



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Faculdade de Engenharia Química

ARIANE SARZI PORTO

**MODIFICAÇÃO DE BLENDA DE POLIPROPILENO E
POLITEREFTALATO DE ÉTILENO RECICLADO COM ARGILAS ORGANOFÍLICAS
DE DIFERENTES POLARIDADES**

Campinas
Setembro, 2018

ARIANE SARZI PORTO

MODIFICAÇÃO DE BLENDS DE POLIPROPILENO E
POLITEREFTALATO DE ETILENO RECICLADO COM ARGILAS ORGANOFÍLICAS DE
DIFERENTES POLARIDADES

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestra em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Ana Rita Morales

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação defendida pela aluna Ariane Sarzi Porto e orientada pela Prof^a. Dr^a. Ana Rita Morales.

Campinas - SP

2018

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): Não se aplica.

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

P838m Porto, Ariane Sarzi, 1988-
Modificação de blendas de polipropileno e politereftalato de etileno reciclado com argilas organofílicas de diferentes polaridades / Ariane Sarzi Porto. – Campinas, SP : [s.n.], 2018.

Orientador: Ana Rita Morales.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Nanocompósitos. 2. Blendas. 3. Argilas. I. Morales, Ana Rita, 1958-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Modification of polypropylene and recycled poly(ethylene terephthalate) blends with organophilic montmorillonite with different polarities

Palavras-chave em inglês:

Nanocomposites

Blends

Clays

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestra em Engenharia Química

Banca examinadora:

Ana Rita Morales

Ronierik Pioli Vieira

Paulo Aparecido dos Santos

Data de defesa: 03-09-2018

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Ariane Sarzi Porto e aprovada em 03 de
Setembro de 2018 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof^a. Dr^a. Ana Rita Morales

FEQ/UNICAMP

Prof^o. Dr. Ronierik Pioli Vieira

FEQ/UNICAMP

Dr. Paulo Aparecido dos Santos

SABIC

**A Ata da dissertação com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no
processo de vida acadêmica do aluno.**

AGRADECIMENTOS

Dedico este trabalho ao meu marido Murilo, por toda paciência e dedicação que teve comigo e por não ter me deixado desistir em nenhum momento.

A meus pais e meu irmão, por serem os principais responsáveis pelo desenvolvimento deste trabalho e por terem demonstrado tanta paciência em incansáveis fins de semana de estudo.

À minha orientadora Ana Rita Morales, pela amizade, orientação, incentivo e confiança durante a realização deste trabalho.

Aos meus amigos por terem sido meu ponto de apoio e de perseverança durante o mestrado.

Ao Claudio Marcondes e a empresa Thermoblend pelo apoio e parceria, auxiliando na injeção das amostras.

À empresa GlobalPet pelo fornecimento do PET utilizando neste estudo.

A todo o pessoal do IPEN/USP, ao Leandro e a Rosane da UFRJ pelo pronto auxílio nas análises.

Dedico também à 3M do Brasil, em especial aos meus proponentes por terem liberado algumas horas semanais para que eu pudesse cursar as disciplinas.

Ao laboratório analítico da 3M do Brasil e a todas as pessoas que, de alguma forma, me ajudaram nas análises.

A todos os professores do Departamento de Engenharia de Materiais e de Bioprocessos pelo seguro ensinamento concedido nas disciplinas.

RESUMO

Este trabalho descreve os efeitos da adição de argilas organofílicas (MMT) com diferentes polaridades em blendas de polipropileno (PP) e poli (tereftalato de etileno) (PET) reciclado compatibilizadas com um copolímero enxertado com anidrido maleico (SEBS-g-MA). Estudos recentes demonstram o uso de uma única argila com blendas de PP e PET, no entanto, nenhum deles utilizou uma mistura de argilas de modo a avaliar a interação entre sistemas polares e apolares. Neste estudo, uma mistura de argilas comerciais Cloisite 30B (polar) e Cloisite 20A (apolar) foi utilizada assumindo-se que, pela diferença de polaridade, a Cloisite 20A tenha maior interação com o PP e a Cloisite 30B com o PET.

A dispersão das argilas foi avaliada por difração de Raios-X (WAXD) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As propriedades térmicas foram avaliadas por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e as propriedades mecânicas pelos de ensaios de tração e impacto. FTIR e análise DMTA também foram realizados. A presença de argilas não causou alteração estatística nas propriedades mecânicas das amostras com alta concentração de PET, mas aumentou o módulo de Young, diminuiu o alongamento, a resistência à tração e a resistência ao impacto das amostras com alta concentração de PP. Os resultados foram explicados pelos diferentes níveis de interação entre PET e SEBS-g-MA e o nível de esfoliação de argilas em cada fase, matriz ou domínio. Estatisticamente observou-se que o sistema com maior quantidade de PP foi modificado pela presença de argila. A hipótese é que a argila polar demonstrou grande afinidade com o PET, enquanto a argila apolar, com o PP. Na interface da amostra com maior quantidade de PP há indícios que o SEBS-g-MA reagiu quimicamente com os grupamentos OH de final de cadeia do PET, aumentando a compatibilidade para este sistema. Nas micrografias de MEV é possível observar a excelente adesão entre as fases devido à provável reação de abertura do anel do SEBS-g-MA. O aumento no grau de cristalinidade do polímero pode ser atribuído à organização das lamelas na interface. Esse aumento leva a um sistema mais frágil, com menor capacidade de absorver energia de impacto.

ABSTRACT

This work describes the effects of the addition of organophilic montmorillonite (MMT) with different polarities in blends of polypropylene and recycled poly (ethylene terephthalate). Recent studies demonstrate the use of a single MMT with PP and PET blends, however, none of them used a clay mixture in order to evaluate an interaction between nonpolar and polar systems. In this study, a mixture of clays Cloisite 30B (Polar) and Cloisite 20A (non-polar) was used, and as results, Cloisite 20 was expected to have a higher interaction with PP and Cloisite 30B, with PET. The MMT dispersion was evaluated by X-ray diffraction (WAXD) and Scanning Electronic Microscopy (SEM). The thermal properties were evaluated by Differential Scanning Calorimetry (DSC) and the mechanical properties through tensile and impact tests. FTIR and DMTA analysis were also carried on. The presence of the clays did not cause any statistical change on mechanical properties for the samples with high concentration of PET but increased Young's modulus and decreased the elongation, tensile strength and impact strength of the samples with high concentration of PP. The results were explained by the different levels of interaction between PET and SEBS-g-MA and the level of MMT exfoliation in each polymer-rich phase as matrix or domain. The system with the highest amount of PP was statistically modified by the MMT presence. The hypothesis is that the polar MMT showed great affinity with the PET, while the non-polar MMT, with the PP. At the interface of the sample with the highest amount of PP, there is great evidence that SEBS-g-MA reacted chemically with the end-chain OH groups of the PET, increasing compatibility for this system. In SEM micrographs, it is possible to observe the excellent adhesion between the phases due to the probable SEBS-g-MA ring opening reaction. The increase in the degree of crystallinity of the polymer can be attributed to the organization of the lamellae at the interface. This increase leads to a more fragile system with less capacity to absorb impact energy.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Resumo da cadeia produtiva do plástico no Brasil (ABIPLAST, 2016).....	22
Figura 2 - Panorama geral do setor de reciclagem no Brasil (ABIPLAST, 2016)	23
Figura 3 - Estrutura dos Filossilicatos 2:1 mostrando duas camadas de silicato de	29
Figura 4 - Dependência dos módulos de armazenamento, E' , e de perda, E'' , em materiais poliméricos com a variação da frequência e da temperatura: $f_1 > f_2 > f_3$ e $T_1 < T_2 < T_3$ (CASSU e FELISBERTI, 2005)	37
Figura 5 - Ilustração de emissão de raios-X por um átomo ao incidir sobre o mesmo um elétron delata energia (TUCKER, 2003).....	40
Figura 6 - Reação de enxertia do SEBS com Anidrido Maleico (EL-MIDANYe col., 2010)	46
Figura 7 - Deconvolução dos Picos.....	55
Figura 8 - Resultados dos ensaios mecânicos de tração.....	58
Figura 9 - Resultados dos ensaios de tração para amostras de PP30/PET70 e PP30/PET70/ARGILAS	60
Figura 10 - Resultados dos ensaios de tração para amostras de PP70/PET30 e PP70/PET30/ARGILAS	60
Figura 11 - Resultados de Boxplot para resistência ao impacto	61
Figura 12 - Resultados da curva do primeiro aquecimento, destacando a cristalização a frio do PET.....	63
Figura 13 - Resultados da curva de resfriamento.....	64
Figura 14 - Resultados da curva do segundo aquecimento.....	65
Figura 15- Curvas de TGA de todas as amostras.....	71
Figura 16 - Curvas de TGA destacando a comparação entre os sistemas.....	72
Figura 17 - Curvas de TGA de dados teóricos X reais para os sistemas com e sem argila.....	73
Figura 18 - Curvas de DTG.....	75

Figura 19 - Difratoograma das argilas Cloisite 20A e Cloisite 30B – (SOUZA e MORALES 2014)	76
Figura 20 - Padrões de difração de raio-X para as amostras de PP30/PET70 e PP30/PET70/ARGILAS	77
Figura 21 - Padrões de difração de raio-X para as amostras PP70/PET30 e PP70/PET30/ARGILAS	78
Figura 22 - Deconvolução dos picos de Raios -X	79
Figura 23 - Análise de TEM do trabalho de Tanniru e col.(2006) indicando o aumento do grau de cristalinidade na interface entre argilas e PEAD	81
Figura 24 - MEV de superfícies crio-fraturadas de compostos de PP/PET/MMT (aumento de 10000x)	82
Figura 25 - Espectro de FTIR das amostras	84
Figura 26 - Reação de abertura do anel do anidrido maleico (ORR e col., 2001)	86
Figura 27 - Esquema de representação das interações entre os sistemas apolares	89
Figura 28 - Esquema de representação das interações entre os sistemas polares	90
Figura 29 - Esquema das interações entre os sistemas polares e apolares	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Trabalhos relacionados às blendas com argila Cloisite	32
Tabela 2 - Propriedades do compatibilizante SEBS-g-MA.....	46
Tabela 3 - Diferenças entre as especificações das argilas Cloisite 20A e 30B	47
Tabela 4 - Cálculo do parâmetro de solubilidade através do método de Krevelen (2009)	48
Tabela 5 - Composições das blendas utilizadas neste estudo	50
Tabela 6 - Parâmetros da extrusora.....	51
Tabela 7 - Resultados obtidos através do ensaio de Tração.....	57
Tabela 8 - Análise de Variância ANOVA para a análise de tração	59
Tabela 9 - Resultados de Resistência ao Impacto	61
Tabela 10 - Análise de Variância ANOVA para análise de resistência ao impacto	62
Tabela 11 - Grau de cristalinidade para os polímeros puros e suas blendas com e sem argila .	66
Tabela 12 - Resultados de temperatura de transição vítrea e módulo de armazenamento à temperatura ambiente, obtidos pela Análise Dinâmico Mecânica.....	67
Tabela 13 - Análise de Variância ANOVA considerando a variável E' - Módulo de Armazenamento à temperatura ambiente (MPa).....	69
Tabela 14 - Temperaturas de degradação obtidas através da análise termogravimétrica	70
Tabela 15- Cálculo do grau de cristalinidade através da deconvolução dos picos de Raios-X...	80
Tabela 16 - Principais modos vibracionais do sistema.....	85
Tabela 17 - Razão entre as áreas de deconvolução dos Picos de FTIR.....	87
Tabela 18 - Resumo dos Resultados deste trabalho.....	88

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA	Análise de Variância
°C	Graus Celsius
ΔG_m	Energia livre de Gibbs
ΔH_m	Entalpia
ΔS_m	Entropia
d	Espaço interplanar do cristal
DRX	Difração de raios-X
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
Hz	Hertz
J	Joule
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MMT	Montmorilonita
n	Ordem de difração
O-MMT	Montmorilonita organofílica
PP	Polipropileno
PET	Politereftalato de etileno
T	Temperatura
T _g	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise termogravimétrica
T _m	Temperatura de fusão
SEBS-g-MA	Estireno e etileno/butileno com 30% de poliestireno enxertado com anidrido maleico.
W _c	Grau de cristalinidade
f	Fração mássica

LISTA DE SÍMBOLOS

θ	Ângulo entre o raio incidente e os planos refletidos
λ	Comprimento de onda da radiação incidente
\varnothing	Fração volumétrica

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVO	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1 POLIPROPILENO	4
2.2 POLITEREFTALATO DE ETILENO	20
2.3 RECICLAGEM	21
2.3 BLENDA	24
2.3.1 MISCIBILIDADE E COMPATIBILIDADE DE POLÍMEROS EM BLENDA POLIMÉRICAS	25
2.3.2 MÉTODOS PARA A PREPARAÇÃO DE BLENDA	26
2.4 ARGILAS	27
2.5 BLENDA DE POLIPROPILENO E POLITEREFTALATO DE ETILENO RECICLADOS COM ARGILA	30
2.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS E BLENDA	33
2.6.1 RESISTÊNCIA À TRAÇÃO	33
2.6.2 RESISTÊNCIA AO IMPACTO	34
2.6.3 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	35
2.6.4 DMA - ANÁLISE DINÂMICO MECÂNICA	36
2.6.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	37
2.6.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	39
2.6.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	42
2.6.7 ANOVA – ANÁLISE DE VARIÂNCIA	42
3. MATERIAIS E MÉTODOS	45

3.1 POLIPROPILENO (PP).....	45
3.2 POLITEREFTALATO DE ETILENO (PET).....	45
3.3 AGENTE COMPATIBILIZANTE	45
3.4 ANTIOXIDANTE.....	46
3.5 ARGILAS	46
3.6 COMPOSIÇÕES.....	49
3.7 ENSAIO DE TRAÇÃO.....	51
3.8 ENSAIO DE IMPACTO	52
3.9 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA POR CALORIMETRIA DIFERENCIAL EXPLORATÓRIA (DSC)	52
3.10 ANÁLISE DINÂMICO MECÂNICA (DMA).....	53
3.11 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).....	54
3.12 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	54
3.12.1 ESTIMATIVA DO PERCENTUAL DE CRISTALINIDADE A PARTIR DE DADOS DE RAIOS-X (DEVOLUÇÃO DE PICOS).....	54
3.13 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	56
3.14 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (FTIR).....	56
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	57
4.1 PROPRIEDADES MECÂNICAS – RESISTÊNCIA À TRAÇÃO	57
4.2 – RESISTÊNCIA AO IMPACTO.....	60
4.3 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)	62
4.4 – ANÁLISE DINÂMICO MECÂNICA (DMA).....	67
4.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).....	69
4.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	76

4.6.1 CÁLCULO DO GRAU DE CRISTALINIDADE ATRAVÉS DA DECONVOLUÇÃO DOS PICOS DE RAIOS-X.....	79
4.7 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	81
4.8 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (FTIR).....	83
5. CONCLUSÕES	93
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	94
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	96
8. APÊNDICE	103

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVO

A nanotecnologia é um dos campos mais avançados e fascinantes da ciência, e tem como objetivo a criação de novos materiais e o desenvolvimento de novos produtos e processos baseados na crescente capacidade da tecnologia moderna de ver e manipular átomos e moléculas. Esse estudo e desenvolvimento de novos materiais são uma das linhas de pesquisa de grande interesse, tanto do ponto de vista tecnológico quanto acadêmico (SILVA, 2002).

A nanotecnologia não é uma tecnologia específica, mas todo um conjunto de técnicas baseadas na Física, na Química, na Biologia, na Ciência e Engenharia de Materiais, e na Computação, que visam estender a capacidade humana de manipular a matéria até os limites do átomo. As aplicações possíveis incluem: aumentar a capacidade de armazenamento e processamento de dados dos computadores; criar materiais mais leves e mais resistentes do que metais e plásticos, para prédios, automóveis, aviões; e muitas outras inovações em desenvolvimento ou que ainda não foram sequer imaginadas. Economia de energia, proteção ao meio ambiente, menor uso de matérias primas escassas, são possibilidades muito concretas dos desenvolvimentos em nanotecnologia que estão ocorrendo hoje e podem ser antevistos (SILVA, 2002).

Atualmente, existe uma vasta literatura publicada relacionada a um dos mais desenvolvidos campos da nanotecnologia, o de nanocompósitos, especialmente os poliméricos contendo cargas inorgânicas como argila, alumina, sílica e dióxido de titânio (SILVA, 2002).

O desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos, pela dispersão de cargas com dimensões nanométricas em resinas convencionais, representa um dos últimos passos revolucionários em tecnologia de polímeros. Nanocompósitos poliméricos são uma importante alternativa aos compósitos convencionais e blendas poliméricas, pois combinam a excelente flexibilidade de aplicações, com alta resistência térmica e

mecânica, além de conferirem ao polímero propriedades específicas, como barreira a gases e vapor d'água e retardância à chama (SILVA, 2002).

A nanocarga mais empregada na preparação de nanocompósitos é a argila montmorilonita (MMT) modificada com surfactantes orgânicos, sendo incorporada em diversas matrizes poliméricas como poli(metacrilato de metila), poliamida, polietileno, polipropileno, poliestireno, politereftalato de etileno, poli(cloreto de vinila), copoli(acrilonitrila/butadieno/estireno), entre outras. Os nanocompósitos são empregados nas áreas automobilística, de embalagens, aplicações médicas, filmes anti-corrosão, materiais têxteis, sistemas de liberação controlada de drogas por polímeros, etc. (QIAN e col., 2001).

A Toyota Central R&D Laboratories foi a pioneira no desenvolvimento de nanocompósitos nos anos 80 e 90, divulgando sua tecnologia de obtenção de uma nanoestrutura de poliamida e argila montmorilonita, com aumentos significativos nas propriedades mecânicas, de barreira e resistência térmica em relação ao polímero puro. A Toyota em 1995 foi a primeira empresa a utilizar esse nanocompósito em parte de um dos seus carros populares, e depois licenciou sua patente de tecnologia de produção de nanocompósitos à base de montmorilonita para empresas como a Nanocor e UBE Technologies (QIAN e col., 2001).

Diversas pesquisas e aplicações comerciais de nanocompósitos vêm sendo realizadas atualmente, focadas principalmente na área automobilística e de embalagem (QIAN e col., 2001).

O PET e o PP se destacam como os polímeros de maior consumo no Brasil. Devido à sua reciclagem, blendas de PP e de PET vêm mostrando várias possibilidades de aplicação, como por exemplo a utilização em multifilamentos e fibras. A obtenção de nanocompósitos é uma forma de agregar valor aos materiais reciclados e movimentar a indústria brasileira através da aplicação da nanotecnologia. Analisando os últimos trabalhos sobre PP/PET e argilas, é possível observar que nenhum deles considerou uma mistura de argilas (polar e apolar) de forma a estudar o efeito da interação entre sistemas polares e apolares.

Desta forma, este trabalho destaca-se no estudo do comportamento da mistura das argilas na blenda e tem como objetivo avaliar o efeito de argilas organofílicas de diferentes polaridades nas propriedades térmicas e mecânicas de blendas de PP e PET reciclado, compatibilizadas com SEBS-g-MA e avaliar as interações entre os componentes.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLIPROPILENO

O polipropileno (PP) ou polipropeno é um polímero derivado do propeno ou propileno. Dentre as principais propriedades deste polímero pode-se citar o baixo custo, elevada resistência química (principalmente aos solventes), fácil moldagem, fácil coloração, alta resistência à fadiga por flexão, boa resistência ao impacto acima de 15°C e boa estabilidade térmica (SPEIGHT, 2005). O polímero possui uma densidade de 0,85 g/cm³ para o PP amorfo e 0,95 g/cm³ para o cristalino e ponto de fusão em torno de 165°C (KARIAN, 2003).

O polipropileno é um dos polímeros mais utilizados na indústria devido à sua alta versatilidade em termos de propriedades como: facilidade de processamento, alta resistência química, sendo utilizado muito no setor de brinquedos, embalagens, autopeças, etc. (BISCHOFF e col., 2013).

Devido a estas propriedades, o polipropileno apresenta-se como um dos termoplásticos mais importantes do mercado atual. No entanto, para determinadas aplicações em engenharia (automobilística, de segurança pessoal), são necessárias propriedades que não são atendidas por este polímero. Por esta razão, existe um considerável interesse científico e tecnológico na modificação das propriedades deste polímero com o objetivo de alcançar propriedades normalmente exibidas apenas por materiais não poliméricos ou plásticos de engenharia (ARAUJO, 2016).

O PP semi-cristalino é um material termoplástico contendo as fases cristalina e amorfa. A quantidade relativa de cada fase depende das características estruturais e estereoquímicas das cadeias poliméricas e as condições sob as quais a resina é convertida em produtos finais, tais como: fibras, filmes e várias outras formas geométricas durante a fabricação por extrusão, termoformagem, injeção ou moldagem (KARIAN, 2003).

O PP tem excelentes e desejáveis propriedades físicas, mecânicas e térmicas quando usado em aplicações à temperatura ambiente. É relativamente resistente, possui baixa densidade e boa resistência ao impacto. Essas propriedades podem variar através da alteração da quantidade e distribuição da regularidade da cadeia do grupo metila, sendo possível encontra-lo com diferentes taticidades (sindiotático, isotático, atático), sendo o isotático o mais utilizado, além da variação do comprimento médio da cadeia, a possibilidade de incorporação de um co-monômero como o etileno na cadeia polimérica e a incorporação de modificador de impacto na formulação da resina (KARIAN, 2003).

2.2 POLITEREFTALATO DE ETILENO

Wallace H. Carothers sintetizou em 1930 o primeiro poliéster linear a partir de monômeros a base de trimetileno glicol e do ácido dicarboxílico hexadecametileno. Isto originou a primeira fibra sintética. Entretanto, sua baixa temperatura de fusão e baixa estabilidade hidrolítica comprometiam a qualidade do produto final (ROMÃO e col., 2009).

Em 1946, Whinfield e Dickson descobriram o poli(tereftalato de etileno) (PET) formado pela reação entre o ácido tereftálico e o etileno glicol.

O PET apresenta alta temperatura de fusão (~265 °C), densidade de 1,3 g/cm³ (a 20 °C) e relativamente alta estabilidade hidrolítica devido à presença de anéis aromáticos na cadeia principal (ROMÃO e col., 2009). Além disso, ele possui excelente resistência mecânica, química, excelente barreira contra gases e odores. O material possui a característica de transparência e brilho que gera inúmeras possibilidades de aplicação. O sucesso deste material deve-se à sua excelente relação entre as propriedades mecânicas, térmicas e o baixo custo de produção (ROMÃO e col., 2009).

Dentre as aplicações do PET, podem-se citar as fibras têxteis (67%), embalagens processadas por injeção-sopro (24%), filmes biorientados (5%) e polímeros de engenharia (4%).

Outro setor que têm despertado muito interesse nos últimos anos devido às questões ambientais é a reciclagem de polímeros provenientes do resíduo doméstico. O PET é um dos plásticos mais reciclados em todo o mundo devido à sua extensa gama de aplicações.

2.3 RECICLAGEM

Os polímeros conquistaram espaço de grande importância para a sociedade atual graças às propriedades como baixa massa específica, razoável resistência mecânica e moldabilidade à baixa temperatura, aliadas ao preço baixo comparativamente aos materiais metálicos e cerâmicos. Porém, os resíduos sólidos poliméricos, devido à baixa taxa de degradabilidade e baixa densidade, ocupam vastos espaços no ambiente por um longo tempo. Com o crescente uso deste tipo de material, principalmente na área de embalagens, cujo descarte é muito mais rápido quando comparado a outros produtos, tem-se um agravamento da situação dos locais de descarte (MANCINI e col.,1998).

Analisando os aspectos ambientais do gerenciamento de resíduos sólidos urbanos, cada vez mais são importantes estudos que abordem a viabilidade da reciclagem dos materiais plásticos. Atualmente, um dos plásticos de maior presença no descarte urbano é o PET. Num estudo feito numa cidade paulista de médio porte (Araraquara-SP, de aproximadamente 200 mil habitantes), foi relatado que o PET corresponde a 34% em peso dos plásticos presentes no lixo urbano (a exceção dos filmes) e 42% em volume, aproximadamente. Foram feitos ainda cálculos que estimaram o consumo de mais de 7 mil garrafas/dia de refrigerante (de 2 litros) feitas de PET, nessa cidade. Isso significa que, para o caso da reciclagem de resíduos sólidos de PET, o problema não é a falta de matéria prima. A contaminação, o baixo preço da resina virgem e a dificuldade de coleta são problemas maiores, assim como a falta de confiança, em termos de propriedades, dos consumidores com relação aos plásticos reciclados (MANCINI e col.,1998).

Baseado neste cenário, existem várias iniciativas e empresas que trabalham na reciclagem destes materiais para reutilização em diversos setores. Órgãos regulamentadores como INMETRO, ABNT, ANVISA e outras fiscalizam e criam normas para que as empresas possam desenvolver linhas de produto com apelo de reciclagem (MANCINI e col.,1998).

As empresas que fabricam utilidades domésticas para a área de serviço são as que mais utilizam a resina reciclada. Os produtos incluem cabides de roupas, prendedores, vasos, bandejas, bacias e vassouras, mas também há interesse por parte de produtores de bens para agropecuária, automotivo, têxtil e construção civil. Os produtos plásticos são altamente recicláveis e existe uma Norma Técnica (NBR 13.230) para a identificação dos produtos plásticos e suas respectivas matérias-primas a fim de facilitar o processo de reciclagem. Algumas empresas de grande porte já usam o PET reciclado em seus produtos (ABIPLAST, 2016).

RESUMO DA CADEIA PRODUTIVA DO PLÁSTICO NO BRASIL

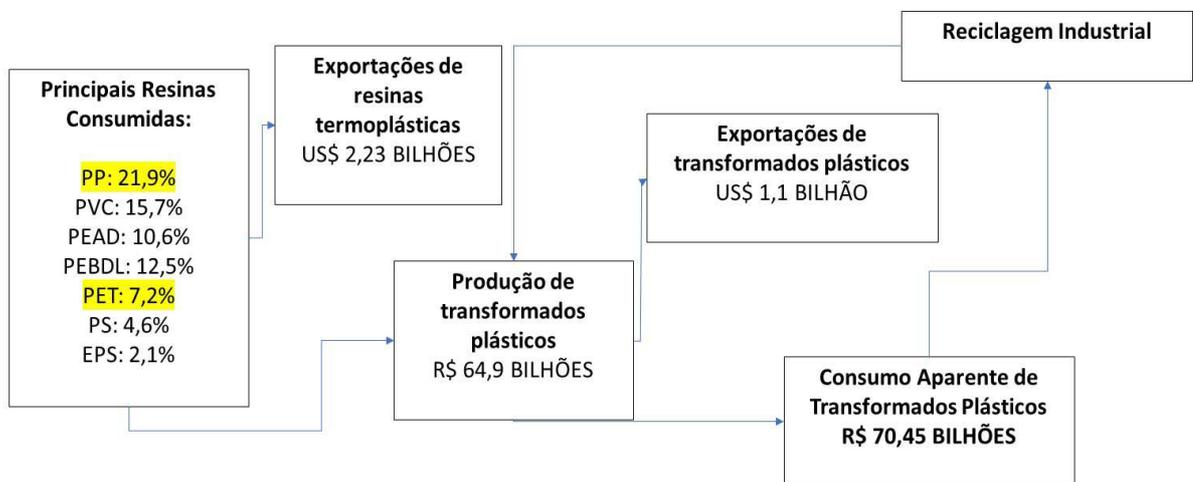


Figura 1 - Resumo da cadeia produtiva do plástico no Brasil (ABIPLAST, 2016)

Segundo o perfil 2016 da indústria brasileira de transformação e reciclagem de material plástico (Figura 1) o PP é uma das principais resinas consumidas no Brasil,

correspondendo a 21,9% do consumo brasileiro, enquanto o PET corresponde a 7,2%, conforme pode ser observado na Figura 2 (ABIPLAST, 2016).

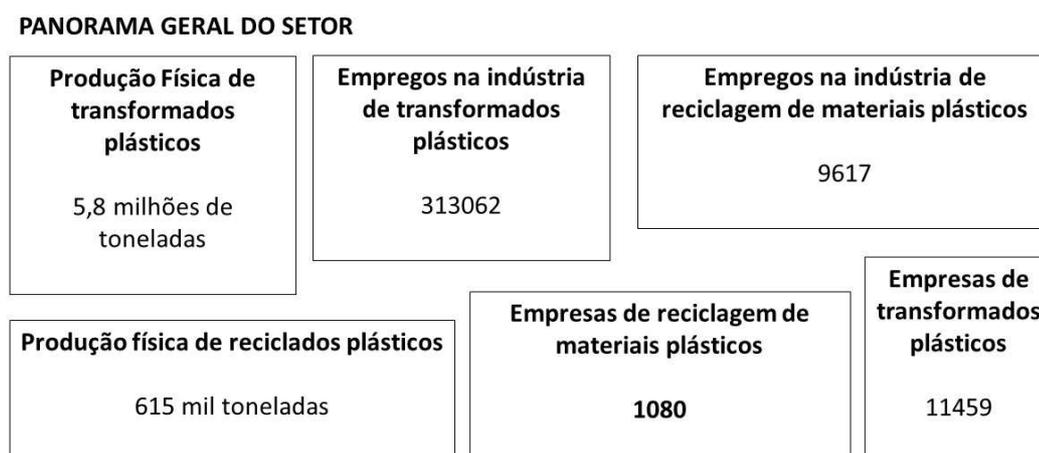


Figura 2 - Panorama geral do setor de reciclagem no Brasil (ABIPLAST, 2016)

Além de ser benéfico para o meio ambiente, a reciclagem gera muitos empregos para o setor, e no ano de 2016 movimentou R\$ 64,5 bilhões no que diz respeito ao faturamento de transformados plásticos, conforme números do panorama geral do setor, indicado na Figura 2. (ABIPLAST, 2016).

A reciclagem de plásticos pode ser classificada em quatro categorias: primária, secundária, terciária e quaternária.

- **Reciclagem primária:** consiste na conversão dos resíduos poliméricos industriais por métodos de processamento padrão em produtos com características equivalentes àquelas dos produtos originais produzidos com polímeros virgens; por exemplo, aparas (peças com defeito, canais de injeção etc.) que são novamente introduzidas no processamento.
- **Reciclagem secundária:** conversão dos resíduos poliméricos provenientes dos resíduos sólidos urbanos por um processo ou uma combinação de processos em produtos que tenham menor exigência do que o produto obtido com polímero

virgem, por exemplo, reciclagem de embalagens de PP para obtenção de sacos de lixo.

- Reciclagem terciária: processo tecnológico de produção de insumos químicos ou combustíveis a partir de resíduos poliméricos.
- Reciclagem quaternária: processo tecnológico de recuperação de energia de resíduos poliméricos por incineração controlada (SPINACÉ, 2005).

A reciclagem primária e a secundária são conhecidas como reciclagem mecânica ou física, o que diferencia uma da outra é que na primária utiliza-se polímero pós-industrial e na secundária, pós-consumo. A reciclagem terciária também é chamada de química e a quaternária de energética (SPINACÉ, 2005).

Diante deste cenário, é de extrema importância trabalharmos com materiais reciclados de forma a melhorar suas propriedades e aumentar seus campos de aplicação.

2.3 BLENIDAS

Segundo a IUPAC uma blenda polimérica é “uma mistura macroscopicamente homogênea de duas ou mais espécies diferentes de polímeros”. A grande atenção dada às blendas poliméricas, tanto do ponto de vista acadêmico, quanto industrial/comercial, é devido à relativa facilidade na obtenção de materiais com propriedades desejadas, sem altos investimentos aplicados no desenvolvimento de novas rotas sintéticas. Dessa maneira, as blendas poliméricas são uma versátil solução tecnológica para se obter materiais poliméricos com as mais diversas especificações a um custo relativamente baixo por meio de combinações de polímeros para obtenção das propriedades de interesse, as quais, dificilmente seriam obtidas usando-se os homopolímeros disponíveis (UTRACKI, 1989).

A primeira patente registrada de uma mistura polimérica, composta por borracha natural (NR) e *gutta percha*, data em 1846. Já, a primeira mistura de polímeros sintéticos, poli(cloreto de vinila) e poli(acetato de vinila) (PVC/PVAc), foi patenteada em 1928 (UTRACKI, 1989).

2.3.1 MISCIBILIDADE E COMPATIBILIDADE DE POLÍMEROS EM BLENDA POLIMÉRICAS

Os termos miscibilidade e compatibilidade são muitas vezes confundidos, no entanto, referem-se a conceitos distintos, embora estejam relacionados entre si. A miscibilidade é uma característica intrínseca dos materiais, e é definida em termos de fatores termodinâmicos, tais como, a entalpia e a entropia de mistura (PAUL e col., 1978).

