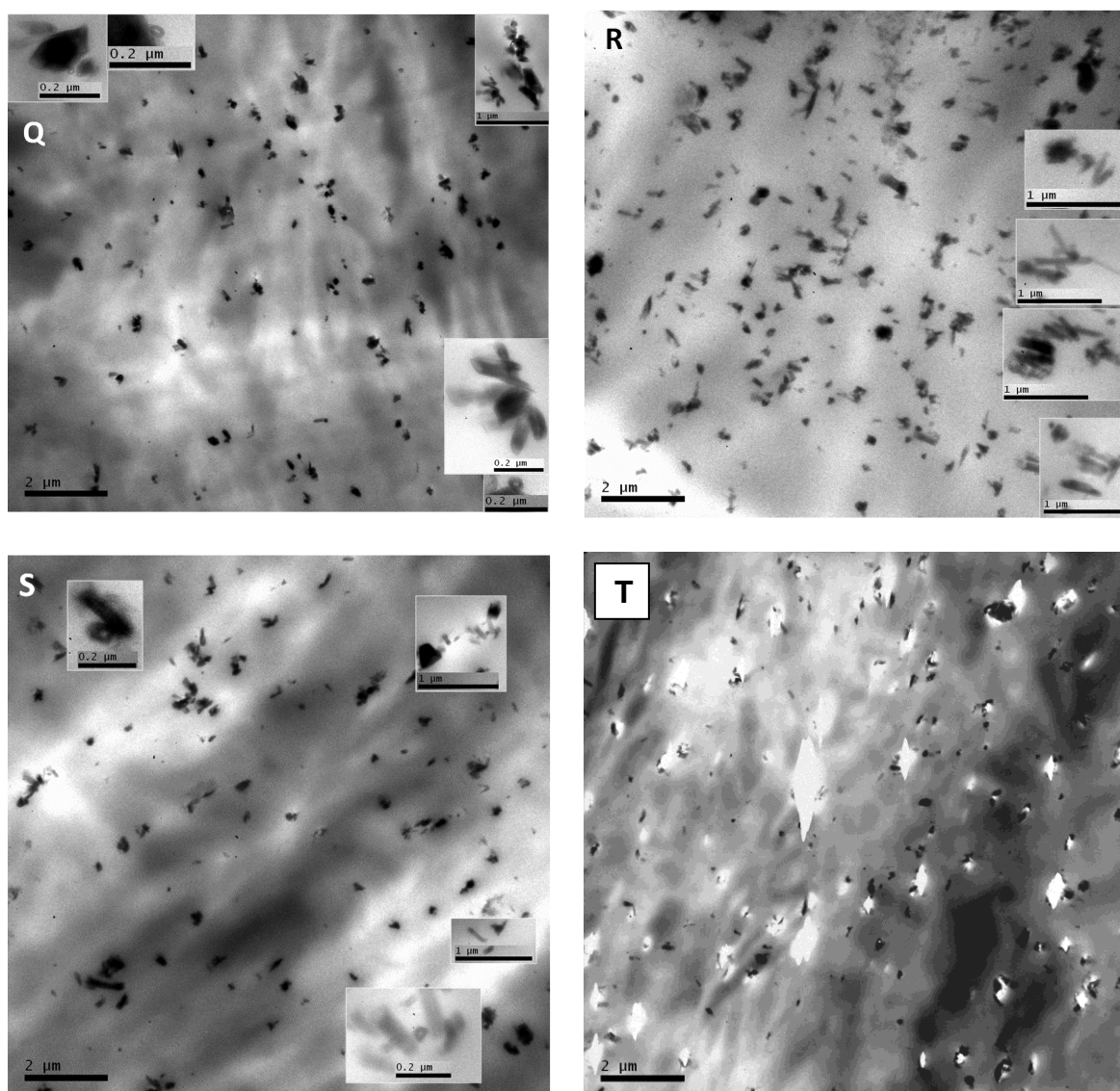


Figura 17. Imagens de MET dos nanocompósitos PP/alquifenol olefínico/HNT: (Q) 100/1,5/3; (R) 100/6/3; (S) 100/2,5/5; (T) 100/10/5.

É possível visualizar também que a utilização destes surfactantes melhoraram tanto a distribuição da nanocarga como sua molhabilidade com o polímero, como mostra a figura 17.R e na Figura 18.L. Estudos realizados com a incorporação de tensoativos em nanocargas apresentam o mesmo comportamento [39, 60]. Foi possível concluir que proporções maiores de tensoativo/HNT na mistura (2/1) apresentou maior molhabilidade da HNT com a matriz.

