



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO  
CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

# **NANOCOMPÓSITOS DE POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) GRAU GARRAFA RECICLADO E MONTMORILONITA ORGANOFÍLICA**

Autor: Maria Trindade Marques Bizarria

Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Lucia Helena Innocentini Mei

Co-Orientador: Prof. Dr. Marcos Akira d'Ávila

Dissertação de mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas – São Paulo

Fevereiro – 2007

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE -  
UNICAMP

B551n Bizarria, Maria Trindade Marques  
Nanocompósitos de poli(tereftalato de etileno) grau  
garrafa reciclado e montmorilonita organofílica / Maria  
Trindade Marques Bizarria.--Campinas, SP: [s.n.], 2007.

Orientadores: Lucia Helena Innocentini Mei, Marcos  
Akira d'Ávila

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de  
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Polietileno tereftalato. 2. Nanocomposito. 3. PET. 4.  
Polímeros – Propriedades térmicas. 5. Polímeros –  
Propriedades mecânicas. 6. Polímeros. I. Mei, Lucia  
Helena Innocentini. II. d'Ávila, Marcos Akira. III.  
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de  
Engenharia Química. IV. Título.

Título em Inglês: Recycled bottle-grade poly(ethylene terephthalate) based  
nanocomposites with organo-modified montmorillonite

Palavras-chave em Inglês: Recycling, Poly(ethylene terephthalate),  
Nanocomposites, Montmorillonite

Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Leila Peres, César Mariano de Carvalho

Data da defesa: 27/02/2007

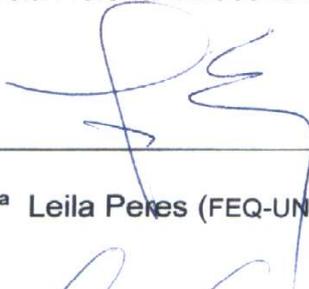
Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Maria Trindade Marques Bizarria e aprovada em 27 de fevereiro de 2007 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



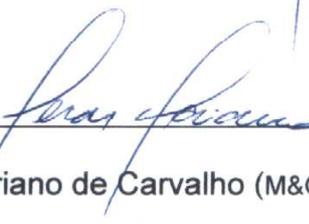
---

Profª Drª Lucia Helena Innocentini Mei – Orientadora



---

Profª Drª Leila Peres (FEQ-UNICAMP) – Titular



---

Dr. Cesar Mariano de Carvalho (M&G F. e R. Ltda) – Titular

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida pela aluna Maria Trindade Marques Bizarria, aprovada pela Comissão Julgadora em 27 de fevereiro de 2007.



---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Lucia Helena Innocentini Mei

Ao Jair, Lays e Joyce (*meus amores maiores*),  
aos meus pais Arminda e João (*in memoriam*),  
e ao colega André pelo apoio.

*Embora esta "atividade econômica" não tenha sido o escopo deste trabalho,  
a autora quer registrar aqui, sincera e emocionada homenagem,  
aos "Catadores" de todo o Brasil que, a despeito das adversidades,  
não desistem de procurar um meio honesto de sobrevivência.*

*Catadores reciclam  
a própria vida*

*(Luis Fernando Laranjeira)*

## **AGRADECIMENTOS**

A todas as pessoas e instituições que em maior ou menor grau colaboraram na execução deste trabalho, sem as quais seria impossível a conclusão do mesmo.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Lúcia Helena Innocentini Mei pela acolhida, orientação, incentivo, otimismo, amizade, suporte financeiro e oportunidade de desenvolver este trabalho.

Ao Prof. Dr. Marcos Akira d'Ávila pela co-orientação segura, presente, oportuna e dedicada.

Ao doutorando André Luis Ferrari de Moura Giraldi pelo apoio, presença e valiosa cooperação em todas as etapas deste trabalho.

À empresa M&G Fibras e Resinas Ltda. pela doação do PET reciclado e virgem para a realização desta pesquisa.

À empresa Laviosa Chimica Mineraria S.p.A. pela doação da montmorilonita organofílica.

À empresa Ciba Specialty Chemicals pela doação do antioxidante.

À empresa Nova Cor na pessoa do Sr Moacyr pelo auxílio na extrusão das amostras.

À empresa GE Plastic, na pessoa do Sr. Gustavo Citrangulo pela ajuda na injeção dos corpos de prova e nos ensaios de tração.

À empresa Raitek pela secagem do poli(tereftalato de etileno).

À Alexandrina Silva e ao Dr. César Mariano pelas determinações de viscosidade e ajuda nas análises de DSC.

Ao Professor Lisandro Pavie Cardoso, ao técnico José Alfredo Fraymann e ao pós-doutorando Adenilso do IFGW-UNICAMP pelas análises de difração de raios-X da parte experimental -1 e das do PET moído deste trabalho.

Ao professor Paulo Roberto Mei e ao técnico José Luiz da FEM-UNICAMP, pelo auxílio com as medidas de tração.

Ao Prof. José Ignacio Velasco do Centre Catala del Plastic (CCP), Universitat Politecnica de Catalunya (UPC), e a Alexandrina pelas fotomicrografias de microscopia eletrônica de transmissão.

Ao engenheiro Domingos Gouveia Paiva da empresa AX Plásticos Maquinas Técnicas Ltda. pela ajuda técnica.

Ao Adriano, Rodolfo e Alexandrina, técnicos do Laboratório de Polímeros (pela ajuda com as análises de calorimetria).

À Solange, Andréa e Kelly, técnicas do Laboratório de Uso Comum (LUC) da FEQ/UNICAMP pela ajuda nas análises de difração de raios-X da parte experimental - 2 deste trabalho.

À Dr<sup>a</sup>. Márcia Spinacé do IQ-UNICAMP pelo incentivo nas primeiras horas.

Aos colegas Denilton Silva, Gabriela Nogueira e ao Prof. Sérgio P. Ravagnanni pela valiosa colaboração nas disciplinas.

Aos professores, funcionários, e colegas da UNICAMP e UFSCAR pela acolhida e colaboração.

Ao CNPq e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP (03/01892) pelo suporte financeiro.

## RESUMO

O estudo de nanocompósitos de poli(tereftalato de etileno) reciclado (PETr), principal objeto deste trabalho, foi dividido em duas partes. Preliminarmente, foram preparados nanocompósitos de PETr, com diversos teores (1, 3 e 5% em massa) de montmorilonita organicamente modificada (MMTm), pelo método de intercalação no estado fundido, em uma extrusora de dupla rosca co-rotacional à velocidade de 250 rpm.

Buscando um melhor entendimento sobre as implicações que envolvem a preparação de nanocompósitos com respeito ao sistema PETr/MMTm disponível comercialmente, na segunda parte deste estudo, além de diferentes teores (neste caso 2,5 e 5,0%), distintas velocidades da rosca foram também utilizadas (250 e 150 rpm). Adicionalmente, para efeitos comparativos, foram ainda processados nanocompósitos com equivalentes formulações, porém com matriz de PET virgem. Como na primeira parte, a morfologia dos corpos de prova moldados por injeção foi avaliada por difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). As propriedades térmicas e mecânicas dos nanocompósitos obtidos foram então analisados por calorimetria diferencial exploratória (DSC) e testes de impacto e tração. As imagens de MET mostraram uma morfologia mista exibindo lamelas intercaladas e também algumas esfoliadas. Uma pequena quantidade de agregados pôde também ser observada. Teores mais elevados de MMTm conduziram a valores mais altos de cristalização desenvolvida dentro do molde de injeção, o que indica que a MMTm atuou como agente nucleante como ficou evidenciado pela diminuição e pelo aumento das temperaturas de cristalização, a frio e a partir do fundido, respectivamente, nos nanocompósitos resultantes. Os valores máximos para o módulo de Young foram observados nos nanocompósitos contendo 5% de MMTm processados a 150 rpm. A análise morfológica efetivamente revelou um maior grau de esfoliação para os nanocompósito baseados em matriz de PET virgem. Contudo a termo-estabilidade dos nanocompósitos de PETr, durante o processo de injeção, foi relativamente superior àquela mostrada pelos de PET virgem.

A obtenção de nanocompósitos de PET reciclado (com vistas a futuras aplicações de engenharia) mostrou-se viável, mesmo quando comparada à de nanocompósitos com matriz do material virgem.

Palavras-chave: Reciclagem; Poli(tereftalato de etileno); Nanocompósitos.

## ABSTRACT

The study of the recycled poly(ethylene terephthalate) (rPET) nanocomposites, which was the main object of this work, has been divided into two parts. At first, nanocomposites of rPET with several amounts (1, 3 and 5wt.%) of an organic modified montmorillonite (mMMT) were prepared by direct melt intercalation process in a co-rotating twin-screw extruder at 250 rpm.

In order to obtain a better understanding about the implications that involve the preparation of nanocomposites regarding the system rPET and a commercial mMMT, in the second part of this study, besides different amounts of mMMT (2.5 and 5.0% in this case), different screw rotation speed (250 and 150 rpm) were also used. In addition, as a reference, nanocomposites with the same formulations but with virgin PET matrix were also processed. As in the first part, the morphology of the injection-molded formulations was evaluated by X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). Thermal and mechanical properties of the resulting nanocomposites were then analyzed by differential scanning calorimetry (DSC), tensile and impact tests. The TEM images showed a mixed morphology with intercalated and some exfoliated platelets, a little amount of aggregated platelets could also be observed. Higher concentrations of mMMT led to higher values of crystallization into the mold. This indicates that mMMT acted as nucleating agent, as evidenced by a decrease and an increase in both cold and melt crystallization temperatures in the obtained nanocomposites, respectively. Maximum enhancement in Young's modulus was observed in the nanocomposites containing 5 wt% of mMMT processed at 150 rpm. The morphological analysis has effectively revealed a better degree of exfoliation for the nanocomposites based in virgin PET matrix. However, the thermal stability of the rPET nanocomposites, during the injection-molding process, was relatively better than those of the virgin PET.

The obtaining of rPET nanocomposites, having in mind future engineering applications showed availability even when compared with virgin material nanocomposites

Keywords: Recycling; Poly(ethylene terephthalate); Nanocomposites

## ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E NOMENCLATURAS

$\Delta H$	entalpia
$\Delta H_c$	entalpia de cristalização
$\Delta H_m$	entalpia de fusão
$\Delta H_m^0$	entalpia de fusão teórica do PET 100% cristalino
$\delta$	deformação reversível
$\theta$	ângulo de difração de Bragg
$\lambda$	comprimento de onda
$\sigma$	tensão
$\% \chi_c$	cristalinidade (em porcentagem)
ASTM	American Society for Testing and Materials
CTC	capacidade de troca de cátions
DRX	difração de raios-X
DSC	calorimetria exploratória diferencial
DTG	derivada termogravimétrica (derivada de perda de massa)
E	módulo elástico
Expto.	Experimento
(hkl)	índices de Miller para um plano cristalográfico
HDT	temperatura do calor de distorção
L/D	relação comprimento/diâmetro da rosca da extrusora
M	símbolo geral para o cátion interlamelar das argilas
MET	microscopia eletrônica de transmissão
MMT	montmorilonita
MMTm	montmorilonita modificada organicamente (montmorilonita organofílica)
nm	nanômetro ( $10^{-9}$ metros)
$\eta_r$	viscosidade relativa
$\eta_{sp}$	viscosidade específica
$\eta_{sp}/c$	viscosidade reduzida
$[\eta]$	viscosidade intrínseca

PA 6	poliamida 6
PE	polietileno
PET	poli(tereftalato de etileno)
PETr	poli(tereftalato de etileno) reciclado
PETv	poli(tereftalato de etileno) virgem
PMMA	poli(metacrilato de metila)
PP	polipropileno
PTB	poli(tereftalato de butileno)
PVC	poli(cloreto de vinila)
<i>t</i> :	tempo de escoamento da solução [s]
<i>t<sub>0</sub></i>	tempo de escoamento do solvente [s]
T <sub>c</sub>	temperatura de cristalização [°C]
T <sub>coo</sub>	temperatura de cristalização a frio, partindo-se do estado sólido [°C]
T <sub>g</sub>	temperatura de transição vítrea [°C]
TGA	análise termogravimétrica
T <sub>m</sub>	temperatura de fusão cristalina [°C]
wt	massa
$\chi_c$	grau (ou índice) de cristalinidade

## SUMÁRIO

RESUMO.....	x
ABSTRACT.....	xi
ABREVIATURAS SÍMBOLOS E NOMENCLATURA.....	xii
LISTA DAS FIGURAS.....	xvii
LISTA DAS TABELAS.....	xx
<b>1 – INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2 – FUNDAMENTOS TEÓRICOS .....</b>	<b>5</b>
2.1 – Introdução.....	5
2.2 – Compósitos.....	6
2.2.1 – Compósitos de matriz polimérica.....	7
2.3 – Nanotecnologia.....	8
2.3.1 – Nanocompósitos.....	8
2.4 – A Resina de Poli(tereftalato de etileno) ou PET.....	11
2.4.1 – Poli(tereftalato de etileno).....	11
2.4.2 – Poli(tereftalato de etileno) grau garrafa.....	13
2.4.3 – Poli(tereftalato de etileno) grau garrafa reciclado.....	15
2.5 – Argilas.....	16
2.5.1 – Silicatos.....	17
2.6 – Preparação de nanocompósitos de matriz polimérica.....	19
2.7 – Técnicas de caracterização dos nanocompósitos.....	20
2.7.1 – Difração de raios-X .....	20
2.7.1.1 – Princípios.....	20
2.7.2 – Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	23
2.7.3 – Calorimetria exploratória diferencial (DSC) .....	24
2.7.4 – Análise termogravimétrica (TGA).....	24
2.7.5 – Ensaios mecânicos de tração.....	26
2.7.6 – Ensaios de impacto.....	27
2.7.6.1 – Ensaios e normas.....	28
2.7.7 – Viscosidade intrínseca $[\eta]$ .....	29

<b>3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>32</b>
3.1 – Introdução.....	32
3.2 – Levantamento bibliográfico.....	32
<b>4 – MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>40</b>
4.1 – Introdução.....	40
4.2 – Materiais utilizados na Parte Experimental 1 e na Parte Experimental 2	40
4.3 – Métodos .....	41
4.3.1 – Preparação e caracterização dos nanocompósitos – Parte experimental 1.....	41
4.3.1.1 – Processamento por extrusão.....	41
4.3.1.2 – Moldagem por injeção dos corpos de prova.....	44
4.3.1.3 – Caracterização térmica da DELLITE 67G.....	44
4.3.1.4 – Caracterização estrutural dos nanocompósitos de PET.....	44
4.3.1.5 – Viscosidade intrínseca $[\eta]$ .....	45
4.3.2 – Preparação e caracterização dos nanocompósitos – Parte experimental 2.....	45
4.3.2.1 – Processamento por extrusão – Etapa experimental 2.....	46
4.3.2.2 – Moldagem por injeção dos corpos de prova.....	47
4.3.2.3 – Caracterização estrutural dos nanocompósitos.....	48
4.3.2.4 – Ensaio de tração.....	49
4.3.2.5 – Ensaio de impacto.....	49
4.3.2.6 – Análises térmicas.....	49
4.3.2.7 – Viscosidade intrínseca $[\eta]$ .....	50
<b>5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES – Parte experimental 1.....</b>	<b>51</b>
5.1 – Caracterização térmica e estrutural da MMTm utilizada neste trabalho...	51
5.1.1 – Análise termogravimétrica – TGA.....	51
5.1.2 – Difração de raios-X.....	53
5.2 – Caracterização morfológica dos nanocompósitos obtidos.....	55
5.2.1 – Difração de raios-X.....	55
5.2.2 – Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	56
5.3 – Análise de viscosidade intrínseca $[\eta]$ .....	58

<b>6 – RESULTADOS E DISCUSSÕES – Parte experimental 2 .....</b>	<b>59</b>
6.1 – Caracterização morfológica dos nanocompósitos.....	59
6.1.1 – Difração de raios-X.....	59
6.1.2 – Microscopia eletrônica de transmissão (MET) .....	65
6.2 – Análise térmica.....	72
6.3 – Propriedades mecânicas.....	81
6.3.1 – Testes de tração e impacto.....	81
6.4 – Viscosidade intrínseca $[\eta]$ .....	86
<b>7 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>90</b>
7.1 – Conclusões.....	90
7.1.1 – Parte experimental 1.....	90
7.1.2 – Parte Experimental 2.....	90
7.2 – Sugestões para trabalhos futuros.....	92
<b>8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>94</b>
<b>APÊNDICE A.....</b>	<b>98</b>