A miscibilidade entre polímeros ocorre quando a energia livre de mistura é negativa ($\Delta G_m < 0$, Equação 1) e essa satisfaça uma condição adicional, Equação 2, onde ϕ_i é a fração volumétrica do componente (PASSADOR e col., 2006):

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad \text{Equação 1}$$

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_i^2}\right) > 0 \quad \text{Equação 2}$$

A energia livre de mistura é governada por dois fatores: o entálpico (ΔH_m) e o entrópico (ΔS_m , conforme Eq. 1). No entanto, o ΔS_m é desprezível devido ao grande tamanho das macromoléculas. Dessa forma sistemas poliméricos miscíveis ocorrem quando existe um fator entálpico favorável ($\Delta H_m < 0$). Situação essa, encontrada quando existem interações intermoleculares exotérmicas, como por exemplo, a ligação de hidrogênio, interações íon-dipolo, interações ácido-base e complexação por metais de transição (PASSADOR e col., 2006).

Nas misturas poliméricas que não apresentam tais interações, o mais comum é que esse sistema seja imiscível. Nesses casos, o componente majoritário forma uma matriz contínua e o componente minoritário forma domínios dispersos, cujo tamanho e formato dependem de diversos fatores, tais como: a relação de viscosidade no estado fundido entre os componentes, a tensão e a adesão interfaciais, as condições de

processamento, etc. Dessa forma, as propriedades finais dessas blendas são fortemente afetadas pela fração volumétrica dos dois componentes, pela distribuição de tamanhos e formato dos domínios, pela tensão interfacial e pela adesão entre as duas fases (PASSADOR e col., 2006).

A imiscibilidade entre os componentes de uma blenda leva, frequentemente, à obtenção de materiais com propriedades mecânicas inferiores em comparação aos respectivos homopolímeros. Nesses casos, é possível promover aquelas interações intermoleculares citadas anteriormente, através do uso de copolímeros em bloco e de enxertia funcionalizados, os quais se localizam, preferencialmente, na interface polímero-polímero atuando como compatibilizantes.

A compatibilidade, por sua vez, é um termo de definição muito mais abrangente e, em sentido estritamente tecnológico, pode ser usado para descrever a obtenção de resultados desejados ou benéficos quando dois ou mais polímeros são misturados. De modo geral, a compatibilidade está relacionada à obtenção de uma melhor dispersão de uma fase em uma matriz, pela redução da tensão interfacial e do aumento da adesão interfacial, por meio de um terceiro componente que promove a formação de uma terceira interface (PAUL e col., 1978).

Este componente, chamado de compatibilizante, pode ser adicionado ao sistema ou gerado *in situ* durante o processamento da blenda. Neste segundo método, conhecido como compatibilização reativa, mistura reativa ou processamento reativo, os componentes da blenda são passíveis de reações químicas no estado fundido, obtendo-se um copolímero que apresenta diferentes segmentos de cadeia, proveniente dos diferentes componentes da blenda.

O agente compatibilizante gerado localiza-se preferencialmente na região interfacial, e seu papel é similar aos agentes emulsificantes de baixa massa molar utilizados em sistemas líquidos imiscíveis (CHEN e WHITE, 1993).

2.3.2 MÉTODOS PARA A PREPARAÇÃO DE BLENDA

Quando um dos polímeros utilizados na preparação de blendas é cristalino (por exemplo, o polietileno), dificilmente se terá um sistema totalmente miscível, e isso diminui a possibilidade de resultar um sistema compatível. Geralmente, essas misturas são miscíveis no estado fundido, mas quando resfriados se separam. No caso em que os dois polímeros são cristalizáveis (por exemplo, polietileno e poliamida 6) a interface é muito prejudicada, aumentando também as regiões interfaciais concentradoras de tensões, dificultando a compatibilidade.

As formas mais frequentes para melhorar essa interação são:

1) adicionar um agente compatibilizante, o qual aumenta a adesão entre os polímeros e melhora as propriedades mecânicas do material resultante; ou

2) através do processamento reacional em que os polímeros são colocados e processados em um misturador mecânico (extrusora): devido ao cisalhamento ocorre a quebra da cadeia, com a formação de grupos reativos nos segmentos da cadeia, os quais reagem entre si formando copolímeros e melhorando as propriedades mecânicas do material resultante.

A obtenção das blendas poliméricas feitas por meio da técnica de extrusão baseia-se na termodinâmica e nas condições físicas e reológicas dos componentes do sistema (razão de viscosidade, elasticidade, tensão interfacial, temperatura de transição vítrea e temperatura de fusão) durante o processo de fusão e mistura. Além disso, a morfologia da blenda depende, sobretudo, do grau de mistura e da taxa de resfriamento, sendo de extrema importância, pois apresenta influência direta nas propriedades finais do material obtido (DANUSA e col., 2008).

2.4 ARGILAS

As argilas empregadas na preparação dos nanocompósitos podem ser de origem

natural ou sintética. As de origem natural incluem a montmorilonita e outras esmectitas, e as sintéticas fluorohectorita, fluoromica, etc. (PAIVA e MORALES, 2005).

A mais comumente usada é a montmorilonita, argila que tem sua origem da erosão da cinza vulcânica e na sua forma original é denominada como bentonita e apresenta resíduos de cristobalita, zeólito, biotita, quartzo, feldspato, zircônio e outros minerais que são normalmente encontrados em rochas vulcânicas, sendo necessário um processo de purificação como primeira etapa para preparação do nanocompósito. (PAIVA e MORALES, 2005).

A montmorilonita é de origem natural, tem elevada razão de aspecto (relação entre as dimensões da partícula: comprimento e espessura), e capacidade de delaminação (separação das camadas de argila). A montmorilonita têm resistência aos solventes, tem alta resistência às elevadas temperaturas e cisalhamento que ocorrem durante o processo de extrusão, fatores estes que levaram à sua popularização como carga para nanocompósitos com eficácia comprovada (PAIVA e MORALES, 2005).

A montmorilonita pertence ao grupo estrutural dos filossilicatos 2:1 e, conforme mostrado na Figura 3, é composta por camadas estruturais constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica, com uma folha central octaédrica de alumina, que se mantêm unidas por átomos de oxigênio comuns a ambas as folhas que apresentam espessura que pode chegar a 1 nanômetro e dimensões laterais que podem variar de 300 Å a vários microns. A montmorilonita em seu estado natural tem caráter hidrofílico e, para haver uma boa dispersão em matrizes poliméricas, é necessário torná-la organofílicas. (PAIVA e MORALES, 2005).

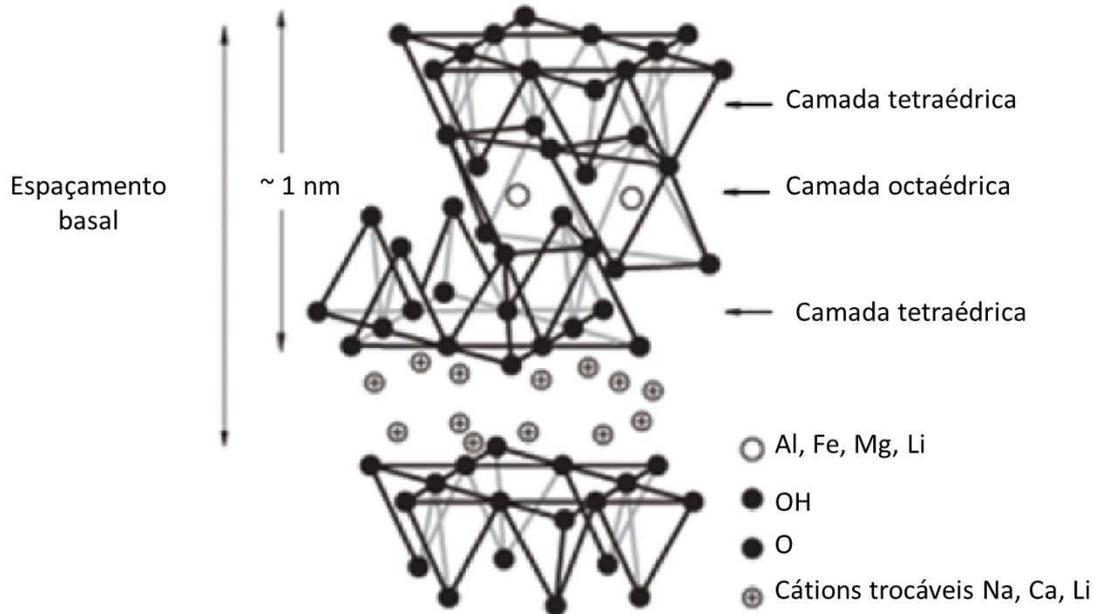


Figura 3 - Estrutura dos Filossilicatos 2:1 mostrando duas camadas de silicato de alumínio com cátions sódio na galeria SANTOS (1989 *apud* PAIVA e col., 2006)

Geralmente, isso pode ser feito através da reação de troca iônica dos cátions presentes na superfície e no espaço interlamelar dos argilominerais, por cátions surfactantes do tipo aquilamônio primário, secundário, terciário ou quaternário. (PAIVA E MORALES, 2005).

Quando as argilas organofílicas são incorporadas ao polímero, o caráter de reforço que as partículas da argila exercem deve-se às restrições de mobilidade das cadeias poliméricas em contato com as partículas da argila. Desta forma, a melhoria das propriedades dos nanocompósitos tais como: resistência à tração, compressão, fratura e o aumento no módulo de Young têm sido relacionados com a dispersão, o grau de delaminação, o fator de forma da argila e as interações interfaciais polímero-argila (KORNMAN, 1999)

As propriedades térmicas, óticas, de inflamabilidade e de resistência a solventes também são melhoradas pela incorporação da argila no polímero. A maior estabilidade

térmica está relacionada com a diminuição da difusão das moléculas de oxigênio para interior do nanocompósito devido à barreira formada pelas partículas da argila. Assim, sem oxigênio, principal fator de deteriorização do polímero, o nanocompósito é mais resistente à degradação oxidativa (RAY e col., 2003).

2.5 BLENDA DE POLIPROPILENO E POLITEREFTALATO DE ETILENO RECICLADOS COM ARGILA

A obtenção da blenda de PP e PET reciclados pode ser uma solução inteligente para o aproveitamento dos resíduos gerados destes dois polímeros. No entanto, o PP e o PET são imiscíveis (formando materiais multifásicos), necessitando, portanto, da adição de um compatibilizante para melhorar a interação entre as fases, o que resultaria em uma melhoria em suas propriedades mecânicas (ARAUJO, 2016).

As blendas formadas por PP/PET são comumente compatibilizadas por compatibilização reativa. A grande maioria dos trabalhos emprega como agentes compatibilizantes, polímeros contendo grupos funcionais que apresentam reatividade com os ácidos carboxílicos (COOH) e as hidroxilas (OH) terminais dos poliésteres. Os grupos funcionais mais utilizados apresentam as funções metacrilato de glicidila (GMA) e o anidrido maleico (MA) enxertado nas poliolefinas e no SEBS. No trabalho de Araújo (2016) as blendas PP/PET em várias proporções e com baixo (5 pcr) e alto (20 pcr) teor de do copolímero de bloco funcionalizado SEBS-g-MA foram estudadas em termos de ensaios térmicos, reológicos e mecânicos. Mudanças significativas na morfologia das blendas foram atingidas com esse compatibilizante, como a redução do tamanho e melhor dispersão de fase (ARAUJO, 2016).

O SEBS-g-MA melhora as propriedades da blenda PP/PET promovendo a compatibilização da blenda e como resultado melhor desempenho nas propriedades mecânicas especialmente na resistência ao impacto. O PP e o PET reciclados puros apresentaram, originalmente, baixos valores de resistência ao impacto e nesse estudo a

blendas com alto teor de PP e SEBS-g-MA destacaram-se por apresentar valores muito superiores dessa propriedade.

Dentre as nanocargas mais utilizadas na obtenção de nanocompósitos, a montmorilonita (MMT) tem se destacado por apresentar estrutura em multicamadas e elevada razão de aspecto. Porém, a dispersão de nanocargas em poliolefinas não é favorecida termodinamicamente, visto que a afinidade química entre a MMT (carga inorgânica polar) e o PP (matriz orgânica apolar) é consideravelmente baixa.

No trabalho de Paiva e colaboradores (2006), PP-MA foi utilizado com Cloisite 20A. Os nanocompósitos apresentaram estruturas intercaladas. Com 5% de montmorilonita o principal pico associado ao plano (001) da argila desapareceu o que sugere que a argila pode ter sido parcialmente esfoliada. As composições de 7,5% e 10% apresentaram menores espaçamentos basais e isso mostra que aumentando a concentração de argila o processo de intercalação ou esfoliação torna-se mais difícil sob as condições empregadas.

Durante a análise de propriedade intelectual foi possível montar uma matriz com os principais trabalhos contendo PP / PET / Argilas:

Tabela 1 - Trabalhos relacionados às blendas com argila Cloisite

Argilas Polímeros	Cloisite 10A	Cloisite 15A	Cloisite 20A	Cloisite 25A	Cloisite 30B	Mistura de Argilas Cloisite 20A + Cloisite 30B
PP-MA			Komatsu e colaboradores 2012 PAIVA 2006 e colaboradores Gama e colaboradores 2012			
PP-MA/PET	Calcagno e colaboradores 2007	Calcagno e colaboradores 2007			Calcagno e colaboradores 2007 Entezam e colaboradores 2013	
PET Reciclado	Kráčalík e colaboradores 2007			Kráčalík e colaboradores 2007	Kráčalík e colaboradores 2007	
PET		Gurmendi e colaboradores 2007	Gurmendi e colaboradores 2007	Gurmendi e colaboradores 2007	Gurmendi e colaboradores 2007	
PP/PET/SEBS-g-MA						Este trabalho

Na Tabela 1 é possível observar vários trabalhos com diferentes tipos de argila Cloisite, tanto para PP e PET puros, quanto para blendas com compatibilizantes.

Destaco aqui o trabalho de Calcagno e colaboradores (2007). Os autores estudaram o efeito da adição de argila montmorilonita (Cloisite 10A – Southern Clay Products) em blendas de PP/PET, e puderam observar que houve uma melhora das propriedades mecânicas em relação à blenda pura. Utilizando uma extrusora dupla rosca para o processamento, eles observaram também que as blendas de PP/PET apresentaram duas fases, onde o PET apareceu como a fase dispersa contendo formas esféricas e fibras. Os domínios de PET se mostraram menores em sistemas compatibilizados. Os domínios em formas de fibras foram resultados da extrusão do material. Quando a argila foi usada, a blenda sem um agente compatibilizante mostrou uma diminuição das propriedades mecânicas devido à baixa adesão entre as interfaces das fases. Nas blendas de PP/PET o uso exclusivo de argila não foi suficiente para compatibilizar as fases dos polímeros. O resultado ótimo foi observado pelos autores nos compostos de PP-Anidrido Maleico e Argilas. (CALCAGNO e col., 2007)

Analisando os trabalhos de Calcagno e colaboradores (2007), Kráčalík e colaboradores (2007), Entezam e colaboradores (2013), Paiva e colaboradores (2006), Komatsu e colaboradores (2012) e Gurmendi e colaboradores (2007), é possível observar que em nenhum deles considerou uma mistura de argilas (polar e apolar), de forma a estudar o efeito da interação entre sistemas polares e apolares, interação esta que será estudada neste trabalho.

2.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS E BLENDA

2.6.1 RESISTÊNCIA À TRAÇÃO

Valores de propriedades mecânicas tais como resistência à tração, módulo de elasticidade, alongação, entre outros, podem servir de comparação do desempenho de diferentes polímeros, assim como na avaliação dos efeitos decorrentes da modificação do polímero-base (reforços, cargas, aditivos, plastificantes).

Hasegawa e colaboradores (2000) prepararam nanocompósitos de PP enxertado com anidrido maleico e montmorilonita organofílica e analisaram as propriedades mecânicas de tração e módulo de armazenamento em função das concentrações de argila nos compósitos. O módulo de elasticidade, bem como a resistência à tração dos nanocompósitos aumentaram com a quantidade de argila sendo que os melhores resultados foram obtidos para 5,3% de argila. O efeito do anidrido maleico também foi estudado e demonstrou um efeito importante no sistema.

2.6.2 RESISTÊNCIA AO IMPACTO

Os materiais poliméricos mostram um comportamento mecânico extremamente sensível à taxa de deformação devido à sua natureza viscoelástica. Solicitações mecânicas onde ocorrem elevadas taxas de deformação são aquelas observadas sob o impacto.

A resistência ao impacto é umas das propriedades mais requisitadas para a especificação do comportamento mecânico de polímeros, principalmente os plásticos. A habilidade de um material polimérico em suportar choques acidentais pode decidir sobre o sucesso ou o fracasso do seu uso em uma determinada aplicação (CANEVAROLO, 2003).

A resistência ao impacto depende de um número significativo de variáveis, dentre elas a temperatura de ensaio, a velocidade de impacto durante o teste, a sensibilidade a entalhes padronizados, a força com que o corpo de prova sofre o impacto, a geometria do corpo de prova, as condições de fabricação do mesmo, as condições ambientais do ensaio, etc.

A maioria dos ensaios padronizados sob impacto é realizada utilizando corpos de prova com entalhe, ou seja, realizado um corte padronizado no corpo de prova observa-se qual é a energia necessária para fazer com que este corte (entalhe) propague através do corpo de prova até sua ruptura. Este tipo de procedimento tem como objetivo simular o processo de ruptura sob o impacto de um material que apresente um defeito

estrutural inerente de sua constituição química, ou gerado no processo de fabricação do mesmo (CANEVAROLO, 2003).

2.6.3 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

A calorimetria diferencial de varredura é uma técnica que mede a variação de entalpia de um material, promovida por uma variação controlada de temperatura. Essa variação de entalpia é medida em um material em estudo sendo usada uma amostra inerte como referência ou padrão.

Os eventos térmicos que geram modificações em curvas de DSC podem ser basicamente, transições de primeira e de segunda ordem. As transições de primeira ordem apresentam variações de entalpia – endotérmica ou exotérmica – e dão origem à formação de picos. Eventos exotérmicos observados em polímeros podem ser: cristalização, reações de polimerização, cura, oxidação, degradação oxidativa, adsorção e outros. A T_g é o valor médio da faixa de temperatura que, durante o aquecimento de um material polimérico de uma temperatura muito baixa para valores mais altos, permite que as cadeias poliméricas da fase amorfa adquiram mobilidade, ou seja, adquiram possibilidade de mudança de conformação (CANEVAROLO, 2003).

A T_g de uma mistura perfeitamente miscível de dois polímeros A e B é intermediária à temperatura de transição vítrea de componentes isolados. Uma mistura imiscível apresenta duas transições vítreas nas mesmas temperaturas dos componentes isolados, enquanto as parcialmente miscíveis apresentam duas transições em temperaturas intermediárias (CANEVAROLO, 2003).

A fusão é uma transição de primeira ordem, característica dos polímeros semicristalinos. Esta transição ocorre sempre na mesma faixa de temperatura, devido à distribuição de tamanho das regiões cristalinas presentes na macromolécula, A temperatura na qual desaparece totalmente a cristalinidade é referida como ponto de fusão do polímero e corresponde, aproximadamente, ao máximo do pico de fusão na

curva de DSC. O calor de fusão pode ser determinado pela área contida sob o pico endotérmico, relacionando-se com a massa da amostra utilizada.

A variação da temperatura de fusão pode indicar a magnitude da interação polímero-polímero. Misturas miscíveis apresentam transições/picos bem definidos, entretanto, misturas imiscíveis mostram transições separadas, enquanto que, misturas intermediárias, em casos limites de miscibilidade, observam-se transições largas. (CANEVAROLO, 2003).

2.6.4 DMA - ANÁLISE DINÂMICO MECÂNICA

A análise térmica dinâmico-mecânica, DMA, tem sido amplamente usada como uma técnica de caracterização de polímeros através da detecção dos processos de relaxação, tanto macroscópico quanto molecular.

Essa técnica fornece informações a respeito do módulo de armazenamento (E'), do módulo de perda (E'') e do amortecimento mecânico ou atrito interno ($\tan \delta = E''/E'$) de um material, quando sujeito a uma solicitação mecânica. A partir dessas variáveis, podem-se correlacionar propriedades como tenacidade, resistência ao impacto, envelhecimento, tempo de vida sob fadiga, resistência à propagação de trincas, rigidez, módulo e amortecimento; obter dados acerca do grau de vulcanização, e do efeito de modificadores, tenacificadores, cargas e outros aditivos; avaliar miscibilidade de blendas poliméricas, concentração dos componentes, bem como avaliar o grau de tensões internas congeladas em peças poliméricas moldadas (CANEVAROLO, 2003).

O efeito da variação da frequência e da temperatura sobre o comportamento dinâmico-mecânico de materiais poliméricos pode ser resumido da seguinte forma, conforme indicado na Figura 4: 1) a baixas temperaturas ou altas frequências o polímero comporta-se como um material vítreo e, portanto, rígido, devido aos altos tempos de relaxação comparativamente à escala de tempo do experimento. Sob estas condições o módulo de armazenamento é alto e o de perda é baixo; 2) a altas temperaturas ou baixas frequências, os movimentos internos respondem à tensão

aplicada. Dessa forma, tanto o módulo de armazenamento como o de perda são baixos, correspondendo ao comportamento viscoso; 3) quando a frequência do experimento é comparável à frequência dos movimentos internos do material na temperatura na qual é feita a medida, o módulo de armazenamento diminui com o aumento da temperatura ou com a diminuição da frequência, e o módulo de perda exibe um máximo, correspondendo ao comportamento viscoelástico (CASSU e FELISBERTI, 2005).

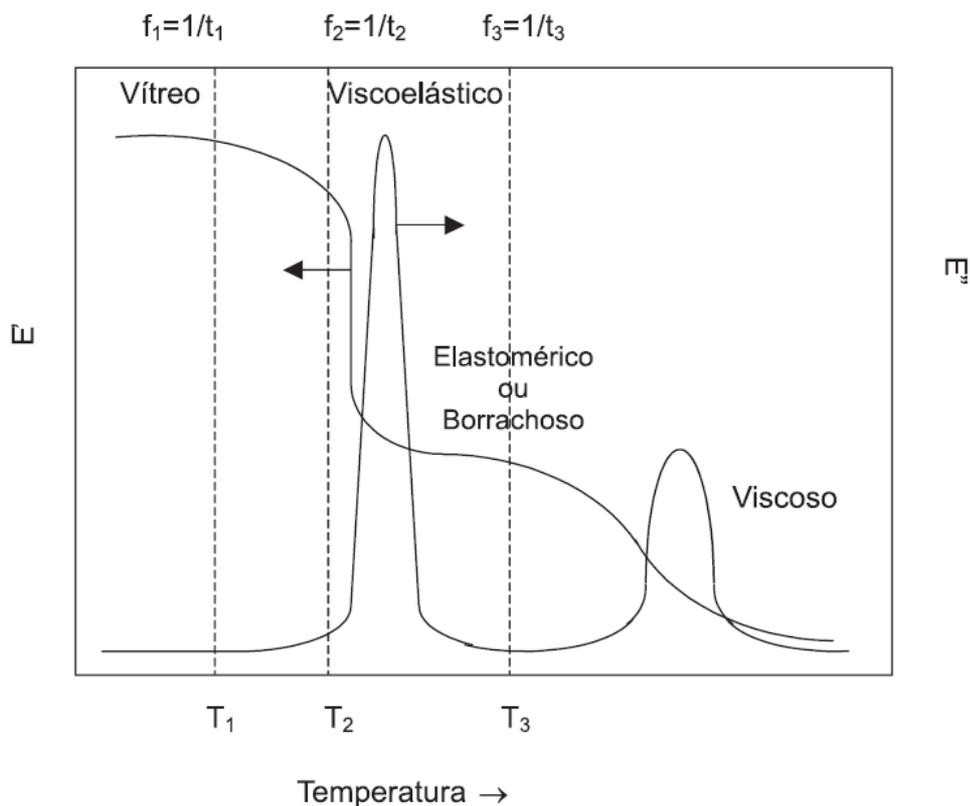


Figura 4 - Dependência dos módulos de armazenamento, E' , e de perda, E'' , em materiais poliméricos com a variação da frequência e da temperatura: $f_1 > f_2 > f_3$ e $T_1 < T_2 < T_3$ (CASSU e FELISBERTI, 2005)

2.6.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A análise térmica é definida como um grupo de técnicas por meio das quais uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos de reação é medida em

função da temperatura, enquanto essa substância é submetida a uma programação controlada de temperatura e sob uma amostra especificada (CANEVAROLO, 2003).

A estabilidade de materiais poliméricos geralmente é estudada por análise termogravimétrica. Esta técnica consiste na análise térmica na qual a variação da massa da amostra (perda ou ganho) é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada por temperatura. Esta técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química, fixa, definida e constante, a temperatura em que se começa a decompor, acompanhar o andamento de reações de desidratação, oxidação, combustão, decomposição, etc. Três modos de TGA são comumente usados: TGA isotérmica, em que a amostra é registrada em função do tempo e temperatura constantes; TGA quase-isotérmica, em que a amostra é aquecida em uma razão de aquecimento linear enquanto não ocorre a variação de massa; a partir do momento em que a balança detecta a variação de massa, a temperatura é mantida constante até se obter um novo patamar; TGA dinâmica ou convencional, em que a amostra é aquecida ou resfriada num ambiente cuja temperatura varia de maneira pré-determinada. (CANEVAROLO, 2003).

Os experimentos para se avaliar as variações de massa de um dado material em função da temperatura são executados mediante a uma termo balança, que deve permitir o trabalho sob as mais variadas condições experimentais. As curvas geradas fornecem informações quanto à estabilidade térmica da amostra, à composição, à estabilidade dos compostos intermediários e do produto final.

A incorporação de argila dentro de matrizes poliméricas proporciona um aumento da estabilidade por agir como um isolante superior e também como barreira ao transporte de produtos voláteis gerados durante a decomposição (CALCAGNO e col., 2007).

2.6.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Esta técnica utiliza o espalhamento coerente de radiação X, por estruturas organizadas, os cristais, permitindo realizar estudos morfológicos em materiais, determinando sua estrutura cristalina e sua fração cristalina.

A cristalinidade de um polímero é um importante parâmetro que define suas propriedades físicas e químicas, juntamente com a massa molar e sua distribuição. Em equipamentos analíticos de difração, a geração de raios-X ocorre pelo bombardeamento de um alvo (fonte) com elétrons de alta energia. Ao incidir sobre o alvo, os elétrons provocam a emissão de fótons de radiação X, com características de intensidade e comprimento de onda dependentes do alvo que está sendo bombardeado. Como o feixe de elétrons que atinge o alvo emissor de raios-X é de alta energia, elétrons próximos ao núcleo, camada K, são ejetados para regiões afastadas do mesmo, seguindo-se um reordenamento eletrônico a partir do espaço gerado pela ejeção daquele elétron. Assim um elétron da camada L passa a ocupar a posição anteriormente ocupada pelo elétron da camada K, e ao fazer isso libera energia na forma de fóton da radiação X. (TUCKER, 2003).

A Figura 5 apresenta, de forma simplificada e esquemática, este mecanismo.



Figura 5 - Ilustração de emissão de raios-X por um átomo ao incidir sobre o mesmo um elétron de alta energia (TUCKER, 2003)

Quando um cristal é exposto a um feixe monocromático de raios-X, cada célula unitária produz um efeito de difração dos raios-X, quando as unidades constituintes da célula unitária estiverem paralelas aos raios incidentes, sendo que o caminho seguido pela radiação X difratada deve ter o mesmo comprimento para todos os átomos de um dado plano (h, k, l) do retículo cristalino (TUCKER, 2003).

Com o auxílio da Lei de Bragg, usando raios-X de λ conhecido, medindo-se ângulo θ , calcula-se d para um dado grupo de planos cristalinos. A lei de Bragg é expressa pela equação 2, (RUSSEL, 1994):

$$n \lambda = 2d \operatorname{sen}\theta$$

Equação 3

onde:

n = ordem de difração;

λ = comprimento de onda da radiação incidente;

d = espaço interplanar do cristal (distância entre as camadas adjacentes dos átomos);

θ = ângulo entre o raio incidente e os planos refletidos.

A difração de raios-X é utilizada como a principal técnica para identificar estruturas de nanocompósitos com silicatos em camadas, pois identifica a ocorrência da intercalação/esfoliação das camadas da argila após incorporação ao polímero, pela determinação da distância entre as camadas.

O termo intercalação descreve o caso em que uma pequena quantidade de polímero intercala o espaço entre as placas da argila, causando uma separação menor que 20-30 Å entre as placas, enquanto a esfoliação é considerada quando o polímero separa as placas de argila de 80-100 Å ou mais (FORNES, 2003).

Xu (2003) empregou o método de intercalação do fundido na preparação de nanocompósitos de polipropileno, polipropileno enxertado com anidrido maléico e montmorilonita modificada organicamente e usaram a difração de raios-x para investigar o efeito de intercalação nos compósitos. Os espaçamentos entre camadas variaram de 1,90 nm para a montmorilonita, 1,92 nm para a composição de polipropileno e montmorilonita a 3,84 nm da composição de polipropileno, polipropileno enxertado com anidrido maléico e montmorilonita, o que sugere que um nanocompósito de estrutura intercalada foi formado com adição de polipropileno enxertado com anidrido maleico e que isso seja devido à forte interação entre grupos polares do anidrido maleico com a argila. No entanto, para a composição de polipropileno e montmorilonita a variação foi mínima, o que indica que PP por ser apoiar não interage com a argila organofílica.

2.6.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Diferentemente do microscópio óptico, que usa a luz para formação da imagem, os microscópios eletrônicos utilizam elétrons. O tamanho da estrutura a ser analisada geralmente determina o tipo de instrumento a ser analisado. Microscópios eletrônicos de varredura de alta resolução podem resolver detalhes menores que 1 nanômetro, e geralmente são utilizados para o estudo de estruturas superficiais ou subsuperficiais de amostras com dimensões relativamente grandes. As imagens são tridimensionais, com uma alta profundidade de foco, o que significa obter diferentes relevos da superfície da amostra simultaneamente em foco. A preparação de amostras e a obtenção de imagens são relativamente simples.

Na microscopia eletrônica de varredura (MEV) um feixe de elétrons é emitido de um canhão, direcionado para amostra por lentes condensadoras. O feixe de elétrons varre então a superfície da amostra, e em seguida, os elétrons refletidos são coletados por detectores e a imagem se forma sequencialmente na medida em que ocorre a varredura do feixe (TUCKER, 2003)

2.6.7 ANOVA – ANÁLISE DE VARIÂNCIA

A análise de variância (ANOVA) testa a hipótese de que as médias de duas ou mais populações são iguais. Análises ANOVA testam a importância de um ou mais fatores comparando as médias das variáveis de resposta em diferentes níveis dos fatores. A hipótese nula afirma que todas as médias das populações (médias dos níveis dos fatores) são iguais, enquanto a hipótese alternativa afirma que pelo menos uma é diferente (KIM, 2017).

Para efetuar uma ANOVA, é necessário haver uma variável de resposta contínua e pelo menos um fator categórico com dois ou mais níveis. A ANOVA exige dados de populações aproximadamente normalmente distribuídas com variâncias iguais entre fatores. Entretanto, os procedimentos para ANOVA funcionam bem mesmo quando a

pressuposição de normalidade é violada, exceto quando uma ou mais distribuições são altamente assimétricas ou quando as variâncias são muito diferentes. Transformações do conjunto de dados original podem corrigir essas violações (KIM, 2017).

Na estatística clássica, o valor-p, também chamado de nível descritivo ou probabilidade de significância, é a probabilidade de se obter uma estatística de teste igual ou mais extrema que aquela observada em uma amostra, sob a hipótese nula. Por exemplo, em testes de hipótese, pode-se rejeitar a hipótese nula a 5% caso o valor-p seja menor que 5%. Assim, uma outra interpretação para o valor-p, é que este é o menor nível de significância com que se rejeitaria a hipótese nula. Em termos gerais, um valor p pequeno significa que a probabilidade de obter um valor da estatística de teste como o observado é muito improvável, levando assim à rejeição da hipótese nula (KIM, 2017).

Em um teste clássico de hipóteses, são definidas duas hipóteses, a nula (H_0) e a alternativa (H_A). Em muitas aplicações da estatística, convencionou-se definir a hipótese alternativa como a hipótese formulada pelo pesquisador, enquanto a hipótese nula é o seu complemento. A princípio, a hipótese nula é considerada a verdadeira. Ao confrontarmos a hipótese nula com os achados de uma amostra aleatória tomada de uma população de interesse, verifica-se a sua plausibilidade em termos probabilísticos, o que nos leva a rejeitarmos ou não H_0 . Se não rejeitamos H_0 , tomamo-la como verdadeira; caso contrário, tomamos H_A como verdadeira (KIM, 2017).