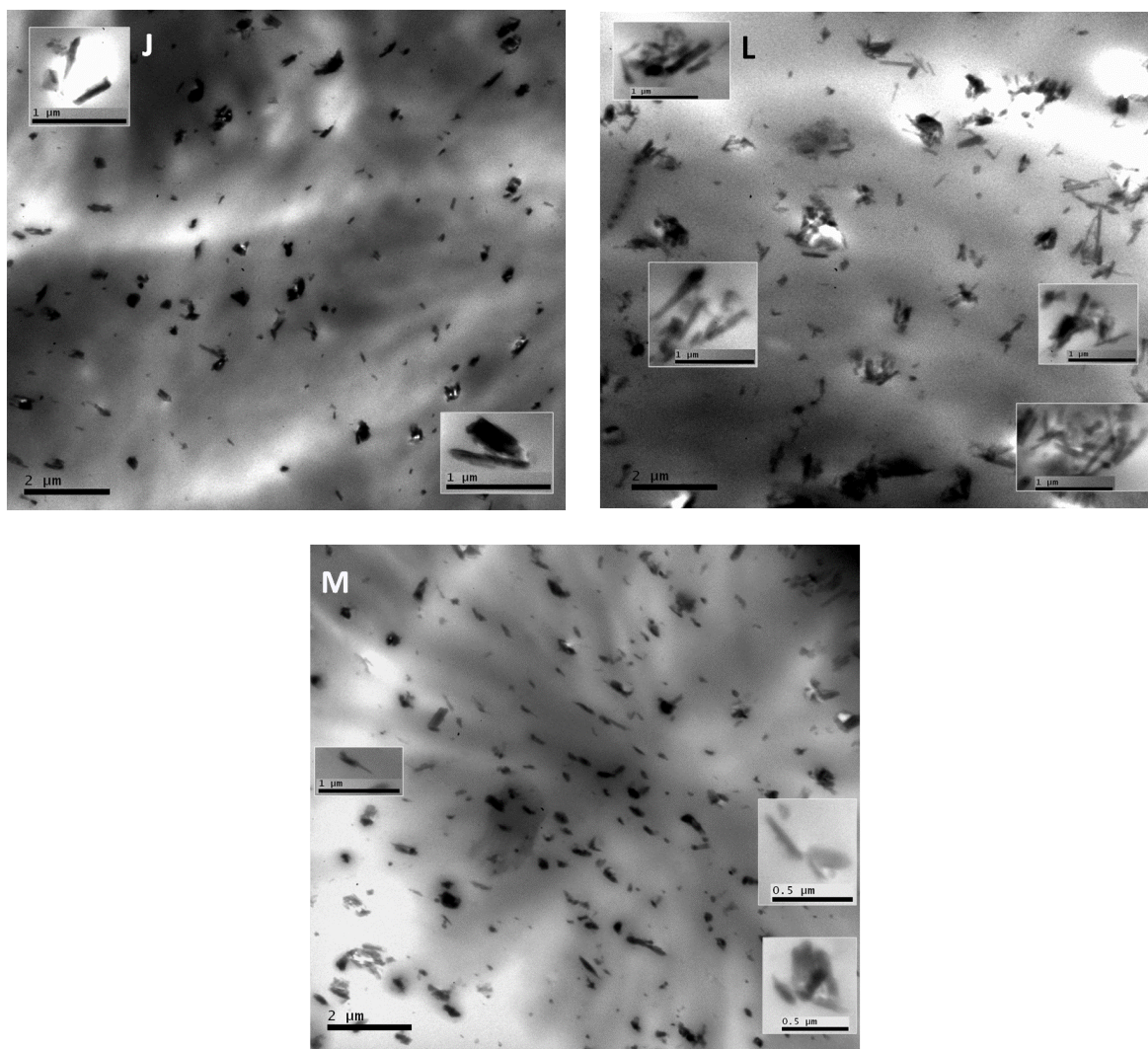


Figura 18. Imagens de MET dos nanocompósitos PP/amina olefínica/HNT: (J) 100/1,5/3; (L) 100/6/3; (M) 100/2,5/5.

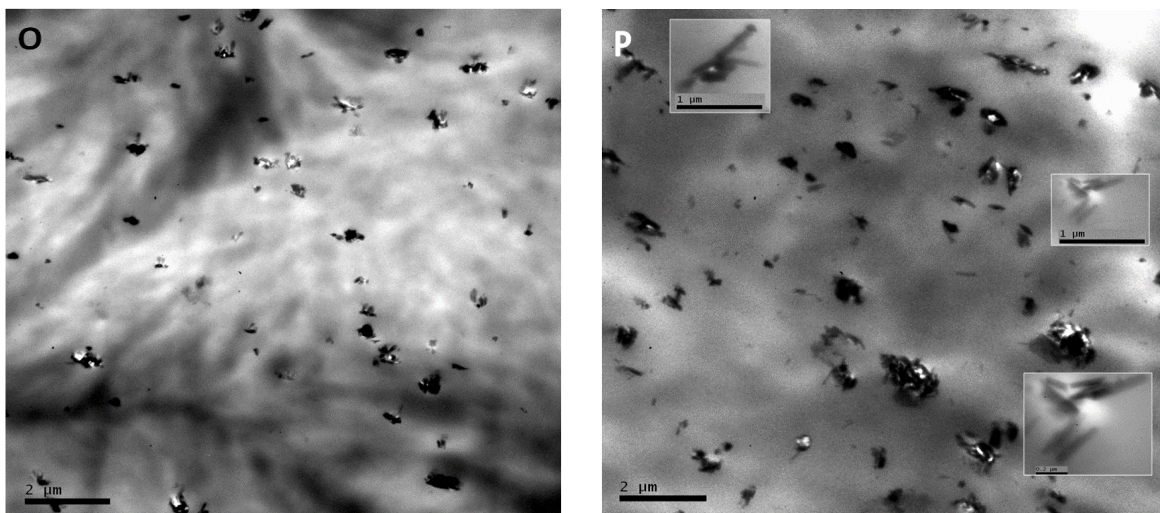


Figura 19. Imagens de MET dos nanocompósitos PP/álcool/HNT: (O) 100/1,5/3; (P) 100/2,5/5.

É possível concluir, baseado na morfologia dos nanocompósitos, que os tensoativos atuam de forma semelhante:

- ✓ Uso do tensoativo a base de alquifenol etoxilado (alquifenol olefínico): com a proporção de 0,5/1 tensoativo/HNT, podem ser vistos agregados de poucos tubos com boa dispersão dos mesmos por toda área da matriz e algumas HNT dispersas de forma individual. Na proporção 2/1 tensoativo/HNT, houve a formação de agregados com poucos tubos, mas estes se apresentaram com maior molhabilidade na matriz com tendência de separação. Ocorreu maior número de HNT dispersas individualmente na matriz.
- ✓ Uso do tensoativo a base de amina graxa etoxilada (amina olefinica): na proporção 0,5/1 tensoativo/HNT podem ser vistos agregados de poucos tubos com boa dispersão por toda área da matriz, e algumas HNT dispersas de forma individual. Com a proporção de 2/1 tensoativo/HNT ocorreu maior molhabilidade da HNT na matriz, com algumas haloisita individuais e alguns agregados.
- ✓ Uso do tensoativo a base de álcool alcoxilado (álcool): com a utilização de 0,5/1 tensoativo/HNT o mesmo comportamento ocorreu, agregados de poucos tubos com boa dispersão por toda a matriz e algumas haloisita individuais.
- ✓ Relação entre a incorporação de 3 ou 5 pcr de HNT: quando utilizado teor de 5 pcr, o nanocompósito apresenta maior quantidade de HNT dispersas individualmente na matriz. O comportamento observado para a incorporação de 3 pcr foi o oposto, formação de pequenos agregados de haloisita e algumas dispersas individualmente, quando comparado ao teor de 5 pcr.