## LISTA DAS FIGURAS

Figura 2.1:	Esquema da estrutura e fórmula química da montmorilonita	10
Figura 2.2:	Representação esquemática de estruturas híbridas polímero/argila	10
Figura 2.3:	Figura 2.3: Denominação e fórmulas estruturais das matérias-primas básicas utilizadas na síntese do PET	12
Figura 2.4:	Gráfico dos índices de reciclagem do PET no Brasil (em %) no período de 1994 a 2004 versus os índices de reciclagem do PET nos EUA	16
Figura 2.5:	Esquema da estrutura dos filossilicatos do grupo 2:1	18
Figura 2.6:	Difração de raios X por planos de átomos (A-A' e B-B')	22
Figura 2.7:	Curvas típicas de análise termogravimétrica (TGA) e sua derivada DTG	25
Figura 2.8:	Equipamento comumente utilizado para os ensaios de impacto de materiais	28
Figura 2.9:	Curva de viscosidade reduzida (número de viscosidade) em função da concentração das soluções diluídas.	30
Figura 4.1:	Esquema representativo da dupla rosca utilizada neste trabalho	43
Figura 5.1:	Termograma da MMTm, DELLITE 67 G utilizada neste trabalho	52
Figura 5.2:	Derivada da curva de perda de massa por TGA da DELLITE 67 G	53
Figura 5.3:	Imagem do difratograma da MMTm DELLITE 67G cedido pela empresa Laviosa, fornecedora do material.	54
Figura 5.4:	Difratograma da análise de raios-X da MMTm DELLITE 67 G obtido no Laboratório de Uso Comum (LUC) da FEQ/UNICAMP	54
Figura 5.5:	Difratogramas da difração de raios-X dos nanocompósitos (PETr/MMTm), do PETr e da DELLITE 67G	55
Figura 5.6:	Imagens de MET dos nanocompósitos com 5% de MMTm	57
Figura 6.1a:	Difratogramas dos nanocompósitos de PETr, do PET virgem, da MMTm e do PETr sem carga, extrusados a 250 rpm.	60

Figura 6.1b:	Difratogramas dos nanocompósitos de PETr, do PET virgem, da MMTm e do PETr sem carga, extrusados a 150 rpm.	60
Figura 6.2:	Difratograma da MMTm, DELLITE 67 G, após tratamento isotérmico a 300°C por 20 min.	61
Figura 6.3a:	Difratogramas isolados dos nanocompósitos de PET virgem e reciclado, com 2,5 % de MMTm, extrusados a 250 rpm.	63
Figura 6.3b:	Difratogramas isolados dos nanocompósitos de PET virgem e reciclado, com 2,5 % de MMTm, extrusados a 150 rpm.	64
Figura 6.3c:	Difratogramas isolados dos nanocompósitos de PET virgem e reciclado, com 5 % de MMTm, extrusados a 150 rpm.	64
Figura 6.4:	Fotomicrografias obtidas por MET com aumento de 7000x, do PETr com 2,5% de MMTm (a) processado a 250 rpm (experimento 2.03), (b) processado a 150 rpm (experimento 2.07)	65
Figura 6.5:	Fotomicrografias obtidas por MET para PETr com 2,5% de MMTm, processado a 250 rpm.(experimento 2.03) (a) com aumento de 100.000x (b) com aumento de 300.000x .	66
Figura 6.6:	Fotomicrografias obtidas por MET para PETr com 2,5% de MMTm, processado a 150 rpm (experimento 2.07) (a) com aumento de 200.000x, (b) com aumento de 600.000x	66
Figura 6.7:	Fotomicrografias de PETv com 2,5% de MMTm, obtidas por MET com aumento de 7000x (a) processado a 250 rpm (experimento 2.11), (b) processado a 150 rpm (experimento 2.15)	67
Figura 6.8:	Fotomicrografias obtidas por TEM para PETv com 2,5% de MMTm, processado a 250 rpm (experimento 2.11) (a) com aumento de 300.000x (b) com aumento de 500.000x	67
Figura 6.9:	Fotomicrografias obtidas por TEM para PETv com 2,5% de MMTm, processado a 150 rpm (experimento 2.15) (a) com aumento de 300.000x (b) com aumento de 600.000x .	68
Figura 6.10:	Fotomicrografias obtidas por MET, com aumento de 7000x (a) PETr com 5% de MMTm processado a 250 rpm (experimento 2.04) (b) PETr com 5% de MMTm processado a 150 rpm (experimento 2.08)	69

Figura 6.11:	Fotomicrografias obtidas por MET para PETr com 5% de MMTm, processado a 250 rpm (experimento 2.04), (a) com aumento de 50.000x (b) com aumento de 600.000x	69
Figura 6.12:	Fotomicrografias obtidas por MET para PETr com 5% de MMTm processado a 150 rpm (experimento 2.8) (a) com aumento de 100.000x, (b) com aumento de 500.000x.	70
Figura 6.13:	Fotomicrografias de nanocompósito de PETv com 5% de MMTm, processado a 150 rpm:(experimento 2.16), (a) e (b) foram obtidas com ampliação de 500.000x	70
Figura 6.14:	Termogramas de DSC do PETr e nanocompósitos de PETr /MMTm extrusados a 250 rpm, (a) primeiras corridas de aquecimento, (b) resfriamento e (c) segundo aquecimento.	74
Figura 6.15:	Termogramas de DSC do PETr e nanocompósitos de PETr /MMTm extrusados a 150 rpm, (a) primeiras corridas de aquecimento, (b) resfriamento e (c) segundo aquecimento.	75
Figura 6.16:	Termogramas de DSC do PETv e nanocompósito de PETv /MMTm extrusado a 250 rpm, (a) primeiras corridas de aquecimento, (b) resfriamento e (c) segundo aquecimento.	76
Figura 6.17:	Termogramas de DSC do PETv e nanocompósitos de PETv /MMTm extrusados a 150 rpm, (a) primeiras corridas de aquecimento, (b) resfriamento e (c) segundo aquecimento.	77
Figura 6.18:	Módulo elástico das formulações baseadas em PETr processadas a 250rpm (exptos. 2.01, 2.02, 2.03 e 2.04). e a 150rpm (exptos. 205, 206, 207 e 2.08), e o valor de E do PETr sem qualquer aditivo, apenas injetado	82
Figura 6.19:	Módulos elásticos (E) das quatro séries de experimentos da parte experimental 2 correspondentes as formulações com antioxidante, e com antioxidante e carga, contrastadas com a respectiva cristalinidade desenvolvida no molde.	85
Figura 6.20:	Viscosidade intrínseca do PETr e PETv antes e após processamentos.	87

## LISTA DAS TABELAS

Tabela 2.1 – Classificação dos Silicatos	18
Tabela 4.1 – Parte experimental 1 – Formulações baseadas em PET reciclado processadas por extrusão	42
Tabela 4.2 – Parte experimental 2 – Formulações baseadas em PET reciclado ou virgem processadas por extrusão	46
Tabela 5.1 – Viscosidade intrínseca do PETr antes e após a extrusão e injeção	58
Tabela 6.1 – Dados das análises por calorimetria diferencial exploratória das 1 <sup>as</sup> e 2 <sup>as</sup> corridas de aquecimento e resfriamento das formulações baseadas em PETr e PETv – Parte experimental 2	73
Tabela 6.2 – % de cristalização desenvolvida principalmente no molde, após injeção.	79
Tabela 6.3 – Propriedades mecânicas – Parte experimental 2	81
Tabela 6.4 – Valores obtidos nos testes de impacto (Izod) versus a % de cristalização .	86
Tabela 6.5 – Valores de viscosidade intrínseca - Parte experimental 2	88

## CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

O Brasil é atualmente um dos maiores recicladores mundiais de poli(tereftalato de etileno) (PET) pós-consumo; grande parte desse material é proveniente da coleta dos resíduos sólidos dos grandes centros urbanos. De acordo com os dados do "2º Senso da Reciclagem de PET no Brasil 2005/2006" (ABIPET, 2006), o país conta com 69 empresas que se dedicam à atividade de reciclagem do PET e estas empresas reciclaram em 2005 um total de aproximadamente 174 kton de PET pós-consumo. A capacidade instalada das mesmas situa-se em torno de 240-250 kton/ano. Existe, portanto no Brasil, uma capacidade para reciclagem ociosa de aproximadamente 30% em relação à capacidade instalada o que claramente identifica a importância da adoção de políticas e ações que promovam a melhoria da coleta seletiva do PET pós-consumo e da busca constante de alternativas para seu uso, que envolve a adequação, diversificação e melhoria das propriedades do PET reciclado.

Devido ao conjunto de propriedades favoráveis que lhe são inerentes, como propriedades mecânicas, alto ponto de fusão e transparência, entre outras, o PET encontra uso em um variado e amplo campo de aplicações, que vem crescendo desde o meado do século passado, quando a ICI (*Imperial Chemical Industries*) e a *Du Pont de Nemours Company* iniciaram a fabricação de fibras têxteis em escala industrial, após terem adquirido os direitos de uso da patente da empresa *Calico Printers' Association LTD.* (LUDEWIG,1971). Hoje a produção de PET está consolidada em nível mundial, e além de ter mantido a sua importância no segmento têxtil, o PET é utilizado em uma grande variedade de outros segmentos, dentre os quais o de borrachas, onde o PET é usado como reforço de pneus (substituindo os fios de aço), reforços para correias de esteiras rolantes e outros produtos derivados de borracha. O PET é também utilizado na fabricação de silos para armazenamento de produtos agrícolas, cordas para a atividade naval, reforço de lonas de PVC utilizadas no setor de transportes, fitas de arquear, cintos de segurança, bem como em telas filtrantes utilizadas na indústria papelreira etc. A demanda global de PET cresceu de 3 milhões de toneladas em 1995 para 11,3 milhões de toneladas em 2005, resultando em um aumento de 14,3% ao ano.

As previsões do setor apontam para uma elevação da demanda de PET para 18,6 milhões em 2014 (BNDS, 2006). Em razão das suas boas propriedades de barreira aos gases, sua transparência e adequada resistência ao impacto, nas últimas décadas o PET passou a ser utilizado com sucesso no setor de embalagens de alimentos e bebidas, especialmente no setor de bebidas carbonatadas. Estas embalagens são, em sua maioria, descartadas após o uso embora conservem praticamente intactas tão notáveis propriedades.

Uma alternativa, já consagrada, para melhorar e adequar as propriedades térmicas e mecânicas de polímeros reciclados ou virgens a usos específicos é a utilização de cargas minerais como reforço, dispersas na matriz polimérica resultando num compósito.

Recentemente, organoargilas nanométricas ou nanoargilas da família das montmorilonitas (MMT), tratadas com agentes orgânicos, vêm sendo dispersas em matrizes poliméricas possibilitando a obtenção de nanocompósitos (KAWASUMI 1997; SOLIS, 2004). A grande vantagem do uso de nanocompósitos é a possibilidade de se obter um aumento considerável nas propriedades termomecânicas e de barreira do polímero com quantidades pequenas de cargas (1 a 5%). Diversos estudos dos efeitos de nanoargilas em matrizes poliméricas foram relatados recentemente na literatura científica utilizando diversos polímeros como o polipropileno (KAWASUMI, 1997), a poliamida 6 (FORNES, 2002) e PET (ZHANG, 2004). No entanto, existem poucas pesquisas de nanocompósitos com matrizes de polímeros reciclados. No caso de PET reciclado, apesar do grande interesse em seu aproveitamento, poucos artigos sobre os efeitos de nanoargilas nas suas propriedades térmicas e mecânicas foram encontrados na literatura (PEGORETTI, 2004).

Visando contribuir para estes estudos que vem sendo elaborados, este trabalho teve como objetivo principal o estudo e o desenvolvimento de nanocompósitos de PET reciclado e argila montmorilonita organofílica comercialmente disponível.

Com este propósito, foram preparados por intercalação no estado fundido, em extrusora de dupla rosca co-rotacional formulações baseadas em PET

reciclado com variados teores de montmorilonita organofílica. Duas distintas velocidades de rotação da rosca foram empregadas para que se pudesse investigar os efeitos das mesmas sobre a morfologia e as propriedades térmicas e mecânicas dos nanocompósitos em desenvolvimento. Adicionalmente, nanocompósitos de PET virgem, preparados nas mesmas condições, foram submetidos às mesmas avaliações técnicas de caracterização, com a finalidade de se conseguir uma melhor compreensão sobre as implicações advindas do uso de um material reciclado. Técnicas específicas, como difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET), foram empregadas na caracterização das diversas morfologias obtidas. Considerando-se a forte tendência do PET à degradação hidrolítica que traz como consequência a cisão das cadeias poliméricas, além da secagem prévia dos materiais (PET e nanoargila) antes dos processamentos, várias amostras foram submetidas à determinação de viscosidade intrínseca,  $[\eta]$ . Assim, amostras correspondentes a formulações de PET puro, bem como aquelas as quais foi adicionado antioxidante, que haviam sido processadas para serem utilizadas como referências, foram igualmente submetidas a ensaios de  $[\eta]$ . Através das análises de  $[\eta]$ , os efeitos degradativos dos processos termomecânicos sobre as matrizes de PET puderam ser avaliados.

A análise termogravimétrica (TGA) e a DRX foram usadas para se estudar a degradação térmica do modificante orgânico da montmorilonita utilizada, numa tentativa de se entender os efeitos que impactam, tanto a morfologia, como as propriedades dos nanocompósitos em formação em decorrência da degradação desse modificante, durante o processamento dos mesmos.

As propriedades térmicas dos nanocompósitos desenvolvidos, neste trabalho, foram investigadas através da técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC). Finalmente, testes de resistência à tração e ao impacto realizados em todos os materiais resultantes, foram utilizados para se avaliar as propriedades mecânicas dos nanocompósitos obtidos.

Esta Dissertação de Mestrado está dividida em 8 capítulos. Nos capítulos 2 e 3 está apresentada a fundamentação teórica que serviu de base para o

desenvolvimento deste trabalho. No Capítulo 4 estão apresentados os materiais e a metodologia utilizada na parte experimental 1 e na parte experimental 2 da presente pesquisa. Visando facilitar o entendimento, a discussão dos resultados foi dividida em dois capítulos, os resultados que estão apresentados no capítulo 5 correspondem à parte experimental 1, e os apresentados no capítulo 6 são os obtidos na parte experimental 2. As conclusões e sugestões para futuros trabalhos estão apresentadas no capítulo 7. Finalizando, as referências bibliográficas dos trabalhos que possibilitaram a concretização da pesquisa que resultou na presente Dissertação de Mestrado, estão no capítulo 8.

Acredita-se que os resultados obtidos na presente pesquisa, os quais estão apresentados e discutidos nos capítulos 5 e 6 deste trabalho, tenham trazido uma contribuição que possa auxiliar no esclarecimento das vantagens e ou eventuais desvantagem da utilização do PET reciclado como matriz polimérica de nanocompósitos, que utilizam argilas organofílicas como agentes reforçantes para melhoria das propriedades termomecânicas, notoriamente o módulo elástico (E).

Efetivamente, a análise criteriosa dos resultados analíticos provenientes das diversas etapas desta pesquisa trouxe informações significativas sobre a interação da matriz de PET com a nonoargila, resultados estes que em geral apresentaram concordância com os relatados na literatura, que antevia dificuldades na obtenção de graus de esfoliação elevados devido à fraca polaridade do PET, e ainda, em conciliar as altas temperaturas exigidas para o processamento do PET, com as relativamente baixas temperaturas em que se inicia a degradação estagiada do modificante orgânico da nanoargila (conforme discutido em 5.1). O aumento de módulo, em função dos teores de carga reforçante, era igualmente esperado, mas nem por isso menos importante. Entretanto, as comparações dos dados analíticos envolvendo as matrizes de PET virgem e reciclado, em certos aspectos chegaram a surpreender, pela relativamente boa estabilidade térmica apresentada pela matriz de PET reciclado, o que encoraja a continuidade desta linha de pesquisa e faz acreditar que a contribuição deste trabalho se revestiu de importância especial, tendo em vista o atual quadro da situação da reciclagem do PET no Brasil.

## **CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTOS TEÓRICOS**

### **2.1 – Introdução**

Muitos produtos e equipamentos modernos que empregam tecnologias de ponta exigem materiais com combinações de propriedades que não são encontradas nos materiais convencionais tais como, ligas metálicas, cerâmicas e materiais poliméricos. Na década de 60 do século passado, com os grandes avanços no desenvolvimento da indústria aeroespacial, iniciou-se uma crescente demanda por materiais estruturais de baixa densidade, alta rigidez e resistência à tração, compressão, impacto, abrasão e corrosão. Outros segmentos, principalmente as áreas de transportes e produtos subaquáticos, também lideram a busca por esses materiais com combinações de propriedades e características consideradas ideais e ao mesmo tempo diferenciadas para cada tipo de aplicação. As combinações e as faixas das propriedades dos materiais foram e ainda estão sendo ampliadas através do desenvolvimento de materiais compósitos. De uma forma generalizada, qualquer material multifásico que exiba uma proporção significativa das propriedades das fases que o constituem pode ser considerado um compósito (CALLISTER, 2000).

Em décadas recentes, acentuadamente a partir da década de 80, uma nova classe de materiais despertou o interesse de pesquisadores, tanto sob o ponto de vista tecnológico, como acadêmico, nos mais diversos campos de aplicação: os nanocompósitos. Estes podem ser considerados compósitos nos quais pelo menos um de seus constituintes possui pelo menos uma de suas dimensões na escala nanométrica. Nanocompósitos de matriz polimérica e argila organofílica, devido ao caráter nanométrico da argila, que possui elevada área superficial por unidade de volume e portanto, apresenta uma larga interface, necessitam de menores quantidades do agente reforçante para produzirem materiais com propriedades superiores quando comparados aos compósitos comuns. Esses nanocompósitos são o objeto de estudo deste trabalho.