No caso do estudo em questão, a hipótese nula indica que as médias são iguais, e a hipótese alternativa indica que as médias são diferentes. Desta forma, para se chegar a conclusões estatísticas utiliza-se o seguinte raciocínio: se o valor de p-value for menor ou igual a α , deve-se rejeitar H_0 e concluir que as médias são diferentes. Se o valor p-value for maior que α , deve-se aceitar H_0 e concluir que as médias são iguais. Um valor crítico (α) é um ponto sobre a distribuição da estatística de teste sob a hipótese nula que define um conjunto de valores que chama para rejeitar a hipótese nula. Este conjunto é chamado região crítica ou de rejeição. Normalmente, os testes unilaterais têm um valor crítico e os testes bilaterais têm dois valores críticos. Os

valores críticos são determinados de modo a que a probabilidade de que o teste estatístico tenha um valor na região de rejeição do teste quando a hipótese nula é verdadeira é igual ao nível de significância (denotado como α ou alfa). No caso deste estudo, $\alpha=0,05$ (KIM, 2017).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 POLIPROPILENO (PP)

Para este estudo foi utilizado polipropileno comercial (RP 347) adquirido da empresa Braskem. O RP 347 é um polipropileno copolímero randômico de propeno e eteno, de médio índice de fluidez (10g/10min). Este polímero é indicado para o processo de moldagem por Injeção. O RP 347 possui baixa transferência de odor e sabor. Apresenta boa processabilidade, alta produtividade, excepcional transparência e brilho e ótimo balanço rigidez/impacto.

3.2 POLITEREFTALATO DE ETILENO (PET)

O politereftalato de etileno reciclado utilizado neste estudo foi gentilmente cedido pela empresa GlobalPet. A GlobalPet trabalha com resina de PET reciclada, com granulometria de 2,5 mm, filtragem de 200 mesh e viscosidade intrínseca de 0,72 dL/g.

3.3 AGENTE COMPATIBILIZANTE

O compatibilizante SEBS-g-MA utilizado neste trabalho é comercializado pela empresa Kraton Polymers, sob o nome comercial Kraton FG-1901. É um copolímero tribloco linear baseado em estireno e etileno/butileno com 30% de poliestireno e apresenta funcionalização com anidrido maleico a 2%. A reação de enxertia é demonstrada na Figura 6. Suas propriedades, informadas pelo fornecedor, são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Propriedades do compatibilizante SEBS-g-MA

Propriedade	Método de Teste	Unidade	Valor
Tensão a ruptura	ASTM D638	MPa	34,5
Alongamento	ASTM D638	%	500
Peso específico	ASTM D792	g/cm ³	0,91
Viscosidade em solução	Kraton BAM 922	cPs	5000
Índice de Fluidez (230°C, 5kg)	ASTM D1238	g/10min	22

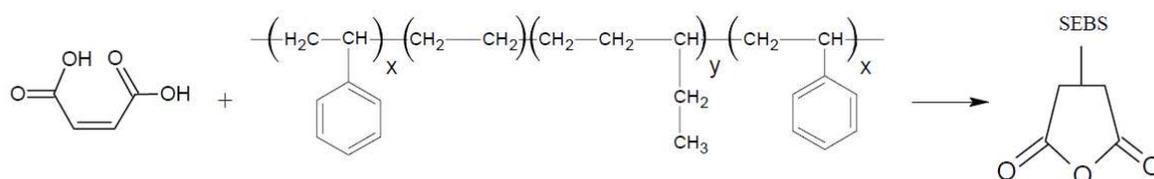


Figura 6 - Reação de enxertia do SEBS com Anidrido Maleico (EL-MIDANY e col., 2010)

3.4 ANTIOXIDANTE

Como antioxidante 1% em massa do produto Irganox 1010 da BASF foi utilizado nas formulações. É um antioxidante fenólico com ponto de fusão de 115 a 118°C.

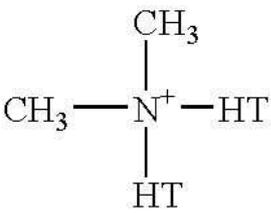
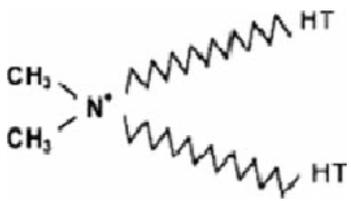
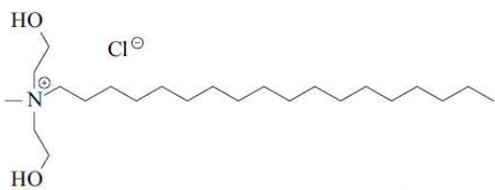
3.5 ARGILAS

Analisando a literatura e as principais publicações (Tabela 1), é possível observar que em nenhum trabalho considerou uma mistura de argilas (polar e apolar), de forma a estudar o efeito da interação entre sistemas polares e apolares.

Neste estudo foram utilizadas as argilas Cloisite 20A e Cloisite 30B da empresa Southern Clay.

A Tabela 3 ilustra as estruturas das duas argilas escolhidas bem como suas propriedades (NANOCLAY, 2017).

Tabela 3 - Diferenças entre as especificações das argilas Cloisite 20A e 30B

Características	Cloisite 20A	Cloisite 30B
Modificador Orgânico	dialquildimetilamônio  dimethyl, dihydrogenated tallow, quaternary ammonium 	alquilmetil-bishidroxietilamônio  methyl, tallow, bis-2-hydroxyethyl, quaternary ammonium
Umidade	< 2%	< 2%
Perda de massa em ignição	38%	30%
Tamanho típico das partículas	10% menores que 2µm 50% menores que 6µm 90% menores que 13µm	10% menores que 2µm 50% menores que 6µm 90% menores que 13µm
Volume livre	0,12 g/cm ³	0,23 g/cm ³
Volume comprimido	0,12 g/cm ³	0,23 g/cm ³
Densidade específica	1,77 g/cm ³	0,23 g/cm ³

*T= tallow (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14)

Dentre as argilas organofílicas disponíveis pelo fabricante SouthernClay, a argila Cloisite 30B foi escolhida neste estudo pois é a única argila que é tratada com um

surfactante que possui grupos hidroxila (MT2EtOH). A argila Cloisite 20A é tratada com um surfactante que não possui grupos polares. Desta forma, espera-se que a argila 20A tenha maior interação com polímeros não polares e a argila 30B tenha maior interação com polímeros polares (HAN, 2007). Em resumo, espera-se que a Cloisite 30B tenha maior interação com o PET por ser um polímero polar e a Cloisite 20A com o PP, por ser um polímero apolar.

Para avaliar os aspectos de interação entre os polímeros e as argilas foram calculados os parâmetros de solubilidade dos materiais.

O cálculo do parâmetro de solubilidade através do método de Krevelen (2009) também indica que é esperado que a argila Cloisite 30B seja mais compatível com o PET, enquanto a 20A com o PP (KREVELEN, 2009). Os resultados dos cálculos de parâmetro de solubilidade encontram-se na Tabela 4. O detalhamento dos cálculos de acordo com os grupos funcionais de cada substância encontra-se no Apêndice 1.

Tabela 4 - Cálculo do parâmetro de solubilidade através do método de Krevelen (2009)

<i>Polímeros e Argilas</i>	<i>Parâmetro de Solubilidade (MJ/m³)^{1/2}</i>
PET (Polar)	22,1
PP (Apolar)	15,8
Cloisite 30B (Polar)	33,2
Cloisite 20A (Apolar)	15,9

3.6 COMPOSIÇÕES

A Tabela 5 mostra as composições utilizadas neste experimento. A escolha das composições foi feita de forma a viabilizar a ANOVA, uma vez que existiam pares de amostras iguais, variando apenas as argilas (apenas uma variável entre elas).

No trabalho de Paiva e colaboradores (2006), PP-MA foi utilizado com Cloisite 20A. As composições com 5% de argila demonstraram resultados ótimos, indicando uma possível esfoliação das argilas, uma vez que o pico de Raios-X associado ao plano (001) da argila desapareceu. Quando Paiva e colaboradores (2006) utilizaram composições de 7,5% e 10% de argila, menores espaçamentos basais foram encontrados, demonstrando que o aumento da concentração de argila dificulta o processo de intercalação ou esfoliação.

Desta forma, escolhemos misturar as argilas neste trabalho não passando de 4% no total (sendo 2% da Cloisite 20A e 2% da Cloisite 30B), para que mantivéssemos baixas concentrações de argila de forma a não dificultar o processo de intercalação ou esfoliação.

Por isso, dando continuidade aos estudos de Paiva e colaboradores (2006) e Araujo (2016), escolhemos as seguintes composições para viabilizar a ANOVA:

Tabela 5 - Composições das blendas utilizadas neste estudo

Número Amostra	Nome Amostra	PP	PET	Argila Cloisite 30B	Argila Cloisite 20A	Irganox 1010	Compatibilizante
Amostra 1	PP30/PET70	29%	68%	-	-	1%	2%
Amostra 2	PP70/PET30	68%	29%	-	-	1%	2%
Amostra 3	PP70/PET30/ARGILAS	65%	28%	2%	2%	1%	2%
Amostra 4	PP30/PET70/ARGILAS	28%	65%	2%	2%	1%	2%
Amostra 5	PP puro	100%	-	-	-	-	-
Amostra 6	PET puro	-	100%	-	-	-	-

De forma a simplificar as nomenclaturas, utilizaremos ao longo do texto os nomes das amostras como PP30/PET70, PP70/PET30, PP70/PET30/ARGILAS, PP30/PET70/ARGILAS, PP puro e PET puro.

Para o estudo de ANOVA, utilizaram-se os valores obtidos das análises de tração como respostas. Em outras palavras, o módulo de Young, o alongamento e a tensão de ruptura foram as variáveis resposta da análise de variância.

Para a realização dos ensaios foi necessário preparar os corpos de prova nas proporções pré-definidas no planejamento de testes. A extrusão foi realizada no laboratório da empresa 3M do Brasil e a injeção foi realizada em parceria com a empresa Thermoblend.

A extrusora utilizada, *Haake Reomex OS PTW24*, possui capacidade de produzir 3,0 Kg/h de material extrudado, a operação foi realizada com dupla rosca, torque de 46 N/m e alimentação de 60%. As temperaturas de extrusão encontram-se na Tabela 6.

As amostras com maior quantidade de PP demonstraram fácil processamento, sendo de extrema facilidade a formação do fio e corte no granulador. Já o sistema com maior quantidade de PET foi de difícil processamento, uma vez que foi necessário realizar um balanço nas temperaturas de extrusão de forma a fundir o PET, mas não

degradar o PP, e o fio se quebrava com maior facilidade, dificultando o processo de formação de grânulos.

Tabela 6 - Parâmetros da extrusora

Zona	Temperatura (°C)
Zona 1	240
Zona 2	250
Zona 3	250
Zona 4	260
Zona 5	275
Zona 6	260
Zona 7	250

O procedimento de injeção foi realizado em uma injetora Boy 35E, com os grânulos secos a 100°C em uma estufa por 60 minutos para redução da umidade das amostras. As amostras foram injetadas utilizando temperatura canhão da injetora de 260°C e temperatura no bico de injeção de 270 °C. A temperatura do molde utilizada foi de 60°C. Os corpos de prova foram obtidos para ensaio de tração seguiram a norma a norma ASTM D638-10, e para ensaio de impacto, a norma ASTM D256-10.

3.7 ENSAIO DE TRAÇÃO

O ensaio de tração foi realizado de acordo com a norma ASTM D638-10, em um equipamento da marca INSTRON, modelo 5582, com célula de carga de 1000N. A velocidade de ensaio utilizada foi de 50 mm/min. O corpo de prova utilizado foi do Tipo I conforme a norma. Equipamento localizado na 3M do Brasil Ltda.

As amostras ficaram sob temperatura de 25°C e umidade relativa em torno de 50% por 48 horas antes da execução do teste.

3.8 ENSAIO DE IMPACTO

O ensaio de Impacto Izod de acordo com a norma ASTM D256-10 foi realizado no equipamento Tinius Olsen - Modelo IT503. As amostras ficaram sob condição de temperatura entre 20 e 24°C e umidade relativa em torno de 50% por 48 horas antes da execução do teste. Os corpos de prova foram entalhados de acordo com a norma. A rotação e velocidade de corte foram ajustadas para evitar o aquecimento e prejudicar a dimensão do entalhe.

3.9 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA POR CALORIMETRIA DIFERENCIAL EXPLORATÓRIA (DSC)

Neste trabalho foi utilizado o equipamento marca TA Instruments, modelo DSC Q100 e software TA Universal Analysis para o estudo do comportamento térmico do material. Equipamento localizado na 3M do Brasil Ltda. Os ensaios foram realizados segundo a norma ASTM D3418-12.

As amostras foram submetidas à seguinte programação em atmosfera de nitrogênio:

- Primeiro aquecimento a uma taxa de 10°C/min até a temperatura de 300°C
- Isotherma em 300°C por 5 minutos
- Resfriamento a taxa de 10°C/min até a temperatura de -90°C
- Isotherma em -90°C por 5 minutos
- Segundo aquecimento a uma taxa de 10°C/min até a temperatura de 300°C

As temperaturas de transição de fase foram determinadas no pico máximo endotérmico de fusão (T_m), no pico máximo exotérmico da cristalização (T_c) e início da cristalização (T_c). Os valores da entalpia de fusão (ΔH_m) e entalpia de cristalização (ΔH_c) foram calculadas das áreas dos respectivos picos. O grau de cristalinidade por DSC ($w_{c,h}$) foi determinado através da Equação 4.

$$w_{c,h} = \frac{(\Delta H_m - \Delta H_{cc})}{\Delta H_{m,100\%}} \times 100 \quad \text{Equação 4}$$

Onde ΔH_m é a entalpia de fusão medida para cada pico e $\Delta H_{m,100\%}$ é a entalpia de equilíbrio do material, considerando-se hipoteticamente o polímero 100% cristalino. ΔH_{cc} é a entalpia de cristalização ocorrida durante o aquecimento, se presente, comumente chamada de cristalização a frio. O valor de $\Delta H_{m,100\%}$ é de 140 J/g para o PET e, no caso do PP homopolímero é 165,3 J/g (CANEVAROLO, 2003). Para o cálculo da cristalinidade individual dos polímeros contidos nas blendas, foi considerada a variável f , que é a fração mássica do polímero presente na mistura.

3.10 ANÁLISE DINÂMICO MECÂNICA (DMA)

A análise dinâmico mecânica foi realizada em um equipamento TA Instruments Q800, utilizando corpos de prova no formato retangular, nas dimensões de 63,5 x 12,7 x 3,2 mm, através da flexão em 3 pontos, com deformação constante de 60 μm (regime de comportamento viscoelástico linear); frequência de 1 Hz; nas faixas de temperaturas de -30°C a 230°C , com uma taxa de $3^\circ\text{C}/\text{min}$.

3.11 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A técnica de termogravimetria (TGA) foi realizada para avaliar a estabilidade térmica das amostras, no equipamento modelo Q50 da TA Instruments da 3M do Brasil Ltda, utilizando-se porta-amostra de platina e sob fluxo de nitrogênio à taxa de aquecimento de 10°C/min com fluxo de gás de 40 ml/min. Variação de temperatura de 25°C a 1000°C.

A T_{onset} foi determinada pelo método das tangentes, enquanto o $T_{5\%}$ como a temperatura real de perda de 5% de massa.

3.12 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Esta técnica utiliza o espalhamento coerente de radiação X, por estruturas organizadas, os cristais, permitindo realizar estudos morfológicos em materiais, determinando sua estrutura cristalina e sua fração cristalina.

Para o estudo dos espaçamentos basais da argila presente na estrutura dos nanocompósitos foram realizadas as análises de difração de raios-x com varredura na faixa de 2° a 50° (2θ), radiação de $K\alpha$ do Cu ($\lambda = 1,54\text{\AA}$), tensão de 40kV e corrente 20 mA. O equipamento utilizado foi Rigaku, modelo Multiflex, instalado na USP São Paulo.

3.12.1 ESTIMATIVA DO PERCENTUAL DE CRISTALINIDADE A PARTIR DE DADOS DE RAIOS-X (DEVOLUÇÃO DE PICOS)

Muitos métodos estão sendo utilizados para estimar o percentual de cristalinidade de materiais semicristalinos, como é o caso dos polímeros. Um dos métodos mais utilizados é o Método da Deconvolução ou ajuste de picos a partir de um padrão de Difração de Raios-X (CAROLINO, 2017). Este método prevê algumas considerações durante a realização do ajuste, tais como a forma e o número de picos

presentes no difratograma. O método é realizado por meio de programas computacionais que utilizam funções como Gaussiana com o intuito de ajustar as curvas provenientes das contribuições cristalinas de cada pico e da contribuição do halo amorfo (CAROLINO, 2017).

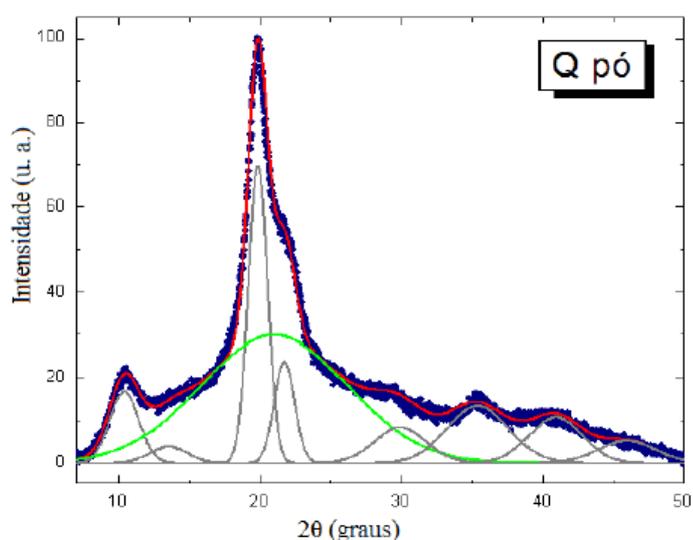


Figura 7 - Deconvolução dos Picos

A Figura 7 representa o ajuste de picos cristalinos e também do halo amorfo de uma amostra semicristalina. A curva na cor verde representa o perfil não cristalino da amostra, enquanto as curvas em cinza se referem aos perfis dos picos deconvoluídos a partir do padrão de DRX.

Após a realização do ajuste, calcula-se a área abaixo da curva de cada um dos picos deconvoluídos, assim como a área do pico referente à contribuição não cristalina. O cálculo do percentual de cristalinidade da amostra é obtido através da fórmula:

$$C = \frac{\sum A_{cristalino}}{\sum A_{cristalino} + \sum A_{amorfo}} 100 [\%] \quad \text{Equação 5}$$

Onde $\sum A_{cristalino}$ é a soma das contribuições cristalinas de cada pico e $\sum A_{amorfo}$ É a soma da área dos halos amorfos (CAROLINO, 2017).

3.13 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

No estudo morfológico das blendas foi analisada a superfície de corpos de prova criofraturados em nitrogênio líquido, metalizadas a ouro pela metalizadora marca Quorun, camada de ouro entre 20 e 30 nm de espessura e corrente do filamento de 100 mA. A análise morfológica foi realizada utilizando-se um microscópio SEM (Scanning Electron Microscopy) FEI Inspect 5S, operando em 20 kV e magnificações de 150, 300, 1500, 3000 e 5000x. Equipamento localizado na 3M do Brasil Ltda.

3.14 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (FTIR)

As análises no infravermelho foram realizadas em um espectrômetro Thermo Nicolet iS50 com varredura de 4000 a 650 cm^{-1} , no modo ATR, utilizando cristal de diamante e resolução de 4 cm^{-1} .

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 PROPRIEDADES MECÂNICAS – RESISTÊNCIA À TRAÇÃO

Para o estudo de ANOVA, utilizaram-se os valores obtidos das análises de tração como respostas. Em outras palavras, o módulo de Young, o alongamento e a tensão de ruptura foram as variáveis resposta da análise de variância. A Figura 8 traz os resultados das propriedades mecânicas que foram utilizados para a ANOVA, e a Tabela 7 traz as médias e desvios padrões dos parâmetros obtidos durante o ensaio de tração. O Apêndice 4 traz as curvas do ensaio de Tração.

Tabela 7 - Resultados obtidos através do ensaio de Tração

Amostra	Tensão Máxima de Tração (MPa)	Tensão de Ruptura (MPa)	Alongamento (%)	Módulo de Young (MPa)
PP Puro	34 ± 2	22 ± 5	194 ± 100	1359 ± 192
PET Puro	55 ± 5	16 ± 10	123 ± 120	2315 ± 177
PP30/PET70	38 ± 5	38 ± 4	4 ± 2	1920 ± 170
PP30/PET70/ARGILAS	41,0 ± 0,5	37 ± 2	5 ± 1	2009 ± 41
PP70/PET30	29,7 ± 0,4	26 ± 2	12 ± 2	1342 ± 106
PP70/PET30/ARGILAS	27,8 ± 0,4	27 ± 1	9 ± 2	1504 ± 65

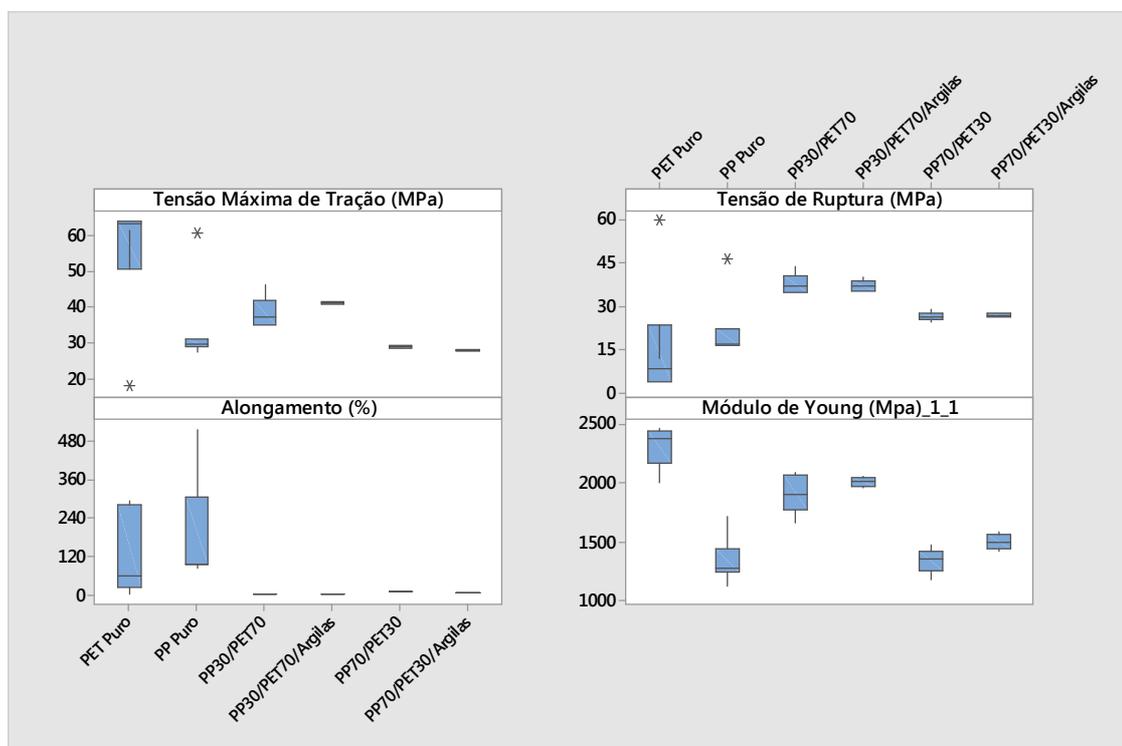


Figura 8 - Resultados dos ensaios mecânicos de tração

O estudo estatístico referente à análise de variância encontra-se no Apêndice 2 e os resultados estão na Tabela 8.

Tabela 8 - Análise de Variância ANOVA para a análise de tração

<i>Amostras Comparadas</i>	<i>Resposta</i>	α	<i>P value</i>	<i>Conclusão Estatística</i>	<i>Conclusão para o estudo</i>
PP30/PET70 e PP30/PET70/ARGILAS	Módulo de Young	0,05	0,289	Médias são iguais	Não houve influência da argila
PP30/PET70 e PP30/PET70/ARGILAS	Tensão de Ruptura	0,05	0,211	Médias são iguais	Não houve influência da argila
PP30/PET70 e PP30/PET70/ARGILAS	Alongamento (%)	0,05	0,123	Médias são iguais	Não houve influência da argila
PP70/PE30 e PP70/PET30/ARGILAS	Módulo de Young	0,05	0,019	Médias são diferentes	Houve influência da argila. Argila aumentou o módulo de Young.
PP70/PE30 e PP70/PET30/ARGILAS	Tensão de Ruptura	0,05	0,007	Médias são diferentes	Houve influência da argila. Argila diminuiu a tensão de ruptura
PP70/PE30 e PP70/PET30/ARGILAS	Alongamento (%)	0,05	0,019	Médias são diferentes	Houve influência da argila. Argila diminuiu o alongamento

O estudo de análise de variância (ANOVA) que compara a igualdade de médias entre duas populações traz um indicativo de que para o conjunto de amostras PP30/PET70 e PP30/PET70/ARGILAS, a presença da argila não causou nenhuma alteração estatística entre as médias das populações quando se tratam das propriedades de módulo de Young, alongamento e tensão de ruptura, indicando que a argila não teve influência nessas características. O gráfico referente às amostras PP30/PET70 e PP30/PET70/ARGILAS encontra-se na Figura 9.

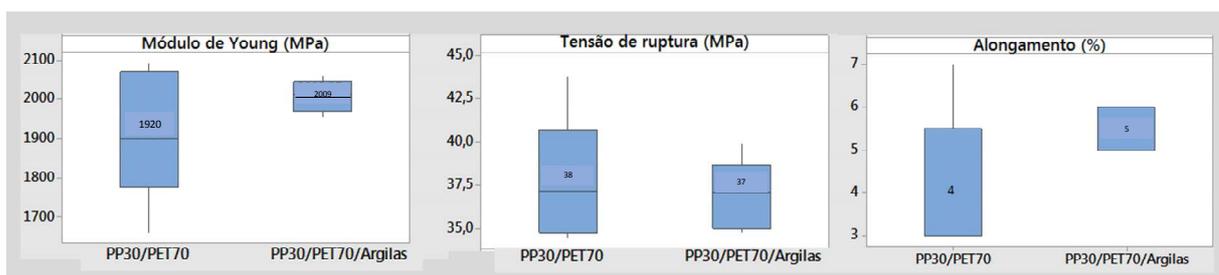


Figura 9 - Resultados dos ensaios de tração para amostras de PP30/PET70 e PP30/PET70/ARGILAS

Já para o conjunto de amostras PP70/PET30 e PP70/PET30/ARGILAS (Figura 10), o efeito inverso é encontrado. A ANOVA indicou que a presença de argila nas blendas aumentou o módulo de Young e diminuiu o alongamento e a tensão de ruptura das amostras.

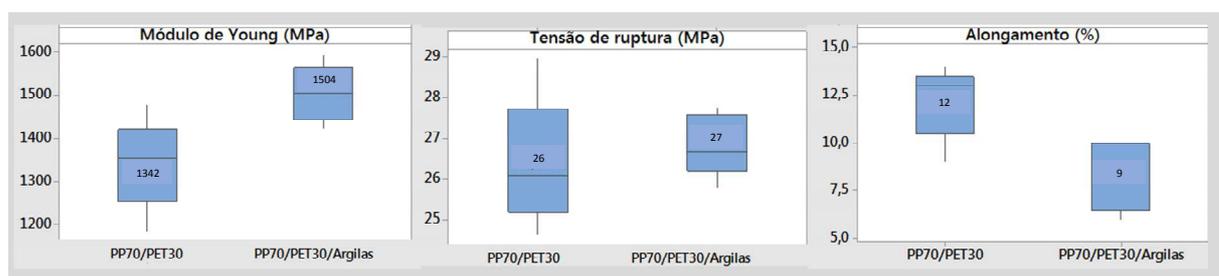


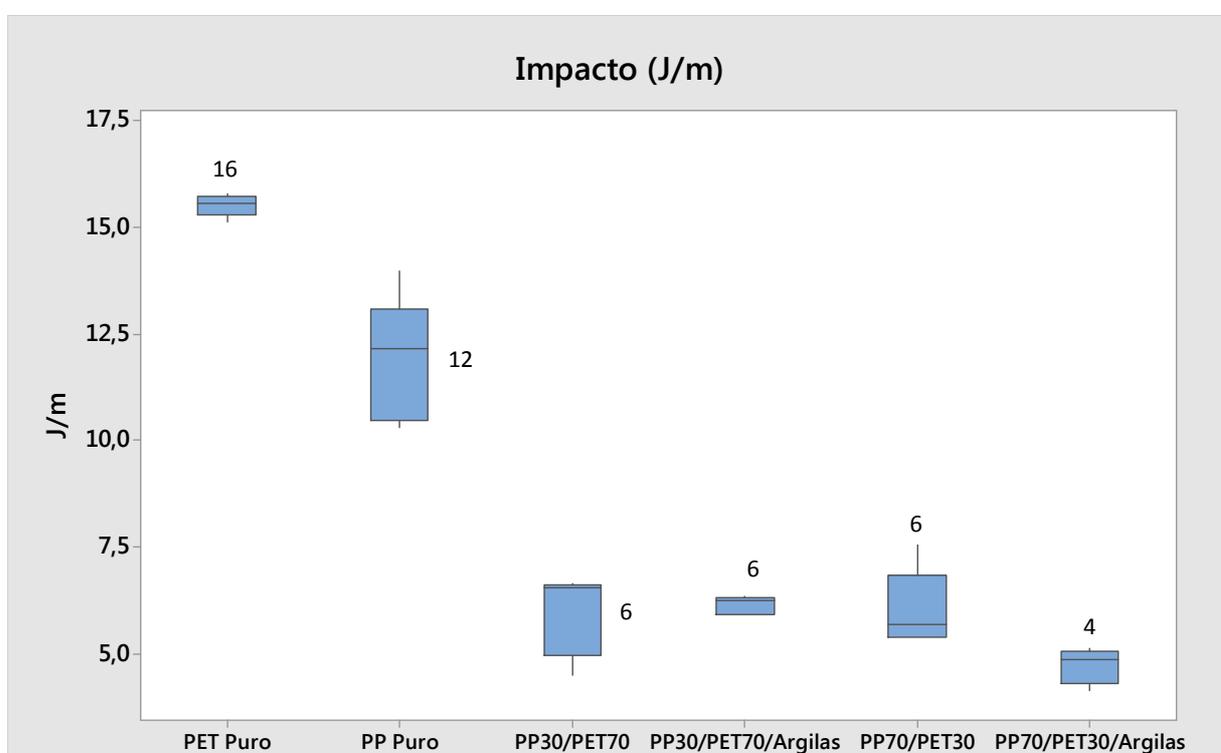
Figura 10 - Resultados dos ensaios de tração para amostras de PP70/PET30 e PP70/PET30/ARGILAS

4.2 – RESISTÊNCIA AO IMPACTO

Todos os conjuntos de amostras foram submetidas à análise de resistência ao impacto. Os resultados encontram-se na Figura 11 e na Tabela 9.

Tabela 9 - Resultados de Resistência ao Impacto

Amostra	Impacto (J/m)
PP Puro	12 ± 2
PET Puro	16,0 ± 0,2
PP30/PET70	6,0 ± 0,9
PP30/PET70/ARGILAS	6,0 ± 0,8
PP70/PET30	6 ± 1
PP70/PET30/ARGILAS	4,0 ± 0,4

**Figura 11 - Resultados de Boxplot para resistência ao impacto**

Para os resultados de impacto, a técnica de análise de variância também foi aplicada (Tabela 10). Para o conjunto de amostras onde o PET é a matriz, a presença de argila não resultou em diferenças estatisticamente significativas.

Tabela 10 - Análise de Variância ANOVA para análise de resistência ao impacto

<i>Amostras Comparadas</i>	<i>Resposta</i>	<i>α</i>	<i>P value</i>	<i>Conclusão Estatística</i>	<i>Conclusão para o estudo</i>
PP30/PET70 e PP30/PET70/ARGILAS	Impacto	0,05	0,622	Médias são iguais	Não houve influência da argila
PP70/PET30 e PP70/PET30/ARGILAS	Impacto	0,05	0,029	Médias são diferentes	Houve influência da argila. Diminuiu a resistência ao impacto

Já nas composições onde o PP é a matriz, houve uma diferença estatística significativa nos dados, indicando que a presença de argila diminuiu o impacto de 6 J/m em média para 4 J/m.