4.8. PROPRIEDADES MECÂNICAS

O aumento médio observado para o valor de módulo elástico foi de 22,5 % com o surfactante alquifenol olefinico, 25,5% com a amina olefinica e 35% maior com o álcool (Figura 20). Conseqüentemente, ocorreu um aumento médio usando surfactante de 27,66 % em relação ao PP. Esta diferença no valor do módulo pode ser associada a interação HNT/tensoativo/PP. Como pode ser visto nas microscopias, o tensoativo que apresentou melhor interação com a HNT foi com a amina olefínica, seguido do alquifenol olefínico e por último o álcool. Desta forma, a utilização do tensoativo com a amina olefínica melhorou a interface da HNT com a matriz. O efeito de reforço observado de uma forma geral foi semelhante.

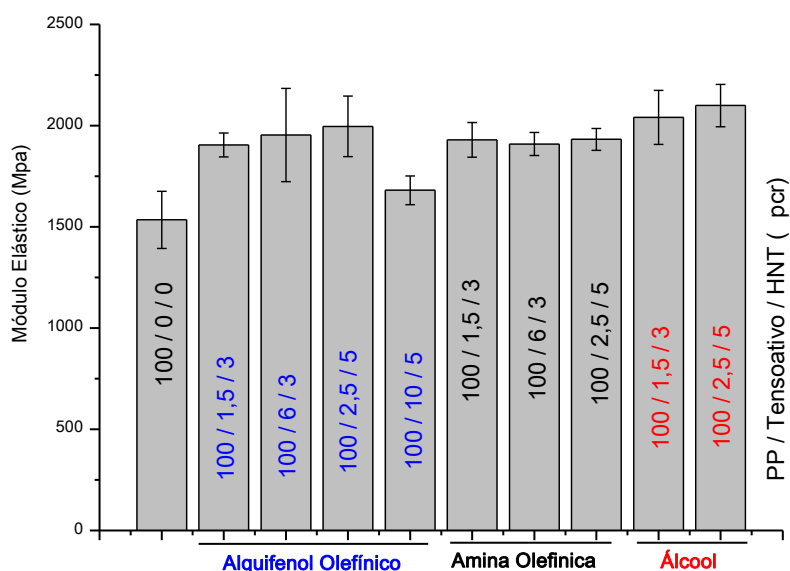


Figura 20. Resultados de módulo elástico do PP e dos nanocompósitos PP/HNT com tensoativos.

A deformação na ruptura (Figura 21) apresenta comportamento diferente de acordo com o sistema. De forma geral, a utilização de surfactantes aumentam a elongação na ruptura, pois o atuam como plastificantes [50, 66]. Como foi visto nos resultados de morfologia, ocorreu melhor distribuição e maior molhabilidade da HNT na matriz. Além disso, o surfactante atuou como plastificante, reduzindo a força de cisalhamento entre as cadeias durante o ensaio de resistência à tração, aumentando desta forma a elongação na ruptura. Como foi visto nas microscopias com teor de 5 pcr de argila, os agregados são menores com

maior teor de HNT dispersas individualmente na matriz. Este fato também corrobora a maior elongação à ruptura [50].

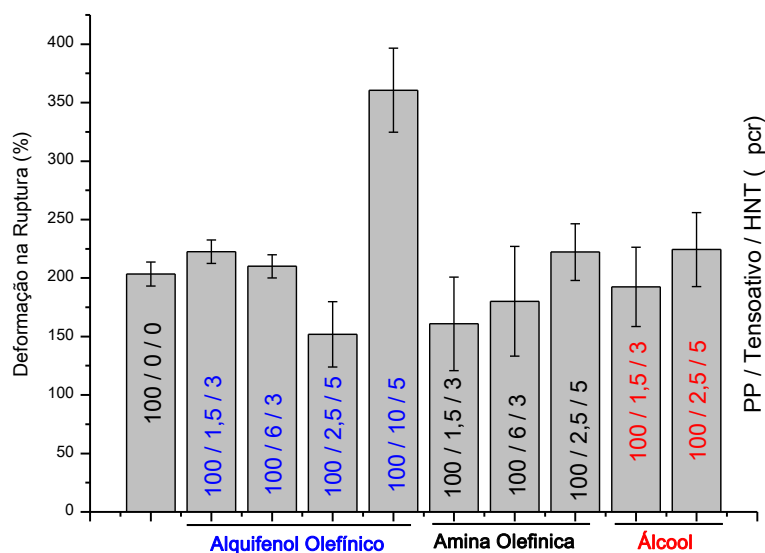


Figura 21. Resultados de deformação na ruptura do PP e dos nanocompósitos PP/HNT com a incorporação de tensoativos.