Neste capítulo são apresentados os conceitos e fundamentos necessários para o desenvolvimento desta pesquisa. Nas seções 2.2 e 2.3 são feitas breves

apresentações sobre compósitos e nanocompósitos. Nas seções 2.4 e 2.5 são apresentados os materiais utilizados e, finalmente, nas seções 2.6 e 2.7, um breve resumo das principais técnicas de obtenção e caracterização de nanocompósitos de matriz polimérica é também apresentado.

## 2.2 – Compósitos

O termo compósitos refere-se a materiais heterogêneos, multifásicos, podendo ser ou não poliméricos, em que pelo menos um dos componentes é descontínuo, oferecendo geralmente a principal resistência ao esforço (componente estrutural ou reforço) e em que outro componente é contínuo e representa o meio de transferência desse esforço (componente matricial ou matriz). Esses componentes não se dissolvem nem se descaracterizam completamente; apesar disso, atuam de forma sinérgica, isto é, as propriedades do conjunto são superiores às de cada componente individual, para uma dada aplicação (MANO, 1999).

De maneira simplificada e geral, os compósitos podem ser classificados de acordo com o esquema abaixo, em:

- I - Compósitos reforçados com partículas grandes ou por dispersão de partículas finas.
- II - Compósitos reforçados com fibras contínuas (alinhados), ou descontínuas (curtas) alinhadas ou com disposição aleatória das mesmas.
- III - Compósitos estruturais, na forma de laminados ou painéis em sanduíche.

Como um compósito não polimérico muito comum e importante, podemos citar o concreto, que é constituído de materiais cerâmicos. A areia e a brita são materiais de reforço, enquanto que o cimento atua como matriz. Como a maioria dos materiais cerâmicos, o concreto é extremamente frágil, sendo seu limite de resistência à tração é de 10 a 15 vezes menor que a sua resistência à compressão (CALLISTER, 2000). Esse problema é normalmente contornado com o uso de

reforços adicionais, ou seja, o uso de vergalhões, arames, barras ou malhas de aço, sendo essa estrutura capaz de suportar maiores tensões de tração, compressão e cisalhamento.

### 2.2.1 - Compósitos de matriz polimérica (CALLISTER, 2000)

A fase matricial dos compósitos pode ser um material cerâmico, metálico ou polimérico. Normalmente metais ou polímeros são preferencialmente utilizados como matrizes, pois em geral alguma ductilidade é desejável.

Os compósitos com matriz polimérica são utilizados em uma ampla gama de aplicações devido a sua facilidade de fabricação, suas propriedades à temperatura ambiente e ao seu baixo peso e custo. Frequentemente, o material empregado como matriz determina a máxima temperatura de serviço, uma vez que ela normalmente amolece e/ou se funde ou ainda se degrada a uma temperatura muito mais baixa do que os materiais (geralmente fibras) utilizados como reforço.

Entre as diversas aplicações dos compósitos de matriz polimérica podemos citar:

- compósitos reforçados com fibras de vidro, contínua e descontínua, para utilização como carcaças de meios de transportes automotivos e marítimos, tubulações, *containers* e pisos industriais.
- compósitos reforçados com fibra de carbono para utilização em equipamentos esportivos e de recreação, tais como varas de pescar e tacos de golfe; em carcaças de motores a jato enroladas com filamentos; em vasos de pressão e em componentes estruturais de aeronaves militares e comerciais.
- compósitos reforçados com fibra de aramida (Klever e Nomex) para confecção de coletes a prova de balas; artigos esportivos; pneus; cordas; carcaças de mísseis; vasos de pressão; como substituto para amianto em freios automotivos, bem como em revestimento de embreagens e gaxetas.

### 2.3 – Nanotecnologia

([http://www.euroresidentes.com/futuro/nanotecnologia/nanotecnologia\\_que\\_es.htm](http://www.euroresidentes.com/futuro/nanotecnologia/nanotecnologia_que_es.htm), 2000)

A nanotecnologia pode ser definida como sendo o estudo, desenho, criação, síntese, manipulação e aplicação de materiais, equipamentos e sistemas funcionais através do controle da matéria em escala nanométrica e a exploração de fenômenos e propriedades da matéria na nanoescala.

Adicionalmente à área de nanocompósitos, que é o foco deste trabalho, a nanotecnologia é principalmente aplicada nos seguintes segmentos da atividade humana:

- Armazenamento, produção e conversão de energia,
  - Incremento da produtividade agrícola,
  - Tratamento de água e remediação ambiental,
  - Diagnóstico e rastreamento de doenças,
  - Sistemas de liberação controlada de drogas (*drug delivery*),
  - Processamento e armazenamento de alimentos, poluição do ar e remediação,
  - Construção,
  - Monitoramento de saúde: vetores de detecção e controle de pragas.
- (ALVES, 2005)

#### 2.3.1 – Nanocompósitos

O prefixo nano, do grego *nánnos*, designa entes diminutos, ou muito pequenos. Convenientemente, na química dos polímeros, são denominados nanocompósitos os sistemas poliméricos reforçados com partículas inorgânicas cuja dimensão relevante é da ordem do nanômetro, um bilhão de vezes menor que o metro ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ). A família de minerais silicatos aluminosos hidratados, popularmente conhecidos por argila, revelou-se boa fonte de reforços para nanocompósitos. Entre esses minerais, a montmorilonita (ou MMT), cujo esquema pode ser visto na figura 2.1, é o mais comumente empregado. A estrutura do material compõe-se de um sanduíche de camadas de sílica tetraédrica, com recheio de alumínio octaédrico, em que cada camada possui espessura de no máximo 10 nm. Diferente das argilas comumente utilizadas como reforços de plásticos, como a mica e o talco, a montmorilonita pode ser delaminada e

incorporada na resina em camadas individuais com espessuras da ordem de 1nm, formando os nanocompósitos.

Os nanocompósitos resultantes, por apresentarem carga com uma elevada área superficial por unidade de volume, freqüentemente exibem propriedades superiores quando comparados aos polímeros virgem e aos micro ou macro-compósitos convencionais correspondentes. O aumento do módulo, da resistência à tração e ao calor, bem como a melhoria nas propriedades de barreira e do retardamento da chama têm sido relatados por inúmeros pesquisadores (BUTZIOFF e D'SOUZA, 2000; RAY et al., 2003; PEGORETTI et al., 2004 ). A estrutura dos nanocompósitos de matriz polimérica depende da natureza dos constituintes utilizados tais como: tipo de polímero, tipo de argila, e modificante orgânico da mesma, bem como do método de preparação empregado.

As configurações apresentadas na figura 2.2 são uma representação simplificada dos três principais tipos de estrutura possíveis de ser adquiridos por esses materiais.

- **Estrutura com fases separadas:** compósitos de polímero/silicato nos quais o polímero e o material inorgânico utilizado como reforço permanecem imiscíveis, não havendo intercalação das cadeias poliméricas nas camadas de argila resultando, portanto, em compósitos convencionais.
- **Estrutura intercalada:** ocorre como resultado da penetração do polímero por entre as camadas de argila, sendo que uma ou algumas cadeias de polímero são intercaladas entre duas camadas da argila. Isso resulta em aumento da distância entre as mesmas, formando uma estrutura multicamada bem ordenada com alternância das cadeias de polímero e as camadas de argila em repetidas distâncias de alguns nanômetros (1-4nm).
- **Estrutura delaminada ou esfoliada:** formada quando as camadas do silicato (de espessura de um nanômetro) são esfoliadas e uniformemente dispersadas em uma matriz polimérica contínua.

É comum encontrarem-se estruturas intermediárias, onde dois ou até os três tipos das estruturas acima descritas se encontram presentes.

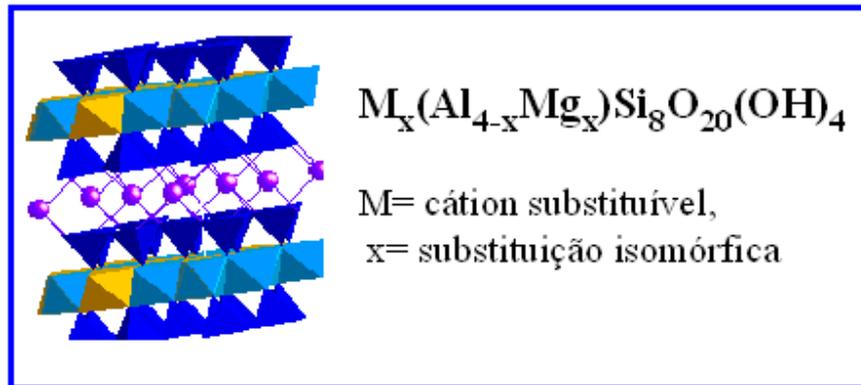


Figura 2.1: Esquema da estrutura e fórmula química da montmorilonita. Os octaedros amarelos representam  $Mg^{2+}$  substituindo  $Al^{3+}$ . Os cátions  $Ca^{2+}$  e  $Na^+$  (esferas lilás) encontram-se entre as folhas do tipo 2:1.

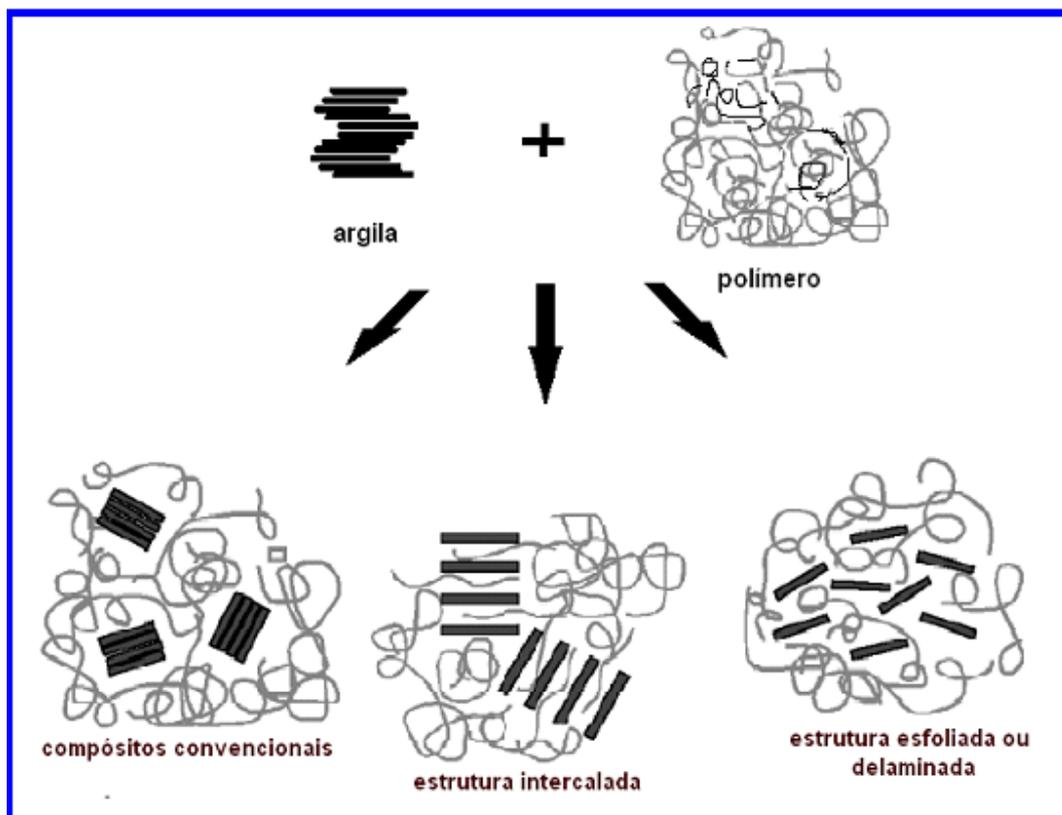


Figura 2.2: Representação esquemática de estruturas híbridas polímero/argila.

## 2.4 – A Resina de Poli(tereftalato de etileno) ou PET (LUDEWIG, 1971)

### 2.4.1 – Poli(tereftalato de etileno)

É amplamente conhecido que no período 1928-1937 W. H. Carothers e sua equipe estabeleceram os fundamentos científicos para a produção de fibras pelo processo de fiação por fusão. O trabalho de Carothers lançou os fundamentos para todos os processos usados em produção de filamentos que derivam de policondensação, tais como poliésteres e poliamidas. No início dos anos 40, o uso do ácido tereftálico para o desenvolvimento de fibras de poliéster foi implementado quase ao mesmo tempo na Alemanha por Schlack, em uma filial da Agfa Wolfen, e na Grã-Bretanha, nos laboratórios da Calico Printers Association, por Whinfield e Dickson. Enquanto estes últimos preferiram usar etileno glicol para produzir poliéster, Schlack dirigiu sua atenção principalmente para o poliéster produzido de ácido tereftálico e 1,4-butanodiol. Ambos os poliésteres são cristalizáveis e apropriados para formar fibras.

A combinação escolhida por Whinfield e Dickson foi a mais favorável do ponto de vista econômico e aplicação prática para uso têxtil. As fibras produzidas por ácido Tereftálico (PTA) e monoetileno glicol (MEG) têm mantido sua importância até nossos dias.

O Poli(tereftalato de etileno) (PET) é obtido pelo processo de polimerização por etapas partindo-se, principalmente, da reação de esterificação do ácido tereftálico (TPA) com o monoetileno glicol (MEG) ou da reação de transesterificação do tereftalato de dimetila (DMT) com esse mesmo diol, o MEG.

As fórmulas estruturais, bem como as denominações desses reagentes, são mostrados na figura 2.3. As reações de obtenção do PET pelas duas vias (via TPA e via DMT) são mostradas de forma sucinta na equação (2.1) e na equação (2.2) respectivamente.

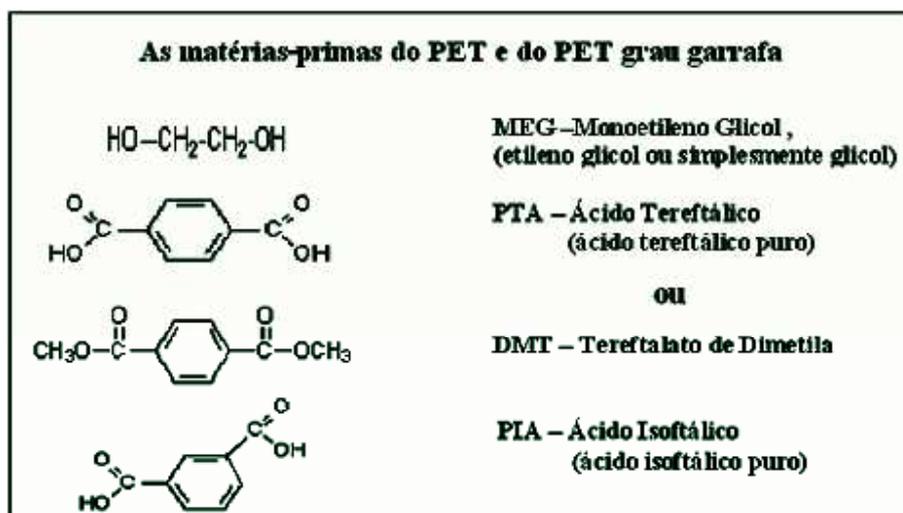
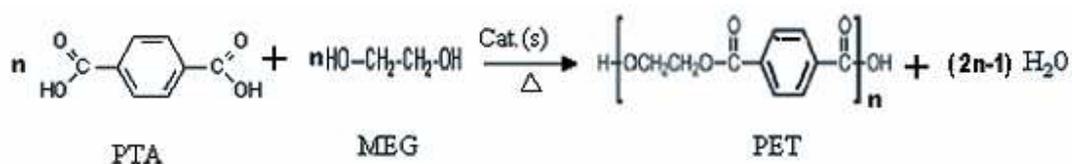


Figura 2.3: Denominação e fórmulas estruturais das matérias-primas básicas utilizadas na síntese do PET homopolímero: PTA ou DMT, e MEG, e do mais comum modificador desse homopolímero para síntese do PET tipo garrafa: o PIA.

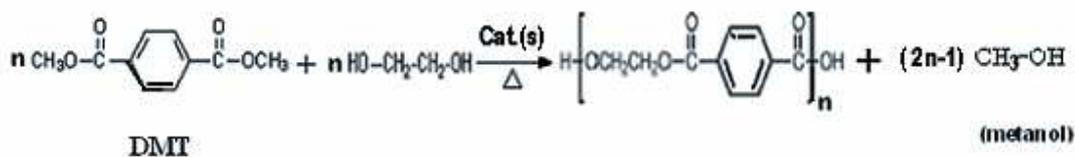
O MEG é adicionado em excesso (geralmente o dobro da quantidade estequiométrica) com a finalidade de se deslocar o equilíbrio da reação e desta maneira alcançar a esterificação quantitativa do ácido tereftálico, ou a transesterificação quantitativa do tereftalato de dimetila. Para que essas reações aconteçam na velocidade, direção e forma desejada, além do excesso de MEG e de altas temperaturas convenientemente controladas, a adição de estabilizantes, catalisadores e principalmente a retirada imediata dos subprodutos formados, água (via TPA) ou metanol (via DMT) são condições indispensáveis para se atingir graus de polimerização aceitáveis. O excesso de MEG é retirado do meio reativo posteriormente, à medida que o estágio de policondensação segue seu curso.