4.3 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

As Figura 12, Figura 13 e Figura 14 mostram os resultados referentes às análises de DSC. Curvas detalhadas encontram-se no Apêndice 5. A Tabela 11 traz o cálculo do grau de cristalinidade através das curvas de DSC. O cálculo do grau de cristalinidade foi realizado conforme Equação 4.

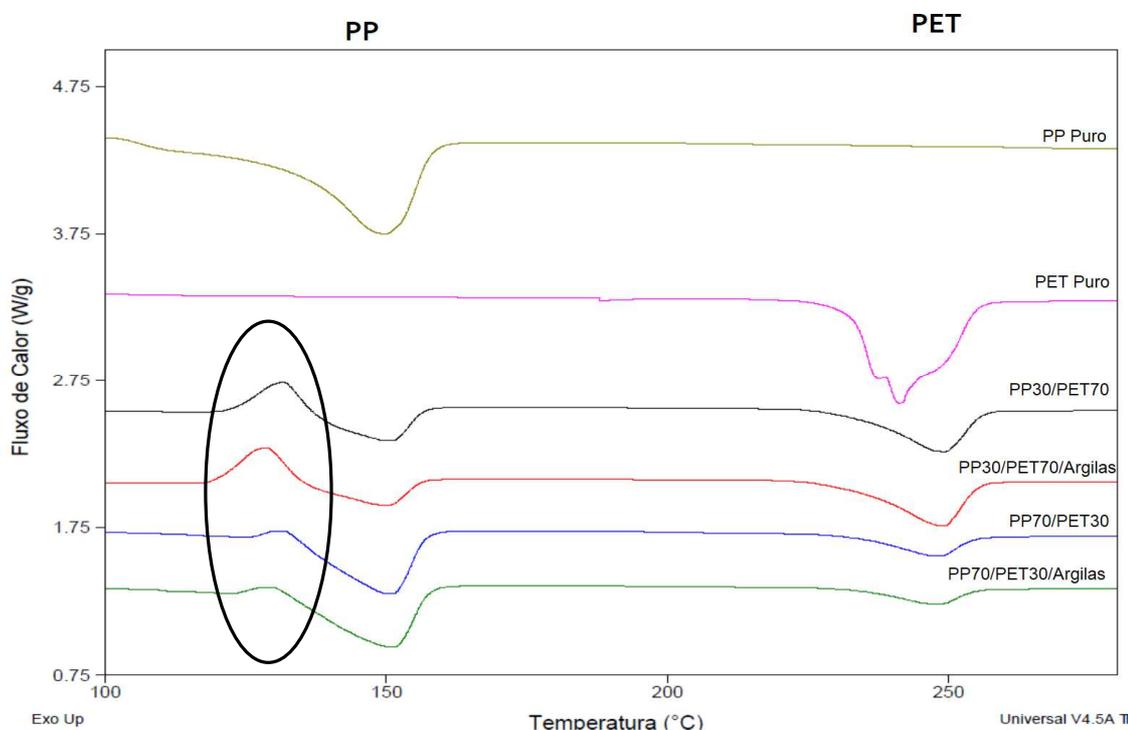


Figura 12 - Resultados da curva do primeiro aquecimento, destacando a cristalização a frio do PET

A Figura 12 traz as curvas do primeiro aquecimento dos polímeros puros e das blends, sendo possível observar que o PET apresentou cristalização a frio, conforme indicado na Figura 12. A cristalização a frio está relacionada com o processo de injeção e o tempo de resfriamento no molde. Durante o aquecimento posterior da amostra na caracterização por DSC, por exemplo, as moléculas adquirem mobilidade acima de T_g e os núcleos cristalinos sofrem crescimento a uma taxa elevada, dando origem a um processo de cristalização, que ocorre em temperatura inferior a fusão do polímero (CANEVAROLO, 2003). Este pico de cristalização a frio faz com que o cálculo do grau de cristalinidade não seja tão preciso, uma vez que dificulta a identificação do início e fim dos picos de fusão. Pelo formato da curva existe uma sobreposição da cristalização

a frio do PET com a fusão do PP. A Figura 13 traz as curvas do resfriamento. Quando se compara os pares de blendas com e sem argila, observa-se que eles estão muito próximos, ou seja, não é possível tirar conclusões sobre diferenças entre início e final da cristalização nas blendas ao adicionarmos argila no sistema.

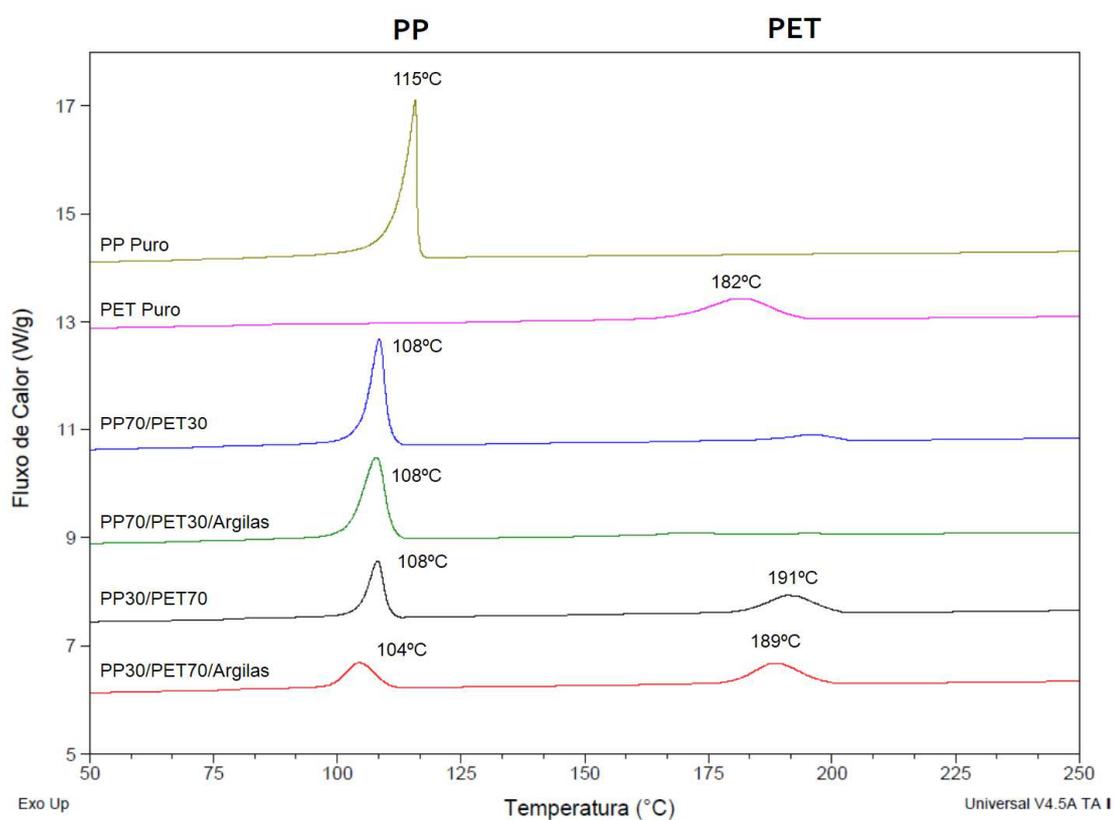


Figura 13 - Resultados da curva de resfriamento

Tabela 11 - Grau de cristalinidade para os polímeros puros e suas blendas com e sem argila

	Estágio			
	Primeiro Aquecimento		Segundo Aquecimento	
	W _c PP (%)	W _c PET (%)	W _c PP (%)	W _c PET (%)
PET	NA	43	NA	22
PP	54	NA	47	NA
PP70/PET30	33	27	55	21
PP70/PET30/ARGILAS	35	20	58	21
PP30 / PET70	8	21	66	22
PP30/PET70/ARGILAS	5	22	29	19

Durante o segundo aquecimento, a história térmica do material já foi apagada e é possível observar os fenômenos térmicos para uma condição padronizada. Optou-se por não descontar a entalpia da cristalização a frio para avaliar, nestas condições a total cristalinidade nas amostras.

A ocorrência dos efeitos de cristalização a frio do PET (exotérmico) e a fusão do PP (endotérmico) na mesma faixa de temperatura pode gerar resultados não confiáveis do grau de cristalinidade por DSC. Assim a técnica de Difração de Raios-x e deconvolução dos picos foi utilizada e será discutida adiante.

4.4 – ANÁLISE DINÂMICO MECÂNICA (DMA)

Os resultados de temperatura de transição vítrea e módulo de armazenamento à temperatura ambiente, obtidos pela Análise Dinâmico Mecânica estão demonstrados na Tabela 12. Todas as curvas de DMA encontram-se no Apêndice 6.

Tabela 12 - Resultados de temperatura de transição vítrea e módulo de armazenamento à temperatura ambiente, obtidos pela Análise Dinâmico Mecânica

Amostra	Tg PP (°C)	Tg PET (°C)	E' Módulo de Armazenamento à temperatura ambiente (MPa)
PP puro	$(-1,3 \pm 0,5)$	NA	(2253 ± 100)
PET puro	NA	80 (MATOS, 2009)	2707 (MATOS, 2009)
PP30/PET70	(-8 ± 3)	(84 ± 6)	(3164 ± 75)
PP30/PET70/ARGILAS	$(-5,4 \pm 0,4)$	(78 ± 4)	(3292 ± 429)
PP70/PET30	$(-2,0 \pm 1,4)$	(78 ± 1)	(2667 ± 28)
PP70/PET30/ARGILAS	$(-1,2 \pm 0,2)$	(83 ± 7)	(2820 ± 124)

As informações de Tg e E' do PET reciclado foram retiradas da literatura, do trabalho de Matos (2009), o também utilizou o PET reciclado da empresa GlobalPET.

A Tg de uma mistura perfeitamente miscível de dois polímeros A e B é intermediária à temperatura de transição vítrea de componentes isolados. Uma mistura imiscível apresenta duas transições vítreas nas mesmas temperaturas dos componentes isolados, enquanto as parcialmente miscíveis apresentam duas transições em temperaturas intermediárias (CANEVAROLO, 2003).

A partir da análise da Tabela 12 é possível observar que a temperatura de transição vítrea não demonstrou mudanças significativas no sistema comparadas à dos polímeros puros, indicando que as blendas não apresentaram miscibilidade.

O módulo de armazenamento E' é uma medida de energia mecânica que o material é capaz de armazenar na forma de energia potencial ou elástica. Em ambos os sistemas contendo argila, o módulo de armazenamento observado foi maior que os mesmos sistemas sem argila, sendo este aumento do módulo mais pronunciado no sistema PP70/PET30/ARGILAS (se comparado ao sistema PP70/PET30).

Segundo Li e colaboradores (2003), as modificações observadas no módulo podem ser atribuídas ao grau de dispersão da argila. Resultados semelhantes foram encontrados na literatura e, quanto maior o valor de E' é indicação de que mais pronunciada é a intercalação do polímero entre as lamelas da argila (LI e col., 2003).

O aumento do módulo de armazenamento pode ser causado provavelmente pela rigidez das camadas de argila quando é alto o grau de dispersão das argilas. O efeito de aprisionamento das lamelas de argila pelas cadeias do polímero interfere no movimento molecular do mesmo, aumentando a rigidez do sistema, e aumentando conseqüentemente o módulo de armazenamento. Este aumento então pode ser atribuído à estrutura esfoliada do nanocompósito (ISHAK e col., 2010).

Segundo Oliveira e colaboradores (2015), dos vários parâmetros obtidos dos ensaios mecânicos, o módulo elástico é o melhor indicador do grau de esfoliação das camadas da argila. Em seu estudo, o aumento do módulo é mais pronunciado no nanocompósito com Cloisite 30B em blendas de poliamida 6/acrilonitrila-EPDM-estireno. Tal nanocompósito apresenta estrutura esfoliada. Nos sistemas onde Oliveira e colaboradores (2015) utiliza Cloisite 20A e Cloisite Na⁺, estruturas intercaladas são encontradas, e apresentam menor rigidez.

Embora os valores de E' (Módulo de Armazenamento à temperatura ambiente) apresente um certo aumento, conforme demonstrado na Tabela 13, pela análise de

ANOVA os valores são estatisticamente semelhantes ou seja, a adição de argila em ambos os casos não provocou uma mudança estatisticamente significativa para o módulo. O cálculo da ANOVA para DMA encontra-se no Apêndice 7.

Devido ao baixo número de amostras para a ANOVA na análise de DMA (duplicata apenas), para uma possível conclusão de intercalação/esfoliação do sistema, outros métodos como difração de raios-X e MEV devem ser considerados.

Tabela 13 - Análise de Variância ANOVA considerando a variável E' - Módulo de Armazenamento à temperatura ambiente (MPa)

<i>Amostras Comparadas</i>	<i>Resposta</i>	α	<i>P value</i>	<i>Conclusão Estatística</i>	<i>Conclusão para o estudo</i>
PP30/PET70 e PP30/PET70/ARGILAS	E' Módulo de Armazenamento à temperatura ambiente (MPa)	0,05	0,719	Médias são iguais	Não houve influência da argila
PP70/PET30 e PP70/PET30/ARGILAS	E' Módulo de Armazenamento à temperatura ambiente (MPa)	0,05	0,229	Médias são iguais	Não houve influência da argila

4.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

As amostras de polímeros puros e suas blends foram submetidas à análise termogravimétrica (TGA). Os resultados de temperatura inicial de degradação, temperatura para 5% de perda de massa e temperatura máxima na curva da derivada da variação da massa encontram-se na Tabela 14.

Tabela 14 - Temperaturas de degradação obtidas através da análise termogravimétrica

<i>Amostra</i>	$T_{inicial} (^{\circ}C)$	$T_{5\%} (^{\circ}C)$	$T_{(dm/dt) Máx} (^{\circ}C)$
PP puro	302	342	400
PET Puro	371	398	431
PP30/PET70	363	400	437
PP30/PET70/ARGILAS	350	388	442
PP70/PET30	354	406	449
PP70/PET30/ARGILAS	338	401	451

De acordo com a Tabela 14, nota-se que o material com menor temperatura inicial de degradação é o PP, com 302 °C. O PET puro possui a maior temperatura onset de 371 °C e as blendas apresentaram temperaturas intermediárias.

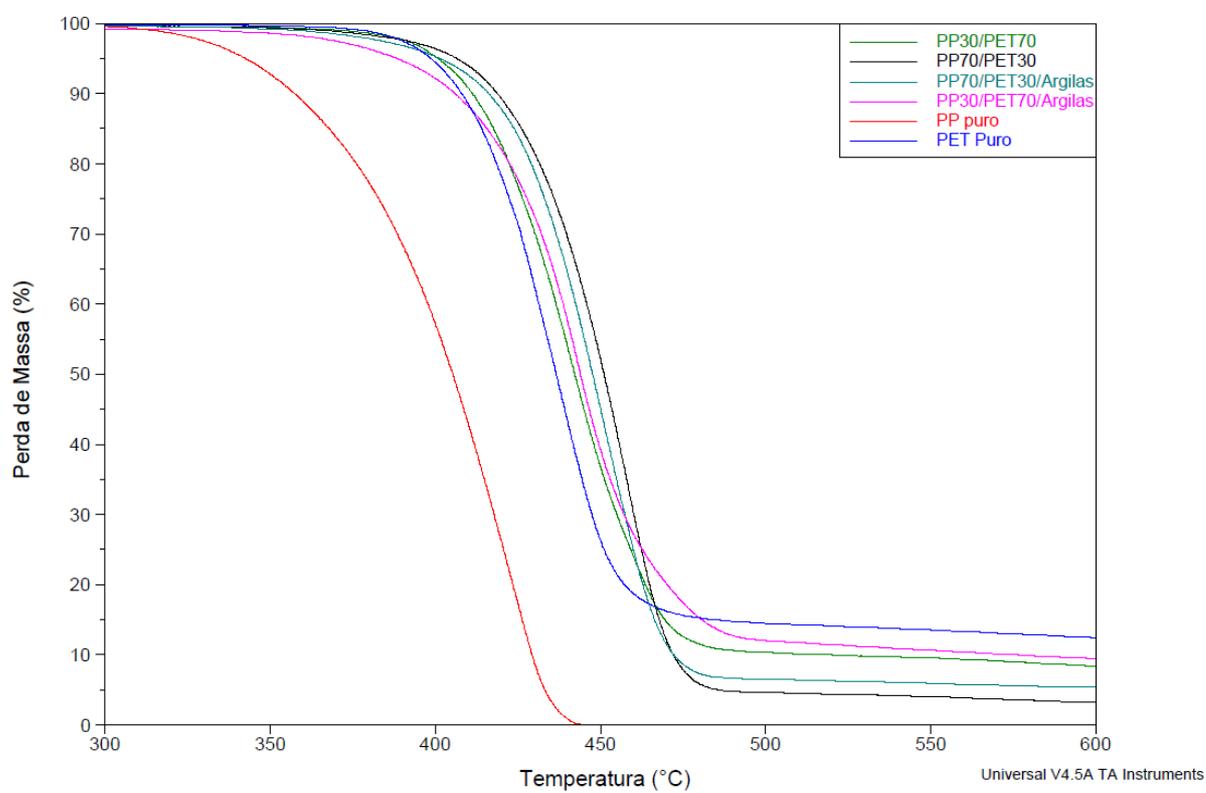
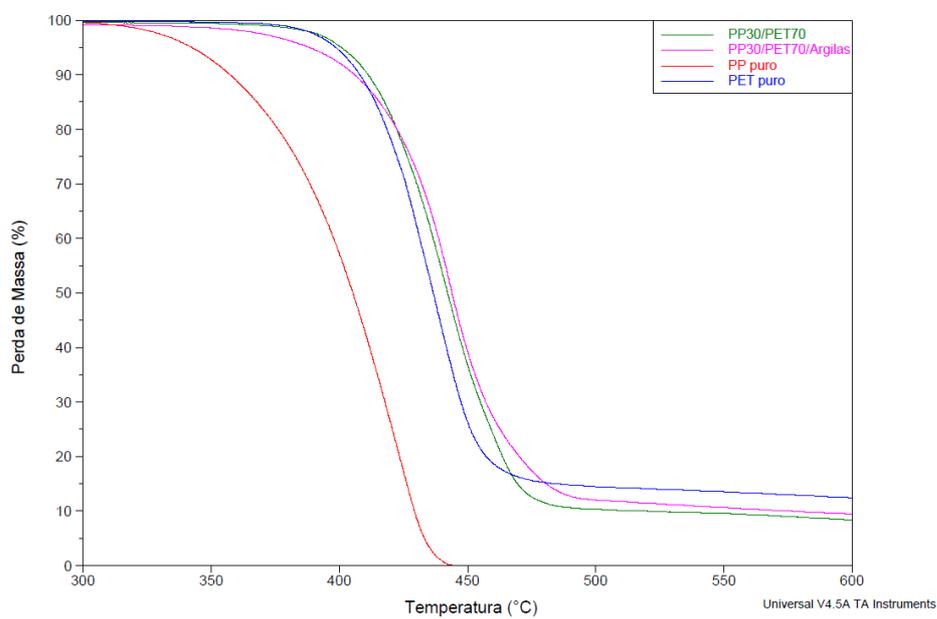
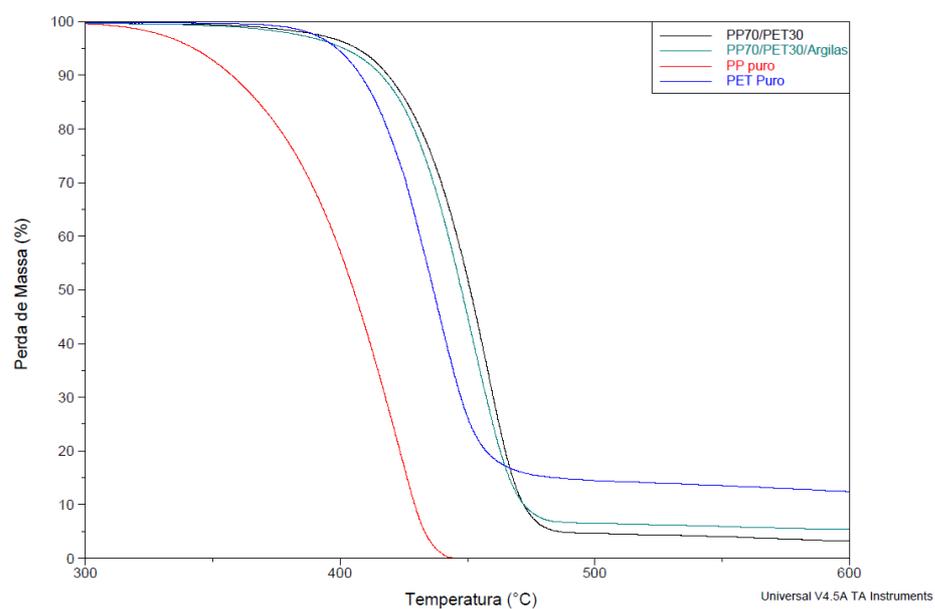


Figura 15- Curvas de TGA de todas as amostras

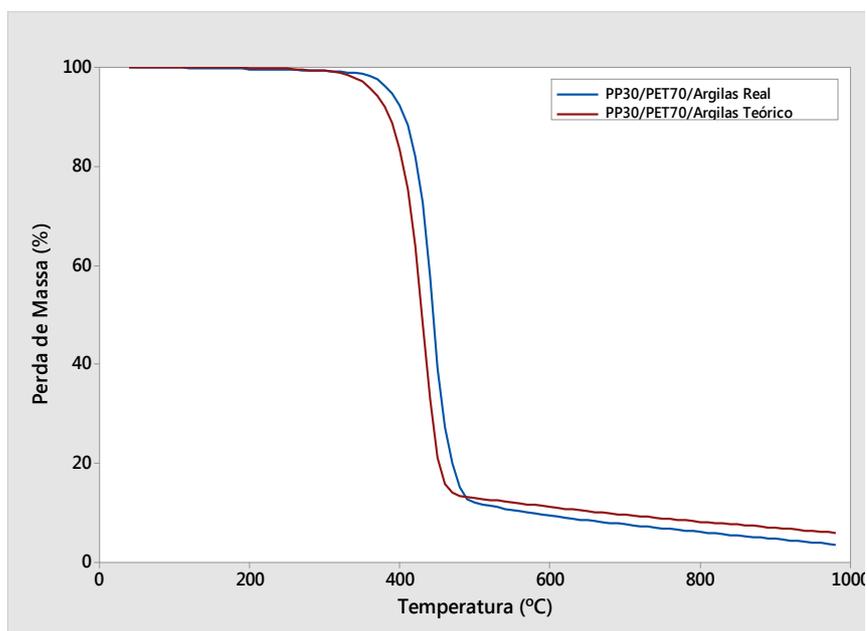


(a)

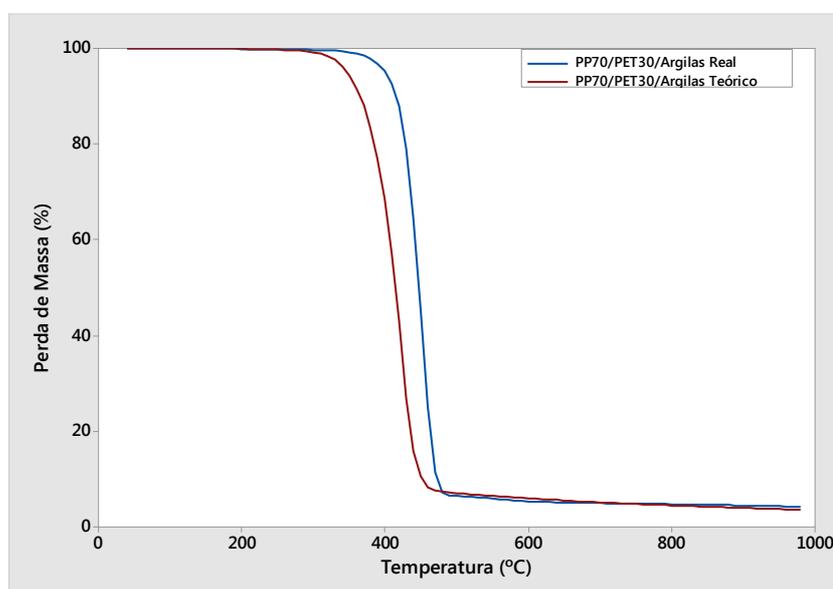


(b)

Figura 16 - Curvas de TGA destacando a comparação entre os sistemas (a) PP30/PET70 e (b) PP70/PET30



(a)



(b)

Figura 17 - Curvas de TGA de dados teóricos X reais para os sistemas com e sem argila para (a) Sistema PP30/PET70/ARGILAS e (b) PP70/PET30/ARGILAS

Ao analisarmos as curvas de TGA (Figura 15 e Figura 16), é possível observar que todas as blendas apresentaram maior estabilidade térmica do que os polímeros puros.

Para uma avaliação de possíveis interações no sistema foram construídas curvas aditivas (teóricas) para os sistemas. A Figura 17 traz a comparação entre curvas aditivas e reais do TGA.

A curva de TGA das blendas reais está levemente deslocada para a direita se compararmos às curvas de TGA teóricas. O aumento da estabilidade das blendas em relação aos polímeros puros, bem como o deslocamento da curva de TGA real indica que o anidrido maleico é um grande protagonista neste sistema, e pode estar atuando de forma a aumentar a estabilidade térmica devido provavelmente às interações com PP e PET.

Quando comparamos as curvas de DTG (Figura 18) das blendas e suas respectivas formulações sem argila, vemos que as curvas quase se sobrepõem, ou seja, não há diferenças significativas no sistema quanto à estabilidade térmica quando adicionamos argila.

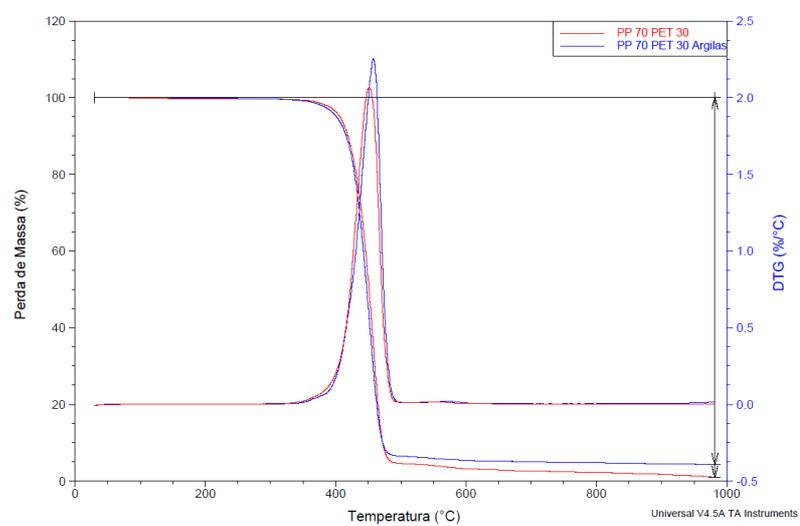
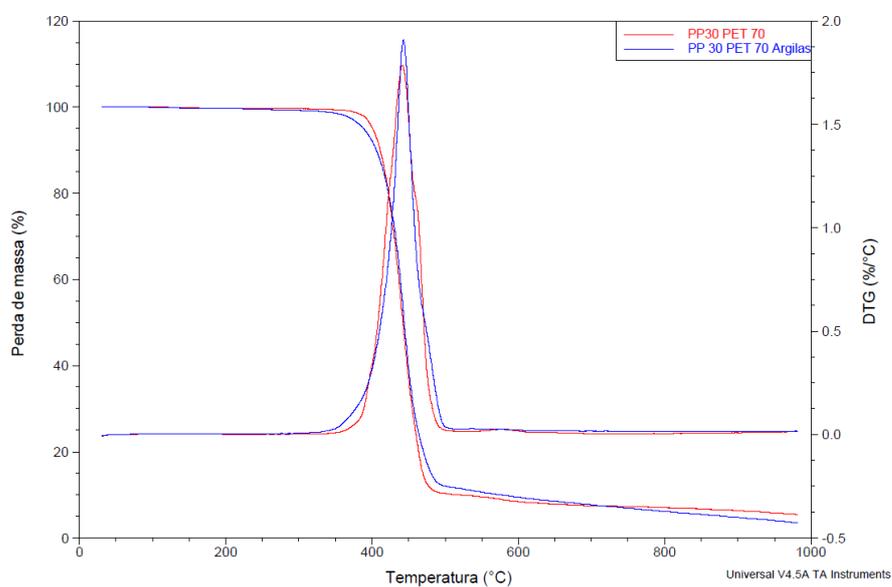


Figura 18 - Curvas de DTG (a) Sistema PP30/PET70 e (b) Sistema PP70/PET30

4.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A Figura 19 representa a região de importância para este estudo dos difratogramas das argilas Cloisite 20A e Cloisite 30B obtidos da literatura (SOUZA e MORALES, 2014). Os valores 2,69 e 1,86 nm são os valores da distância entre os planos [001] (d_{001}) para Cloisite 20A e Cloisite 30B respectivamente.

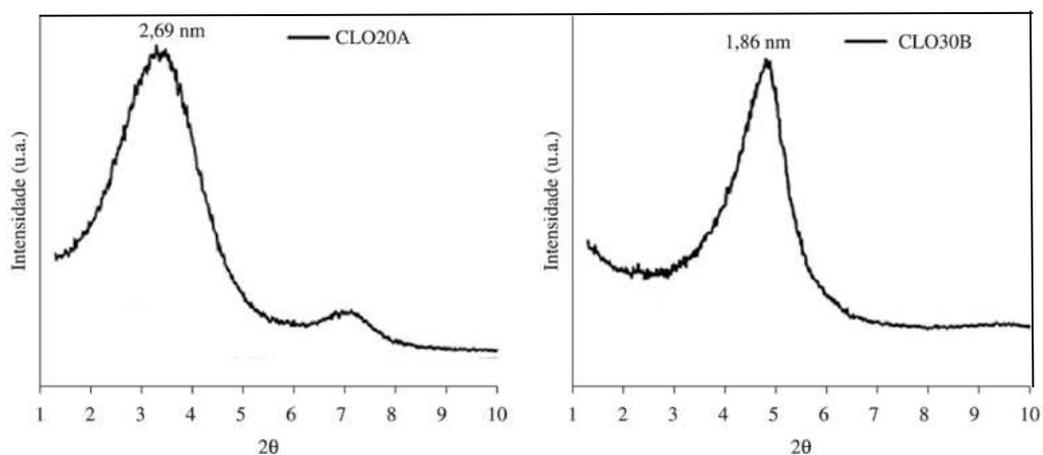


Figura 19 - Difratograma das argilas Cloisite 20A e Cloisite 30B – (SOUZA e MORALES, 2014)

A Figura 20 mostra os padrões de difração de raios-X das amostras PP/PET e PP/PET/ARGILAS

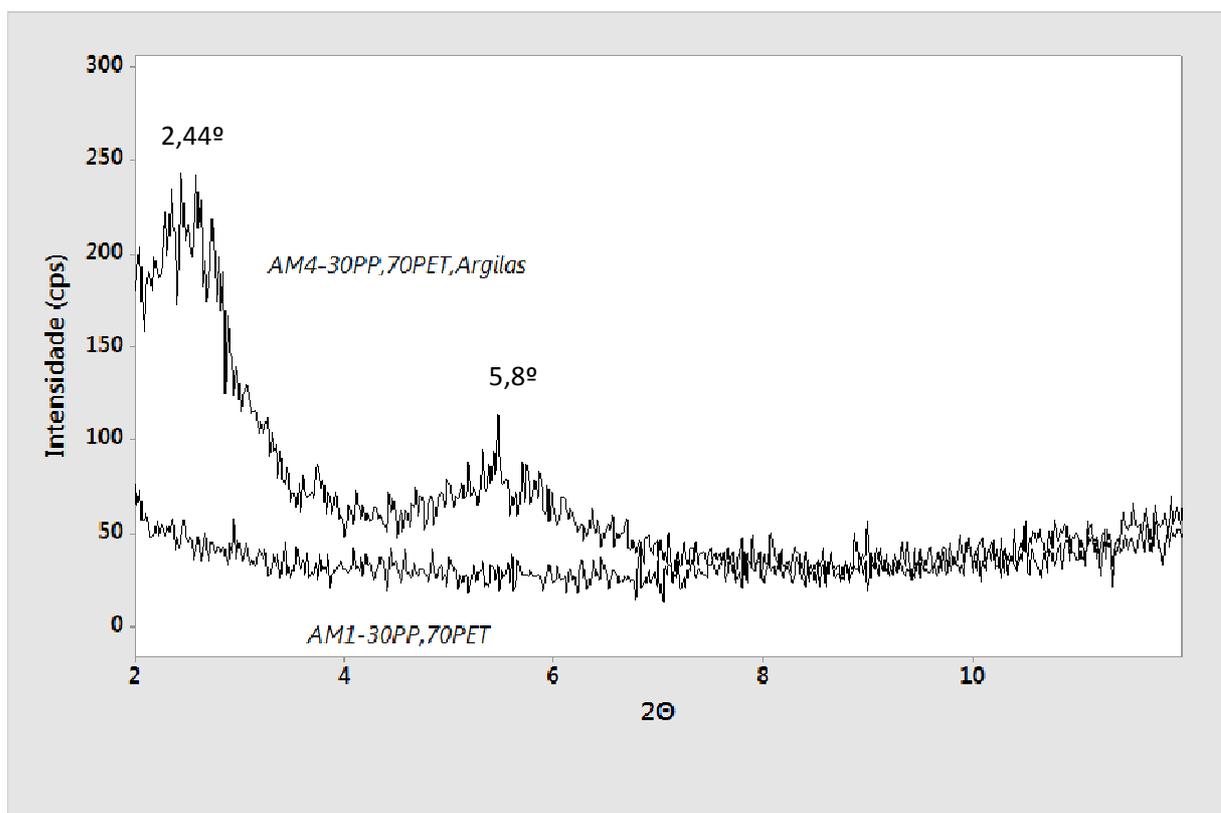


Figura 20 - Padrões de difração de raio-X para as amostras de PP30/PET70 e PP30/PET70/ARGILAS

A argila Cloisite 20A pura tem um pico muito bem definido a 2,69 nm, conforme é possível observar na Figura 15. Quando observamos o difratograma da Figura 20, é possível verificar que para a amostra com argilas existe um pico definido em 2,44° com ($d_{001} = 3,62$ nm). Este pico pode ser atribuído ao da argila Cloisite 20A, pois está próximo ao pico da argila pura.