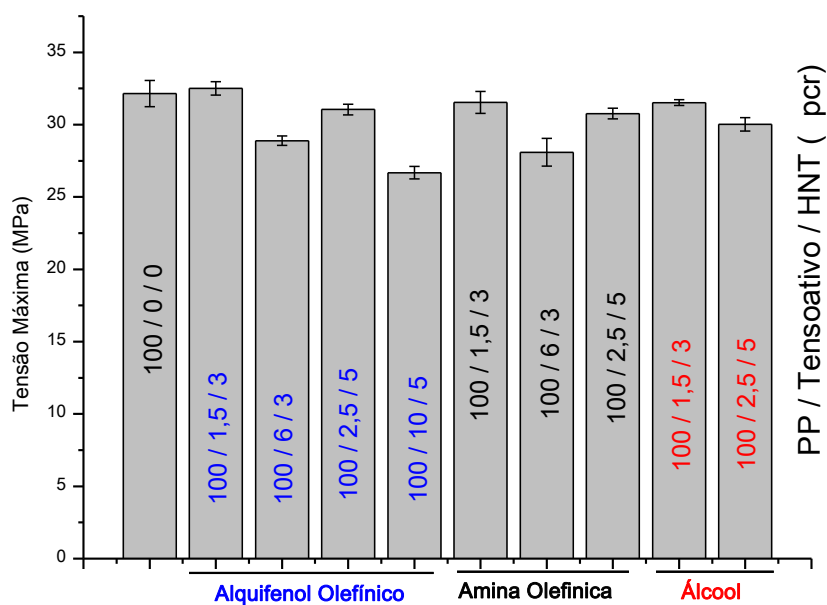


Figura 22. Resultados de tensão máxima do PP e dos nanocompósitos PP/HNT com a incorporação de tensoativos.

A resistência ao impacto também foi afetada pelo tipo e teor de tensoativo/carga, como pode ser visualizado na Figura 23. Os resultados de resistência ao impacto também apresentaram comportamento diferente de acordo com o sistema avaliado. Quando a proporção de 0,5/1 surfactante/HNT foi utilizado, as amostras mostraram resultados similares ao PP (levando em consideração o desvio padrão), com exceção da amostra 100/2,5/5 álcool, que mostrou incremento de 19% no valor de módulo em relação ao PP.

Quando as misturas apresentaram proporção de 2/1 surfactante/HNT, ocorreu aumento de até 72% em relação ao PP (100/6/3 amina olefínica +45%; 100/6/3 alquifenol olefínico +55%; 100/10/5 alquifenol olefínico +72%). Estes valores se relacionam a sinergia entre a distribuição da HNT na matriz e o uso de surfactante, o qual a HNT atua como o reforço e o surfactante atuou como plastificante [39]. O mecanismo de resistência ao impacto do PP é resultado da competição entre o escoamento de bandas de cisalhamento (*shear yielding*) e fissuramento (*multiple-crazing*) [69]. Quando ocorre a forte adesão interfacial entre o reforço e a matriz, o fissuramento é favorecido, enquanto que com fraca ligação interfacial, o escoamento por bandas de cisalhamento corresponde a maior parcela de absorção de energia durante a fratura. Quando o surfactante está presente nas amostras, ocorre a dissipação da energia por meio de bandas de cisalhamento, uma vez que houve um efeito plastificante do surfactante na matriz. Os plastificantes diminuem a viscosidade da mistura melhorando assim a dispersão e a incorporação da carga na matriz (maior molhamento da carga na matriz) [50]. Além disso, eles melhoram a resistência a propagação de trincas, pois a forma de dissipação da energia se dá por fricção mecânica [39, 60].

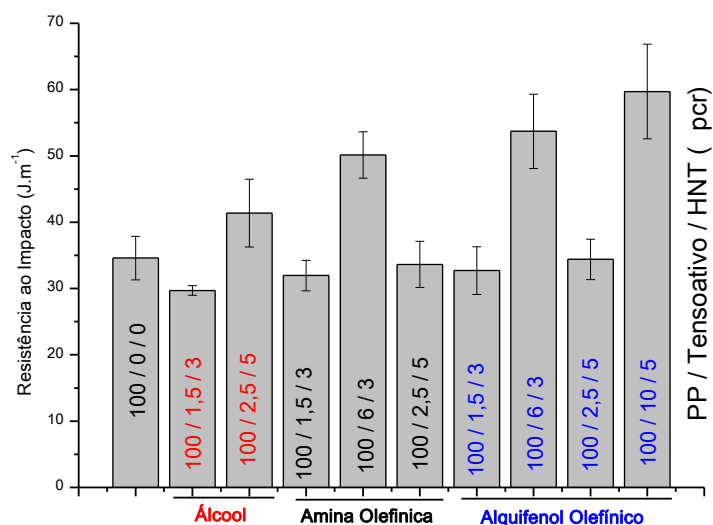


Figura 23. Resultados de resistência ao impacto Izod do PP e dos nanocompósitos PP/HNT com a incorporação de tensoativos.

4.9. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

O comportamento de degradação dos nanocompósitos com a incorporação de tensoativos podem ser vistos na Tabela 6.

Tabela 6. Resultados de TGA do PP e dos nanocompósitos PP/HNT com a incorporação de tensoativos.

Amostra (pcr)					
PP/tensoativo/HNT	Tensoativo	T _i (°C)	T _{10%} (°C)	T _{50%} (°C)	Resíduo (%)
100 / 0 / 0	-	271	375	432	0,5
100 / 2,5 / 5	Álcool	294	387	452	3,9
100 / 1,5 / 3	Álcool	303	384	455	1,5
100 / 6 / 3	Amina Olefinica	263	366	427	2,2
100 / 1,5 / 3	Amina Olefinica	264	369	438	2,5
100 / 2,5 / 5	Amina Olefinica	272	402	464	3,9
100 / 1,5 / 3	Alquifenol Olefínico	290	376	444	2,6
100 / 6 / 3	Alquifenol Olefínico	268	378	456	2,0
100 / 2,5 / 5	Alquifenol Olefínico	279	398	467	3,6
100 / 10 / 5	Alquifenol Olefínico	232	336	417	3,6

Observou-se que os resultados de T_i não mostraram diferenças significativas, exceto para as amostras 100/2,5/5 e 100/1,5/3 do tensoativo a base de álcool, que mostrou leve aumento no valor desta medida. Este efeito ocorreu pelo fato deste tensoativo apresentar menor efeito plastificante. Com a adição dos tensoativos a base de amina olefínica e alquifenol olefínico, o valor de T_i apresentou-se na mesma faixa ou inferior ao PP. Este comportamento ocorreu devido ao efeito plastificante dos mesmos, os quais propiciam a mobilidade das cadeias do PP reduzindo a temperatura de degradação. Os valores de $T_{10\%}$ e $T_{50\%}$ apresentaram-se na mesma faixa, exceto para as amostras 100/2,5/5 com amina olefínica e 100/2,5/5 com alquifenol olefínico. Como foi visto para estes nanocompósitos, ocorreu maior distribuição da HNT, com maior desagregação e maior número de HNT individuais dispersas na matriz. Desta forma, o nanocompósito aumentou a estabilidade térmica devido ao efeito de barreira térmica e de escape de voláteis gerada pela boa dispersão da HNT.