Embora a literatura cite um grande leque de metais e óxidos metálicos, e mesmo sais metálicos, que agem como catalisadores nas reações de obtenção do PET, poucas dessas substâncias alcançaram importância significativa ao nível industrial. Como um exemplo de um catalisador utilizado em larga escala, podemos citar o trióxido de antimônio ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ); entretanto, ele tem uma ação

efetiva apenas a altas temperaturas. Por esta razão, é comum ele ser adicionado após o processo de transesterificação quando se parte do tereftalato de dimetila como matéria prima do PET, neste caso, adicionalmente, outro tipo de catalisador é utilizado logo no início do processo (catalisador de transesterificação). Como exemplos de catalisadores comumente utilizados logo no início da reação de transesterificação, complementarmente ao  $Sb_2O_3$ , o acetato de manganês e mesmo o acetato de cobalto podem ser citados.



Equação [2.1]



Equação [2.2]

#### 4.2 – Poli(tereftalato de etileno) grau garrafa

O PET obtido pelos processos descritos (item 2.4.1), cuja fase final inclui a extrusão da massa em filamentos (espaguete) com diâmetro de aproximadamente três milímetros, além do resfriamento em água e o corte em pedaços dos espaguete, com a dimensão desejada (*pellets*), é utilizado em diversas aplicações tais como fibras e filmes. Entretanto, ele não é adequado para a moldagem de embalagens.

O PET, tipo garrafa (década de 70) que alguns consideram homopolímero, mas que, em geral, possui em sua formulação um percentual muito baixo de isômero do ácido tereftálico (o PIA, Fig. 2.3), ou por exemplo, do 1,4 ciclohexanodimetanol, após sofrer os processos mencionados acima, ainda não é adequado para a moldagem de embalagens, porque após a etapa de policondensação, ele possui:

- elevado teor de acetaldeídos, (em torno de 300 ppm) que afetaria o sabor dos produtos alimentícios.
- presença de outras impurezas voláteis, oriundas da cinética da polimerização do PET (geradas por reações paralelas no processo de produção), que poderiam provocar a degradação durante o processo de moldagem.
- tendência para formar aglomerados no secador e no alimentador da extrusora ou injetora.
- índice de fluidez excessivamente elevado (viscosidade do fundido baixa) para os processos de injeção das pré-formas das garrafas de bebidas carbonatadas

Para se obter o PET largamente empregado para fabricação de embalagens, em processos de injeção ou extrusão seguidos de sopro ou estiramento e sopro, é preciso que o polímero seja beneficiado (melhorado) para proporcionar embalagens com alta transparência, boas propriedades de barreira e boa resistência ao impacto e a agentes químicos, ou seja, adequadas ao uso. Os pellets (grânulos) são então cristalizados de forma a evitar que venham a colar-se, formando aglomerados (blocos), e em seguida, são submetidos à secagem, para minimizar a hidrólise a altas temperaturas. Finalmente, com o objetivo de elevar a massa molar do polímero, tem lugar um processo chamado de pós-condensação no estado sólido, sendo que esse processo ocorre em continuação ao processo de secagem, e consiste no aquecimento dos pellets a altas temperaturas (porém não superiores a 230 °C), sob alto vácuo ou fluxo de gás inerte. Este último estágio dá continuidade a reação de policondensação com o aumento do tamanho da cadeia molecular, elevando a viscosidade intrínseca, por exemplo, de aproximadamente

0,64 para 0,82 (dl/g) (quando a aplicação se destina à fabricação de pré-formas para garrafa de refrigerante). Após estes processos, de cristalização e pós-condensação em estado sólido, a densidade do produto passa de 1,33 para 1,4 g/cm<sup>3</sup>, sendo que o teor de aldeído acético cai para menos de 2 ppm, e o grau de cristalinidade após todos esses processos situa-se em torno de 50% (WOLFGANG, 19..).

O Poli(tereftalato de etileno) Grau Garrafa é, portanto, uma resina com alto grau de beneficiamento e, conseqüentemente, com considerável valor agregado. Este tipo de resina PET pode, assim, ser considerada nobre. Ironicamente, é ela que se destina em sua quase totalidade a aplicações descartáveis, tendo como destino principal, a indústria de bebidas carbonatadas.

#### 2.4.3 – Poli(tereftalato de etileno) grau garrafa reciclado

Por motivos estritamente econômicos, o tipo de reciclagem predominante para o PET é a reciclagem mecânica, embora a reciclagem química do PET esteja intimamente ligada à sua própria história porque surgiu quase que conjuntamente com o lançamento da resina em escala comercial (meados do século passado, embora, com pouca ou nenhuma divulgação). No Brasil a reciclagem química co-existe, ou como reciclagem primária (para o PET têxtil), ou no caso do PET tipo garrafa para produção de resinas insaturadas. Apesar do seu reaproveitamento em outros segmentos da indústria química, de tintas e vernizes, o PET grau garrafa passa primeiro pela reciclagem físico-mecânica. Para o Brasil, cuja demanda de PET virgem tem sido (até o presente momento) superior à produção do mesmo, em que pesem as restrições legais para o segmento de alimentos, a reciclagem do PET vem ajudando a diminuir essa dependência, uma vez que o avanço tecnológico e o índice de reciclagem estão em franco crescimento, aumentando ano após ano, superando inclusive (devido a razões socioeconômicas) o índice de reciclagem do PET nos Estados Unidos da América (EUA). O índice de reciclagem, que é a razão da quantidade reciclada pela demanda (quantidade reciclada /demanda) x 100, atingiu a marca dos 48% em

2004. Na figura 2.4 pode ser vista a evolução dos índices de reciclagem no Brasil versus a evolução dos mesmos nos EUA.

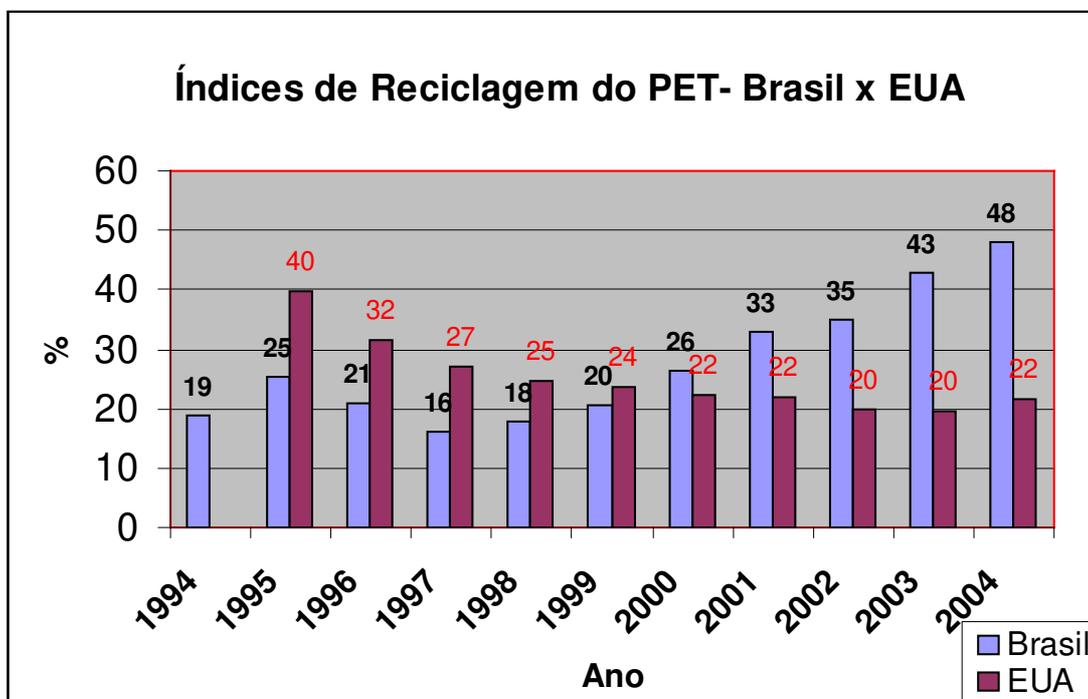


Figura 2.4: Gráfico dos índices de reciclagem do PET no Brasil (em %) no período de 1994 a 2004 versus os índices de reciclagem do PET nos EUA (fonte ABIPET).

## 2.5 – Argilas

O termo argila é normalmente empregado quando se faz referência a um material terroso, de granulação fina, que adquire comportamento plástico conformável, ao ser misturado a uma quantidade pequena de água. Com o uso de técnicas de raios-X, mostrou-se que as argilas são constituídas predominantemente por um grupo de substâncias cristalinas conhecidas como minerais argilosos. Todas essas substâncias são essencialmente silicatos de alumínio hidratados. Em alguns casos, o alumínio é substituído parcialmente pelo magnésio ou pelo ferro (DANA e HURLBUT, 1969).

### 2.5.1 – Silicatos

Com algumas exceções, todos os minerais que formam as rochas ígneas são silicatos, constituindo assim bem mais que 90 % da crosta terrestre. De cada 100 átomos da crosta terrestre, mais de 60 são de oxigênio, acima de 20 de silício, seis a sete de alumínio e uns dois átomos (em cada 100), correspondem a presença dos elementos, ferro, cálcio, magnésio e potássio. Desse modo, podemos imaginar a crosta terrestre como uma estrutura de íons de oxigênio ligados em configurações de maior ou menor complexidade, pelos íons pequenos altamente carregados de silício e alumínio. Os interstícios dessa estrutura mais ou menos contínua de oxigênio-silício e alumínio, estão ocupados pelos íons de magnésio, ferro, cálcio, sódio e potássio em estados de coordenação adequados a seus raios individuais.

A unidade fundamental sobre a qual se baseia a estrutura de todos os silicatos consiste em quatro íons de oxigênio nos vértices de um tetraedro regular, rodeando os íons de silício tetravalente e coordenados por este. Os silicatos são usualmente subdivididos em diversas classes, as quais podem ser vistas na tabela 2.1. Os materiais argilosos pertencem a classe dos filossilicatos, cujo nome vem do grego: (*phylon* = folha). Todos os seus membros apresentam estrutura folheada constituída de lamelas e, em geral, são moles e de densidade relativamente baixa. Suas lamelas de clivagem podem mostrar flexibilidade e mesmo elasticidade. Todas estas peculiaridades características originam-se da predominância, na estrutura dos silicatos, da folha ou camada de silício-oxigênio estendida indefinidamente. A montmorilonita, sobre a qual já abordamos anteriormente, pertence ao grupo estrutural dos filossilicatos 2:1; ou seja, é um material argiloso composto de camadas de silicato t-o-t (tetraédrica- octaédrica-tetraédrica). A montmorilonita é o material argiloso de maior ocorrência na bentonita. A bentonita, constituída de cinza vulcânica alterada, tem a propriedade de aumentar várias vezes o seu volume original quando mergulhada em água.

Um esquema da estrutura dos filossilicatos do grupo 2:1 é mostrado na fig. 2.5. Todos estes silicatos são caracterizados por uma grande área superficial (700-800 m<sup>2</sup>/g no caso da montmorilonita)

**Tabela 2.1 – Classificação dos Silicatos (DANA e HURLBUT, 1969)**

Classe*	Arranjos dos Tetraedros SiO <sub>4</sub>	RELAÇÃO Si:O	Exemplo de Mineral
Nesosilicatos	Isolados	1:4	Olivina (Mg,Fe) <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>
Sorosilicatos	Duplo	2:7	Hemimorfita Zn <sub>4</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )(OH).H <sub>2</sub> O
Ciclossilicatos	Anéis	1:3	Berilo Be <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> (Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub> )
Inossilicatos	Cadeias (simples) Cadeias (duplas)	1:3 4:11	Enstatita Mg <sub>2</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ) Tremolita Ca <sub>2</sub> Mg <sub>5</sub> (Si <sub>8</sub> O <sub>22</sub> )(OH) <sub>2</sub>
<u>Filossilicatos</u>	<u>Folhas</u>	2:5	Talco Mg <sub>3</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )(OH) <sub>2</sub>
Tectossilicatos	Estruturas Tridimensionais	1:2	Quartzo, SiO <sub>2</sub>

(\*)Os prefixos vêm do grego: neso, ilha; soro, grupo; cyclo, anel; ino, cadeia ou fio; phyllo, folha; tecto, estrutura tridimensional.

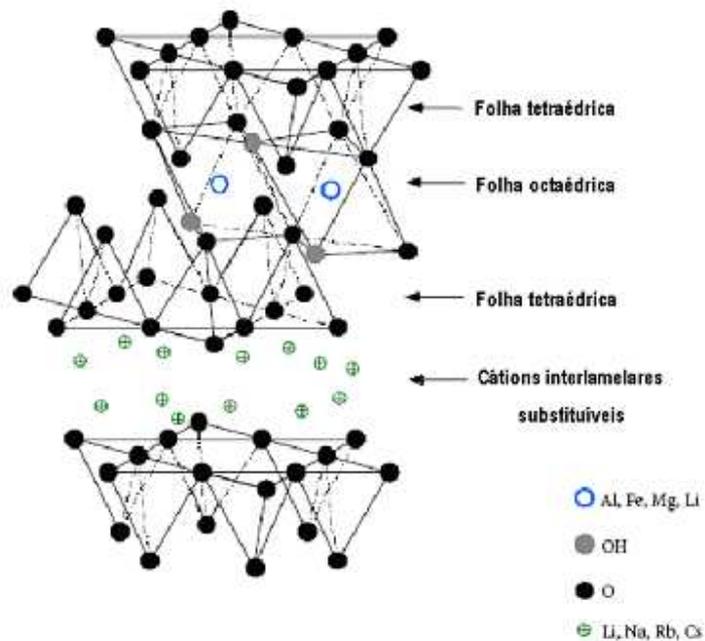


Figura 2.5: Esquema da estrutura dos filossilicatos do grupo 2:1 (grupo t-o-t)

(GIANNELIS et al, 1.999)

## 2.6 – Preparação de nanocompósitos de matriz polimérica

Várias metodologias têm sido desenvolvidas para o preparo de nanocompósitos de matriz polimérica, entre elas podemos destacar a polimerização *in situ*, a intercalação a partir de uma solução e a intercalação no estado fundido. Pode-se ainda citar uma variação desta última técnica, que seria o *Water-assisted process*, ou a intercalação no estado fundido com adição de água durante o processamento por extrusão (DASARI, 2005); e a síntese *template*, a qual é uma variação da polimerização *in situ*. Neste breve sumário discutiremos apenas as três primeiras.

A polimerização *in situ* foi o primeiro método utilizado para sintetizar nanocompósitos polímero-argila e atualmente é o processo convencional de síntese de nanocompósitos com matriz termofixa. Neste método a argila organofílica é dispersa e dilatada (inchada) em um monômero líquido ou em uma solução contendo o monômero. Primeiro o monômero migra para dentro das galerias da argila, para depois ocorrer a reação de polimerização, inclusive entre as superfícies intercaladas. A reação de polimerização pode ser iniciada por calor, radiação ou por outro agente de cura adequado.

Na intercalação a partir de uma solução (também chamada técnica da esfoliação-adsorção), a argila é primeiramente esfoliada em um solvente em que o polímero ou prépolímero seja solúvel, como água, clorofórmio ou tolueno (RAY, 2003). A seguir, uma solução do polímero nesse solvente é adicionada à dispersão. A vantagem deste método é que a força que mantém as camadas (folhas) de argila são fracas, podendo assim, o material ser disperso com facilidade em solvente adequado, sendo o polímero adsorvido nessa estrutura esfoliada. Após essas etapas, o solvente é retirado por evaporação. A grande desvantagem desse método é a utilização de grandes quantidades de solvente, limitando assim o uso a aplicações em pequena escala.

O método da intercalação no estado fundido tem duas grandes vantagens sobre as duas metodologias descritas acima; a primeira delas, é que o método é ecologicamente correto por não envolver o uso de solventes. A segunda, é que o

método é compatível com os processos correntemente utilizados na indústria, tais como extrusão e moldagem por injeção. Nesta metodologia, a argila é misturada fisicamente com o polímero e, em seguida, a mistura é processada no estado fundido (ou amolecido) sob cisalhamento, geralmente em extrusora de dupla rosca. Se as superfícies das folhas (camadas) de argila forem compatíveis com o polímero, o mesmo pode mover-se por entre as camadas para formar nanocompósitos com estrutura intercalada ou esfoliada (figura 2.2), como discutido na seção 2.3.1.

## 2.7 – Técnicas de caracterização dos nanocompósitos

### 2.7.1 – Difração de raios-X

A difração de raios-X tem se mostrado uma poderosa ferramenta tanto para auxiliar a compreensão das estruturas dos arranjos atômicos e moleculares, bem como no desenvolvimento de novos materiais. Através da difração de raios-X podemos determinar as distâncias interplanares e as estruturas cristalinas dos materiais sólidos.

#### 2.7.1.1 – Princípios

Os raios-X são radiações eletromagnéticas de elevadas energias e curtos comprimentos de onda. Eles são produzidos pelo bombardeamento de um alvo metálico com elétrons de alta energia. Os elétrons são emitidos de um filamento aquecido preso a um alto potencial negativo (geralmente 20-60kV) e são acelerados através do alvo preso a um potencial aterrado. Estes componentes são dispostos dentro de um tubo evacuado, para evitar o espalhamento de elétrons por átomos de gás no caminho do filamento para o alvo. Quando um elétron de alta energia passa através do alvo, ele sofre vários espalhamentos (*scattering*) e fótons são produzidos quando ele desacelera. Uma larga fração destes fótons possui energia na faixa do raio-X, formando uma distribuição de energia contínua.