O segundo pico a 5,8° na Figura 16 pode ser um pico de segunda ordem da Cloisite 20A (também encontrado na Argila pura da Figura 15, em torno de 7 nm). (PAIVA e MORALES, 2005).

O pico da Cloisite 20A na blenda está deslocado se comparado ao sinal da argila pura. Desta forma, existe um indicativo de que parte da Cloisite 20A sofreu esfoliação e

parte sofreu intercalação. Neste caso, a ausência do sinal da argila Cloisite 30B indica que a mesma foi esfoliada no sistema.

Para as amostras PP70/PET30/ARGILAS, Figura 21, a ausência de ambos os sinais das argilas puras indica que ocorreu esfoliação tanto da Cloisite 20A apolar quanto da Cloisite 30B polar.

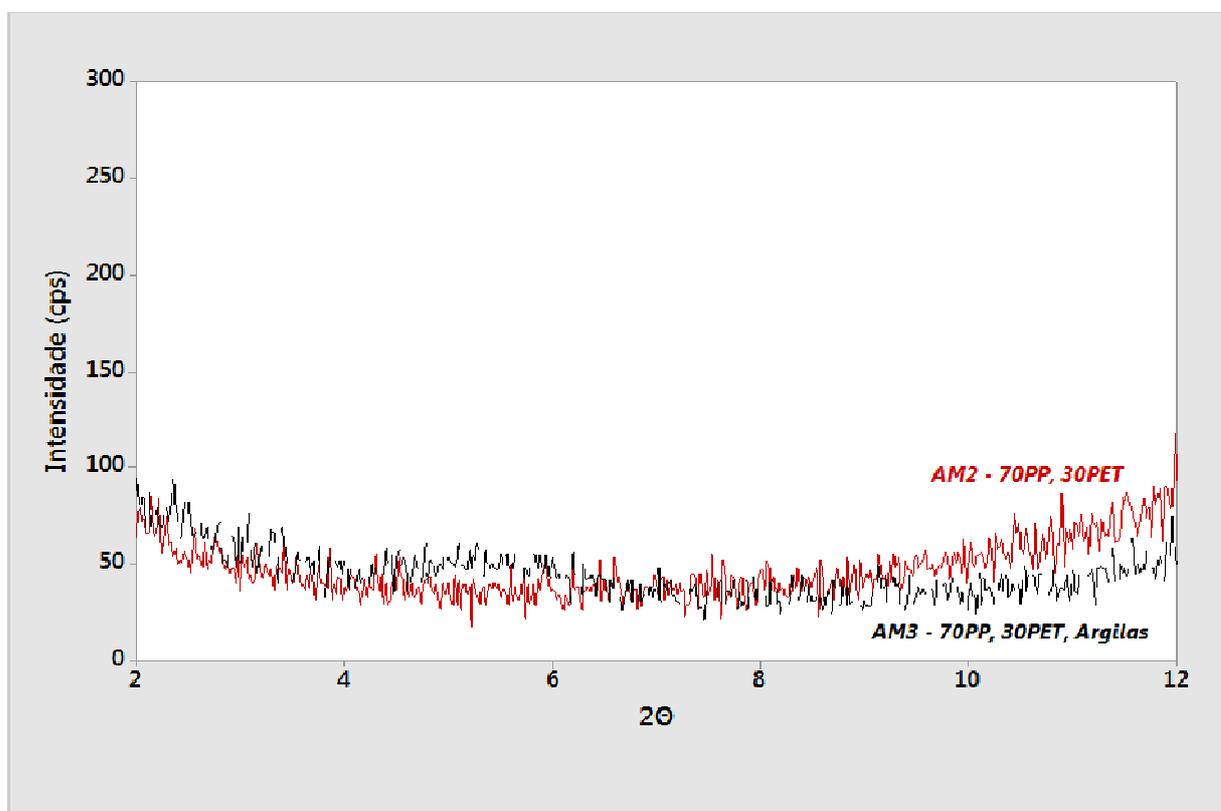


Figura 21 - Padrões de difração de raio-X para as amostras PP70/PET30 e PP70/PET30/ARGILAS

4.6.1 CÁLCULO DO GRAU DE CRISTALINIDADE ATRAVÉS DA DECONVOLUÇÃO DOS PICOS DE RAIOS-X

Uma vez que a análise de DSC não foi suficiente para possíveis conclusões sobre o grau de cristalinidade do sistema, sendo que durante o primeiro aquecimento a história térmica do material gera um pico de cristalização a frio do PET que impede um cálculo preciso do grau de cristalinidade, a técnica da deconvolução dos picos de Difração de Raios-X foi utilizada para determinação do grau de cristalinidade dos polímeros. Conforme indicado na Figura 22, um ajuste foi realizado e através das áreas abaixo das curvas foi possível encontrarmos o grau de cristalinidade do sistema como um todo, utilizando a Equação 5 para o cálculo do grau de cristalinidade.

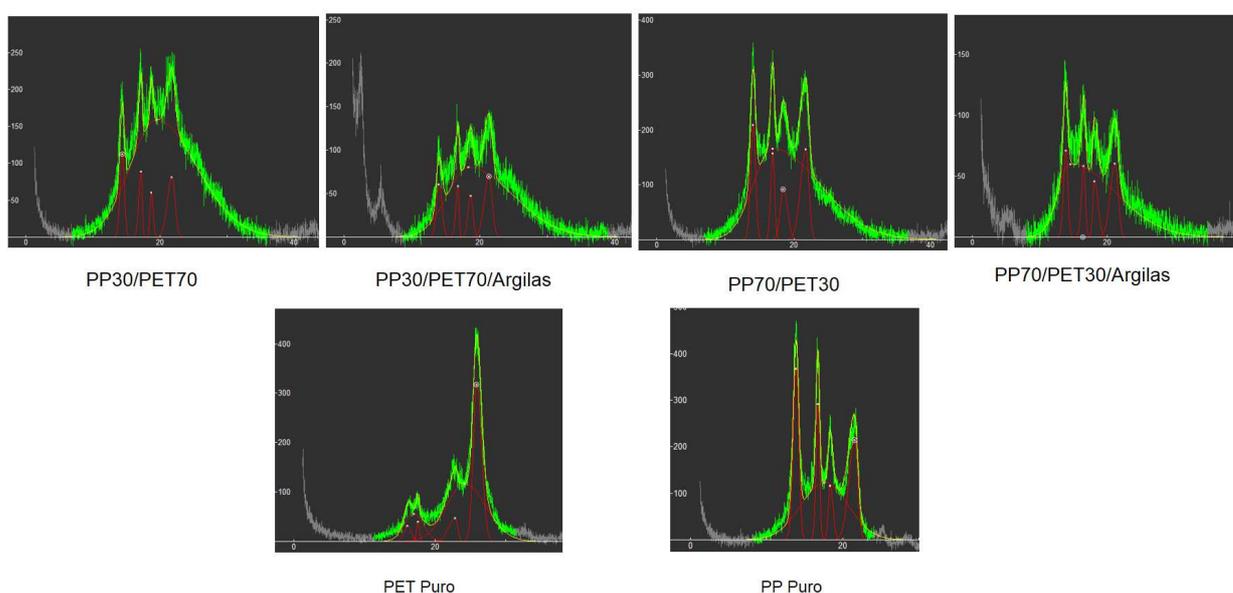


Figura 22 - Deconvolução dos picos de Raios -X

Através do cálculo do grau de cristalinidade indicado na Tabela 15, foi possível observar que a presença das argilas aumentou o grau de cristalinidade do sistema como um todo.

Tabela 15- Cálculo do grau de cristalinidade através da deconvolução dos picos de Raios-X

Amostra	Grau de Cristalinidade (%)
PP Puro	49
PET Puro	37
PP30/PET70	13
PP30/PET70/ARGILAS	20
PP70/PET30	19
PP70/PET30/ARGILAS	27

O aumento do grau de cristalinidade do sistema como um todo após a adição das argilas pode ser explicado com base no trabalho de Tanniru e colaboradores (2006), que estudou o comportamento de polietileno de alta densidade (PEAD), uma poliolefina, com propriedades similares ao PP que foi utilizado em nosso trabalho. Os autores observaram o efeito da redução da resistência ao impacto após introdução de argilas em uma matriz de PEAD. Neste estudo, a dispersão das argilas foi avaliada por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM). Segundo esta análise, conforme visto na Figura 23, observa-se que próximo à região da interface há um aumento na cristalinidade do polímero devido à organização das lamelas. Este aumento do grau de cristalinidade na interface faz com que o sistema fique mais frágil, com menor capacidade de absorver a energia do impacto.

Uma vez que foi possível observar o aumento do grau de cristalinidade do nosso sistema PP/PET argila, através do método da deconvolução dos picos de Raios-X, há uma hipótese de que o sistema com maior quantidade de PP se comporte de forma similar ao PEAD e apresente um aumento do grau de cristalinidade na interface com as argilas (TANNIRU e col., 2006).

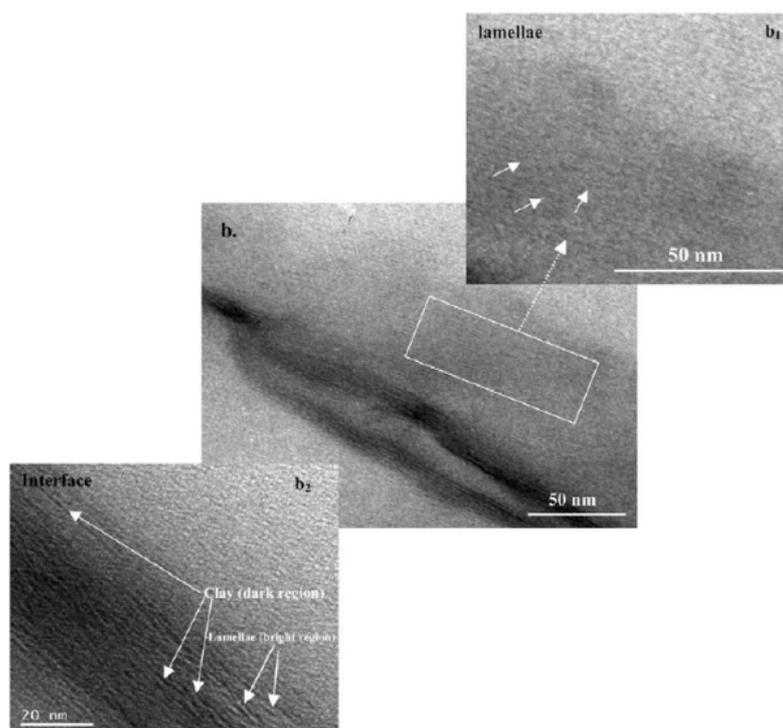
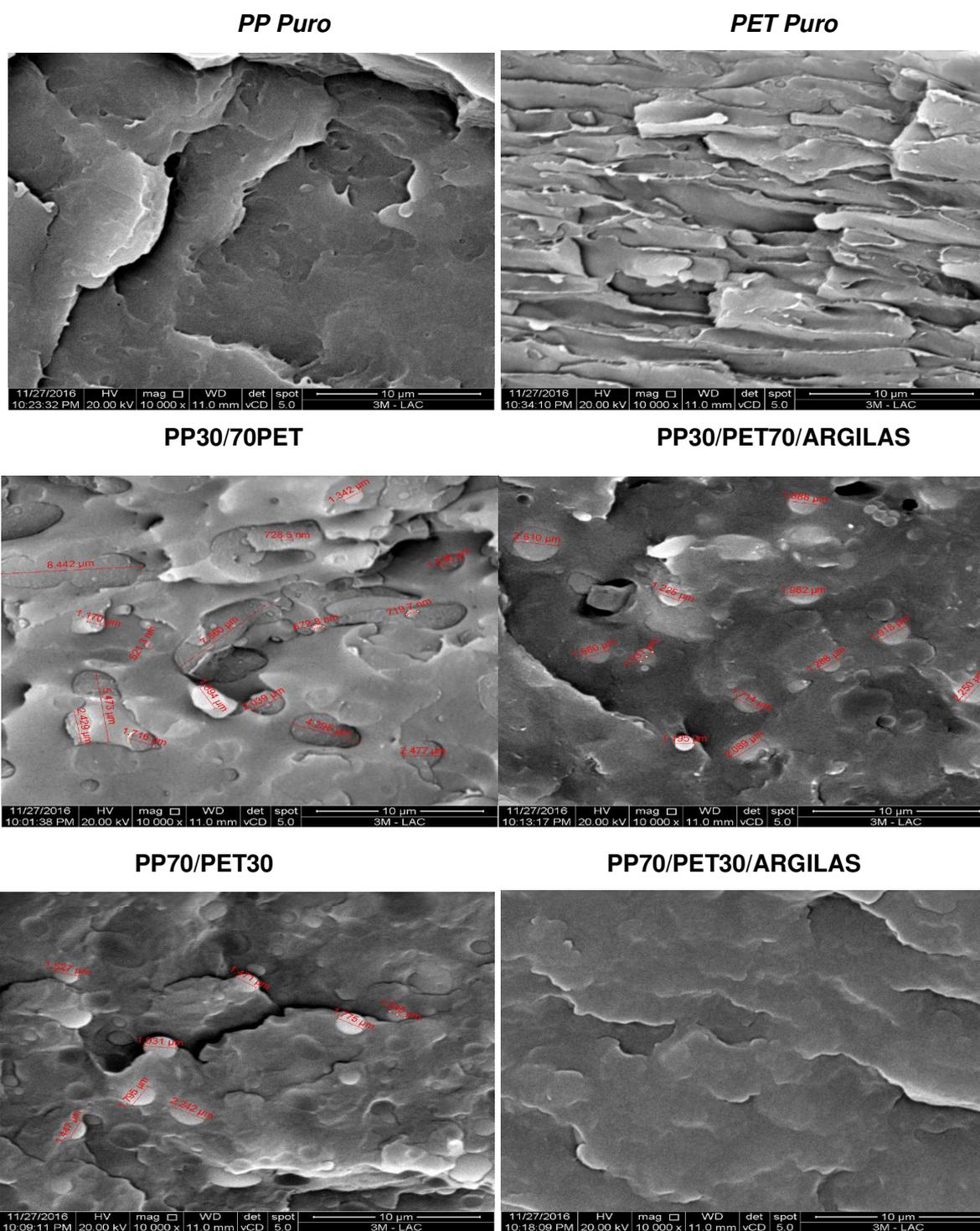


Figura 23 - Análise de TEM do trabalho de Tanniru e col. (2006) indicando o aumento do grau de cristalinidade na interface entre argilas e PEAD

4.7 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A Figura 24 mostra os resultados da microscopia eletrônica de varredura de superfícies crio-fraturadas. Foi utilizado um aumento de 10000x.



**Figura 24 - MEV de superficies crio-fraturadas de compostos de PP/PET/ARGILAS
(aumento de 10000x)**

A partir da Figura 24 é possível perceber que devido à imiscibilidade entre o PP e o PET, suas blendas produzem morfologia de duas fases. A micrografia da fratura das amostras PP30/PET70 e PP70/PET30 mostram claramente isso. As partículas esféricas, que formam a fase dispersa na matriz, se formam devido à característica apolar do PP e polar do PET o que torna essa mistura imiscível.

Para as amostras PP70/PET30/ARGILAS é possível observar que o sistema foi modificado provavelmente pela esfoliação da argila, uma vez que há uma redução drástica nos domínios, indicando diminuição na tensão interfacial e coalescência dos domínios da fase dispersa.

4.8 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (FTIR)

A Figura 25 apresenta os espectros de infravermelho (FTIR) das diferentes amostras.

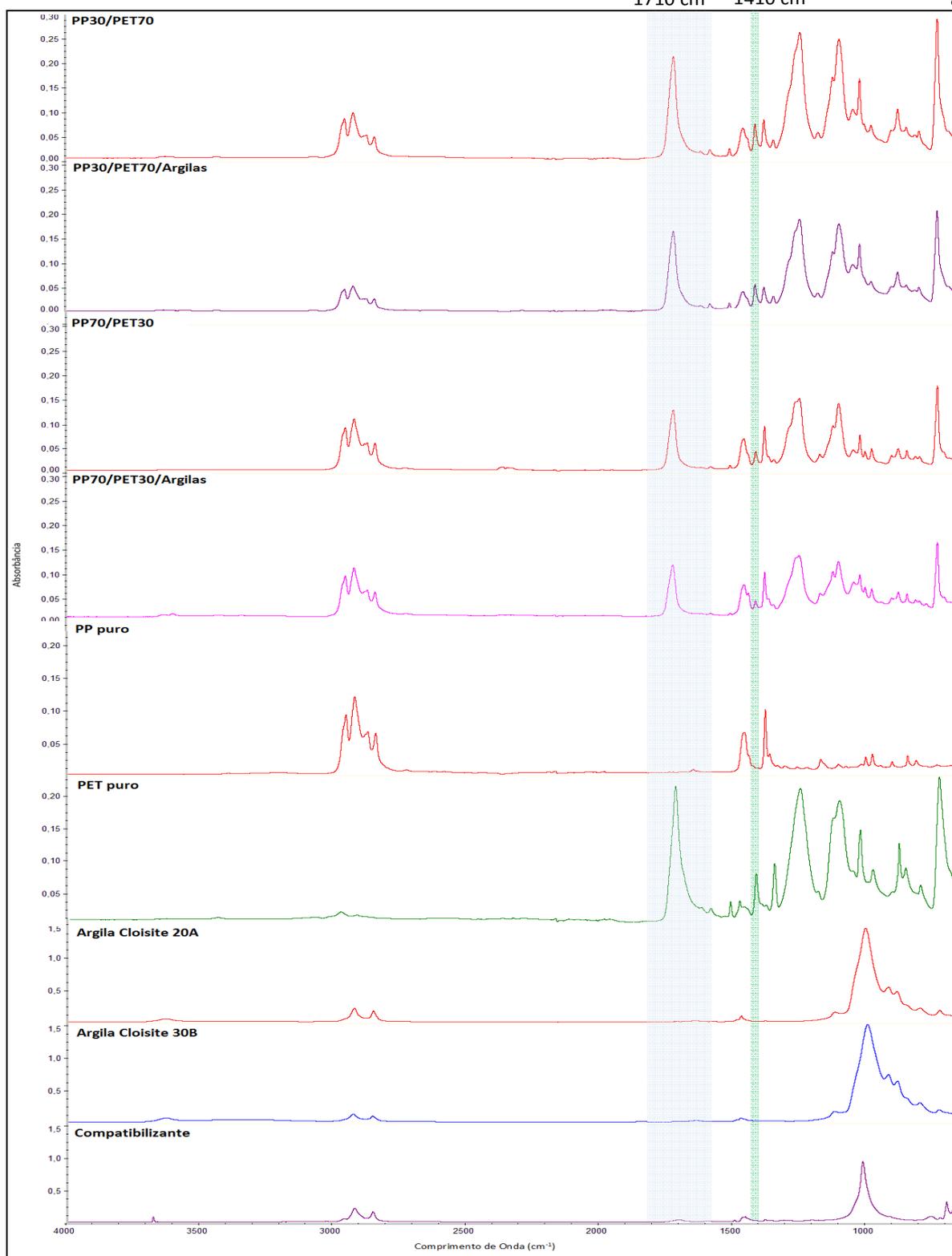


Figura 25 - Espectro de FTIR das amostras

A Tabela 16 relaciona os principais modos vibracionais relacionados a este estudo (WIBERLEY e col., 1990).

Tabela 16 - Principais modos vibracionais do sistema

Amostra	Bandas (cm^{-1})	Modos Vibracionais
PP	2900	Deformação axial CH
PP	1465	Deformação angular CH_2
PP	1450	Deformação angular assimétrico CH_3
PP	1375	Deformação angular simétrica CH_3
PP	1167	Deformação angular CH_3
Cloisite 30B	3626	u(OH)
Cloisite 30B	2920 e 2849	Deformação assimétrica e simétrica do CH
Cloisite 30B	1464	Estiramento (C-H)
Cloisite 30B	1041	Si-O-Si
Cloisite 30B	915 - 521	Si-O-Al
Cloisite 20A	2920 e 2849	Deformação assimétrica e simétrica do CH_2
Cloisite 20A	1464	Estiramento (C-H)
SEBS-g-MA	2921	Deformação do CH
SEBS-g-MA	1630	Deformação da carbonila do Anidrido Maleico no SEBS
PET	3200-3600	• Estiramento dos grupamentos hidroperóxidos e – OH
PET	2850-3000	Estiramento Simétrico de CH
PET	1790-1820	Anidridos
PET	1730	• Estiramento C=O (carbonila) de grupo éster [84]
PET	1728-1712	• Estiramento C=O(carbonila) de grupos ácidos carboxílicos
PET	<1700	Grupos carboxílicos insaturados
PET	1680-1700	Conjugados arila-carbonila
PET	1600-1690	• Benzofenonas ou quinonas
PET	1600	Vibrações interplanares do anel aromático [64]
PET	1580-1504/1410-10	• Vibração esqueleto aromático com estiramento C=C
PET	1453-1386,1320-1211 e 950-900	• Estiramento do grupo C-O deformação do grupo O-H
PET	1339	• Deformação Angular tipo flexão de CH_2
PET	795-845, 1800-2000	• Vibrações de dois hidrogênios aromáticos adjacentes em compostos p-substituídos
PET	860-900	Anéis aromáticos 1,2,4,5:Tetra substituídos

O espectro de FTIR na Figura 25 revela as bandas de absorção típicas de ligações CH presentes no PP, ou seja, estiramento de grupos CH/CH₂/CH₃ entre 2850 e 2980 cm⁻¹, deformação angular de grupos CH₃ em 1354 e 1460 cm⁻¹, estiramento de ligações C-C em 1167 cm⁻¹ e deformação angular dos grupos C-H em 890 cm⁻¹. Dentre as principais bandas do PET pode-se citar a banda em 1710 cm⁻¹ (estiramento dos grupos carbonila), e também em 1410 cm⁻¹, comprimento de onda relacionado ao estiramento C=C dos anéis aromáticos do PET.

O compatibilizante usado neste estudo contém anidrido maleico. Os anidridos são naturalmente instáveis e são convertidos para ácido na presença de espécies polares.

Bandas de absorção em 1710 cm⁻¹ podem ser correlacionadas à carbonila do ácido maleico. A banda de absorção em 1710 cm⁻¹ em espectros é uma indicação de que pode ter ocorrido uma conversão de anidrido para ácido, conforme indicado na Figura 26 (ORR e col., 2001). Isto indicaria que pode ter ocorrido melhoria na compatibilidade do sistema devido à provável ligação química entre PET e SEBG-g-MA.

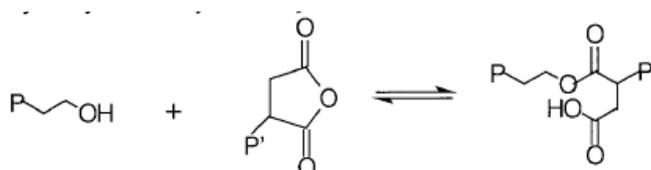


Figura 26 - Reação de abertura do anel do anidrido maleico (ORR e col., 2001)

Para normalizar os picos de FTIR e verificar a extensão dessa reação, optou-se por avaliar se houve aumento na proporção dos grupos carboxílicos em relação à uma banda de um grupo neutro, isto é que se mostre constante. Foi estabelecida a banda do grupo aromático a 1410 cm⁻¹, uma vez que o anel aromático do polímero PET não

sofreria alterações. Usando o método de deconvolução dos picos de FTIR, estimou-se a razão entre a área para bandas de absorção de 1710 cm^{-1} (A_{1710}) e 1410 cm^{-1} (A_{1410}). Os resultados obtidos constam na Tabela 17. Curvas detalhadas indicando a deconvolução dos picos de FTIR encontram-se no Apêndice 8.

Tabela 17 - Razão entre as áreas de deconvolução dos Picos de FTIR

Amostra	$(A_{1710}) / (A_{1410})$
PET	8
PP30/PET70	12
PP30/PET70/ARGILAS	13
PP70/PET30	15
PP70/PET30/ARGILAS	24

A relação entre esses picos indica que tanto a blenda PP30/PET70 quanto a blenda PP70/PET30 tiveram um leve aumento do número de grupos carboxílicos livres, ou seja, o anidrido maleico provavelmente reagiu nestes casos, abrindo seu anel, ligando-se covalentemente ao PET e aumentando a compatibilização entre PP e PET na interface.

Ao adicionar argila ao sistema, no caso da amostra PP30/PET70/ARGILAS, a razão entre os picos não sofreu muita influência quando comparada à amostra PP30/PET70.

Já no caso do sistema com maior quantidade de PP (PP70/PET30/ARGILAS), a relação entre os picos subiu de 15 para 24, ou seja, a amplitude da reação entre OH e anidrido maleico resultante da abertura de anel teve maior extensão nessa amostra. Isso demonstra que, além da reação entre PET e SEBS-g-MA, há uma grande probabilidade de que, nessa amostra, os grupamentos OH da argila polar estejam reagindo com o SEBS-g-MA, melhorando a interface, porém não refletindo nas propriedades mecânicas do sistema.

Tabela 18 - Resumo dos Resultados deste trabalho

Amostra	Impacto (J/m)	Tensão Máxima de Tração (MPa)	Tensão de Ruptura (MPa)	Alongamento (%)	Módulo de Young (MPa)	Tg PP (°C)	Tg PET (°C)	E' Módulo de Armazenamento à temperatura ambiente (MPa)	TGA $T_{inicial}$ (°C)	TGA $T_{5\%}$ (°C)	TGA $T_{(dm/df)} Máx$ (°C)	Grau de Cristalinidade (%)	Esfoliação da Argila 30B	Esfoliação da Argila 20A	Razão entre área dos picos FTIR
PP Puro	12	34	22	194	1359	-1,3	NA	2253	302	342	400	49	NA	NA	NA
PET Puro	16	55	16	123	2315	NA	80	2707	371	398	431	37	NA	NA	8
PP30/PET70	6	38	38	4	1920	-8	84	3164	363	400	437	13	NA	NA	12
PP30/PET70/ARGILAS	6	41	37	5	2009	-5,4	78	3292	350	388	442	20	Esfoliou	Intercalou	13
PP70/PET30	6	29	26	12	1342	-2	78	2667	354	406	449	19	NA	NA	15
PP70/PET30/ARGILAS	4	27	27	9	1504	-1,2	83	2820	338	401	451	27	Esfoliou	Esfoliou	24

A Tabela 18 apresenta de uma forma condensada os resultados que nos permitiu interpretar o sistema estudado.

Um esquema para explicar o comportamento do sistema estudado está apresentado nas Figura 27 e Figura 28, onde é possível observar as possíveis interações devido à polaridade. As setas vermelhas representam uma interação forte, enquanto as setas amarelas, uma interação fraca.

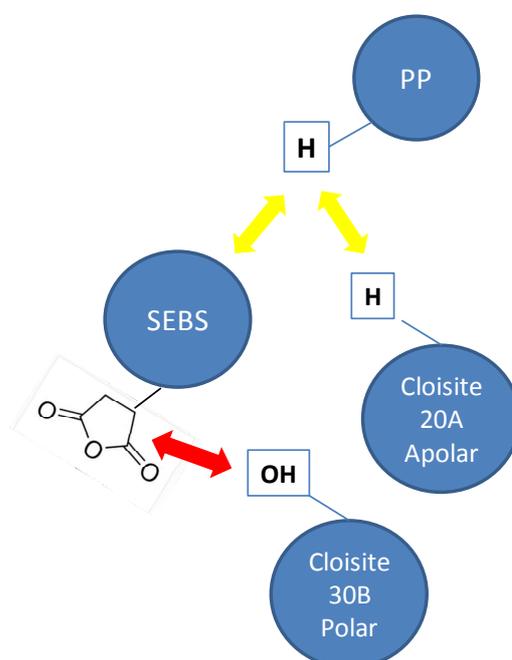


Figura 27 - Esquema de representação das interações entre os sistemas apolares

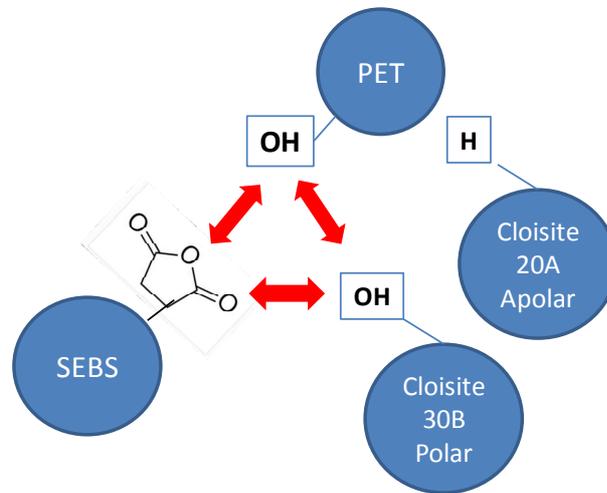


Figura 28 - Esquema de representação das interações entre os sistemas polares

Avaliando as interações polares e apolares entre os sistemas, a análise de difração de Raios-X nos permite observar que para o sistema PP70/PET30/ARGILAS os picos das argilas puras desaparecem. Desta forma, existe uma hipótese de que tanto a argila polar Cloisite 30B quanto a argila apolar Cloisite 20A esfoliaram no sistema. Tal conclusão é encontrada também das análises de MEV, onde na amostra PP70/PET30/ARGILAS é possível observar que o sistema foi modificado provavelmente pela esfoliação da argila, uma vez que há uma redução drástica nos domínios, indicando diminuição na tensão interfacial e coalescência dos domínios da fase dispersa. A alta probabilidade de reação química de abertura do anidrido maleico na amostra com maior quantidade de PP indica que a ausência de domínios bem definidos nessa amostra pode ser atribuída à boa interface química entre PET e SEBS-g-MA.

Além da reação do PET com SEBS-g-MA, conforme indicado pelas setas em vermelho na Figura 27, é possível que o grupo OH da Cloisite 30B polar tenha uma grande interação tanto com o compatibilizante, quanto com o PET, conforme resultados da deconvolução dos picos de FTIR.

Na Figura 29 é proposto um esquema para descrever os sistemas estudados. O lado esquerdo da Figura 29 representa o sistema PP70/PET30/ARGILAS. A região em azul representa a matriz de PP e os domínios de PET são indicados pelas esferas

verdes. O polímero polar PET é a fase dispersa, e neste sistema, há uma interação entre PET e SEBS-g-MA, interação essa representada pelas esferas amarelas. O SEBS-g-MA se encontra na interface polímero-argila. A argila Cloisite 30B (polar) está esfoliada nos domínios de PET e a argila 20A (apolar), esfoliada na matriz de polipropileno.