Todos os sistemas apresentaram variação do resíduo inorgânico final (porcentagem de argila real no sistema) que não proporcionou mudanças nas propriedades térmicas dos nanocompósitos.

4.10. CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DE VARREDURA

Os resultados de DSC apresentam-se na Tabela 7.

Tabela 7. Resultados de DCS do PP e dos nanocompósitos PP/HNT com a incorporação de tensoativos.

Amostra (pcr)						
PP/tensoativo/HNT	Tensoativo	T_m^a (°C)	Entalpia (J/g)	T_c^a (°C)	Entalpia (J/g)	X_c^b (%)
PP	-	170	119	119	101	62
100 / 2,5 / 5	Álcool	165	110	124	88	60
100 / 1,5 / 3	Álcool	164	112	126	82	60
100 / 1,5 / 3	Amina Olefínica	164	118	116	116	64
100 / 2,5 / 3	Amina Olefínica	165	117	121	88	64
100 / 6 / 3	Amina Olefínica	164	117	119	86	63
100 / 1,5 / 3	Alquifenol Olefínico	166	118	124	94	64
100 / 6 / 3	Alquifenol Olefínico	164	120	117	91	65
100 / 2,5 / 5	Alquifenol Olefínico	165	119	124	92	66
100 / 10 / 5	Alquifenol Olefínico	162	115	116	80	63

^a Desvio Padrão ± 1 °C.

^b Desvio padrão $\pm 10\%$.

De um modo geral, a temperatura de fusão para os nanocompósitos preparados com a incorporação dos tensoativos se apresentaram menor que o PP. Como pode ser concluído os tensoativos atuaram como plastificantes e desta forma reduziram a temperatura de fusão dos nanocompósitos. Já os valores de T_c se mostraram levemente superiores ao da matriz e teores de 5 pcr da HNT tiveram os valores mais elevados, desta forma o tensoativo não alterou a capacidade de nucleação heterogênea da HNT na matriz. O teor de cristalinidade não foi afetado pela incorporação dos tensoativos nas formulações dos nanocompósitos.

4.11. ANÁLISE DINÂMICO MECÂNICA

Todos os nanocompósitos apresentaram os valores de módulo de armazenamento a 23°C na mesma faixa que o PP, com exceção para 100/1,5/3 amina olefínica, 100/1,5/3 alquifenol olefínico, as quais tiveram melhor molhabilidade da nanocarga na matriz (Tabela 8).

Tabela 8. Resultados de DMA do PP e dos nanocompósitos PP/HNT com a incorporação de tensoativos.

Amostra (pcr)					
PP/tensoativo/HNT	Tensoativo	Módulo de armazenamento 23°C (MPa)	Tan δ (°C)	T _g (°C)	HDT (°C)
PP	-	1394	78	13	39
100 / 1,5 / 3	Amina Olefínica	1424	75	10	45
100 / 2,5 / 3	Amina Olefínica	1352	77	11	46
100 / 6 / 3	Amina Olefínica	1263	77	11	45
100 / 1,5 / 3	Alquifenol Olefínico	1405	73	12	45
100 / 6 / 3	Alquifenol Olefínico	1320	79	10	44
100 / 2,5 / 5	Alquifenol Olefínico	1278	74	10	48
100 / 10 / 5	Alquifenol Olefínico	1168	78	9	43
100 / 1,5 / 3	Álcool	1289	75	11	47
100 / 2,5 / 5	Álcool	1311	76	10	48

Ocorreu leve aumento no valor de módulo de armazenamento seguido por ligeiro decréscimo com o aumento do teor de tensoativo nos nanocompósitos. Este efeito pode ser atribuído ao aumento da mobilidade das moléculas de PP pelo tensoativo que atuou como plastificante. Já o efeito visto para os resultados de HDT mostraram comportamento oposto, como o surfactante melhorou a dispersão da HNT na matriz, este melhorou a interface da HNT/PP, atuando como reforço. O aumento médio no valor de HDT foi de 15% com o

tensoativo a base de amina olefínica, 12% com alquifenol olefínico e 20% com o tensoativo a base de álcool.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A forma e a distribuição dos agregados atuam de maneira diferente no mecanismo de reforço dos nanocompósitos. Agregados aumentam o valor de módulo elástico e reduzem a resistência ao impacto. Quanto às propriedades térmicas, os agregados reduzem os valores de T_i , $T_{10\%}$ e $T_{50\%}$ e reduzem o efeito de nucleação na matriz. Resultados de HDT mostraram que esta propriedade baseia-se mais no efeito de reforço da HNT na matriz, os agregados por sua vez, não alteram de forma significativa o valor da temperatura de deflexão térmica.

A utilização de tensoativos ou PP-g-MA melhoram a interface HNT/PP. Desta forma, as propriedades nas quais dependem de maior reforço (como é o caso do HDT e módulo elástico) apresentaram aumento.

Quanto maior a %MA menor é a viscosidade do PP-g-MA e maior será a interação com a HNT e desta forma menor a interação com a matriz (pois os grupos MA são imiscíveis com a matriz apolar). Quando ocorre o oposto, menor teor de %MA no PP-g-MA, a matriz interage melhor com o PP-g-MA e a dispersão da nanopartícula ocorre de forma mais homogênea pois ocorre um aumento da interação com as cadeias do PP. Desta forma, para maximizar as interações com a carga e com a matriz é necessário um PP-g-MA que apresente uma quantidade intermediária de MA, e conseqüentemente viscosidade semelhante ao da matriz para que não ocorra a incompatibilidade com a mesma, mas que também ocorra a compatibilidade com a carga [39]. Neste estudo, foi observado os nanocompósitos preparados com PP-g-MA 0,2% de MA, o qual possui índice de fluidez similar ao PP utilizado neste trabalho, melhorou as propriedades mecânicas e morfológicas em relação ao PP-g-MA 0,5% de MA que possui viscosidade muito inferior ao PP.