Um segundo processo, que é mais importante para a geração de raios-X para fins analíticos, ocorre quando um elétron acelerado do feixe primário, ao chocar-se com um átomo do alvo ejetar um elétron do cerne (das camadas de elétrons mais internas) desse átomo do alvo. Forma-se assim uma vacância, isto faz com que um elétron de um nível de energia mais alto salte para o nível de energia mais baixo para restaurar o equilíbrio da estrutura, acompanhado da emissão de um fóton de raio-X. O fóton de raio-X possui uma energia igual a diferença em energia quântica entre os dois níveis (camadas) participantes, com um determinado valor. Deste modo, a substancial porção do espectro de raio-X emitido pelo alvo irá ter esse valor de energia discreta, característica do(s) elemento(s) químico(s) presente(s) no alvo.

Idealmente, a fonte de raios-X deve conter um comprimento de onda somente (mono-energético), assim os alvos são feitos por um único elemento, usualmente, cobre, ferro, cobalto ou cromo. O componente de raio-X mais intenso é aquele produzido por elétrons que se deslocam da segunda camada (L), para a primeira camada (K). Tal componente é denominado de  $K_{\alpha}$  e pode ser separado do resto do espectro pelo uso de filtros para absorver os componentes indesejáveis. Se for necessário remover componentes (do feixe) que por estarem muito próximos dos raios-X  $K_{\alpha}$  não permitam a sua remoção por filtros, pode-se empregar um cristal orientado (cuja resolução é superior a dos filtros) de maneira que ele difracte somente uma banda muito estreita de comprimentos de onda e essa radiação difratada é usada como fonte. Esses comprimentos de onda são da ordem e magnitude dos espaços atômicos nos sólidos. Quando um feixe de raios-X incide sobre um material sólido, uma fração deste feixe se dispersa, ou se espalha em todas as direções pelos elétrons associados a cada átomo, ou íon, que se encontre na trajetória do feixe. Para que a difração ocorra, dois raios (da magnitude dos raios-X) monocromáticos, e em fase, com comprimento de onda  $\lambda$ , devem incidir sobre dois planos paralelos.

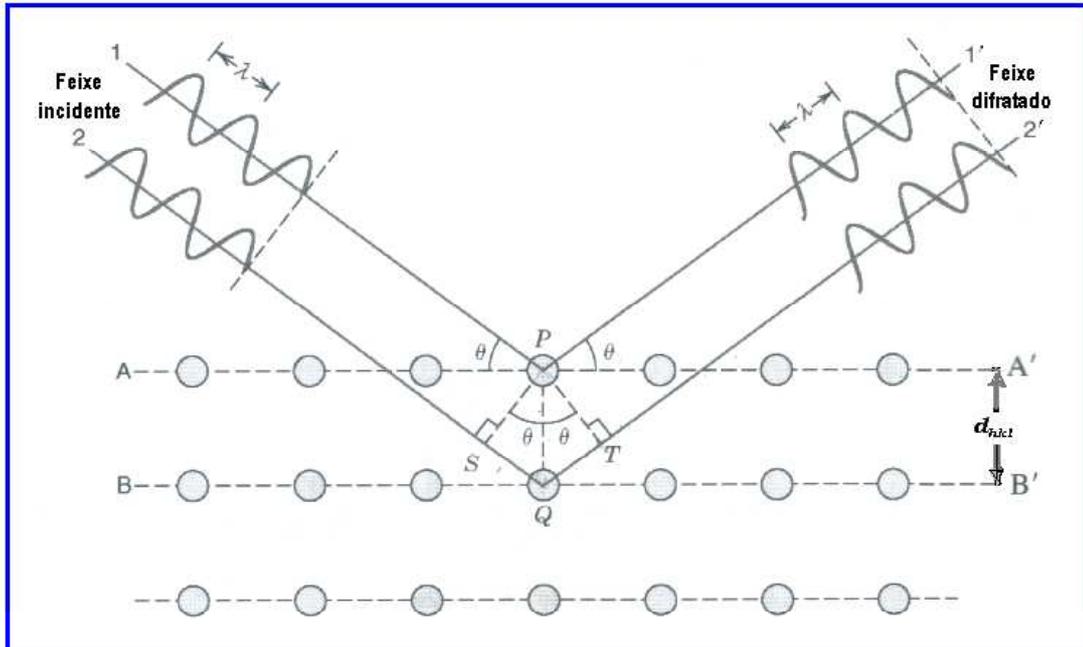


Figura 2.6: Difração de raios X por planos de átomos (A-A' e B-B')  
(CALLISTER, 2002)

Como mostra a Fig. 2.6, os dois raios desse feixe são dispersos pelos átomos Q e P. Se a diferença entre os comprimentos das trajetórias entre 1-P-1' e 2-Q-2', isto é (QS+ QT) for igual a um número inteiro "n" de comprimentos de onda, uma interferência construtiva irá ocorrer. As equações abaixo são as condições para que ocorra a difração de raios-X.

$$n\lambda = SQ + QT \quad [2.3]$$

ou

$$n\lambda = d_{hkl} \sin\theta + d_{hkl} \sin\theta \quad [2.4]$$

ou ainda

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad [2.5]$$

A equação 2.5 é conhecida como lei de Bragg, sendo que n pode ser qualquer número inteiro (1, 2 ou 3) e hkl são os índices de Miller para um plano cristalográfico ( $d_{hkl}$  equivale à distância interplanar  $d_{001}$ ).

### 2.7.2 – Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) é apropriadamente empregada na investigação das estruturas cristalinas, orientação e morfologia de materiais, permitindo a identificação mais detalhada das características morfológicas inerentes à amostra examinada. Esta técnica é capaz de fornecer informações em nível de 0,1 nm. Esta alta resolução, entretanto, é dificilmente alcançada em materiais poliméricos, onde resoluções mais modestas na faixa de 1-100 nanômetros são normalmente atingidas.

Os fundamentos da MET baseiam-se nos mesmos princípios da microscopia ótica de luz transmitida. A diferença fundamental entre estas duas técnicas resume-se na fonte. A luz visível utilizada na microscopia ótica de luz transmitida é substituída por um feixe de elétrons acelerados. A fonte de elétrons mais comum é um filamento de tungstênio em formato de U, aquecido por uma fonte de baixa voltagem. O filamento é mantido num alto potencial negativo e os elétrons são acelerados através de uma chapa anódica, mantida num baixo potencial positivo, formando um feixe mono-energético que passa através de um orifício central do anodo.

A aceleração dos elétrons em um campo magnético de algumas dezenas de milhares de volts resulta em um comprimento de onda (do feixe de elétrons) da ordem de ângstrons ( $\lambda = 0,27$  nm a 200 kV e  $\lambda = 0,39$  nm a 100 kV). A resolução teórica de uma imagem de MET pode aproximar-se do comprimento de onda dos elétrons incidentes, embora essa resolução não seja atingida devido aos defeitos da lente, como a aberração esférica, e pela deficiência dos sistemas de detecção.

A maioria dos instrumentos de MET são providos de um potencial na faixa de 20-100 kV, embora instrumentos na faixa de 200 kV e 400 kV já sejam comumente encontrados. Mais raros são os instrumentos com potenciais de um ou mesmo 1,2 MV; porém, eles já foram desenvolvidos. Com amostras poliméricas, entretanto, os problemas de danos causados pela radiação limitam o uso da mesma entre 100-150 kV

Uma desvantagem da MET é que a espessura do corpo de prova utilizado necessita ser muito pequena, preferencialmente menor que 100nm e não maior

que 1 $\mu$ m (CAMPBELL, 2000), o que é muitas vezes difícil de se obter sem danificar a amostra pelas técnicas disponíveis de preparo.

### 2.7.3 – Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) mede a diferença entre a quantidade de calor requerida para aumentar ou diminuir a temperatura da amostra e a quantidade de calor requerida para aumentar ou diminuir a temperatura de um material inerte, tomado como padrão de referência. Quando a amostra passa por uma transição térmica, maior ou menor quantidade de calor será necessária para manter a amostra na mesma temperatura da referência. Por exemplo, uma mudança na curva do calorímetro na forma de degrau, indica a mudança do calor específico devido à transição vítrea ( $T_g$ ). Praticamente todos os processos químicos e físicos envolvem mudança de entalpia ou calor específico. Assim, a DSC é usada para avaliar as mudanças químicas e físicas que ocorrem nos sistemas poliméricos.

A técnica de DSC permite, entre outras coisas, determinar a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), como já mencionado, a temperatura de fusão ( $T_m$ ) e o grau de cristalinidade ( $\chi_c$ ). Este último pode ser determinado a partir da razão entre a entalpia de fusão (medida) do material em análise, e a entalpia de fusão (teórica) do mesmo, com 100% de cristalinidade. A norma ASTM D 3418 descreve os procedimentos envolvidos nestas análises. Esta técnica tem como vantagens, o uso de quantidade reduzida de amostra e a rapidez da análise.

### 2.7.4 – Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica é uma técnica que mede continuamente a mudança de massa (perda ou ganho) de uma amostra em função da temperatura e/ou tempo, enquanto esta é submetida a um programa controlado de temperatura. É uma técnica quantitativa, utilizada com frequência para analisar a composição de uma substância com aplicação nos campos de plásticos,

elastômeros e na análise de minerais e cerâmicas, encontrando aplicações também na indústria química e farmacêutica.

Em polímeros a perda de massa ocorre quando as substâncias voláteis, usualmente absorvidas pelos mesmos, são eliminadas à medida que a amostra é aquecida à taxa constante de temperatura em função do tempo. A temperaturas mais altas tem lugar a degradação do polímero, com a formação de produtos voláteis o que também resulta em perda de massa. O controle da atmosfera quando esta tem influência no processo de degradação, é um fator importante. Tipicamente os ensaios são efetuadas usando-se ar quando a influência não é relevante, nitrogênio quando se deseja uma atmosfera inerte e oxigênio quando se deseja uma atmosfera reativa.

Um exemplo típico de uma curva de TGA e sua derivada (DTG) é apresentado no gráfico abaixo.

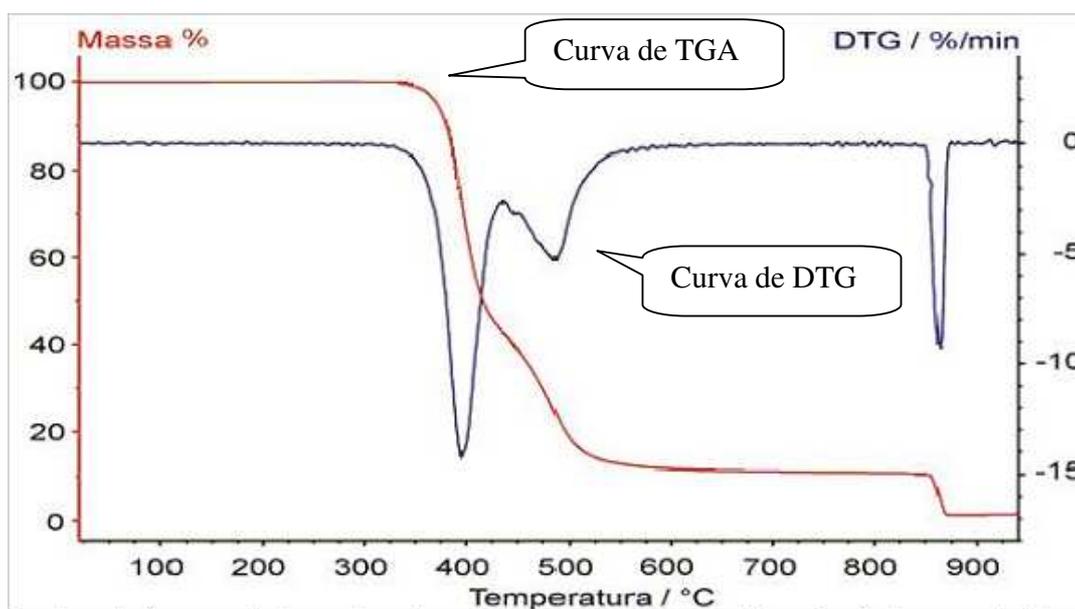


Figura 2.7: Curvas típicas de análise termogravimétrica (TGA) e sua derivada DTG  
(WENDEHAUSEN, 2004)

A ordenada é apresentada usualmente em percentual de massa ao invés de massa total o que facilita a comparação de curvas. A derivada termogravimétrica (DTG ou  $dm/dt$ ) facilita a visualização das etapas de decomposição e é facilmente comparada a outras medidas.

### 2.7.5 – Ensaio mecânico de tração (VAN VLACK, 1984; CALLISTER, 2002)

As propriedades de tração referem-se ao comportamento característico de um material quando submetido a forças que tendem a tracioná-lo. A tensão máxima, ou limite de resistência à tração, refere-se a tensão que pode ser suportada, sem a ocorrência de uma fratura.

Existem três modos principais segundo os quais uma carga (força) pode ser aplicada: tração, compressão e cisalhamento. Um dos ensaios mecânicos mais comuns é executado sob tração. Ele é comumente usado para avaliar diversas propriedades mecânicas dos materiais, onde uma amostra é deformada, geralmente até sua fratura. A máquina de ensaios de tração é projetada para alongar o corpo de prova a uma taxa constante, além de medir continuamente e simultaneamente a carga instantânea aplicada. Esta carga de tração é aplicada uniaxialmente, ao longo do eixo mais longo de um corpo de prova padrão, sendo que o mesmo é tracionado a uma velocidade constante da garra superior (*cross-head*) da máquina de ensaio. A norma ASTM D 638 especifica as dimensões desses corpos de prova para polímeros.

Devemos identificar pelo menos duas resistências: uma para o escoamento inicial e outra para a máxima carga que um material pode suportar. A deformação elástica inicial, correspondente à parte linear da curva, é essencialmente proporcional à tensão, sendo reversível após a remoção da mesma. O módulo de elasticidade, ou módulo de Young, é então definido como a razão entre a tensão ( $\sigma$ ) e a deformação reversível ( $\delta$ ):

$$E = \sigma / \delta \quad [2.6]$$

Onde ( $E$ ) é o módulo de Young, cuja unidade métrica é o Pascal (Pa) ou mais comumente mega Pascal (MPa).

Em tensões mais elevadas, pode ocorrer um deslocamento permanente entre os átomos (ou moléculas) de um material. Esta parcela permanente que excede a parcela de deformação elástica, não é reversível, o que pode ser constatado pela remoção dos esforços antes aplicados; a ela denominamos de deformação plástica.

A ductilidade, deformação plástica requerida para a fratura, pode ser expressa como um alongamento percentual.

#### 2.7.6 – Ensaio de impacto (*CALLISTER, 2002 ; VAN VLACK, 1984*)

A maioria dos ensaios comumente empregados para avaliar as propriedades dos materiais não avalia o comportamento dos mesmos quando submetidos a esforços dinâmicos; entretanto, a maioria das máquinas e equipamentos, quando em funcionamento, está submetida a esses esforços.

As fraturas produzidas por impacto podem ser frágeis ou dúcteis. As fraturas frágeis caracterizam-se pelo aspecto cristalino e as fraturas dúcteis apresentam aparência fibrosa. Os materiais frágeis rompem-se sem nenhuma deformação plástica, de forma brusca; por isso, esses materiais não podem ser utilizados em aplicações que envolvam esforços bruscos, como eixos de máquinas, bielas etc. Estes tipos de aplicações requerem materiais com capacidade de absorver energia e dissipá-la, para que a ruptura não ocorra, ou seja, materiais que apresentem tenacidade. A tenacidade se refere ao total de energia absorvida por um material durante a sollicitação que o levou a ruptura. Tenacidade pode então ser definida como a energia necessária para a falha por fratura, sendo que essa energia, no Sistema Internacional, é expressa em joules. Como ocorre com os metais, os polímeros podem exibir fraturas dúcteis ou frágeis quando submetidos a cargas de impacto, dependendo da temperatura, do tamanho da amostra, da taxa de deformação e do modo do carregamento.

Os ensaios de impacto se caracterizam por submeter os corpos de prova ensaiados a uma força brusca e repentina, que deve levá-los à ruptura. Tanto a tenacidade à fratura em deformação plana, quanto esses ensaios de impacto, determinam as propriedades de fratura dos materiais. A primeira é de natureza quantitativa; os resultados dos ensaios de impacto, por outro lado, são de natureza mais qualitativa e são usados principalmente em termos relativos para efetuar comparações. Quando os objetivos são projetos de engenharia, os valores absolutos das energias de impacto possuem pouco significado sendo empregados de maneira restrita (*CALLISTER, 2002*).

### 2.7.6.1 – Ensaio e normas

Os ensaios de Charpy e Izod são dois dos vários procedimentos usados para se medir a tenacidade dos materiais. A norma ASTM D 256 padroniza estes ensaios para os materiais poliméricos. Tanto na técnica Charpy, como na técnica Izod, o corpo de prova possui o formato de uma barra com seção reta no qual é usinado um entalhe geralmente em formato de “v”. A principal diferença entre a técnica Izod e a Charpy é que no ensaio Charpy o golpe é desferido na face oposta ao entalhe, e no ensaio Izod é desferido no mesmo lado do entalhe.