Já a parte direita da Figura 29 representa o sistema PP30/PET70/ARGILAS. A matriz verde representa o PET (matriz polar), com os domínios de PP representados pelas esferas azuis. Neste sistema também há uma certa interação entre SEBS-g-MA representado pelas esferas amarelas. O compatibilizante age na interface. Para este sistema, a análise de Difração de Raios-X demonstra que o pico da argila Cloisite 20A (apolar) ainda está presente, indicando que possivelmente parte da argila apolar sofreu intercalação e parte sofreu esfoliação. Desta forma, neste esquema, a argila apolar, representada pelos traços pretos, encontra-se parte intercalada e parte esfoliada nos domínios de polipropileno, enquanto a argila polar Cloisite 30B está totalmente esfoliada na matriz de PET.

Apesar da melhora significativa na interface devido à interação dos grupamentos OH do PET e da argila polar com o SEBS-g-MA, não houve alteração significativa nas propriedades mecânicas do sistema.

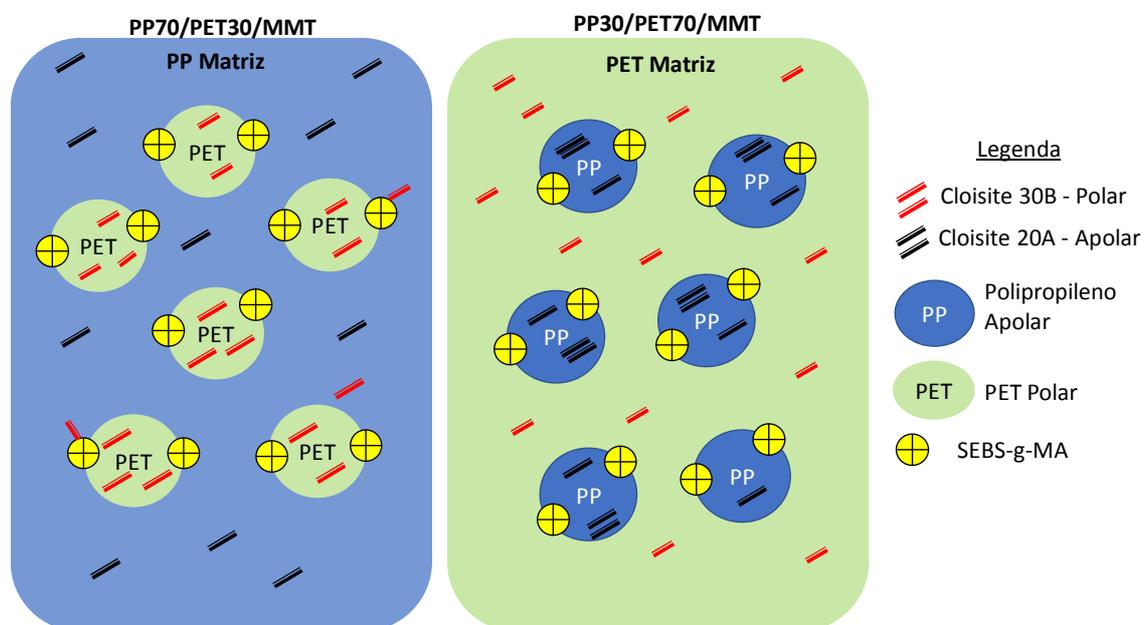


Figura 29 - Esquema das interações entre os sistemas polares e apolares

5. CONCLUSÕES

A mistura de argilas polar e apolar no sistema de PP e PET conferiu diferentes níveis de compatibilidade nas blendas estudadas. A blenda com maior quantidade de PP demonstrou total esfoliação de ambas as argilas, ou seja, há grandes indícios de que a argila apolar teve maior interação com o PP; enquanto argila polar com o PET, sendo possível observar boa adesão entre as fases. Há também indícios de que os grupamentos OH da argila polar reagiram com o compatibilizante nesta mesma amostra PP70/PET30/ARGILAS.

Além disto, a amostra com 70% de PP demonstrou fácil processamento e apresentou os melhores valores de estabilidade térmica quando comparado aos polímeros puros. Um dos grandes protagonistas para a boa compatibilidade conferida à esta blenda foi o uso do compatibilizante SEBS-g-MA. Há grandes indícios de que o anidrido maleico do compatibilizante reagiu com os OH de final de cadeia do PET, tornando o sistema mais estável, gerando um material com possibilidade de aplicações na indústria, como por exemplo em embalagens descartáveis, aplicações na indústria têxtil, como fibras, cordas, dentre outras.. Vale ressaltar que o aumento do grau de cristalinidade dessa amostra, bem como a redução da resistência ao impacto pode vir a restringir possíveis aplicações.

Já o sistema com maior quantidade de PET demonstrou resultados de esfoliação apenas de uma argila. Além disso essa amostra foi de difícil processamento. O sistema demonstra baixa adesão entre fases e na maioria das análises estatísticas não houve diferença significativa ao adicionar a mistura de argilas polar e apolar.

Este trabalho permitiu propor um modelo de interação entre os componentes do sistema, com destaque para a possível interação entre o compatibilizante e a argila polar além da esperada entre o compatibilizante e os polímeros.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudo de superfície de resposta variando-se as concentrações de argila para cada um dos sistemas. Caracterização utilizando microscopia de transmissão

Justificativa: Neste trabalho utilizamos 2% de argila Cloisite 20A e 2% de argila Cloisite 30B. Uma das sugestões é realizar um DOE e avaliar as características dos sistemas variando essas concentrações de argila de forma a encontrar uma concentração otimizada para o sistema. Para avaliar e ter certeza de onde estão as argilas no sistema, uma das sugestões para trabalhos futuros é utilizar microscopia de transmissão.

- Estudo do comportamento de blendas de PP/PET/ARGILAS variando as concentrações de PP e PET.

Justificativa: Neste trabalho fixamos PP30/PET70 e PP70/PET30 para que fosse possível a análise de ANOVA ao adicionarmos argilas. Uma das sugestões é aumentar o número de variáveis através de um DOE, variando as concentrações de PP e PET nas blendas, mantendo 2% de cada uma das argilas

- Realizar uma análise de Ressonância Magnética Nuclear

Justificativa: Comprovar que as reações de abertura do anel realmente estão ocorrendo no sistema, e verificar também se está ocorrendo algum tipo de quebra das cadeias poliméricas após o processamento do material (principalmente na amostra com maior quantidade de PET).

- Retirar a argila apolar do sistema

Justificativa: A argila polar teve grandes indícios de reação com o PET. A argila apolar atuou no sistema apenas com interações fracas. Uma das sugestões para trabalhos futuros é retirar a argila apolar do sistema, e aumentar a quantidade da argila polar para 4% para avaliar a compatibilização das blendas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIPLAST, Preview Perfil 2016, Indústria Brasileira de Transformação e Reciclagem de material plástico – Disponível em: <http://file.abiplast.org.br> - Acessado em 04/05/2017

ALBANO, C. CABALLERO, A. Polyamide modification: Behavior of PA6/v-HDPE and PA6/r-HDPE blends with chemically modified LLDPE. *Revista de la Facultad de Ingenieria*. v.18, p. 103-118, 2003

ARAUJO, L. M. G. Compatibilização de blendas de polipropileno e poli(tereftalato de etileno) reciclados com SEBS-g-MA); Campinas; Faculdade de Engenharia Química, *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, 2016

BISCHOFF, E., SILVA DOS SANTOS, K., LIBERMAN, S. A., & SANTOS MAULER, R., Estudo da dispersão de argilas organofílicas em nanocompósitos de polipropileno obtidos pelo método em solução com auxílio de ultrassom. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 23, n. 6, p. 832-838, 2013.

BOYD, S. A.; MORTLAND, MAX. M.; CHIOU, CARY T. Sorption characteristics of organic compounds on hexadecyltrimethylammonium-smectite. *Soil Science Society of America Journal*, v. 52, n. 3, p. 652-657, 1988.

CALCAGNO, C. I. W. Estudo da Morfologia, do Comportamento de Cristalização e das Propriedades Mecânicas de Nanocompósitos de PET e PP/PET com Montmorilonita, *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007.

CANEVAROLO, S. V. Ciência dos polímeros. *Editora Artiber*, São Paulo, 2002.

CANEVAROLO, S. V.; Técnicas de caracterização de polímeros, *Editora Artiliber*, São Paulo, 2003.

CAROLINO, A. S. Estimativa do percentual de cristalinidade de polímeros semicristalinos derivados da anilina através dos Padrões de Difração de Raios X. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Amazonas, 2017.

CASSU, S. N., FELISBERTI, M. I., Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. *Química nova*, v.28, n. 2, p. 255-263, 2005.

CHEN, C. C.; WHITE, J. L. Compatibilizing agents in polymer blends: Interfacial tension, phase morphology, and mechanical properties. *Polymer Engineering & Science*, v. 33, n. 14, p. 923-930, 1993.

DANUSA, B., BRIOUDE, M., PRADO, L. BOAVENTURA, J, Preparação e caracterização de blendas poliméricas de poliéster/acetato de celulose e poliéster/poliamida, *18º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECIMAT*, 2008, Porto de Galinhas, 2008.

ELIAS, H.G. Solution Thermodynamics, In: An Introduction to Polymer Science. New York: *VCH Publishers*, p. 218-246, 1997.

EL-MIDANY, A.A.; IBRAHIM, SUZAN.S Interfacial role of compatibilizers to improve mechanical properties of silica–polypropylene composites. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, v. 46, p. 295-305, 2010.

ENTEZAM, M., KHONAKDAR, H. A., YOUSEFI, A. A., JAFARI, S. H., WAGENKNECHT, U., & HEINRICH, G., Dynamic and Transient Shear Start-Up Flow Experiments for Analyzing Nanoclay Localization in PP/PET Blends: Correlation with

Microstructure. *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 298, n. 1, p. 113-126, 2013.

FORNES, T. D.; PAUL, D. R., Formation and properties of nylon 6 nanocomposites. *Polímeros*, São Carlos, v. 13, n. 4, p. 212-217, 2003.

GAMA, D. B., CALADO, J. F., DUARTE, I. S., SILVA, S. M. L., & ANDRADE, D. L. A. C. S., Estudo comparativo do efeito do tipo de argila organofílica na morfologia e propriedades mecânicas de filmes de polipropileno, *56º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, 2012.

GURMENDI, U.; EGUIAZABAL, J. I.; NAZABAL, J. Structure and properties of nanocomposites with a poly (ethylene terephthalate) matrix. *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 292, n. 2, p. 169-175, 2007.

HAN, C. D. Rheology and processing of polymeric materials: v. 1: Polymer Rheology. *Oxford University Press on Demand*, 2007.

HASEGAWA, N., OKAMOTO, H., KATO, M., & USUKI, A, Preparation and mechanical properties of polypropylene–clay hybrids based on modified polypropylene and organophilic clay. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 78, n. 11, p. 1918-1922, 2000.

ISHAK, Z. A.; CHOW, W. S.; TAKEICHI, T. Effect of clay modification on the morphological, mechanical, and thermal properties of polyamide 6/polypropylene/montmorillonite nanocomposites. *Polymer Composites*, v. 31, n. 7, p. 1156-1167, 2010.

KARIAN, G. H. Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites, Marcel Dekker Inc.: *CRC press*, New York, 2003.

KIM, T. K. Understanding one-way ANOVA using conceptual figures. *Korean journal of anesthesiology*, v. 70, n. 1, p. 22-26, 2017.

KORNMANN, X. Synthesis and characterization of thermoset-clay nanocomposites, *Tese de Doutorado*. Luleå Tekniska Universitet, 1999.

KRÁČALÍK, M. STUDENOVSKÝ, M., MIKEŠOVÁ, J., SIKORA, A., THOMANN, R., FRIEDRICH, C., ŠIMONÍK, J., Recycled PET nanocomposites improved by silanization of organoclays. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 106, n. 2, p. 926-937, 2007.

KREVELEN, D. W.; TE NIJENHUIS, K. Properties of polymers: their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions. *Elsevier*, 2009.

KOMATSU, L. G. H., OLIANI, W.L, LUGAO, A.B., PARRA D.F., Investigação da adição de diferentes cargas de argila (Cloisite 20a) na matriz de polipropileno com alta resistência do fundido. *20º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, 2012.

LI, J., ZHOU, C. WANG, G. ZHAO, D. Study on kinetics of polymer melt intercalation by a rheological approach. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 89, n. 2, p. 318-323, 2003.

MANCINI, S.D., BEZERRA, M.N, ZANIN, M., Reciclagem de PET advindo de garrafas de refrigerante pós-consumo. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 8, n. 2, p. 68-75, 1998.

MARK F.H.; BIKATES T.M.; BERGER C.G.O.; MERGES G. JOHN WILEY & SONS. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2^a Ed, New York, v.12, p. 399- 454, 1989.

MATOS, T. F. L. Avaliação da viabilidade de reintegração de resíduos de PET pós-consumo ao meio produtivo, *Tese de Doutorado*. Universidade de São Paulo, 2009.

NANOCLAY, Disponível em: <http://www.nanoclay.com>. Acesso em 04/05/2017.

OLIVEIRA, A. D., CASTRO L.D.C.D, JUNG M. K., PESSAN, L.A., Influence of nanoclay modification on the mechanical, thermo-mechanical and morphological properties of polyamide 6/Acrylonitrile-EPDM-Styrene blend-based nanocomposites. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 25, n. 2, p. 219-228, 2015.

ORR, C. A., CERNOHOUS, J.J, GUEGAN, P. HIRAO, A. JEON, H.K., MACOSKO C., Homogeneous reactive coupling of terminally functional polymers. *Polymer*, v. 42, n. 19, p. 8171-8178, 2001.

PAIVA, L. B., MORALES, A.R., Estudo das propriedades de nanocompósitos de polipropileno/polipropileno grafitizado com anidrido maleico e montmorilonita organofílica. *Dissertação de Mestrado*. Universidade Estadual de Campinas, 2005.

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

PASSADOR, F. R.; PESSAN, L. A.; RODOLFO, A. Estado de mistura e dispersão da fase borrachosa em blendas PVC/NBR. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 16, n. 3, p. 174, 2006.

PAUL, D. R., NEWMAN, S. Background and Perspective, *In: Polymer Blends*. v.1. Ed. Orlando: Academic Press, p.1-14, 1978.

QIAN, G.; CHO, J. W.; LAN, T. Preparation and properties of polyolefin nanocomposites. *Polyolefins*, Houston, TX, p. 25-28, 2001.

RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, v. 28, n. 11, p. 1539-1641, 2003.

ROMÃO, W., SPINACE, M.A, PAOLI, M.A.D., Poli (tereftalato de etileno), PET: uma revisão sobre os processos de síntese, mecanismos de degradação e sua reciclagem. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 19, n. 2, p. 121-132, 2009.

RUSSEL, J. B. Química Geral. São Paulo: *Makron Books*, v. 1, Cap. 9 Sólidos, p.408-452, 1994.

SANTOS, P. S. "Ciência e Tecnologia de Argilas". Ed. *Edgard Blucher*, São Paulo, 1989.

SILVA, C. G. O QUE É NANOTECNOLOGIA, Disponível em: <http://www.comciencia.br>, 2002, Acesso em 03 de Maio de 2018.

SOUZA, P.M.S.; MORALES, A. R. Estudo da influência de argilas organofílicas no processo de biodegradação do PLA. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 24, n.1, p. 110-116, 2014.

SPEIGHT, J. G.; Lange's handbook of chemistry. New York: *McGraw-Hill*, 2005.

SPINACÉ, M. A.; DE PAOLI, M. A. A tecnologia da reciclagem de polímeros. *Química Nova*, v. 28, n. 1, p. 65-72, 2005.

TANNIRU, M.; YUAN, Q.; MISRA, R. D. K. On significant retention of impact strength in clay-reinforced high-density polyethylene (HDPE) nanocomposites. *Polymer*, v. 47, n. 6, p. 2133-2146, 2006.

TUCKER, R. T., HAN C.C., DOBRYNIN, A.V, WEISS R.A. Small-angle neutron scattering analysis of blends with very strong intermolecular interactions: polyamide/ionomer blends. *Macromolecules*, v. 36, n. 12, p. 4404-4410, 2003.

UTRACKI, L.A. SPERLING, L.H.; *Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology*. Munich: *Hanser Publishers Inc.*, p. 1-129, 1989.

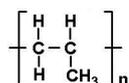
UTRACKI, L. A. History of commercial polymer alloys and blends (from a perspective of the patent literature). *Polymer Engineering & Science*, v. 35, n. 1, p. 2-17, 1995.

WIBERLEY, S. E.; COLTHUP, N. B.; DALY, L. H. Introduction to infrared and Raman Spectroscopy, NB Colthup and LH Daly, *Academic Press, Inc.*, San Diego, 1990.

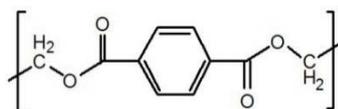
XU, W., LIANG, G. ZHAI, H. TANG, S. HANG, PAN,W.; Preparation and crystallization behaviour of PP/PP-g-MAH/Org-MMT nanocomposite. *European Polymer Journal*, v. 39, n. 7, p. 1467-1474, 2003.

8. APÊNDICE

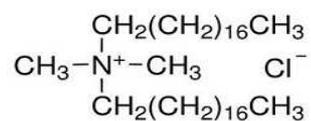
Apêndice 1 – Cálculo do Parâmetro de Solubilidade (Método de Krevelen)



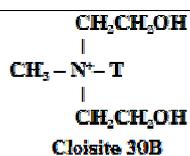
PP		Parâmetro de Solubilidade				
Grupo	Quantidade	F _{di}	F _{pi} ²	E _{hi}	F	V
(CH3-)	1	420,00	0,00	0,00	420,00	33,50
(>CH-)	1	80,00	0,00	0,00	140,00	-1,00
(-CH2-)	1	270,00	0,00	0,00	280,00	16,10
Total		770,0	0,0	0,0	840,0	48,6
		δ_d	δ_p	δ_n	δ	δ_t
		15,84	0,00	0,00	17,28	15,84



PET		Parâmetro de Solubilidade				
Grupo	Quantidade	F _{di}	F _{pi} ²	E _{hi}	F	V
(-CH2-)	2	270,00	0,00	0,00	280,00	16,10
(-COO-)	2	390,00	490,00	7000,00	512,00	18,00
Fenil	1	1430,00	110,00	0,00	1517,00	71,40
Total		2750,0	1090,0	14000,0	3101,0	139,6
		δ_d	δ_p	δ_n	δ	δ_t
		19,70	0,24	10,01	22,21	22,10

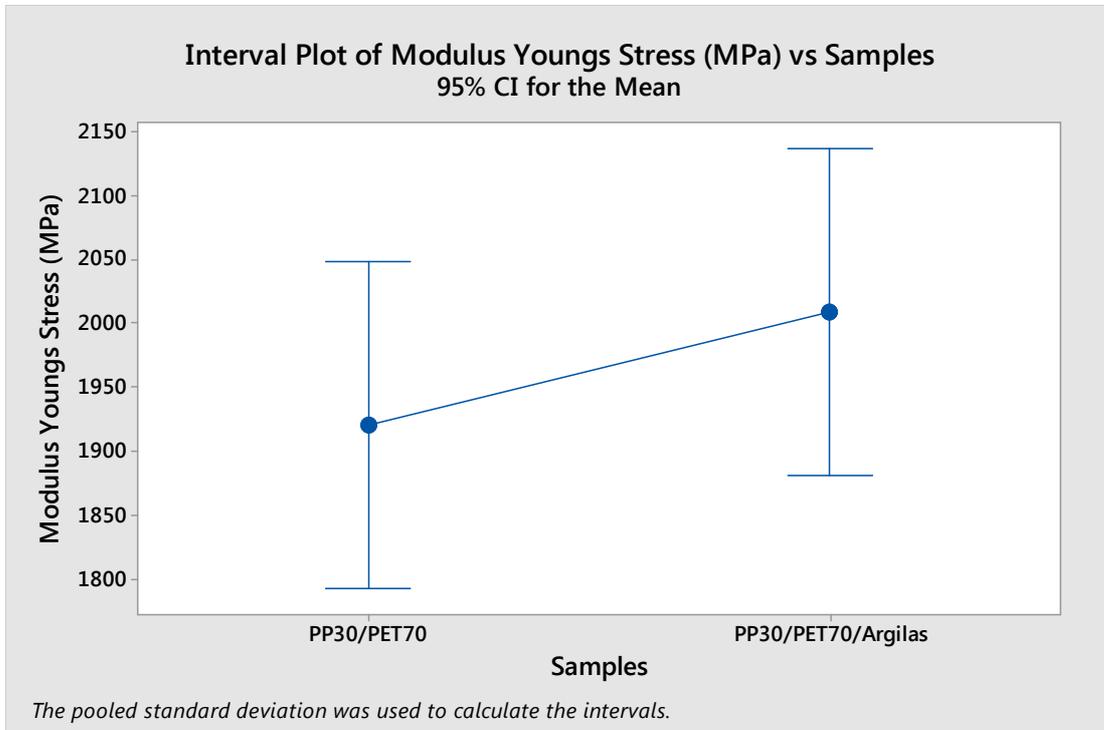


Cloisite 20A		Parâmetro de Solubilidade				
Grupo	Quantidade	F _{di}	F _{pi} ²	E _{hi}	F	V
(CH3-)	4	420,00	0,00	0,00	420,00	33,50
(-CH2-)	32	270,00	0,00	0,00	280,00	16,10
(-Cl)	0	450,00	550,00	400,00	471,00	24,00
Total		10320,0	0,0	0,0	10640,0	649,2
		δ_d	δ_p	δ_h	δ	δ_t
		15,90	0,00	0,00	16,39	15,90



Cloisite 30B		Parâmetro de Solubilidade				
Grupo	Quantidade	F _{di}	F _{pi} ²	E _{hi}	F	V
(CH3-)	2	420,00	0,00	0,00	420,00	33,50
(-CH2-)	20	270,00	0,00	0,00	280,00	16,10
(-OH)	2	210,00	500,00	20000,00	754,00	10,00
Total		960,0	1000,0	40000,0	2068,0	52,2
		δ_d	δ_p	δ_h	δ	δ_t
		18,39	0,61	27,68	39,62	33,24

Apêndice 2 - Análise de Variância ANOVA para tração



One-way ANOVA: Modulus Youngs Stress (MPa) versus Samples

Method

Null hypothesis All means are equal
 Alternative hypothesis At least one mean is different
 Significance level $\alpha = 0,05$

Equal variances were assumed for the analysis.

Factor Information

Factor	Levels	Values
Samples	2	PP30/PET70; PP30/PET70/Argilas

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Samples	1	19662	19662	1,29	0,289
Error	8	122075	15259		

Total 9 141737

Model Summary

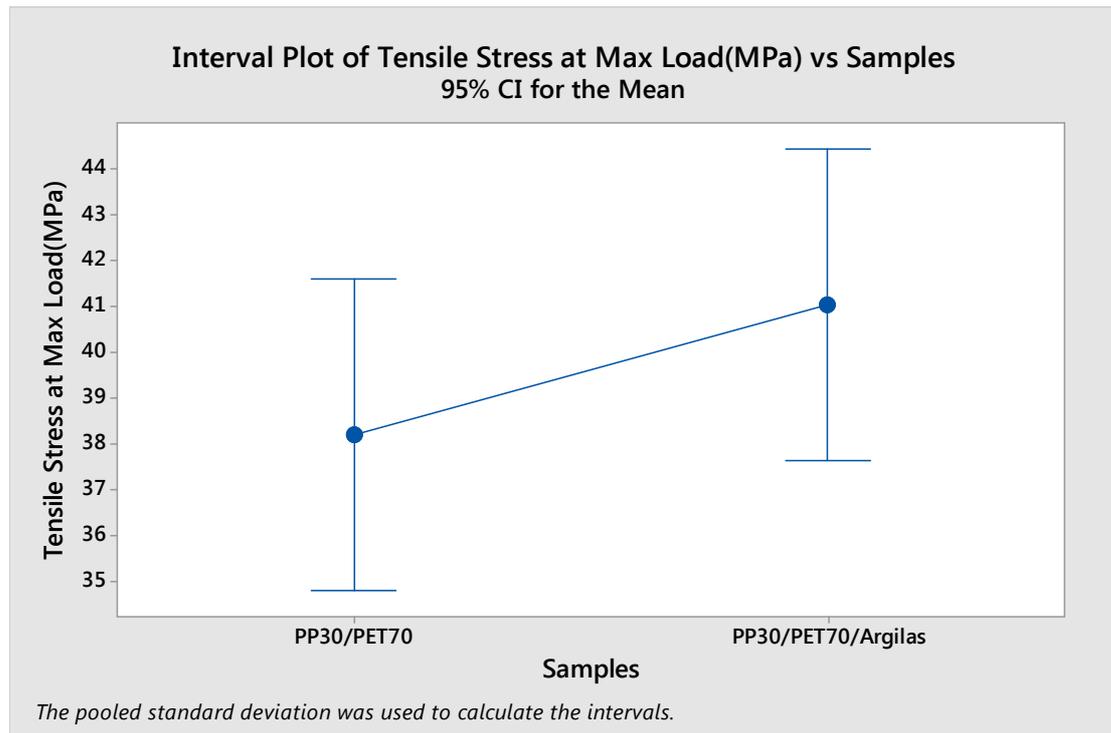
S R-sq R-sq(adj) R-sq(pred)
 123,529 13,87% 3,11% 0,00%

Means

Samples	N	Mean	StDev	95% CI
PP30/PET70	5	1920,6	169,9	(1793,2; 2048,0)
PP30/PET70/Argilas	5	2009,2	40,7	(1881,9; 2136,6)

Pooled StDev = 123,529

Interval Plot of Modulus Youngs Stress (MPa) vs Samples



One-way ANOVA: Tensile Stress at Max Load(MPa) versus Samples

Method

Null hypothesis All means are equal
 Alternative hypothesis At least one mean is different
 Significance level $\alpha = 0,05$

Equal variances were assumed for the analysis.

Factor Information

Factor	Levels	Values
Samples	2	PP30/PET70; PP30/PET70/Argilas

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Samples	1	19,92	19,92	1,84	0,211
Error	8	86,40	10,80		
Total	9	106,33			

Model Summary

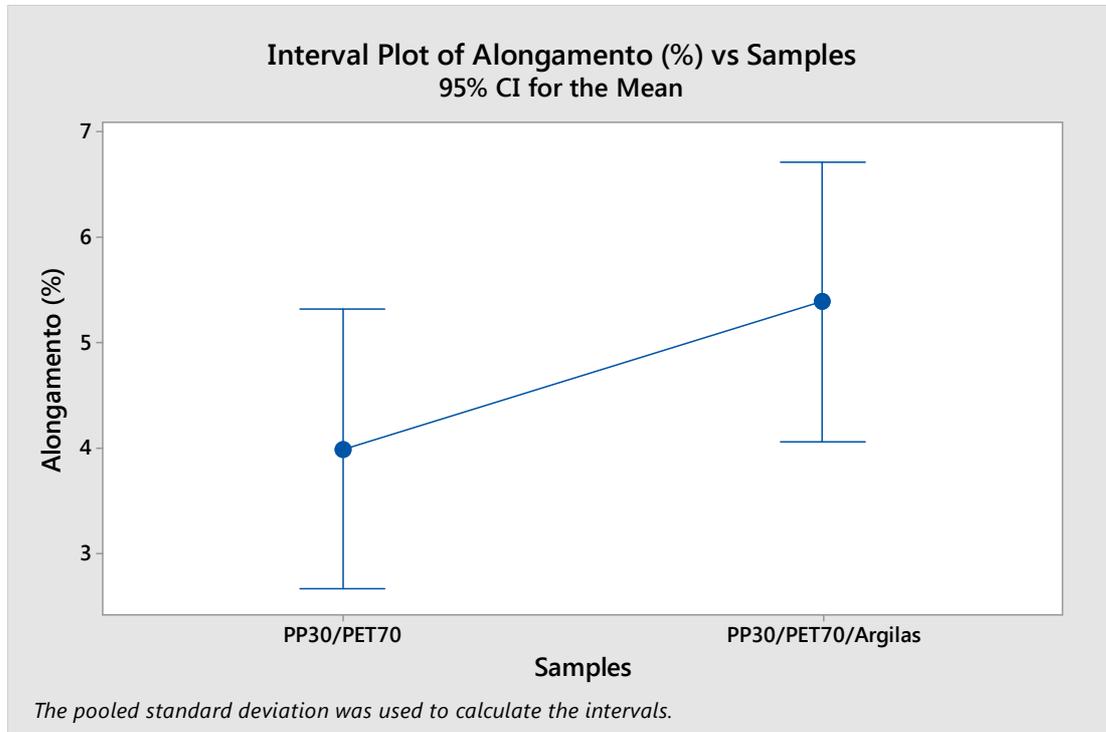
S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
3,28637	18,74%	8,58%	0,00%

Means

Samples	N	Mean	StDev	95% CI
PP30/PET70	5	38,19	4,62	(34,80; 41,58)
PP30/PET70/Argilas	5	41,017	0,466	(37,628; 44,406)

Pooled StDev = 3,28637

Interval Plot of Tensile Stress at Max Load(MPa) vs Samples



One-way ANOVA: Alongamento (%) versus Samples

Method

Null hypothesis All means are equal
 Alternative hypothesis At least one mean is different
 Significance level $\alpha = 0,05$

Equal variances were assumed for the analysis.

Factor Information

Factor	Levels	Values
Samples	2	PP30/PET70; PP30/PET70/Argilas

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Samples	1	4,900	4,900	2,97	0,123
Error	8	13,200	1,650		
Total	9	18,100			

Model Summary

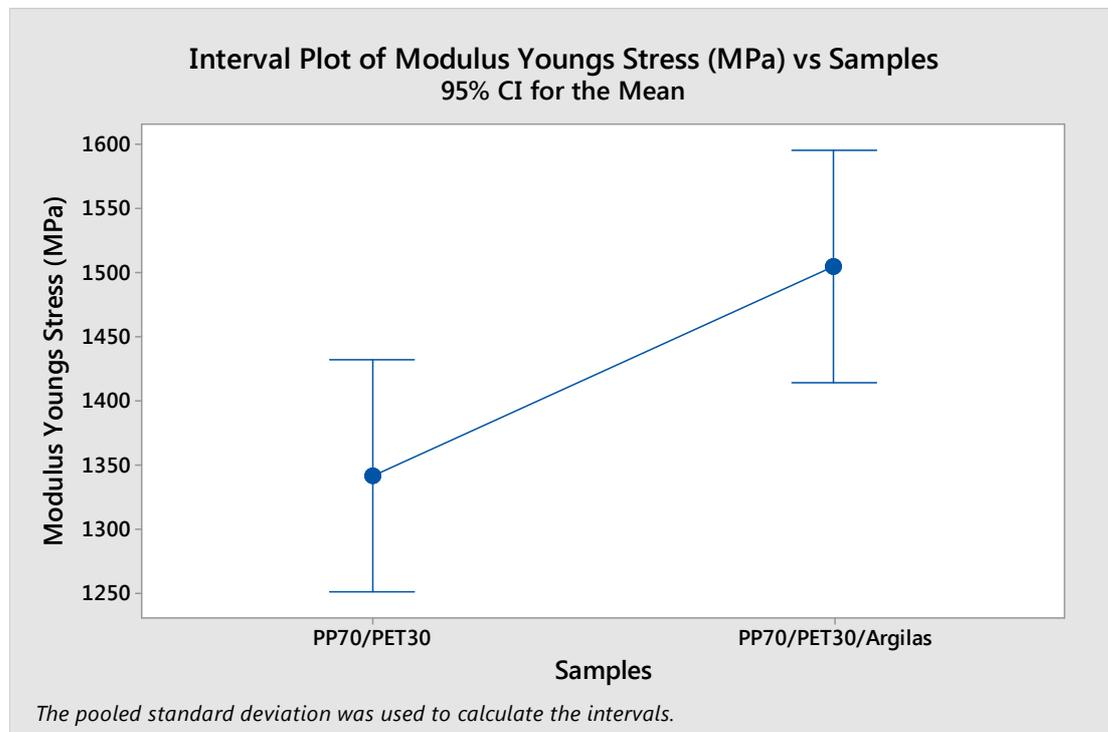
S R-sq R-sq(adj) R-sq(pred)
1,28452 27,07% 17,96% 0,00%

Means

Samples	N	Mean	StDev	95% CI
PP30/PET70	5	4,000	1,732	(2,675; 5,325)
PP30/PET70/Argilas	5	5,400	0,548	(4,075; 6,725)

Pooled StDev = 1,28452

Interval Plot of Alongamento (%) vs Samples



One-way ANOVA: Modulus Youngs Stress (MPa) versus Samples

Method

Null hypothesis All means are equal
Alternative hypothesis At least one mean is different
Significance level $\alpha = 0,05$

Equal variances were assumed for the analysis.