A utilização de tensoativos na preparação dos nanocompósitos melhoraram a dispersão e a molhabilidade pois estes de interagem quimicamente com a HNT, aumentando o espaçamento basal da mesma e provavelmente promovendo a entrada destes tensoativos entre as suas galerias (lúmem da HNT). Os tensoativos atuaram como plastificantes reduzindo as propriedades térmicas em relação ao PP ou com as misturas baseadas em PP-g-MA. No

entanto, a matriz não perdeu sua tenacidade, aumentando desta forma os valores de resistência ao impacto sem comprometer de forma significativa o valor de módulo elástico. Os tensoativos a base de amina olefínica e alquifenol olefínico foram os que apresentaram melhor dispersão da HNT na matriz, devido ao maior deslizamento das cadeias do PP tornando mais ativas para interagir com a carga durante o processamento, promovendo a melhor dispersão e desagregação da HNT. O tensoativo a base de álcool não se mostrou efetivo quando nas misturas, visto que as propriedades permaneceram semelhantes aos nanocompósitos de PP/HNT.

No caso dos nanocompósitos obtidos com o uso do alimentação lateral, a adição da HNT ocorreu durante o processamento, depois da fusão do polímero. Neste caso, o polímero apresenta-se fundido e em fluxo e a HNT foi adicionada depois da primeira seção de elementos de passo esquerdo (ver seleção na Figura 24). Portanto, o nanocompósito, neste método de obtenção, apresentou menor cisalhamento quando comparado à obtenção dos nanocompósitos de forma convencional (todos os componentes da formulação adicionados simultaneamente no funil). Quando se trabalha com alimentação lateral, deve-se atuar na configuração da rosca, modificar os elementos para que quando a nanopartícula for adicionada, a mesma receba o cisalhamento necessário e se obtenha, como resultado, melhor dispersão e maior desagregação da nanopartícula na matriz. Apesar da alimentação lateral ter apresentado melhora nos resultados, estes correspondem a adição da HNT, a qual sem dúvida, aumentou as propriedades da matriz, pois a dispersão e a desagregação da HNT foi ineficaz. Observou-se que estes nanocompósitos obtidos com a adição da HNT pela alimentação lateral, apresentaram-se mais frágeis, como pode ser visto pelo ensaio de resistência ao impacto.



Figura 24. Design da rosca utilizada na preparação dos nanocompósitos. Em destaque, a alimentação da HNT pela alimentação lateral.

6. CONCLUSÕES

A HNT atuou como agente reforçante para o PP.

Quando a HNT mostrou-se bem dispersa na matriz ocorreu aumento nas propriedades térmicas e de reforço.

A presença de interações HNT/HNT e HNT/PP e haloisitas individuais atuam de forma sinérgica como reforço na matriz.

Os valores de T_g e $\tan \delta$ dos nanocompósitos permaneceram na mesma faixa do PP.

O modificador PP-g-MA com 0,2% de MA melhorou a dispersão da HNT e aumentou as propriedades térmicas e mecânicas.

Diferentes proporções de PP-g-MA nas misturas não modificaram os resultados de módulo de armazenamento, $\tan \delta$, T_g e T_m dos nanocompósitos.

Os tensoativos atuaram como plastificantes e melhoraram a dispersão da HNT na matriz e não comprometeram as propriedades mecânicas.

7. REFERÊNCIAS

1. Handge, U.A., K. Hedicke-Höchstötter, and V. Altstädt, *Composites of polyamide 6 and silicate nanotubes of the mineral halloysite: Influence of molecular weight on thermal, mechanical and rheological properties*. Polymer. **In Press**.
2. Nicolini, K.P., et al., *Dehydrated halloysite intercalated mechanochemically with urea: Thermal behavior and structural aspects*. Journal of Colloid and Interface Science, 2009. **338**(2): p. 474-479.
3. Marney, D.C.O., et al., *The suitability of halloysite nanotubes as a fire retardant for nylon 6*. Polymer Degradation and Stability, 2008. **93**(10): p. 1971-1978.
4. Ismail, H., et al., *Morphological, thermal and tensile properties of halloysite nanotubes filled ethylene propylene diene monomer (EPDM) nanocomposites*. Polymer Testing, 2008. **27**(7): p. 841-850.
5. Deng, S., J. Zhang, and L. Ye, *Halloysite-epoxy nanocomposites with improved particle dispersion through ball mill homogenisation and chemical treatments*. Composites Science and Technology, 2009. **69**(14): p. 2497-2505.
6. Liu, M., et al., *Benzothiazole sulfide compatibilized polypropylene/halloysite nanotubes composites*. Applied Surface Science, 2009. **255**(9): p. 4961-4969.
7. JOUSSEIN, E., et al., *Halloysite clay minerals -- a review*. Clay Minerals, 2005. **40**(4): p. 383-426.
8. Ece, O.I. and P.A. Schroeder, *CLAY MINERALOGY AND CHEMISTRY OF HALLOYSITE AND ALUNITE DEPOSITS IN THE TURPLU AREA, BALIKESIR, TURKEY*. Clays and Clay Minerals, 2007. **55**(1): p. 18-35.
9. Lvov, Y.M., et al., *Halloysite Clay Nanotubes for Controlled Release of Protective Agents*. ACS Nano, 2008. **2**(5): p. 814-820.
10. Abdullayev, E., et al., *Halloysite Tubes as Nanocontainers for Anticorrosion Coating with Benzotriazole*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2009. **1**(7): p. 1437-1443.
11. Adamo, P., P. Violante, and M.J. Wilson, *Tubular and spheroidal halloysite in pyroclastic deposits in the area of the Roccamonfina volcano (Southern Italy)*. Geoderma, 2001. **99**(3-4): p. 295-316.
12. Barrientos-Ramírez, S., et al., *Use of nanotubes of natural halloysite as catalyst support in the atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate*. Microporous and Mesoporous Materials, 2009. **120**(1-2): p. 132-140.
13. Churchman, G.J. and R.M. Carr, *The definition and nomenclature of halloysites*. Clays and Clay Minerals, 1975. **23**(5): p. 382-388.
14. Churchman, G.J. and B.K.G. Theng, *Interactions of halloysites with amides; mineralogical factors affecting complex formation*. Clay Minerals, 1984. **19**(2): p. 161-175.
15. Del Rey-Bueno, F., et al., *Adsorption of ammonia over halloysite activated at different temperatures*. Materials Chemistry and Physics, 1989. **21**(1): p. 67-84.
16. FROST, #160, and R. L., *Fourier transform Raman spectroscopy of kaolinite, dickite and halloysite*. Vol. 43. 1995, Boulder, CO, ETATS-UNIS: Clay Minerals Society.