O equipamento mais comumente utilizado para estes ensaios de impacto é o martelo pendular, sendo que o corpo de prova fica posicionado na base do equipamento e a carga é aplicada como um impacto instantâneo do martelo de pêndulo. O pêndulo é elevado a uma certa altura, fixa, adquirindo uma energia inicial. Ao ser liberado, ele encontra no seu percurso o corpo de prova, que se rompe exatamente no entalhe, que atua como um ponto de concentração de tensões. A sua trajetória continua até certa altura, inferior à posição inicial onde o pêndulo apresenta uma energia final, a qual é inferior à energia inicial. A diferença entre a energia inicial e final corresponde à energia absorvida pelo material. Na figura 2.8 encontra-se uma ilustração do equipamento utilizado para este tipo de teste.

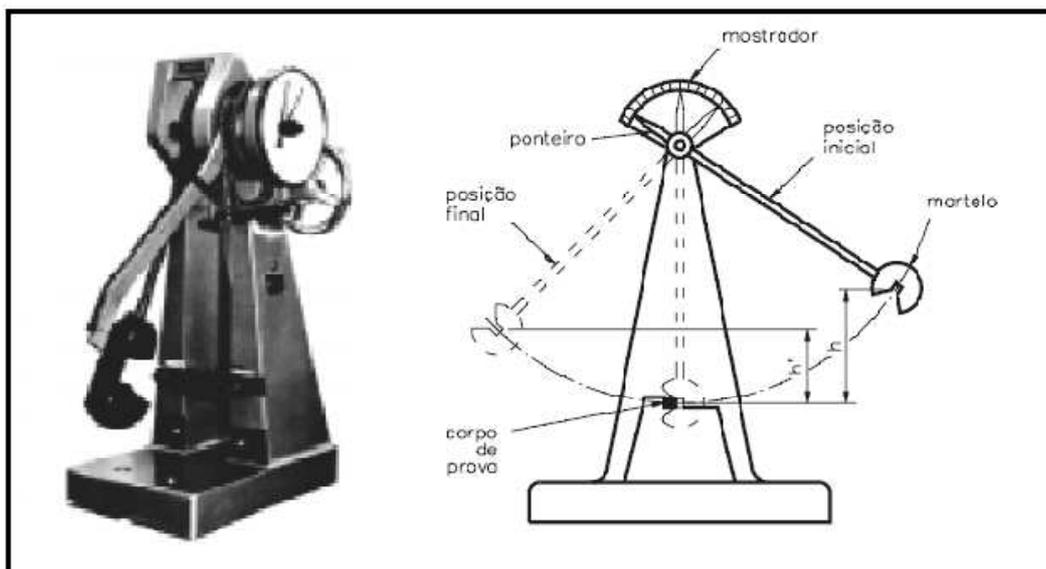


Figura 2.8: Equipamento comumente utilizado para os ensaios de impacto de materiais

A máquina de ensaio de impacto é dotada de uma escala, que indica a posição do pêndulo, e é calibrada de modo a indicar a energia potencial. A fórmula para calcular a energia potencial ( $E_p$ ) é:

$$E_p = m \cdot g \cdot h \quad [2.7]$$

Onde:

$m$  = massa

$g$  = aceleração da gravidade

$h$  = altura

No ensaio de impacto, a massa do martelo, a aceleração da gravidade, bem como a altura inicial, são conhecidas. A única variável desconhecida é a altura final, a qual é obtida pelo ensaio.

O mostrador da máquina simplesmente registra a diferença entre a altura inicial e a altura final, após o rompimento do corpo de prova, numa escala relacionada com a unidade de medida adotada.

#### 2.7.7 – Viscosidade intrínseca $[\eta]$

A existência de uma relação entre o tamanho molecular e a viscosidade das soluções macromoleculares torna possível a determinação da massa molar a partir da medição da viscosidade de soluções diluídas de macromoléculas, embora este método não seja absoluto pois a viscosidade não depende apenas da massa molar (CANEVAROLO, 2002). Devido a sua praticidade e a simplicidade dos equipamentos empregados, este é um método amplamente utilizado não só para a determinação de massa molar, mas principalmente para o controle dos processos produtivos de muitos materiais poliméricos. No caso do PET, a viscosidade intrínseca faz obrigatoriamente parte de suas especificações, substituindo assim, de maneira prática o valor da massa molar média do material polimérico.

A medida da viscosidade de soluções é normalmente efetuada, pela comparação entre o tempo de escoamento  $t$ , requerido para que um dado volume de solução polimérica altamente diluída passe através de um tubo capilar, e o tempo requerido para o escoamento do solvente puro  $t_0$ . A viscosidade relativa  $\eta_r$  é a razão entre  $t$  e  $t_0$ .

Viscosidade relativa:  $\eta_r = t / t_0$  [2.8]

Viscosidade específica:  $\eta_{sp} = \eta_r - 1$  [2.9]

Viscosidade reduzida:  $\eta_{red} = \eta_{sp} / c$  [2.10]

Viscosidade inerente  $\eta_{iner} = (\ln \eta_r) / c$  [2.11]

Viscosidade intrínseca  $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} [\eta_{sp}/c]$  [2.12]

Através de várias medidas de tempo de escoamento  $t$  de soluções poliméricas, a diferentes concentrações, e de  $t_0$ , tempo de escoamento do solvente puro, obtém-se os valores das viscosidades relativas. A partir desses valores, é possível calcular-se a viscosidade intrínseca do material, aplicando-se as equações acima. e construindo-se um gráfico da viscosidade reduzida ( $\eta_{sp}/c$ ) em função da concentração ( $c$ ) em dl/g. A viscosidade intrínseca  $[\eta]$ , também conhecida como número de viscosidade limite, é obtida extrapolando-se a reta para o limite, onde a concentração ( $c$ ) é igual a zero (fig. 2.9).

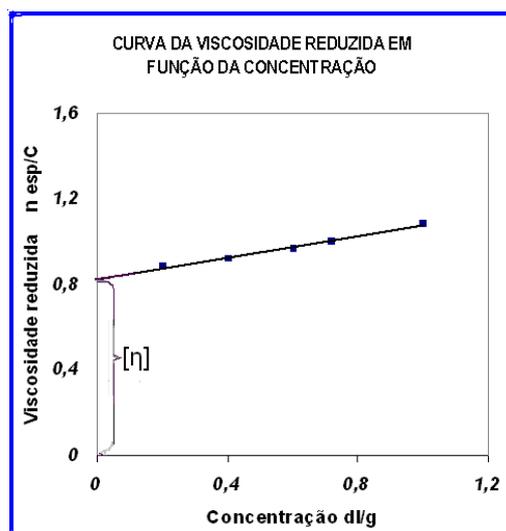


Figura 2.9: Curva de viscosidade reduzida (número de viscosidade) em função da concentração das soluções diluídas. Da extrapolação da curva obtida para a concentração zero obtém-se o valor da viscosidade intrínseca  $[\eta]$ .

A norma ASTM D 4603 descreve os procedimentos, indicando inclusive solventes, para a determinação da viscosidade inerente do PET onde, de maneira análoga à descrita acima (e mostrada na figura 2.9 para a viscosidade reduzida) pode-se também (a partir das viscosidades inerentes de diferentes concentrações) calcular a viscosidade intrínseca do mesmo (CANEVAROLO, 2002).

Na prática, para controle de processos produtivos, ou se utiliza diretamente os valores da viscosidade relativa ou específica, medindo-se os tempos de escoamento em apenas uma solução diluída (geralmente com 0,5 % do polímero); ou, a partir do valor dessa viscosidade relativa,  $\eta_r$ , calcula-se a viscosidade intrínseca aplicando-se a relação de Billmeyer, (equação 2.13), ou ainda a de Solomon e Ciuta, (equação 2.14), sendo estas metodologias conhecidas como método de ponto único.

$$[\eta] = 0,25 (\eta_r - 1 + 3 \ln \eta_r)/c \quad [2.13]$$

$$[\eta] = [2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)]^{1/2} /c \quad [2.14]$$

Entretanto, a viscosidade intrínseca pode ser correlacionada à massa molecular média  $\bar{M}_v$  (massa molecular média viscosimétrica) aplicando-se a equação de Mark-Houwink (2.15).

$$[\eta] = K (\bar{M}_v)^a \quad [2.15]$$

Onde (K) e (a) são constantes empíricas, válidas para cada sistema, ou seja, para cada combinação polímero/solvente/temperatura, devendo ser determinadas experimentalmente a partir de métodos absolutos (CAMPBELL, 2000), sendo que para a condição teta ( $\theta$ ) o valor de “a” é 0,5. A condição  $\theta$  ocorre quando um polímero de massa molar infinitamente alta apenas incha mas não dissolve em um solvente.

A viscosimetria de soluções diluídas é um método secundário usado largamente na determinação de massas moleculares de polímeros e no controle produtivo dos mesmos.

## **CAPÍTULO 3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **3.1 – Introdução**

As propriedades dos nanocompósitos de matriz polimérica e argila, com uma magnitude até então sem precedentes, foram pela primeira vez demonstradas por um grupo de pesquisadores dos laboratórios do centro de pesquisa da empresa japonesa Toyota, na década de 80 (BOURBIGOT et al., 2002). Esses pesquisadores relataram que com uma carga inorgânica de apenas 2% em volume, era possível dobrar o valor do módulo e a resistência à tração em nanocompósitos de poliamida 6/montmorilonita (MMT), e ainda, que a temperatura de deflexão térmica (HDT) do nanomaterial podia aumentar em até 100 °C, estendendo assim, a faixa de utilização desses compósitos para ambientes que atinjam temperaturas acentuadamente mais elevadas. Adicionalmente, VAIA et al., (1993) relataram a aplicabilidade do método da intercalação direta no estado fundido, de uma forma quase generalizada, a uma série de diferentes polímeros largamente comercializados, desde o poliestireno (PS) absolutamente apolar, passando pelo poli(tereftalato de etileno) fracamente polar, até o náilon fortemente polar. Estes trabalhos revitalizaram o interesse e a pesquisa por nanocompósitos, de matriz polimérica e argila organofílica, de forma intensa e globalizada (GIANNELIS et al., 1999; RAY et al., 2003).

Neste capítulo, é apresentado um breve relato de alguns trabalhos efetuados por diversos pesquisadores ou grupos de pesquisa, cujas áreas de atuação englobam nanocompósitos de argila organofílica e matriz polimérica ou assuntos a elas relacionados. Os principais resultados obtidos por esses pesquisadores são aqui brevemente discutidos e/ou relatados. Essas pesquisas forneceram os subsídios para a realização do presente trabalho.

### **3.2 – Levantamento bibliográfico**

Recentemente, dois importantes e extensos estudos englobando aspectos acadêmicos e industriais que envolvem os nanocompósitos de matriz polimérica

foram publicados: o de GIANNELIS et al., (1999) que discutiu as propriedades dinâmicas e estáticas de polímeros confinados em comparação com o comportamento destas mesmas propriedades em massa e o trabalho de RAY e seu grupo de pesquisa (2003), os últimos, elaboraram uma ampla revisão abordando a preparação, a caracterização, os materiais utilizados, as propriedades e o comportamento térmico e reológico, e ainda os processos que envolvem a obtenção de nanocompósitos

KAWASSUMI et al. (1997), partindo do princípio de que a dispersão homogênea e esfoliada das camadas do silicato só pode ser alcançada quando os polímeros contêm grupos funcionais polares, sugeriu que aqueles que não apresentam estas características necessitam de compatibilizantes. Assim, prepararam e investigaram a eficiência da intercalação de argilo derivados de estearilamônia em dois tipos de diferentes argilas: mica sintética fluorinada e montmorilonita sódica, utilizadas na produção de diversos tipos de nanocompósitos pelo método de intercalação no estado fundido. O polipropileno foi utilizado como matriz polimérica e além das argilas tratadas, dois tipos de oligômeros de polipropileno, modificados com diferentes quantidades de anidrido maléico, foram também utilizados como compatibilizantes nas formulações. Os melhores resultados em termos de módulo de armazenamento foram obtidos para os híbridos que utilizaram mica, e oligômeros com menor teor de anidrido maléico. O fato das formulações onde apenas as argilas modificadas (sem oligômeros modificados) não apresentarem efeitos reforçantes elevados, levou os autores à conclusão de que o efeito reforçante deve ser atribuído à estrutura híbrida, na qual as camadas de silicato estão dispersadas homoganeamente. Eles sugeriram que o compatibilizante utilizado deve incluir uma certa quantidade de grupos funcionais polares para serem intercalados entre as camadas de silicato através das ligações de hidrogênio, mas que ao mesmo tempo deve ser bem miscível com a matriz polimérica, alertando que o excesso de grupos funcionais polares pode afetar a sua miscibilidade com a mesma. Um conteúdo otimizado de grupos funcionais polares é portanto necessário para a obtenção de híbridos.

DASARI e seu grupo (2005) estudaram os efeitos característicos da montmorilonita (MMT) de sódio como recebida e da MMT organicamente

modificada, nos nanocompósitos de nylon 6, comparando-os aos da matriz polimérica pura. O surfactante utilizado para modificar a argila foi o sal quaternário de amônio  $[(C_{18}H_{37})_2N^+(CH_3)_2]$ . Na preparação dos nanocompósitos utilizando MMT de sódio como recebida, os autores utilizaram também, além do processamento tradicional de extrusão no estado fundido, um processamento alternativo: extrusão no estado fundido com adição de água durante o processamento (“*water-assisted process*”). A esfoliação foi alcançada nos nanocompósitos preparados com MMT organicamente modificada e nos nanocompósitos preparados com MMT sódica (como recebida), processados com ajuda de água para auxiliar na esfoliação da argila. A pior dispersão foi apresentada pelos compósitos obtidos a partir da MMT de sódio preparados pelo método tradicional de extrusão no estado fundido. Os nanocompósitos processados com auxílio de água, bem como os preparados com MMT organicamente modificada, pelo método tradicional de extrusão no estado fundido, alcançaram o esfoliamento. O melhor efeito reforçante pôde ser observado nos nanocompósitos preparados com MMT de sódio pelo método que utiliza água para auxiliar na esfoliação, seguido pelos preparados pelo método tradicional de extrusão, empregando a MMT organicamente modificada, como foi demonstrado nas medidas obtidas nos testes de tração. Em contrapartida, estes mesmos nanocompósitos foram os que tiveram o pior desempenho nos testes de alongamento à ruptura, respectivamente. Os testes de resistência ao desgaste mostraram resultados com maior complexidade de interpretação; entretanto, os autores concluíram que o compósito mais adequado com relação a uma superior resistência ao desgaste deveria reunir uma boa adesão interfacial entre a matriz e as partículas, bem como uma fina dispersão de camadas de argila esfoliadas. Assim, os nanocompósitos que apresentaram uma melhor combinação dessas propriedades foram os preparados com MMT organicamente modificada pelo processo convencional de extrusão no estado fundido.

TANOUE et al. (2006) trabalhando com matriz de poliestireno (PS) estudaram o efeito sobre as propriedades mecânicas e reológicas de nanocompósitos de PS/organoargila, utilizando uma extrusora de dupla rosca contrarrotacional operando em diferentes velocidades de rotação. Um copolímero de PS

foi alternativamente usado como compatibilizante. O fato de os autores terem obtido os mais altos módulos a uma rotação de rosca de 70 rpm, levou-os a concluir que existem condições de extrusão otimizadas para se obter os graus de esfoliação almejados da nanoargila na matriz polimérica.

PAIVA et al. (2006) prepararam e caracterizaram nanocompósitos de polipropileno graftizado com anidrido maleico e montmorilonita organofílica, Cloisite 20A, em diversas concentrações. A técnica de intercalação do fundido em extrusora de dupla rosca foi utilizada, conduzindo a obtenção de materiais com estruturas mistas esfoliadas/intercaladas, ao aumento de módulo, e propriedades de impacto que foram consideradas insatisfatórias pelos pesquisadores.

Na última década, muitos grupos de pesquisadores, entre eles, KE et al. (1998), IMAI et al. (2002), CHANG et al (2003), GUAN et al (2004), LEE et al. (2004) e ZHANG et al. (2004) prepararam nanocompósitos de poli(tereftalato de etileno) e filossilicatos por intercalação/polimerização *in situ* utilizando como fase de reforço a montmorilonita sódica (KE, 1998), (GUAN, 2004), (LEE, 2004), (CHANG, 2003) e (ZHANG,2004), e a mica expansível fluorada (IMAI, 2002). Os filossilicatos expansíveis escolhidos foram submetidos, antes do uso, a tratamentos com os mais diversos modificantes orgânicos, tais como os surfactantes de estabilidade térmica mais alta do que os sais de amônio, comumente utilizados no processo de intercalação no estado fundido. GUAN, (2004) utilizou um polímero solúvel em água para expandir a montmorilonita e, dessa forma, torná-la compatível com o poli(tereftalato de etileno). LEE et al. (2004), substituíram as tradicionais matérias primas do PET por oligômeros cíclicos do tereftalato de etileno, e procederam com a intercalação *in situ* com subsequente polimerização com abertura de anéis. Esses pesquisadores relataram a co-existência no produto final de intercalação e esfoliação e registraram ganhos nas propriedades mecânicas e térmicas dos nanocompósitos, embora maior complexidade tenha sido observada na avaliação dos ganhos e perdas nos trabalhos que objetivaram como produto final filamentos têxteis.