Factor Information

Factor	Levels	Values
Samples	2	PP70/PET30; PP70/PET30/Argilas

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Samples	1	65641	65641	8,55	0,019
Error	8	61391	7674		
Total	9	127032			

Model Summary

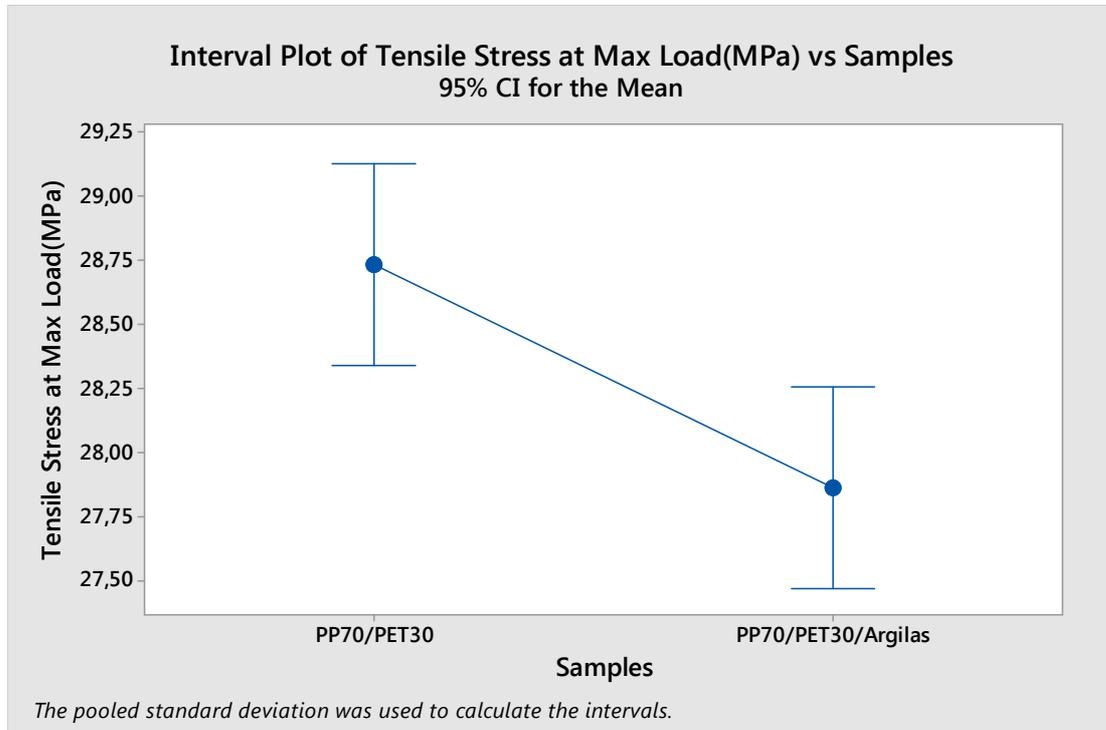
S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
87,6006	51,67%	45,63%	24,49%

Means

Samples	N	Mean	StDev	95% CI
PP70/PET30	5	1342,3	105,6	(1251,9; 1432,6)
PP70/PET30/Argilas	5	1504,3	64,8	(1414,0; 1594,7)

Pooled StDev = 87,6006

Interval Plot of Modulus Youngs Stress (MPa) vs Samples



One-way ANOVA: Tensile Stress at Max Load(MPa) versus Samples

Method

Null hypothesis All means are equal
 Alternative hypothesis At least one mean is different
 Significance level $\alpha = 0,05$

Equal variances were assumed for the analysis.

Factor Information

Factor	Levels	Values
Samples	2	PP70/PET30; PP70/PET30/Argilas

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Samples	1	1,900	1,9001	12,99	0,007
Error	8	1,170	0,1463		

Total 9 3,071

Model Summary

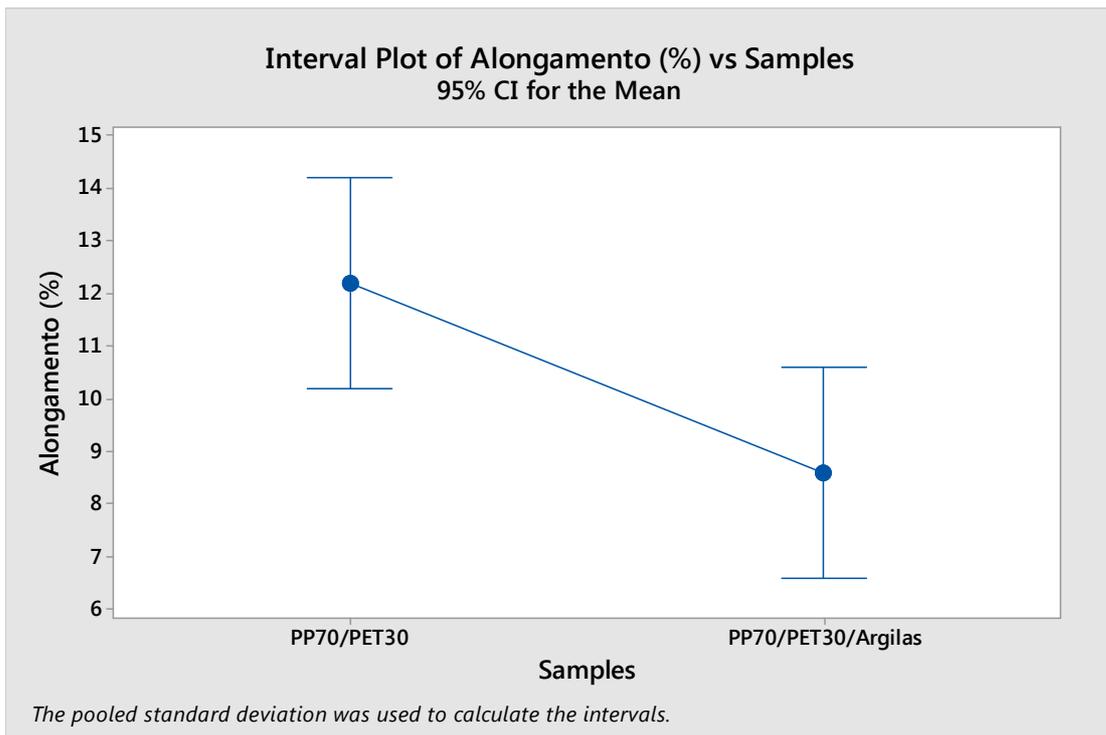
S R-sq R-sq(adj) R-sq(pred)
 0,382504 61,88% 57,12% 40,44%

Means

Samples	N	Mean	StDev	95% CI
PP70/PET30	5	28,735	0,381	(28,341; 29,129)
PP70/PET30/Argilas	5	27,863	0,384	(27,469; 28,258)

Pooled StDev = 0,382504

Interval Plot of Tensile Stress at Max Load(MPa) vs Samples



One-way ANOVA: Alongamento (%) versus Samples

Method

Null hypothesis All means are equal
 Alternative hypothesis At least one mean is different
 Significance level $\alpha = 0,05$

Equal variances were assumed for the analysis.

Factor Information

Factor	Levels	Values
Samples	2	PP70/PET30; PP70/PET30/Argilas

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Samples	1	32,40	32,400	8,64	0,019
Error	8	30,00	3,750		
Total	9	62,40			

Model Summary

S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
1,93649	51,92%	45,91%	24,88%

Means

Samples	N	Mean	StDev	95% CI
PP70/PET30	5	12,200	1,924	(10,203; 14,197)
PP70/PET30/Argilas	5	8,600	1,949	(6,603; 10,597)

Pooled StDev = 1,93649

Interval Plot of Alongamento (%) vs Samples

ANOVA para IMPACTO – PP30/PET70 versus PP30/PET70/Argilas

One-way ANOVA: J/m versus Amostra_1

Method

Null hypothesis All means are equal
 Alternative hypothesis At least one mean is different
 Significance level $\alpha = 0,05$

Equal variances were assumed for the analysis.

Factor Information

Factor	Levels	Values
Amostra_1	2	PP30/PET70; PP30/PET70/Argilas

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Amostra_1	1	0,1232	0,1232	0,26	0,622
Error	8	3,7594	0,4699		
Total	9	3,8826			

Model Summary

S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
0,685511	3,17%	0,00%	0,00%

Means

Amostra_1	N	Mean	StDev	95% CI
PP30/PET70	5	5,936	0,948	(5,229; 6,643)
PP30/PET70/Argilas	5	6,1580	0,2047	(5,4510; 6,8650)

Pooled StDev = 0,685511

Interval Plot of J/m vs Amostra_1

Apêndice 3 - ANOVA para Impacto

Results for: Worksheet 3

One-way ANOVA: J/m versus Amostra_1

Method

Null hypothesis All means are equal
 Alternative hypothesis At least one mean is different
 Significance level $\alpha = 0,05$

Equal variances were assumed for the analysis.

Factor Information

Factor	Levels	Values
Amostra_1	2	PP70/PET30; PP70/PET30/Argilas

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Amostra_1	1	4,212	4,2120	7,03	0,029
Error	8	4,790	0,5988		
Total	9	9,002			

Model Summary

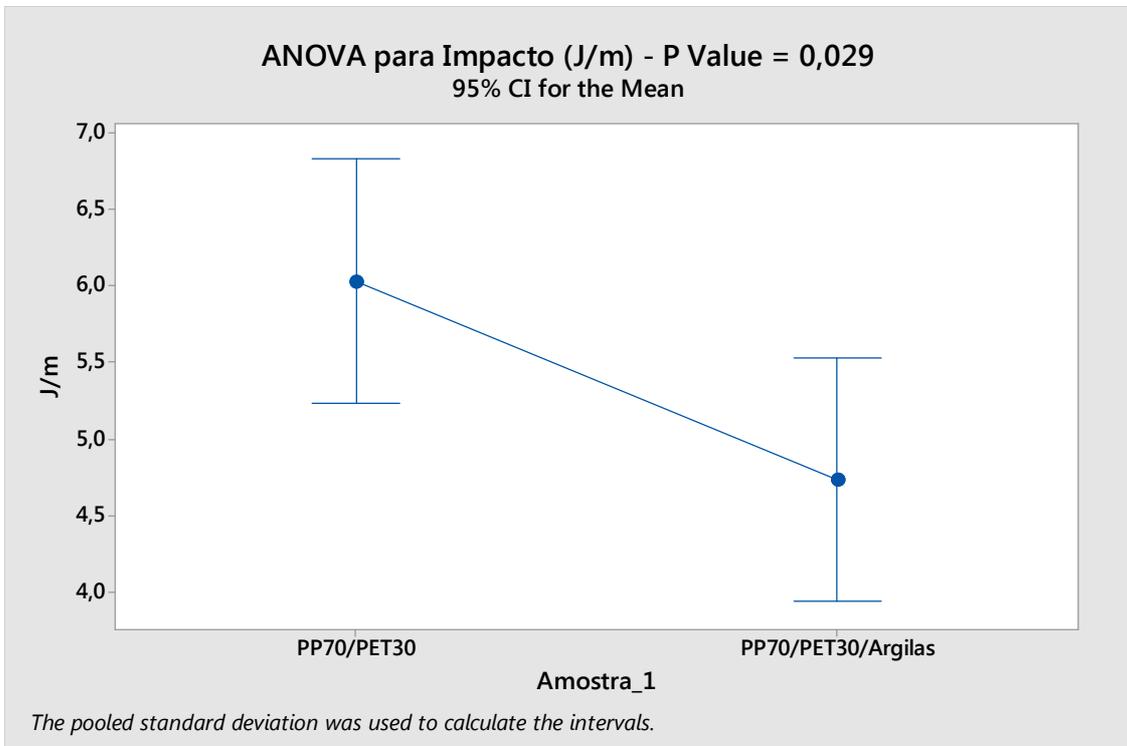
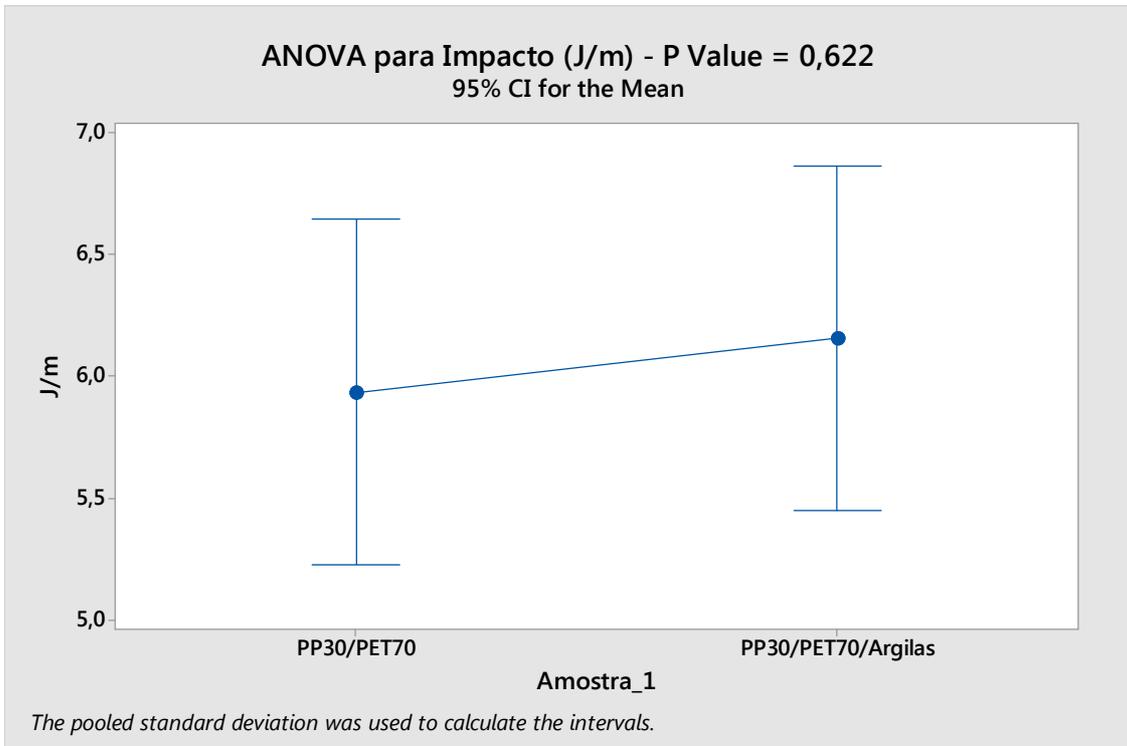
S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
0,773812	46,79%	40,14%	16,86%

Means

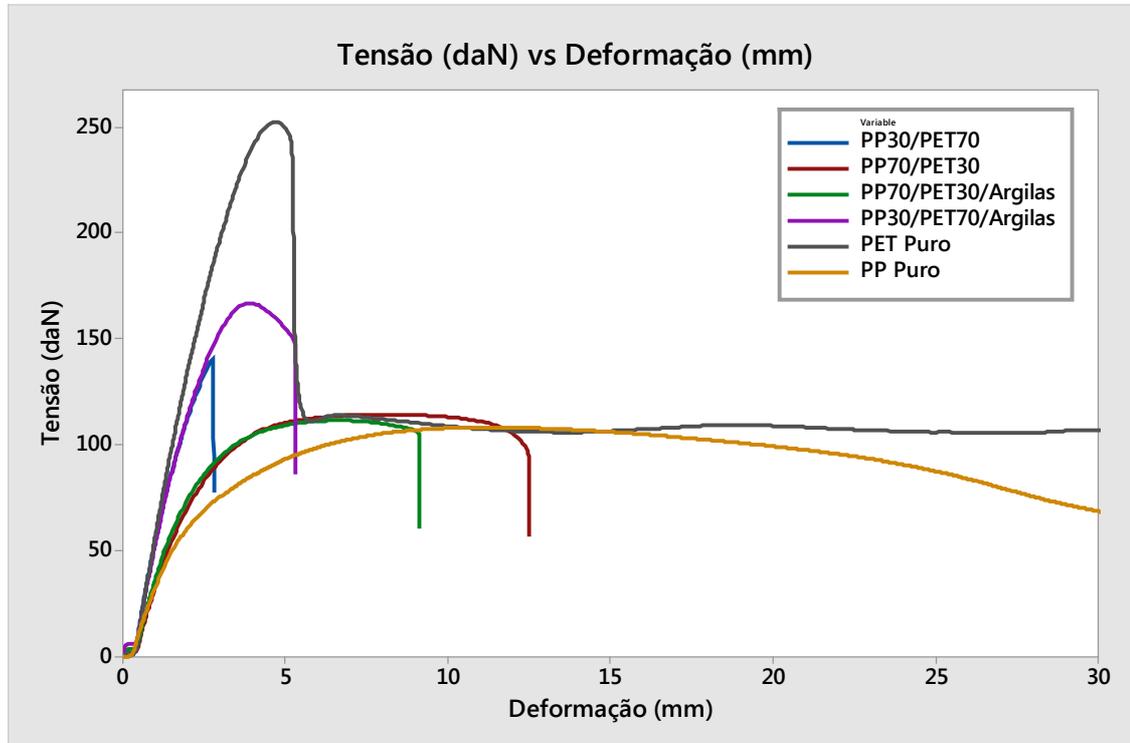
Amostra_1	N	Mean	StDev	95% CI
PP70/PET30	5	6,030	1,016	(5,232; 6,828)
PP70/PET30/Argilas	5	4,732	0,407	(3,934; 5,530)

Pooled StDev = 0,773812

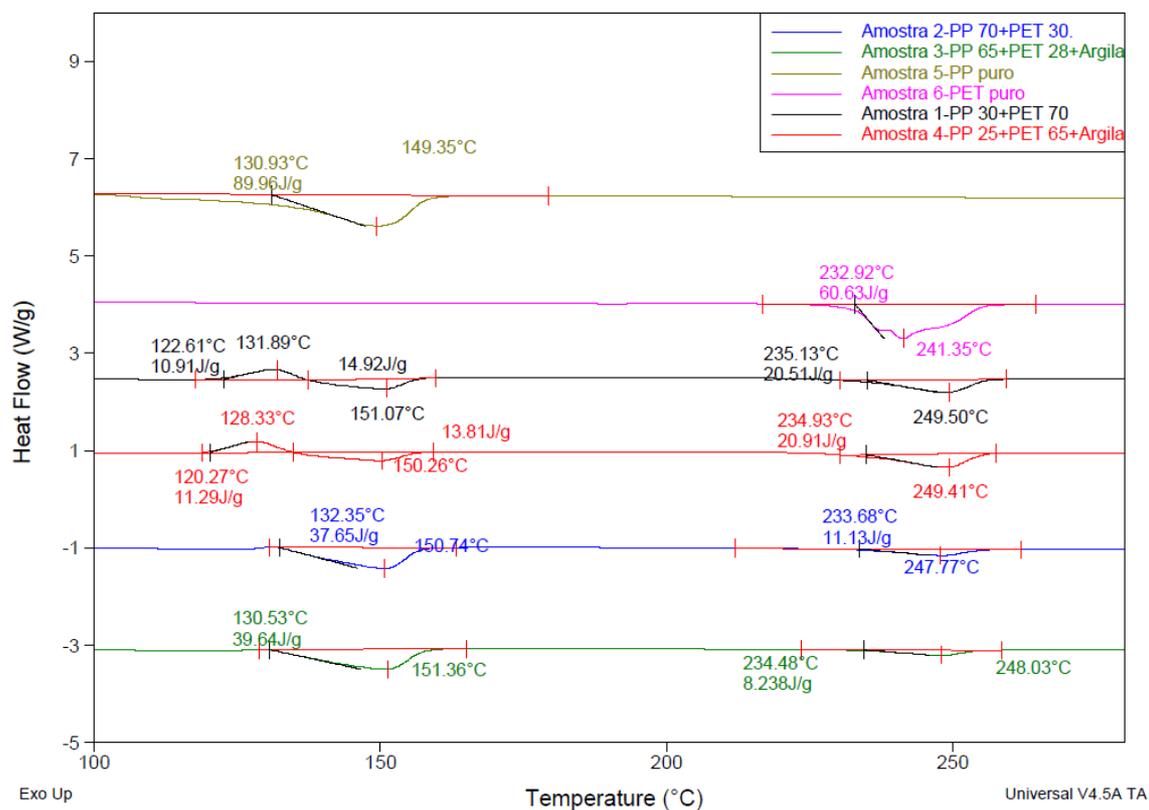
Interval Plot of J/m vs Amostra_1



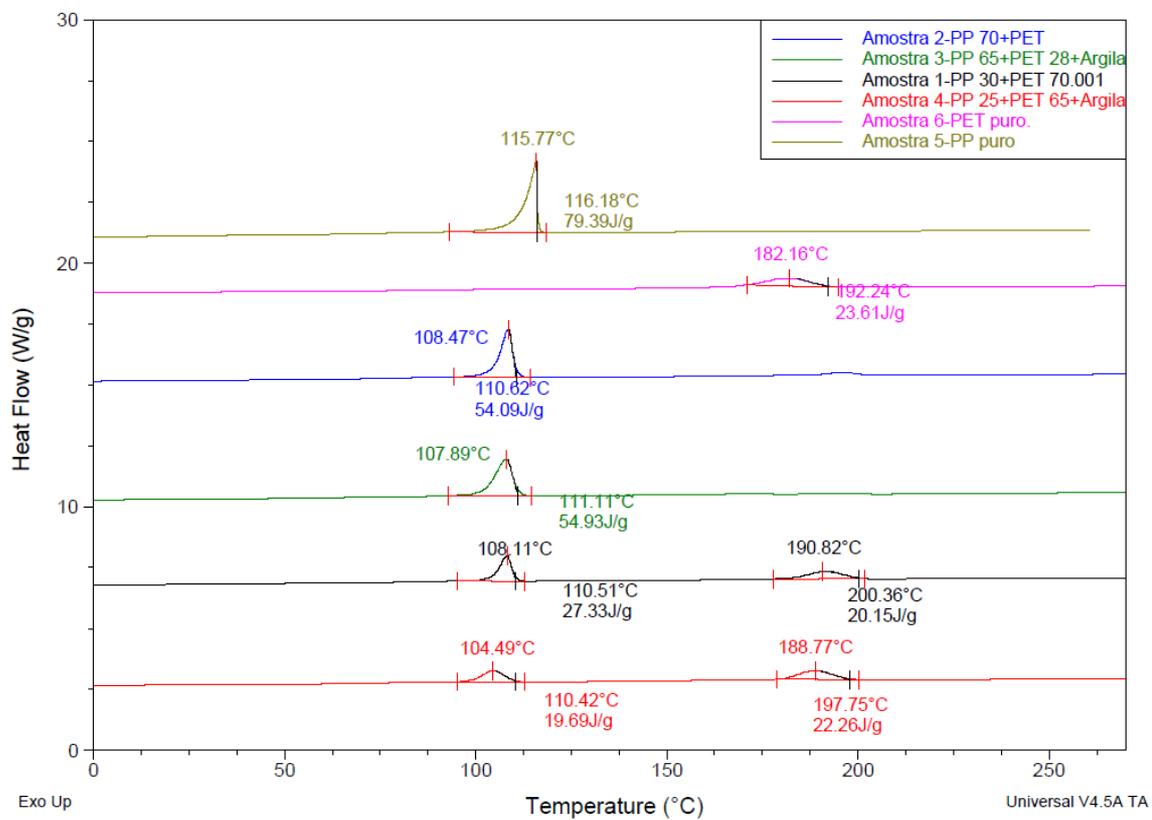
Apêndice 4 - Curvas de Tensão x Deformação