17. FROST, et al., *Intercalation of halloysite : A Raman spectroscopic study*. Vol. 45. 1997, Boulder, CO, ETATS-UNIS: Clay Minerals Society.
18. Fu, Y. and L. Zhang, *Simultaneous deposition of Ni nanoparticles and wires on a tubular halloysite template: A novel metallized ceramic microstructure*. Journal of Solid State Chemistry, 2005. **178**(11): p. 3595-3600.
19. Glass, H.D., *High temperature phases from kaolinite and halloysite*. 1954, Urbana., 193-207 p.
20. Hunter, C.E., L.J. Hash, and North Carolina. Division of Mineral Resources., *Halloysite deposits of western North Carolina*. 1949. 32 p.
21. Levis, S.R. and P.B. Deasy, *Characterisation of halloysite for use as a microtubular drug delivery system*. International Journal of Pharmaceutics, 2002. **243**(1-2): p. 125-134.
22. Patterson, S.H. and H.H. Murray, *Kaolin, refractory clay, ball clay, and halloysite in North America, Hawaii, and the Caribbean region*, in *Geological Survey professional paper 1306*. 1984, U.S. G.P.O. ; For sale by the Distribution Branch, U.S. Geological Survey: Washington, D.C. Alexandria, VA. p. iv, 56 p.
23. Prodanovic, D., Z.B. Zivkovic, and S. Radosavljevic, *Kinetics of the dehydroxylation and mullitization processes of the halloysite from the Farbani Potok locality, Serbia*. Applied Clay Science, 1997. **12**(3): p. 267-274.
24. Renac, C. and F. Assassi, *Formation of non-expandable 7 Å halloysite during Eocene-Miocene continental weathering at Djebel Debbagh, Algeria: A geochemical and stable-isotope study*. Sedimentary Geology, 2009. **217**(1-4): p. 140-153.
25. WILSON, I.R., *Kaolin and halloysite deposits of China*. Clay Minerals, 2004. **39**(1): p. 1-15.
26. Shchukin, D., et al., *Halloysite Nanotubes as Biomimetic Nanoreactors*. Small, 2005. **1**(5): p. 510-513.
27. Cheng, H., et al., *Thermal analysis and infrared emission spectroscopic study of halloysite-potassium acetate intercalation compound*. Thermochemica Acta. **In Press**.
28. Cheng, H., et al., *A spectroscopic comparison of selected Chinese kaolinite, coal bearing kaolinite and halloysite -a mid-infrared and near-infrared study*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. **In Press**.
29. Mellouk, S., et al., *Intercalation of halloysite from Djebel Debagh (Algeria) and adsorption of copper ions*. Applied Clay Science, 2009. **44**(3-4): p. 230-236.
30. Shchukin, D.G., et al., *Active Anticorrosion Coatings with Halloysite Nanocontainers*. The Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(4): p. 958-964.
31. Liu, M., et al., *Drying induced aggregation of halloysite nanotubes in polyvinyl alcohol/halloysite nanotubes solution and its effect on properties of composite film*. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 2007. **88**(2): p. 391-395.
32. Du, M., B. Guo, and D. Jia, *Thermal stability and flame retardant effects of halloysite nanotubes on poly(propylene)*. European Polymer Journal, 2006. **42**(6): p. 1362-1369.
33. Ning, N.-y., et al., *Crystallization behavior and mechanical properties of polypropylene/halloysite composites*. Polymer, 2007. **48**(25): p. 7374-7384.