SOLÍS et al. (2004) estudaram a reologia e as propriedades mecânicas de nanocompósitos de PET/MMT, utilizando diversos compatibilizantes, tais como, anidrido maléico, pentaeritritol e cloretos de alquilamônio (com diferentes

comprimentos de cadeia); e MMT-Na<sup>+</sup>, com capacidade de troca catiônica de 135 meq/100g na preparação de todas as formulações com os diversos modificantes orgânicos. O método de preparação utilizado foi a intercalação no estado fundido, sendo que em seguida, os nanocompósitos foram moídos para obtenção dos corpos de prova, por processo de moldagem por injeção, para a determinação das propriedades mecânicas dos nanocompósitos. Os resultados revelaram um surpreendente aumento na magnitude das propriedades mecânicas (resistência à tração, módulo de Young e alongamento na ruptura) quando foi utilizada uma combinação de MMT tratada com anidrido maleico e MMT tratada com pentaeritritol na proporção de 2:1, respectivamente. Enquanto que a perda de viscosidade sob cisalhamento (*shear viscosity*) do PET extrusado foi relativamente pequena (de 400 para 300 Pa.s), a magnitude da queda observada nas amostras moldadas foi drástica (de 300 para 30-40 Pa.s). De fato, também o peso molecular médio (determinado através de cromatografia de permeação em gel (GPC)) nas amostras moldadas, apresentou drástica redução com a diminuição das propriedades viscoelásticas com relação ao PET como recebido, devido, principalmente, às etapas do processo.

PEGORETTI, et al. (2004), com o objetivo de estudarem a reologia, a morfologia, bem como a tensão-deformação uniaxial, além do comportamento nos experimentos de escoamento do PET reciclado e seus nanocompósitos, dispersaram dois tipos de argila (MMT) em diferentes quantidades para preparar nanocompósitos de PETr/MMT, pelo processo de intercalação no estado fundido. As nanocargas utilizadas foram MMTs comerciais, a MMT Na<sup>+</sup> natural, e a MMT modificada organicamente com o sal quaternário de amônio metil-2 etilhexil, e uma cadeia (cauda) hidrogenada oriunda de gordura animal (sebo) com uma composição média (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14). A intercalação foi alcançada com ambos os tipos de argila utilizados, embora a periodicidade lamelar d001 nos compostos preparados com MMT modificada organicamente, tenha tido um aumento pronunciadamente maior, 13,3 Å, contra os apenas 2,2 Å obtidos nos nanocompósitos que usaram a MMT inorgânica. As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura corroboraram com os resultados obtidos na difração de raios-X. As propriedades mecânicas dos nanocompósitos

preparados mostraram uma boa correlação com as morfologias observadas. Apesar de ambas as argilas causarem o aumento do módulo dos nanocompósitos de PETr, este efeito é mais relevante nos que foram preparados com argila tratada com o sal quaternário de amônio. O fato da resistência ao escoamento não sofrer redução com a incorporação das MMTs, foi apontado pelos autores como de excepcional importância pois evidencia a boa adesão interfacial entre as argilas e o PETr. A tensão na ruptura apresentou um leve decréscimo; enquanto que o alongamento na ruptura caiu drasticamente com o aumento da fração inorgânica. A compliância (que é o recíproco do módulo elástico) mostrou-se totalmente independente da tensão de tração aplicada, para tensões acima de 26 MPa, o que indica uma boa estabilidade dimensional

FORNES, et al. (2002), com a finalidade de estudar a influência da estrutura dos modificantes orgânicos da MMT nos nanocompósitos de matriz polimérica partiram de uma criteriosa seleção de modificantes orgânicos (uma série de sais orgânicos de aminas). Para averiguar essa influência, utilizando como matriz polimérica, o náilon 6, os autores prepararam nanocompósitos dessas nanoargilas, cujos modificantes foram cuidadosamente escolhidos de modo a identificar esses efeitos, e se possível, a extensão dos mesmos. Cada uma das MMTs organofílicas foi processada com náilon 6 de alto peso molecular (HMW), pela mistura no estado fundido, em extrusora de dupla rosca co-rotacional. Algumas das MMTs organofílicas selecionadas foram também processadas com matriz polimérica de náilon 6 de baixo peso molecular, para efeitos de comparação, pois eles constataram em trabalhos anteriores evidências da melhor intercalação/esfoliação com matrizes de alto peso molecular. Os autores concluíram que tanto para PA 6 de alto como para a PA 6 de baixo peso molecular, são características reforçantes das aminas surfatantes; (I)-uma longa cauda no surfatante (ao invés de uma cadeia curta); (II) apenas uma cauda (invés de duas); (III) uma quantidade estequiométrica de amina surfatante (invés de excesso). Nos sistemas envolvendo as matrizes de náilon 6 de alto e baixo peso molecular, a característica reforçante parece diminuir com relação à distância interplanar nas galerias da organo-argila original, ao contrário do relatado em literaturas anteriores. Fornes e sua equipe concluíram ainda que uma larga faixa

de propriedades pode ser obtida dependendo do tipo de organo-argila e da quantidade da carga utilizados. Por exemplo, uma longa cauda no surfatante conduz, geralmente, a um alto reforço, mas a uma baixa ductilidade; enquanto que surfatantes com duas caudas freqüentemente resultam em compósitos mais dúcteis, mas menos rígidos. Eles notaram que a rigidez e a ductilidade dos nanocompósitos seguem uma relação linearmente oposta com relação a quantidade de carga. Os desvios desta relação geral podem ser significativos na escolha da organo-argila selecionada para uma dada aplicação.

Quando se trabalha com matriz polimérica de PET, requerem-se elevadas temperaturas de processo, independentemente do emprego da metodologia *in situ* ou da metodologia de intercalação no estado fundido. Se a temperatura do processo excede a termo-estabilidade do modificante orgânico da argila, a decomposição do mesmo irá necessariamente ocorrer. Na tentativa de entender o comportamento térmico e a estabilidade termoquímica da MMT modificada por sais quaternários de amônia, Xie et al. (2001) estudaram em profundidade o comportamento térmico da MMT modificada com diferentes tipos de modificantes orgânicos derivados de surfatantes naturais (ex coco, gordura animal hidrogenada ou não hidrogenada). Também estudaram os respectivos sais quaternários de amônia desses surfatantes, os quais são comercialmente disponíveis. Eles concluíram que a temperatura de início da degradação da maioria dos surfatantes comercialmente utilizados, para modificar a MMT, é por volta de 180 °C, o que está abaixo da temperatura de processamento de muitos polímeros de importância relevante na formação de nanocompósitos. Os autores reconhecem que esta constatação não implica que as argilas modificadas organicamente não tenham utilidade na formação de nanocompósitos, mas implica que a energia interfacial entre argila modificada organicamente e o polímero intercalado pode ser drasticamente diferente e bem mais complexa do que era originalmente entendida e utilizada para a seleção dos modificadores orgânicos, e que os fatores que conduzem e formação dos nanocompósitos de matriz polimérica e melhoria das propriedades associadas a essa formação podem não estar ainda esclarecidos com a racionalidade requerida.

DENNIS et al. (2001) estudaram o efeito das condições de processo sobre o grau de delaminação de nanocompósitos obtidos pelo processo de intercalação no estado fundido. A poliamida 6 foi utilizada como matriz e dois tipos de MMT organicamente modificados, Cloisite<sup>®</sup> 15 A e Cloisite 30 B foram selecionadas para a pesquisa referida. Os autores basearam-se em estudos anteriores, próprios, que haviam apontado a Cloisite<sup>®</sup> 30 B como uma organo-argila de fácil dispersão e delaminação em poliamida 6, enquanto que a 15 B não delamina nem dispersa facilmente. Uma extrusora de rosca simples, uma de rosca dupla co-rotacional e outra contra-rotacional, além de perfis de rosca cuidadosamente escolhidos, com alto, médio e baixo cisalhamento foram utilizados para processar os nanocompósitos. Os autores concluíram que o grau de dispersão e delaminação (esfoliação) é afetado pelo tratamento orgânico da nanoargila, pelo tipo de extrusora e pelo perfil da rosca, e ainda, que um cisalhamento médio, ao invés de um baixo ou muito alto cisalhamento, pelo menos no sistema estudado (poliamida 6/argilas modificadas com sal quaternário de amônio), mostrou-se mais favorável na dispersão e delaminação da argila na matriz polimérica.

RHUTESH e PAUL (2004) investigaram a preparação de masterbatches de nanocompósitos, utilizando como matriz polimérica o nylon 6 e a MMT organicamente modificada com cloreto de amônio trimetil-octadecil, no artigo denominada  $(M_3C_{18})_1$ . O processo utilizado foi a mistura no estado fundido, em extrusora de dupla rosca co-rotacional. Os autores, baseados em estudos próprios anteriores, partiram da premissa que polímeros de altos pesos moleculares são mais favoráveis à esfoliação do que os polímeros de baixos pesos moleculares. A baixa resistência do extrusado fundido causou problemas para formar os fios (espaguete), além das dificuldades de corte dos mesmos, devido à alta dureza do extrusado. Os autores concluíram que 20% seria o teor máximo de argila possível a ser incorporado à matriz polimérica, o que foi limitado pela baixa coesão do material extrusado. Apesar das limitações, a técnica se mostrou viável.

## **CAPÍTULO 4 – MATERIAIS E MÉTODOS**

### **4.1 – Introdução**

Na presente pesquisa, que teve como foco o preparo e estudo da morfologia e das propriedades mecânicas e térmicas de nanocompósitos do PET reciclado, optou-se pela utilização de materiais disponíveis comercialmente, os quais foram fornecidos, sem custo, pelas empresas que os produzem. Na seção 4.2 deste capítulo, estes materiais são apresentados, com os dados e características também fornecidos pelos respectivos fabricantes. A seção 4.3, onde os métodos de obtenção e caracterização são apresentados, é dividida em duas partes: a primeira (seção 4.3.1) descreve os métodos utilizados na parte experimental 1, que corresponde à descrição dos métodos cujos resultados estão apresentados e discutidos no capítulo 5 (primeira parte desta pesquisa); a segunda (seção 4.3.2) descreve, ou complementa, os métodos utilizados na parte experimental 2 do presente trabalho, que correspondem aos métodos utilizados para obter os resultados apresentados no capítulo 6.

### **4.2 – Materiais utilizados na Parte Experimental 1 e na Parte Experimental 2**

O material utilizado como matriz polimérica foi o Poli(tereftalato de etileno) reciclado (PETr), em grânulos, tipo PC 70, com viscosidade intrínseca nominal de 0,70 dl/g, fornecido pela empresa M&G Fibras e Resinas Ltda. Este material, oriundo do PET pós-consumo dos grandes centros urbanos, quase que na totalidade origina-se do descarte de embalagens de bebidas, como refrigerantes, águas minerais etc. tratando-se, portanto, de um PET originalmente produzido para injeção e sopro, ou seja, do PET grau garrafa.

A argila organofílica usada como agente reforçante, foi a DELLITE<sup>®</sup> 67 G, que é um produto com alto teor de modificante orgânico, produzido pela empresa italiana Laviosa Chimica Mineraria S.p.A.. A DELLITE 67G é obtida pela reação de troca catiônica entre a MMT sódica de ocorrência natural, purificada, (com

capacidade de troca catiônica (CTC) = 125 meq/100g) e do sal quaternário de amônia, dimetil dioctadecil hidrogenado (o qual é derivado de gordura animal), tendo a mesma sido usada como recebida, exceto pela secagem.

Para tentar minimizar os efeitos causados pela degradação que ocorre durante o processamento, utilizou-se o antioxidante/estabilizante térmico Irganox® B 561, o qual foi fornecido pela empresa Ciba Specialty Chemicals. O Irganox® B 561 é uma mistura do Irganox® 1010 e Irgafos® 168. Este tipo de sistema teria a função de atuar como antioxidante e como estabilizante térmico respectivamente (SPINACÉ, 2000).

Para a etapa experimental 2 deste trabalho, para efeitos comparativos, adicionalmente ao PETr, utilizou-se também como matriz polimérica o Poli(tereftalato de etileno) virgem (PETv), tipo A80W com viscosidade intrínseca (nominal) de 0,80 dl/g, o qual é, justamente, indicado para o fabrico de embalagens alimentícias por injeção, e também foi fornecido pela empresa M&G Fibras e Resinas Ltda. (antiga Rhodia-Ster)

Antes do processamento, tanto o PETr como o PETv foram secados por 6 horas a 130 °C em estufa com circulação de ar e a argila organofílica foi secada à temperatura de 120 °C, em estufa convencional por aproximadamente 14 horas (para a etapa experimental 1) e a 140 °C (para a etapa experimental 2 deste trabalho).

## 4.3 – Métodos

### 4.3.1 – Preparação e caracterização dos nanocompósitos – Parte experimental 1

#### 4.3.1.1 – Processamento por extrusão

Diversas formulações foram preparadas com os produtos acima utilizando-se como matriz polimérica o PET reciclado, sendo os componentes pesados e misturados manualmente em sacos plásticos de polietileno (PE). As respectivas percentagens, massa/massa, constam na tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Parte experimental 1 – Formulações baseadas em PET reciclado processadas por extrusão

<b>Identificação da formulação</b>	<b>PETr (%)</b>	<b>Antioxidante (%)</b>	<b>MMT organofílica (%)</b>
1.01	100	0	0
1.02	99	1	0
1.03	98	1	1
1.04	96	1	3
1.05	94	1	5

As diversas formulações foram processadas em uma extrusora, Theysohon TSK: 20-40D, de dupla rosca co-rotacional ( $\varnothing$  20 mm L/D=40) instalada na empresa Plásticos Novacor Ltda. operada como segue: velocidade 250 rpm, perfil de temperatura do alimentador para a matriz 190/270/270/280/280/285 °C. Este perfil mostra uma temperatura mais baixa na zona de alimentação, onde o material ainda está na forma de grânulos, e os elementos de transporte que constituem a rosca têm passo e comprimento maiores (elementos SE 40/40) (fig. 4.1). A temperatura aumenta um pouco na zona de compressão, onde os elementos apresentam passo e comprimento menores (elementos SE 30/30) onde ocorre a plastificação do material polimérico e, em continuidade, com temperaturas ligeiramente mais altas nas zonas destinadas a malaxagem (mastigação) que são regiões de alto cisalhamento. Finalizando, a maior temperatura é utilizada na zona de calibragem, onde os elementos (SE 20/20) têm menor comprimento e passos curtos e rasos tendo a função de controlar a vazão da máquina gerando a pressão requerida para a extrusão do material, que foi extrusado em forma de espaguete, sendo então resfriado em banho de água e cortado em grânulos. O esquema completo representando as diferentes regiões do par de roscas co-rotacional utilizado neste trabalho é apresentado na figura 4.1.

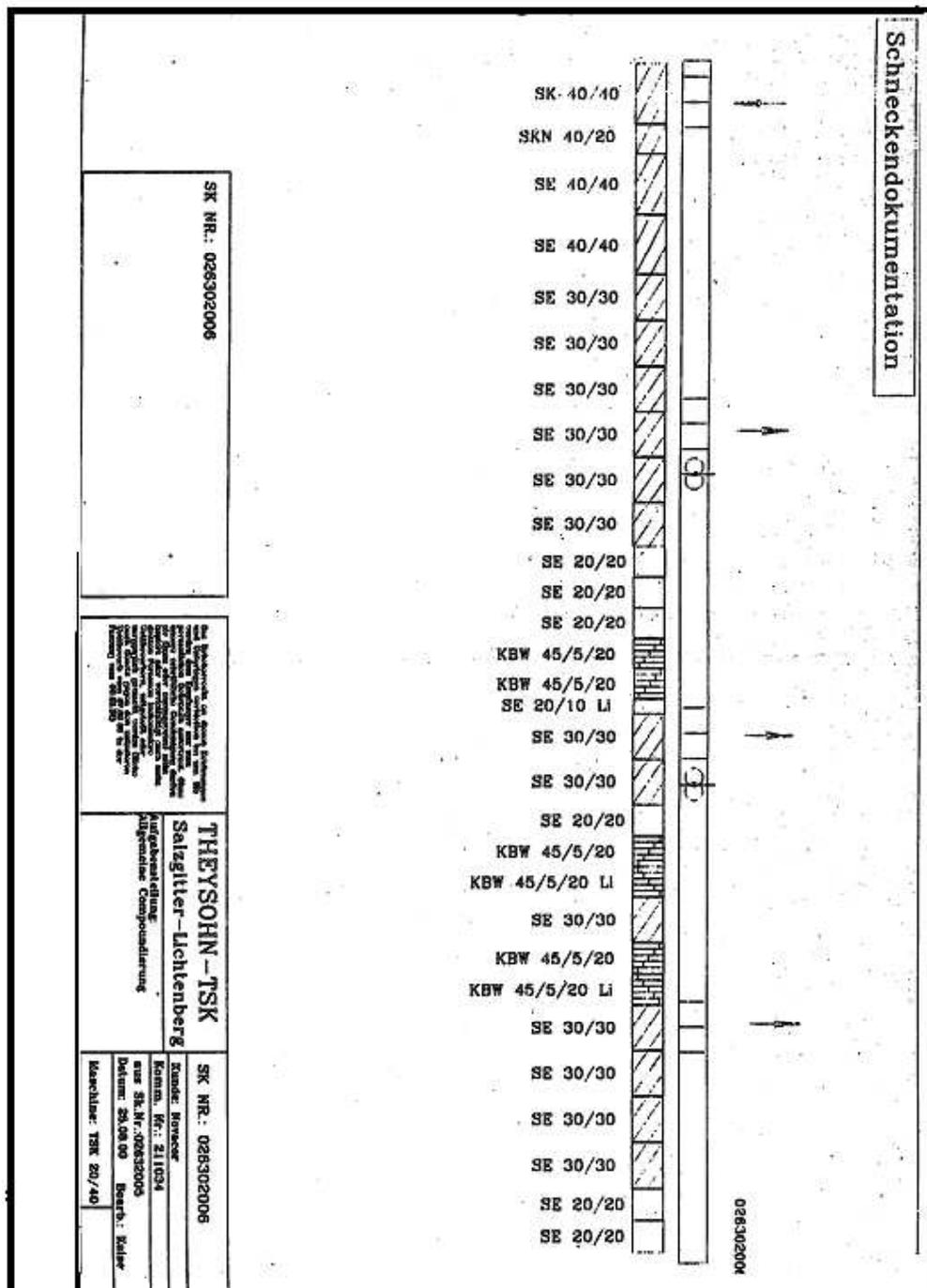


Figura 4.1: Esquema representativo da dupla rosca utilizada neste trabalho. Os elementos designados no esquema como SE 40/40 são tipicamente elementos de transporte, o primeiro número se refere à largura do passo e o segundo ao comprimento do elemento. A designação KBW refere-se a elementos de alto cisalhamento sendo que o número intermediário se refere à espessura do lóbulo e, os primeiros e últimos números referem-se respectivamente ao passo e comprimento do elemento.