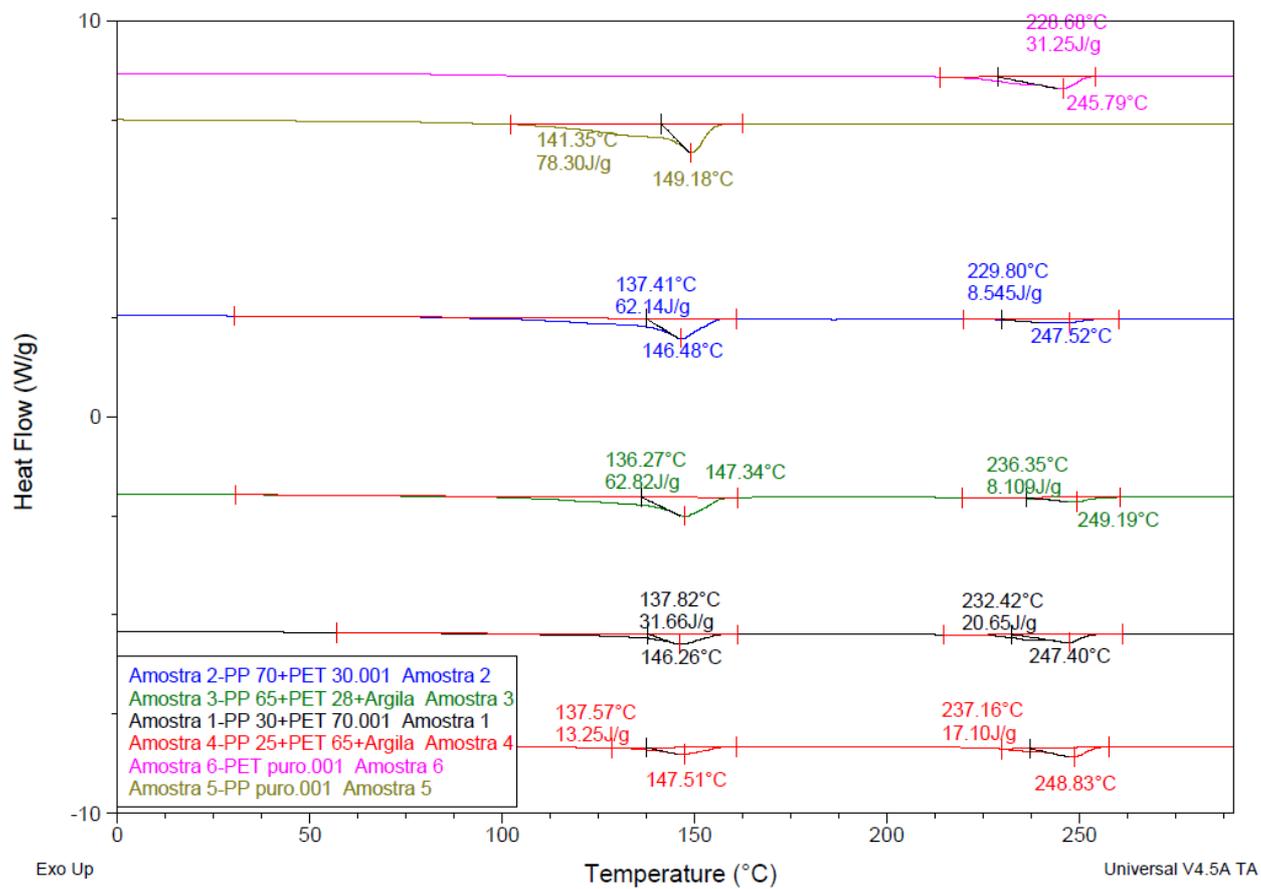
Apêndice 5 - Curvas de DSC



Primeiro Aquecimento

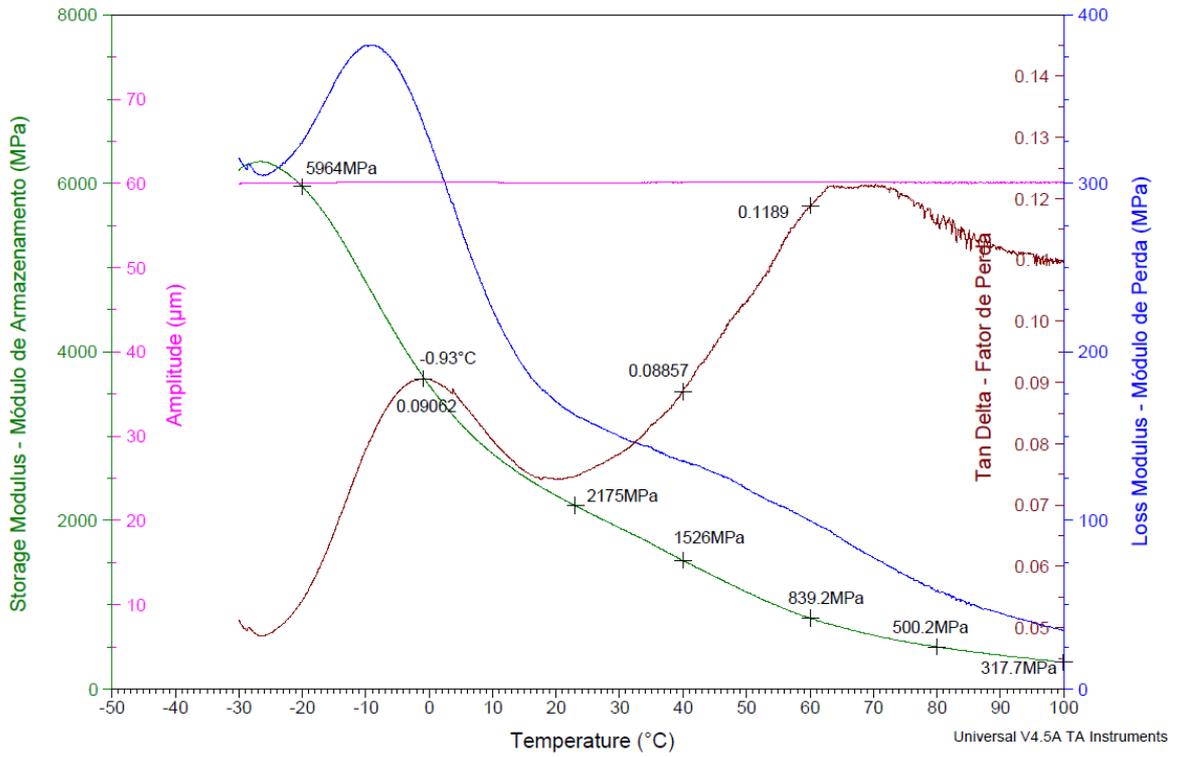


Resfriamento

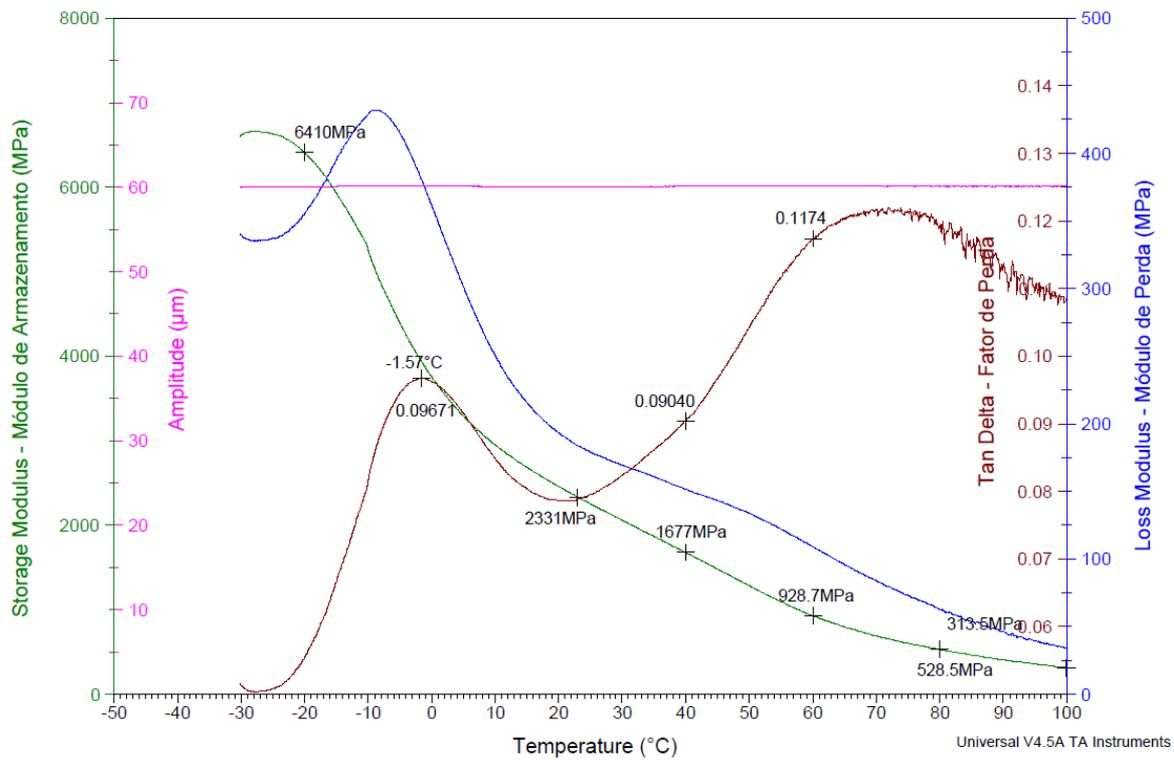


Segundo Aquecimento

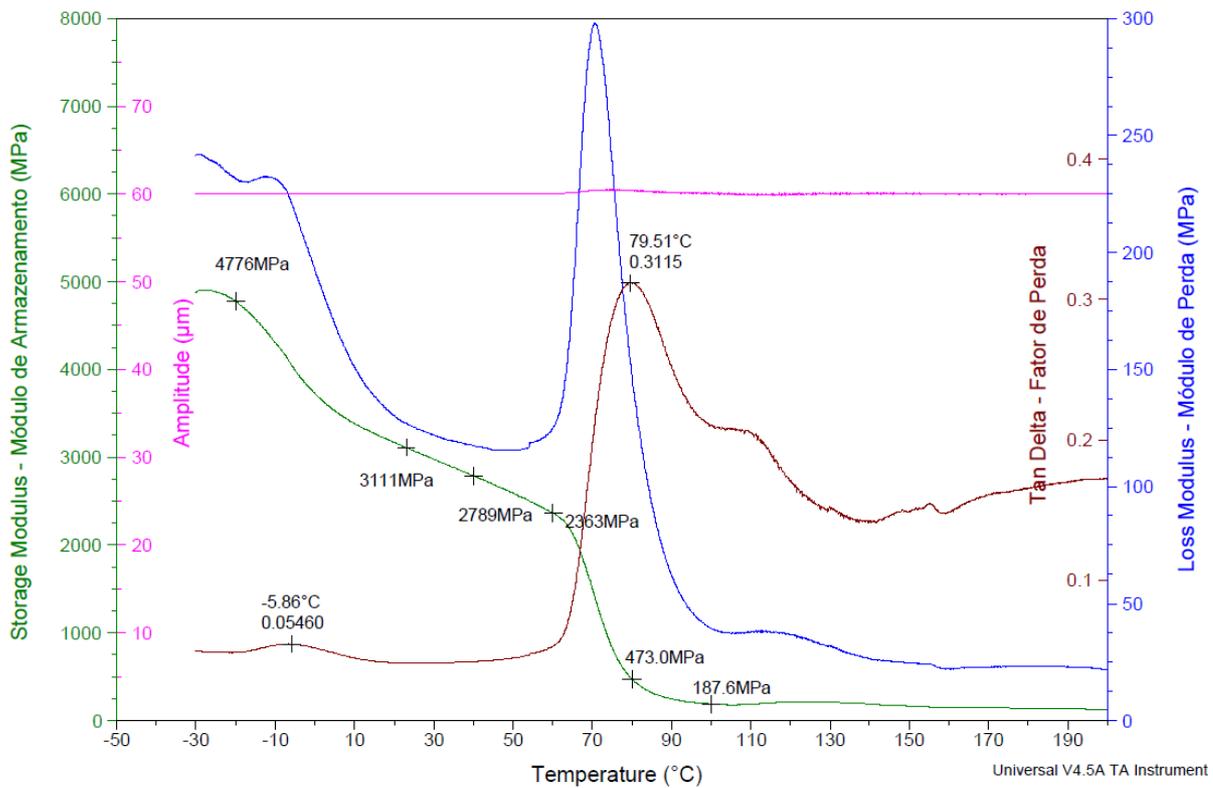
Apêndice 6 - Curvas de DMA



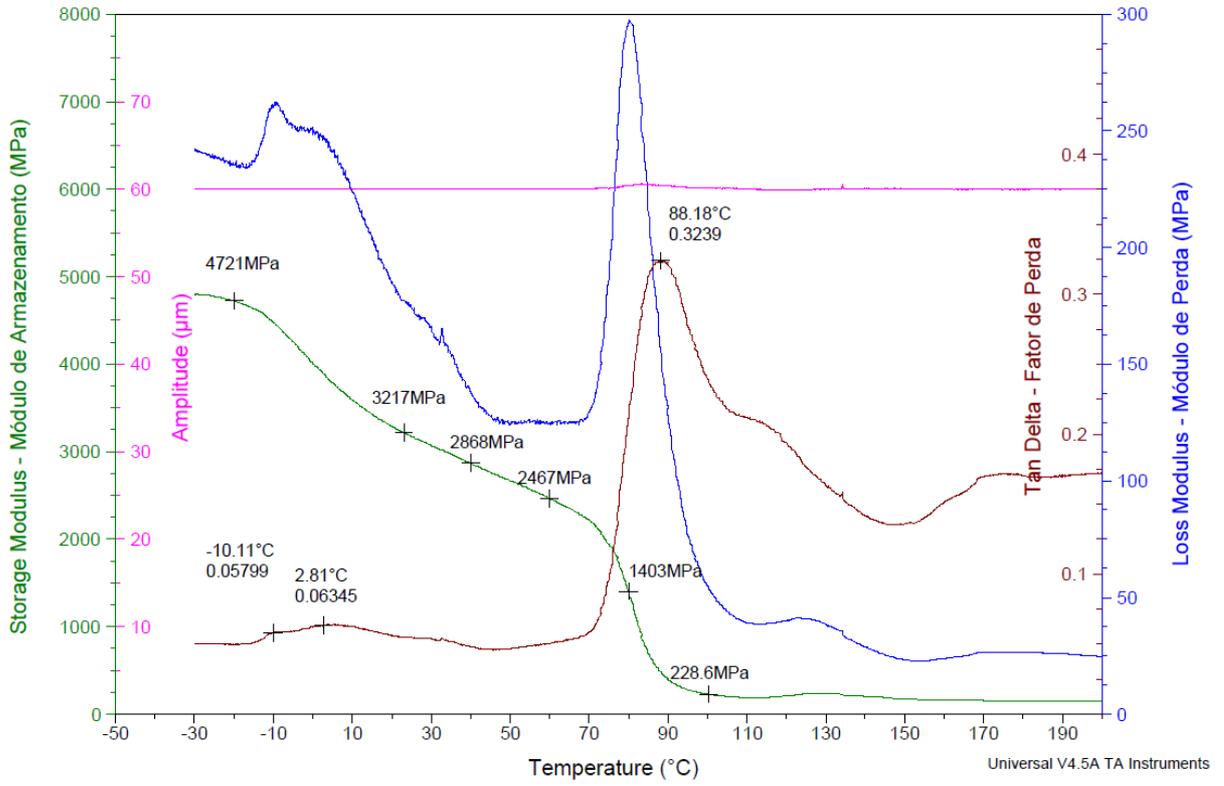
Análise de DMA da amostra PP Puro, corpo de prova 1



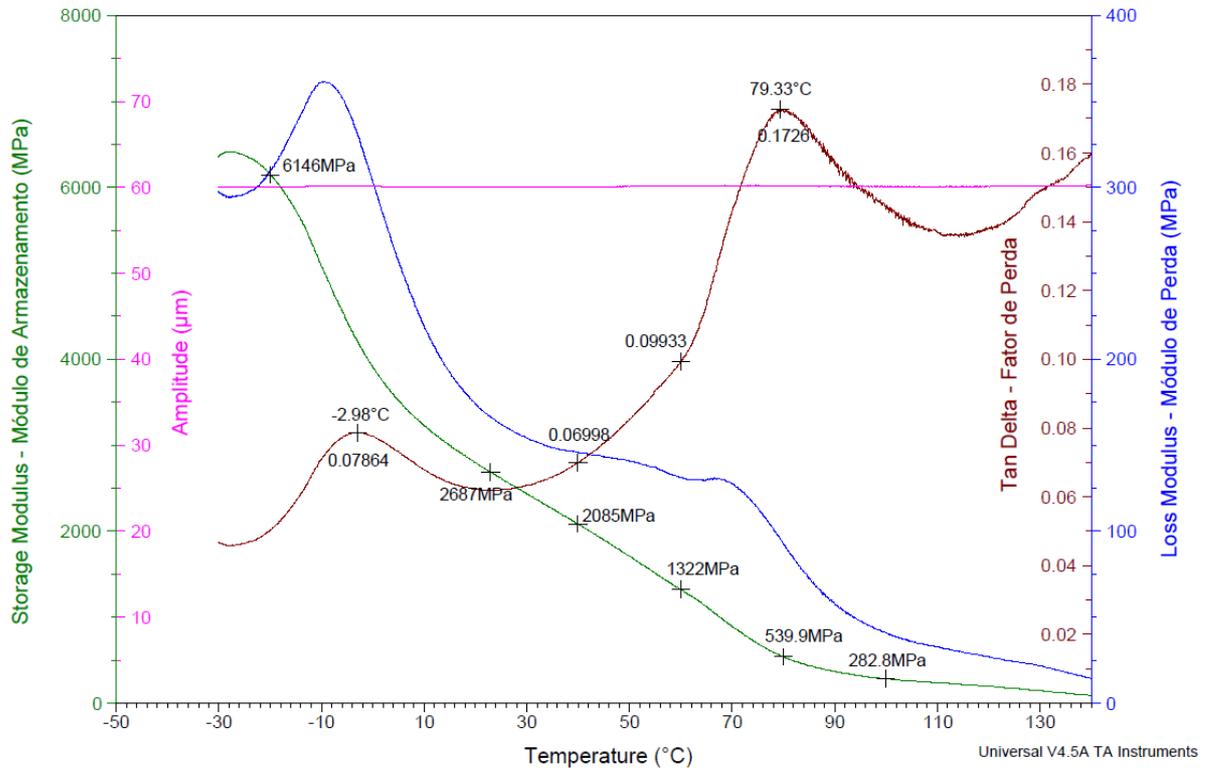
Análise de DMA da amostra PP Puro, corpo de prova 2



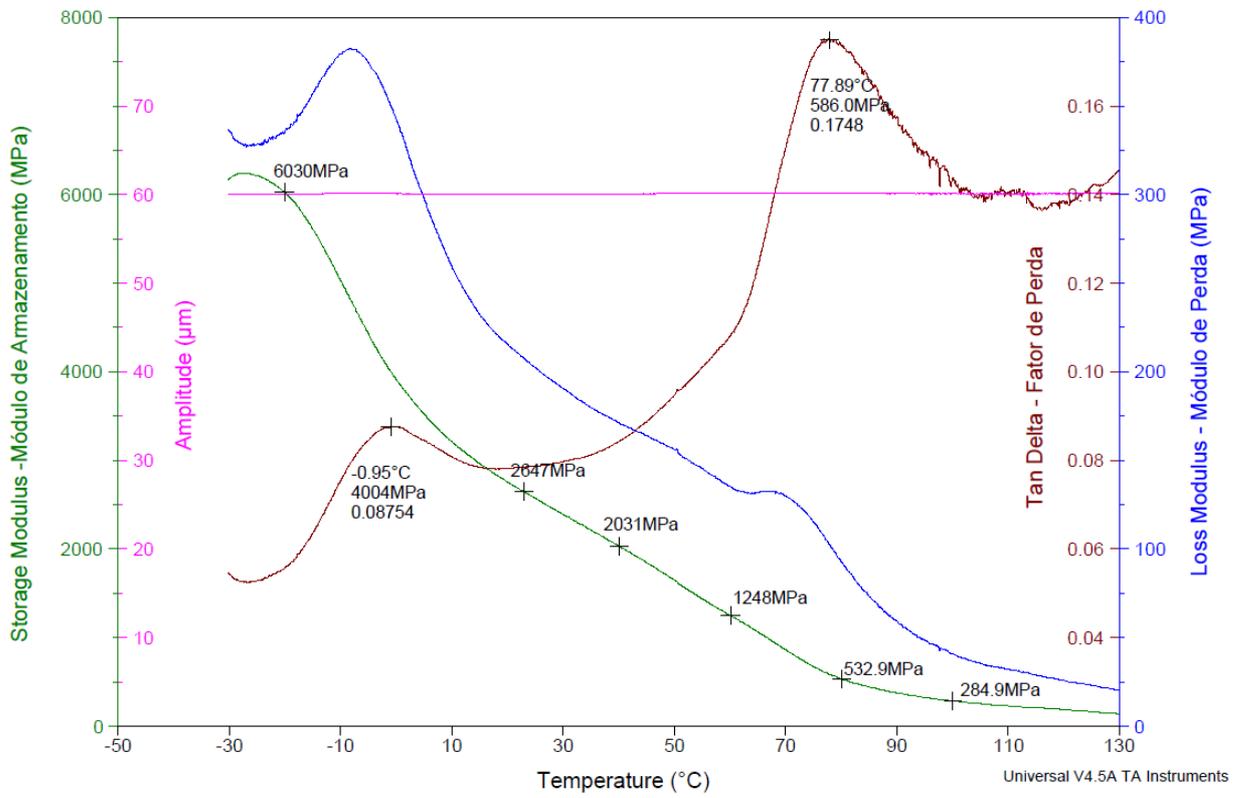
Análise de DMA da amostra 1 (PP30/PET70), corpo de prova 1



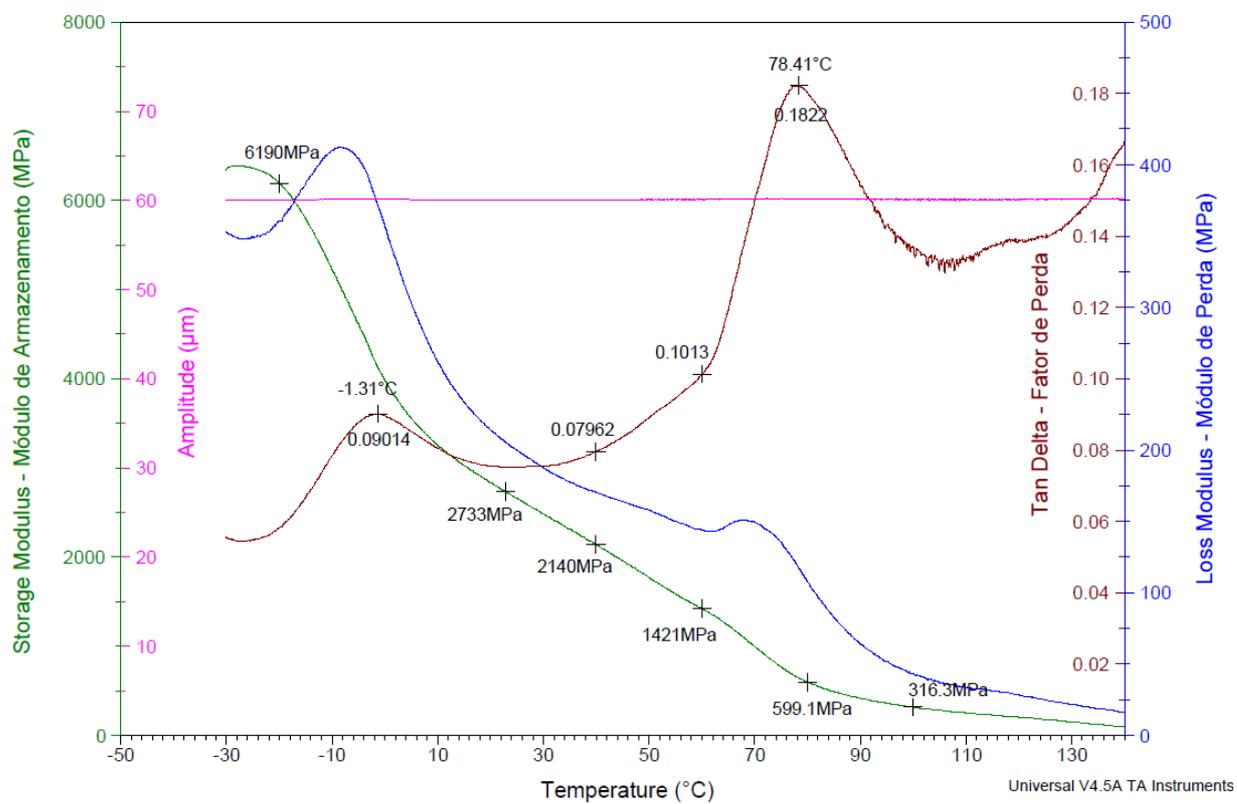
Análise de DMA da amostra 1 (PP30/PET70), corpo de prova 2



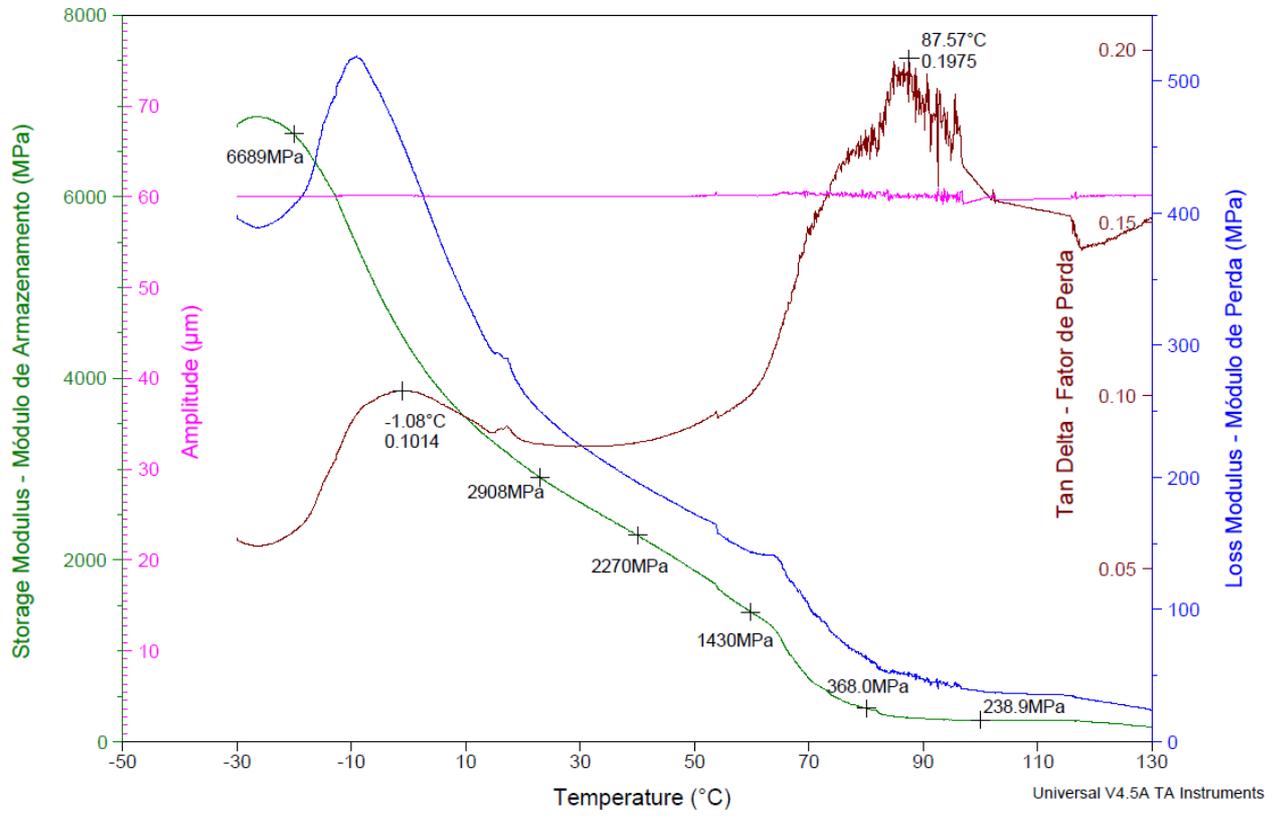
Análise de DMA da amostra 2 (PP70/PET30), corpo de prova 1



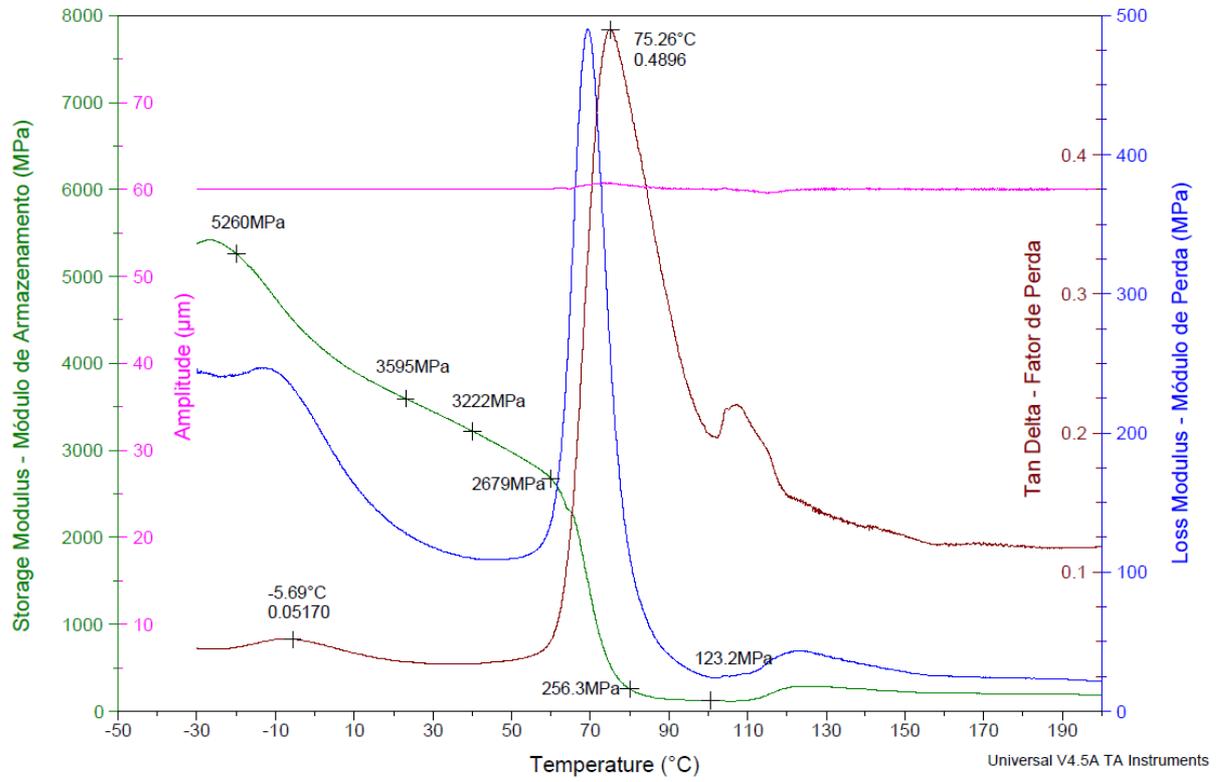
Análise de DMA da amostra 2 (PP70/PET30), corpo de prova 2



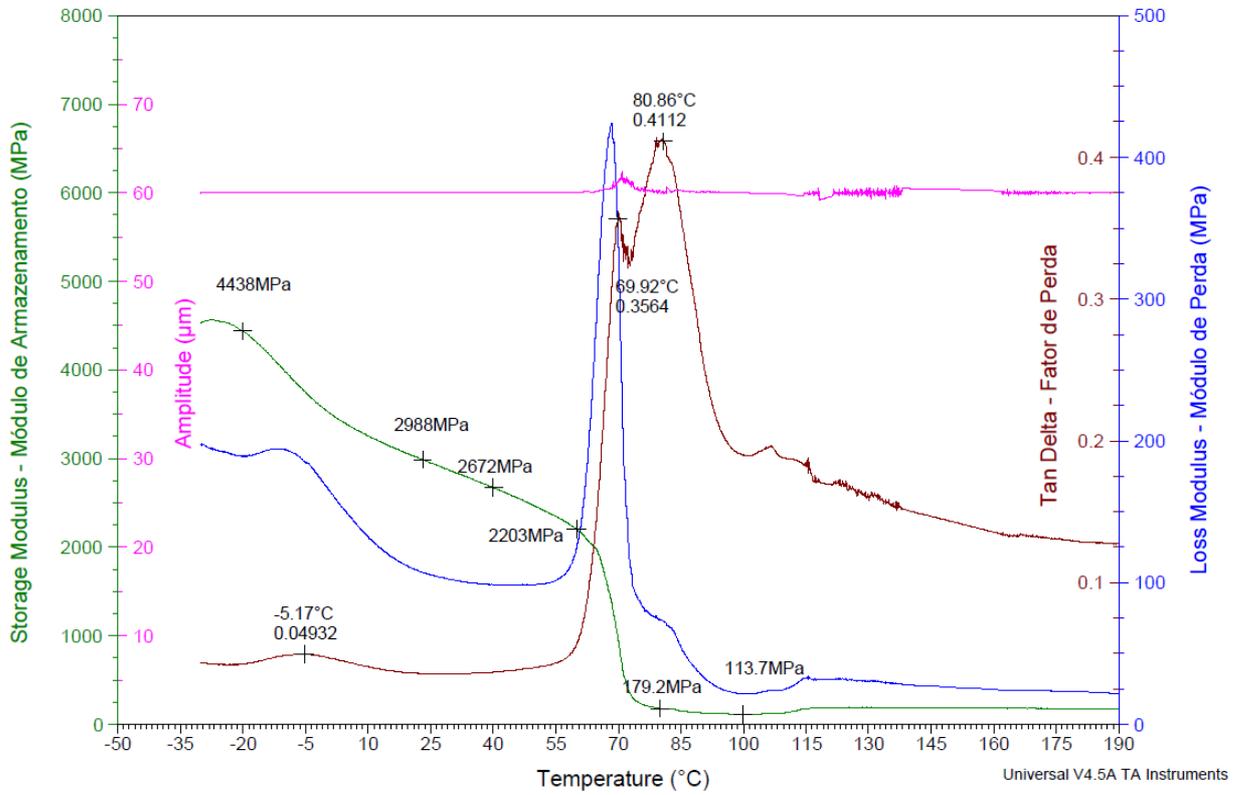
Análise de DMA da amostra 3 (PP70/PET30/Argilas), corpo de prova 1



Análise de DMA da amostra 3 (PP70/PET30/Argilas), corpo de prova 2

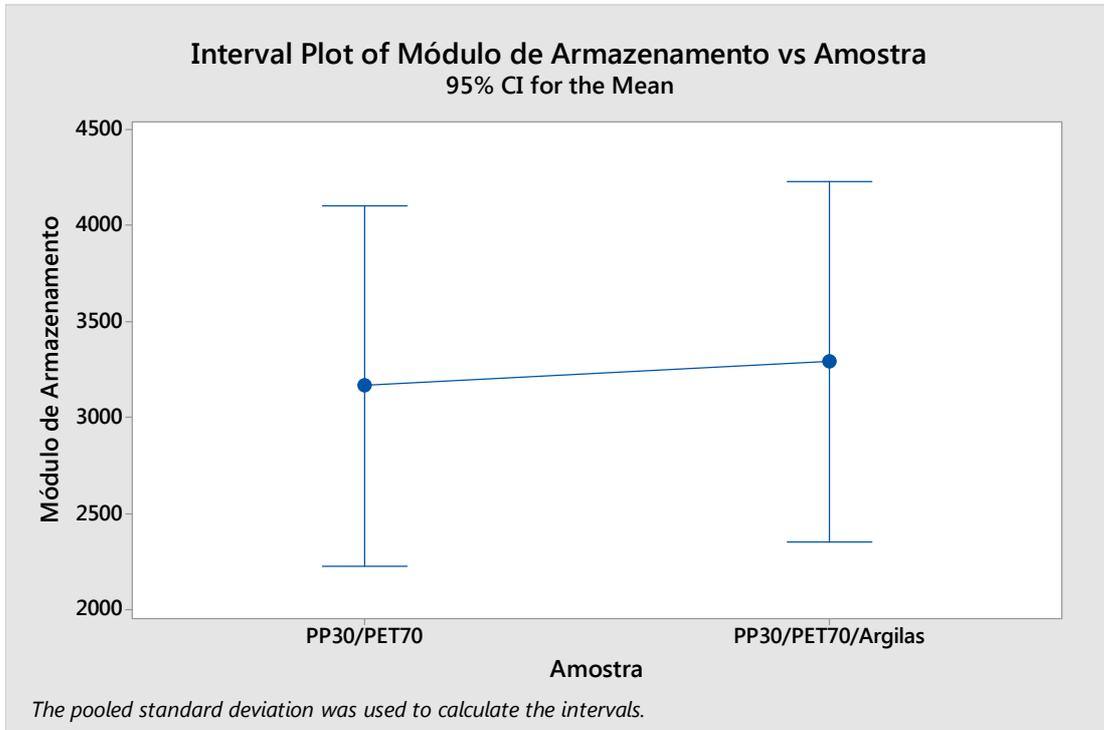


Análise de DMA da amostra 4 (PP30/PET70/Argilas), corpo de prova 1



Análise de DMA da amostra 4 (PP30/PET70/Argilas), corpo de prova 2

Apêndice 7 - Análise de ANOVA para DMA



One-way ANOVA: Módulo de Armazenamento versus Amostra

Method

Null hypothesis All means are equal
 Alternative hypothesis At least one mean is different
 Significance level $\alpha = 0,05$

Equal variances were assumed for the analysis.

Factor Information

Factor	Levels	Values
Amostra	2	PP30/PET70; PP30/PET70/Argilas

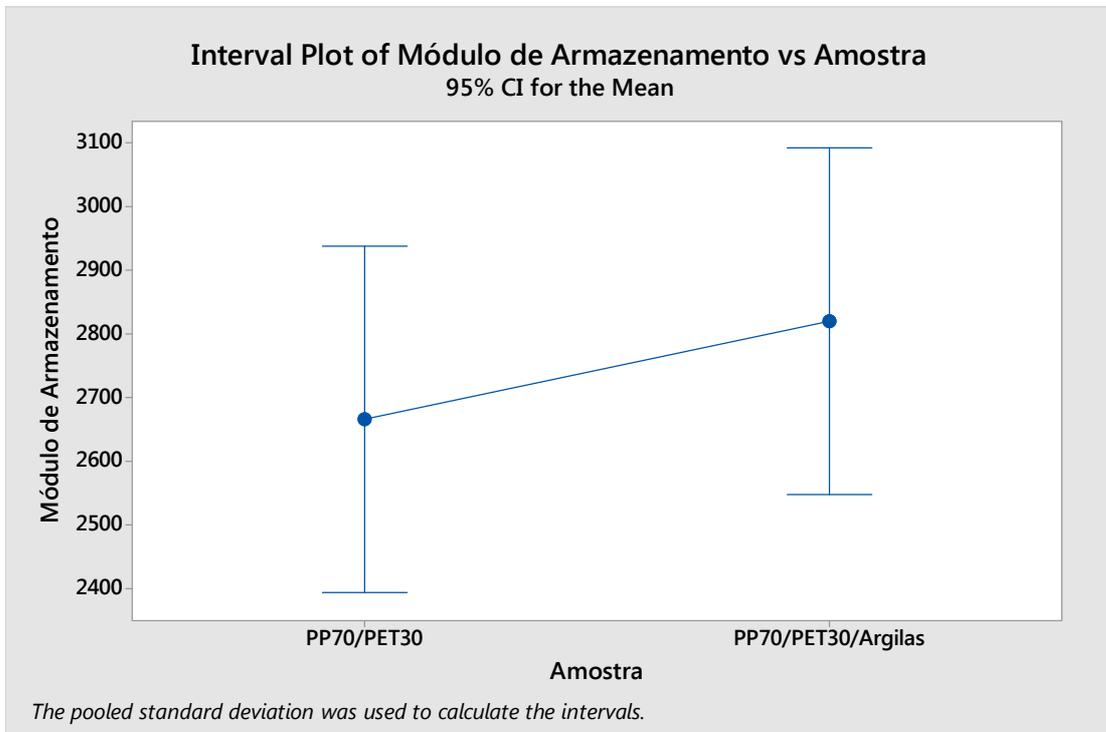
Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Amostra	1	16256	16256	0,17	0,719
Error	2	189843	94921		
Total	3	206099			

Model Summary

S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
308,093	7,89%	0,00%	0,00%

Means

**One-way ANOVA: Módulo de Armazenamento versus Amostra**

Method

Null hypothesis All means are equal
 Alternative hypothesis At least one mean is different
 Significance level $\alpha = 0,05$

Equal variances were assumed for the analysis.

Factor Information

Factor	Levels	Values
Amostra	2	PP70/PET30; PP70/PET30/Argilas

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Amostra	1	23562	23562	2,92	0,229
Error	2	16113	8056		
Total	3	39675			

Model Summary

S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
89,7566	59,39%	39,08%	0,00%

Means

Amostra	N	Mean	StDev	95% CI
PP70/PET30	2	2667,0	28,3	(2393,9; 2940,1)
PP70/PET30/Argilas	2	2820,5	123,7	(2547,4; 3093,6)

Pooled StDev = 89,7566

Apêndice 8 - Deconvolução dos picos de FTIR