34. Liu, M., et al., *Halloysite nanotubes as a novel β -nucleating agent for isotactic polypropylene*. *Polymer*, 2009. **50**(13): p. 3022-3030.
35. Mingxian, L. and et al., *Influence of hybrid fibrils of 2,5-bis(2-benzoxazolyl) thiophene and halloysite nanotubes on the crystallization behaviour of polypropylene*. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2009. **42**(7): p. 075306.
36. Liu, M. and et al., *Interactions between halloysite nanotubes and 2,5-bis(2-benzoxazolyl) thiophene and their effects on reinforcement of polypropylene/halloysite nanocomposites*. *Nanotechnology*, 2008. **19**(20): p. 205709.
37. Du, M., et al., *Effects of halloysite nanotubes on kinetics and activation energy of non-isothermal crystallization of polypropylene*. *Journal of Polymer Research*. **17**(1): p. 109-118.
38. Mingxian, L. and et al., *Properties of halloysite nanotube-epoxy resin hybrids and the interfacial reactions in the systems*. *Nanotechnology*, 2007. **18**(45): p. 455703.
39. Santos, K.S., et al., *Optimization of the mechanical properties of polypropylene-based nanocomposite via the addition of a combination of organoclays*. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2009. **40**(8): p. 1199-1209.
40. Deng, S., et al., *Toughening epoxies with halloysite nanotubes*. *Polymer*, 2008. **49**(23): p. 5119-5127.
41. Pasbakhsh, P., et al., *Influence of maleic anhydride grafted ethylene propylene diene monomer (MAH-g-EPDM) on the properties of EPDM nanocomposites reinforced by halloysite nanotubes*. *Polymer Testing*, 2009. **28**(5): p. 548-559.
42. Modesti, M., et al., *Effect of processing conditions on morphology and mechanical properties of compatibilized polypropylene nanocomposites*. *Polymer*, 2005. **46**(23): p. 10237-10245.
43. López-Quintanilla, M.L., et al., *Effect of some compatibilizing agents on clay dispersion of polypropylene-clay nanocomposites*. 2006, Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company. p. 4748-4756.
44. Kotek, J., et al., *Chlorosulfonated polypropylene: preparation and its application as a coupling agent in polypropylene-clay nanocomposites*. *Polymer*, 2005. **46**(13): p. 4876-4881.
45. Perrin-Sarazin, F., et al., *Micro- and nano-structure in polypropylene/clay nanocomposites*. *Polymer*, 2005. **46**(25): p. 11624-11634.
46. Bikiaris, D., *Microstructure and Properties of Polypropylene/Carbon Nanotube Nanocomposites*. *Materials*. **3**(4): p. 2884-2946.
47. Hussain, F., et al., *Review article: Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview*. *Journal of Composite Materials*, 2006. **40**(17): p. 1511-1575.
48. Yuan, Q. and R.D.K. Misra, *Impact fracture behavior of clay-reinforced polypropylene nanocomposites*. *Polymer*, 2006. **47**(12): p. 4421-4433.
49. Galgali, G., S. Agarwal, and A. Lele, *Effect of clay orientation on the tensile modulus of polypropylene-nanoclay composites*. *Polymer*, 2004. **45**(17): p. 6059-6069.

50. Osman, M.A., J.E.P. Rupp, and U.W. Suter, *Effect of non-ionic surfactants on the exfoliation and properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites*. *Polymer*, 2005. **46**(19): p. 8202-8209.
51. Manias, E., et al., *Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites. Review of the Synthetic Routes and Materials Properties*. *Chemistry of Materials*, 2001. **13**(10): p. 3516-3523.
52. Fecht, H.-J. and M. Werner, *The nano-micro interface : bridging the micro and nano worlds*. 2004, Weinheim: Wiley-VCH. xxiv, 327 p.
53. Gatos, K.G. and J. Karger-Kocsis, *Effects of primary and quaternary amine intercalants on the organoclay dispersion in a sulfur-cured EPDM rubber*. *Polymer*, 2005. **46**(9): p. 3069-3076.
54. Bureau, M.N., M.-T. Ton-That, and F. Perrin-Sarazin, *Essential work of fracture and failure mechanisms of polypropylene-clay nanocomposites*. *Engineering Fracture Mechanics*, 2006. **73**(16): p. 2360-2374.
55. Lee, G.-W., et al., *Carbon nanotube dispersion and exfoliation in polypropylene and structure and properties of the resulting composites*. *Polymer*, 2008. **49**(7): p. 1831-1840.
56. Tjong, S.C., J.S. Shen, and R.K.Y. Li, *Morphological behaviour and instrumented dart impact properties of β -crystalline-phase polypropylene*. *Polymer*, 1996. **37**(12): p. 2309-2316.
57. Hong, C.H., et al., *Molecular Weight Effect of Compatibilizer on Mechanical Properties in Polypropylene/Clay Nanocomposites*. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2005. **11**(2): p. 293-296.
58. López-Quintanilla, M.L., et al., *Preparation and mechanical properties of PP/PP-g-MA/Org-MMT nanocomposites with different MA content*. *Polymer Bulletin*, 2006. **57**(3): p. 385-393.
59. Maiti, P., et al., *Influence of Crystallization on Intercalation, Morphology, and Mechanical Properties of Polypropylene/Clay Nanocomposites*. *Macromolecules*, 2002. **35**(6): p. 2042-2049.
60. Santos, K.S., et al., *Polyolefin-based nanocomposite: The effect of organoclay modifier*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2008. **46**(23): p. 2519-2531.
61. Bertin, D., et al., *Polypropylene degradation: Theoretical and experimental investigations*. *Polymer Degradation and Stability*. **95**(5): p. 782-791.
62. Seo, M.K. and S.J. Park, *A Kinetic Study on the Thermal Degradation of Multi-Walled Carbon Nanotubes-Reinforced Poly(propylene) Composites*. 2004, WILEY. p. 368-374.
63. Rooj, S., et al., *Preparation and properties of natural nanocomposites based on natural rubber and naturally occurring halloysite nanotubes*. *Materials & Design*. **31**(4): p. 2151-2156.
64. Zhao, Z., et al., *Effects of Surfactant Loadings on the Dispersion of Clays in Maleated Polypropylene*. *Langmuir*, 2003. **19**(18): p. 7157-7159.

65. Zhu, L. and M. Xanthos, *Effects of process conditions and mixing protocols on structure of extruded polypropylene nanocomposites*. 2004, Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company. p. 1891-1899.
66. Cui, L. and D.R. Paul, *Evaluation of amine functionalized polypropylenes as compatibilizers for polypropylene nanocomposites*. *Polymer*, 2007. **48**(6): p. 1632-1640.
67. Patel, H., et al., *Nanoclays for polymer nanocomposites, paints, inks, greases and cosmetics formulations, drug delivery vehicle and waste water treatment*. *Bulletin of Materials Science*, 2006. **29**(2): p. 133-145.
68. Ratnayake, U. and B. Haworth, *Polypropylene–clay nanocomposites: Influence of low molecular weight polar additives on intercalation and exfoliation behavior*. *Polymer Engineering & Science*, 2006. **46**(8): p. 1008-1015.
69. Perkins, W.G., *Polymer toughness and impact resistance*. 1999, Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company. p. 2445-2460.