#### 4.3.1.2 – Moldagem por injeção dos corpos de prova

Após o processamento por extrusão, todas as formulações foram secas em estufa a vácuo, por no mínimo 8 horas, à temperatura nominal de 130 °C (não havia disponibilidade de termômetro de máxima, interno, para que as temperaturas reais atingidas pela massa fossem registradas). O vácuo atingido, na secagem das diversas formulações, oscilou entre 500 a 630 mmHg. Devido a razões de ordem prática (pequeno espaço útil da estufa a vácuo) os intervalos entre a secagem e a injeção chegaram a ser superiores a duas semanas.

Os corpos de prova para os testes de tração e impacto foram preparados segundo as normas ASTM D 638-99, e ASTM D 256 respectivamente, em uma Injetora BOY 80A da Dr. Boy GmbH Plastics Spritzgi instalada na empresa GE. As condições de injeção são as que seguem: perfil de temperatura de 200 - 255-255- 260 °C; velocidade de injeção de 20% pressão de injeção de 50 bar; pressão de recalque de 50 bar por 30 segundos; contra pressão de 10 bar, temperatura do molde de 70°C e tempo de resfriamento de 25 segundos, ciclo total aproximadamente um minuto.

#### 4.3.1.3 – Caracterização térmica da DELLITE 67G

A MMTm (DELLITE 67 G), utilizada nesta pesquisa, foi submetida à análise termogravimétrica em um instrumento 2960 SDT V2B sob fluxo de Nitrogênio (100ml/min.). Uma amostra de aproximadamente 30 mg foi aquecida a uma taxa de 2°C por minuto, da temperatura ambiente a 450 °C.

#### 4.3.1.4 – Caracterização estrutural dos nanocompósitos de PET

Para se analisar as características estruturais e morfológicas dos materiais obtidos pelo processamento das diversas formulações empregou-se as técnicas da difração de raios-X e a microscopia eletrônica de transmissão.

##### *Difração de raios-X (DRX)*

Os difratogramas de raios-X foram obtidos no Laboratório de Difração de Raios-X do IFGW/UNICAMP. As medições foram efetuadas na superfície dos

corpos de prova, utilizando-se um difratômetro Philips PW 1730/10, com radiação de Cu-K $\alpha$ , ( $\lambda=1,542 \text{ \AA}$ ), tensão de 40kV e uma corrente de 30 mA, operando num intervalo de  $2\theta=2^\circ$  a  $70^\circ$  a uma velocidade de  $2^\circ/\text{min}$ .

#### *Microscopia eletrônica de transmissão (MET)*

Para o estudo da morfologia dos nanocompósitos, fatias finíssimas (80 nm), foram cortadas do meio (do comprimento) dos corpos de prova, na direção perpendicular ao fluxo de injeção em um ultramicrótomo Riechert-Jung. As imagens de MET foram obtidas em um microscópio eletrônico Hitachi H800, o qual opera em uma tensão entre 75 e 200 kV e uma resolução máxima de 0,27 nm.

#### 4.3.1.5 – Viscosidade intrínseca $[\eta]$

Medidas de viscosidade intrínseca  $[\eta]$  do PET reciclado, como recebido, e após os processos de extrusão e injeção, sem e com antioxidante, foram determinadas em soluções diluídas usando-se um viscosímetro Ubbelohde, em banho controlado a  $30 \pm 0,02 \text{ }^\circ\text{C}$ . O PET foi dissolvido a  $90 - 110 \text{ }^\circ\text{C}$ , em uma concentração de 0,5dl/g em uma mistura de fenol e 1,1,2,2-tetracloroetano (60:40 % em massa). As análises foram efetuadas no laboratório da empresa M&G Fibras e Resinas Ltda.

#### 4.3.2 – Preparação e caracterização dos nanocompósitos – Parte experimental 2

Na segunda etapa deste trabalho, com o objetivo de se estudar o efeito da velocidade de extrusão sobre a morfologia e as propriedades térmicas e mecânicas dos nanocompósitos do sistema PETr/MMTm, formulações equivalentes foram processadas a 250 e 150 rpm, mantendo-se o mesmo perfil de temperatura e a mesma configuração da dupla rosca utilizada na primeira parte deste trabalho. Nesta etapa, tomando-se por base resultados relatados e discutidos na literatura bem como da parte experimental -1 deste trabalho, repetiu-se a concentração mais alta da montmorilonita modificada (MMTm) (5%) e optou-se por utilizar apenas uma segunda concentração intermediária das duas

mais baixas (2,5%). Por outro lado, para fins comparativos, formulações com matriz de PET virgem, também equivalentes, foram ainda, igualmente processadas.

#### 4.3.2.1 – Processamento por extrusão – Etapa experimental 2

Da mesma forma que na etapa experimental 1, as diversas formulações foram pesadas e misturadas manualmente em sacos plásticos de PE, sendo que as respectivas composições em porcentagem, massa/massa, constam na tabela 4.2.

**Tabela 4.2 – Parte experimental 2 – Formulações baseadas em PET reciclado ou virgem processadas por extrusão**

<b>Identificação da formulação (Experimento n°)</b>	<b>Velocidade de extrusão (rpm)</b>	<b>PETr (%)</b>	<b>PETv (%)</b>	<b>Antioxidante (%)</b>	<b>MMT organofílica (%)</b>
2.01	250	100,0	0	0	0
2.02	250	99,0	0	1	0
2.03	250	96,5	0	1	2,5
2.04	250	94,0	0	1	5,0
2.05	150	100,0	0	0	0
2.06	150	99,0	0	1	0
2.07	150	96,5	0	1	2,5
2.08	150	94,0	0	1	5,0
2.09	250		100,0	0	0
2.10	250		99,0	1	0
2.11	250		96,5	1	2,5
2.12	250		94,0	1	5,0
2.13	150		100,0	0	0
2.14	150		99,0	1	0
2.15	150		96,5	1	2,5
2.16	150		94,0	1	5,0

A mesma extrusora (uma Theysohon TSK: 20-40D) de dupla rosca co-rotacional ( $\varnothing$  20 mm L/D=40), foi usada para o processamento. Ela operou do

alimentador para a matriz com o mesmo perfil de temperatura da etapa inicial, 190/270/270/280/280/285 °C, à velocidade 250 rpm, para os experimentos 2.01 a 2.04 e 2.09 a 2.12 e a 150 rpm para os experimentos 2.05 a 2.08 e 2.13 a 2.16. O material foi extrusado em forma de espaguete, sendo então resfriado em banho de água e cortado em grânulos.

#### 4.3.2.2 – Moldagem por Injeção dos corpos de prova

Nesta etapa do trabalho (parte experimental 2) optou-se por se efetuar a secagem das diversas formulações imediatamente antes do processamento, utilizando-se para esta finalidade uma estufa com circulação de ar, situada ao lado da injetora, com temperatura controlada a 130 °C. Todas as formulações foram secadas por no mínimo 6 horas, sendo retiradas da estufa no momento de alimentar a injetora. Adicionalmente às formulações que correspondem aos experimentos que constam na tabela 4.2, o PETr e o PETv, tal qual recebidos do fabricante foram também incluídos, sendo igualmente secados e utilizados para propósitos comparativos.

Os corpos de prova para os testes de tração e impacto foram preparados segundo as normas ASTM D 638-99 e ASTM D 256, respectivamente, em uma Injetora BOY 80A da Dr. Boy GmbH Spritzgi (a mesma utilizada na parte experimental 1 deste trabalho). O processamento por injeção dos corpos de prova foi iniciado processando-se o PETr como recebido, exceto pela secagem, seguido pelas formulações de PETr que haviam sido extrusadas a 250 rpm iniciando pelo material correspondente ao experimento 2.01 e assim sucessivamente. Com exceção da temperatura do molde as condições de injeção iniciais foram as mesmas da parte experimental 1 (ver seção 4.3.1.2). A temperatura do molde foi fixada em 55 °C, mas o tempo de resfriamento foi mantido em 25 segundos.

A partir do experimento 2.05 (PETr extrusado a 150 rpm), foi necessário fazer pequenas alterações nas condições de injeção para preservar a boa formação dos corpos de prova. Entretanto, a partir do experimento 2.09 (PETv extrusado a 250 rpm) não se conseguiu mais manter as condições iniciais, os corpos de prova só foram conseguidos a custo de constantes alterações nas

condições de injeção. Ao contrário do esperado, o PET virgem, principalmente nas formulações com carga onde a degradação se mostrou mais severa, não suportou sequer as condições de injeção previamente utilizada para o PET reciclado. No experimento 2.12 (PETv c/ 5% de MMTm extrusado a 250 rpm) não foi possível obter corpos de prova com boa formação, pois o material degradou sendo necessário abrir a injetora para limpeza. A amostra escurecida chegou a pingar da injetora aberta. No experimento 2.16 (PETv c/ 5% de MMTm extrusado a 150rpm) só foi possível obter corpos de prova com boa formação após a redução do perfil de temperatura para 205 - 230 - 245 – 230 °C.

#### 4.3.2. 3 – Caracterização estrutural dos nanocompósitos

As técnicas empregadas para a caracterização estrutural dos nanocompósitos obtidos pelo processamento das diversas formulações da Parte Experimental-2 foram as mesmas da Parte Experimental-1, ou seja, DRX e MET. Entretanto, os difratogramas desta segunda etapa, foram obtidos no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da FEQ/UNICAMP. As imagens de MET foram obtidas no mesmo laboratório onde já haviam sido obtidas as imagens correspondentes à primeira parte deste trabalho: Servicios Científico-Técnicos da Universidad de Barcelona (SCT-UB).

#### *Difração de raios-X (DRX)*

Os difratogramas de raios-X foram obtidos através de medidas efetuadas diretamente nos corpos de prova injetados, referindo-se os mesmos, portanto, a partículas de argila orientadas. Utilizou-se um difratômetro Philips, modelo X Pert, com radiação Cu K $\alpha$  de  $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ , empregando-se voltagem de 40KV e corrente de 30 mA, operando num intervalo de  $2\theta=2^\circ$  a  $40^\circ$  a uma velocidade de  $2^\circ/\text{min}$ .

### *Microscopia eletrônica de transmissão (MET)*

Para o estudo da morfologia dos nanocompósitos, fatias finíssimas (80nm) foram cortadas do meio (do comprimento) dos corpos de prova, na direção perpendicular ao fluxo de injeção em um ultramicrótomo Riechert-Jung. As imagens foram obtidas em um microscópio eletrônico Hitachi H800 TEM, o qual opera em uma tensão entre 75 e 200 kV e uma resolução máxima de 0,27 nm.

#### 4.3.2.4 – Ensaio de tração

Os ensaios de tração foram efetuados em concordância com a norma ASTM D 638-99 em uma máquina universal de ensaios, TestStar II, instalada na empresa GE Plastics, equipada com uma célula de carga de 10.000N, e um extensômetro. Os testes foram conduzidos com uma velocidade de 50 mm/min, em corpos de prova previamente acondicionados por no mínimo 48 horas à temperatura de 23 °C.

#### 4.3.2.5 – Ensaio de impacto

Os ensaios de impacto, tipo Izod, foram conduzidos em corpos de prova com dimensões e entalhe de acordo com a norma ASTM D 256, em máquina de pêndulo de impacto Ceast mod. 25.

#### 4.3.2.6 – Análises térmicas

As análises térmicas foram efetuadas em um DSC 2920 modulado, da TA Instruments no Laboratório de Análises Térmicas do Departamento de Polímeros, da FEQ/UNICAMP. Quantidades de amostras entre 10 e 14 mg foram submetidas aos seguintes ciclos térmicos: (i) primeira corrida, da temperatura ambiente a 300°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min., sendo mantidas por 2 minutos nessa temperatura para apagar o histórico térmico, isto é, para destruir os núcleos cristalinos do polímero; (ii) resfriamento à taxa de 10°C/min; (iii) segunda

corrida de aquecimento de 30 a 300°C a 10°C/min. Dos dados obtidos nas corridas acima, foram determinados os seguintes parâmetros: temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura de cristalização ( $T_c$ ), temperatura de fusão ( $T_m$ ), entalpia de cristalização ( $\Delta H_c$ ) e entalpia de fusão ( $\Delta H_f$ ).

A cristalinidade,  $\chi_c$  (em porcentagem) para os nanocompósitos de PET pode ser calculada através das equações abaixo:

$$\Delta H' = \Delta H_{exp} / (1 - x) \quad [\text{Eq. 4.1}]$$

$$\chi_c (\text{wt.}\%) = (\Delta H' / \Delta H_m^o) \cdot 100 \quad [\text{Eq. 4.2}]$$

onde:  $\Delta H_{exp}$  é a entalpia de fusão medida; e  $\Delta H_m^o$  é a entalpia de fusão teórica obtida da literatura (KONG e HAY, 2002) para o PET 100% cristalino: (140 J/g); e  $X$  é a fração de aditivos (inorgânicos e orgânicos) incluindo a MMTm.

#### 4.3.2.7 – Viscosidade intrínseca $[\eta]$

Medidas de viscosidade intrínseca  $[\eta]$  do PET reciclado e do PETv, como recebidos, e após os processos de extrusão/injeção, sem e com antioxidante, foram determinadas seguindo-se os mesmos procedimentos utilizados na etapa inicial deste trabalho, os quais foram descritos na seção 4.3.1.5. Assim como na etapa inicial, as análises foram efetuadas no laboratório da empresa M&G Fibras e Resinas Ltda.

## **CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES – Parte experimental 1**

Neste capítulo são apresentados os resultados provenientes da primeira parte da pesquisa, conforme indicada no capítulo 4. As discussões estão centradas na morfologia dos nanocompósitos obtidos (seção 5.2). Os resultados e discussões que abordam a caracterização térmica e estrutural da MMTm (DELLITE 67G), como recebida, também foram incluídos e estão apresentados na seção (5.1). Os resultados de viscosidade intrínseca  $[\eta]$  das formulações sem carga são apresentados na seção (5.3). No próximo capítulo serão apresentados os resultados obtidos no processamento de formulações equivalentes em duas velocidades diferentes de extrusão, não só com matrizes de PET reciclado, mas também com matrizes de PET virgem, onde uma discussão mais ampla poderá ser melhor embasada.

### **5.1 – Caracterização térmica e estrutural da MMTm utilizada neste trabalho**

#### **5.1.1 – Análise termogravimétrica – TGA**

A análise termogravimétrica foi utilizada para estudar a degradação termoquímica da argila organofílica usada neste trabalho. Quando se trabalha com matriz de PET, reciclado ou virgem, altas temperaturas de processamento são necessariamente empregadas tendo em vista o alto ponto de fusão deste polímero. Se a temperatura de processamento ultrapassar o limite de temperatura em que o modificador orgânico da argila (no caso o sal quaternário de amônio derivado de surfatante natural constituído de gordura hidrogenada de origem animal) é termo-estável, um processo termodegradativo será então iniciado com formação de produtos com baixos pesos moleculares. Isto refletirá na reologia, cinética e termodinâmica envolvidas na intercalação polímero/argila, bem como nas forças interfaciais e propriedades mecânicas dos nanocompósitos em formação. Adicionalmente, a severa degradação do modificador orgânico implicaria na diminuição do espaço interlamelar da MMTm em utilização. Este fato

dificultaria a futura caracterização do produto via difração de raios-X, que no caso da intercalação polímero/argila ser alcançada, de acordo com a literatura, a mesma seria reconhecida pelo aumento desse mesmo espaço interlamelar.

O termograma da MMTm (DELLITE 67G) pode ser visualizado na fig. 5.1, o mesmo foi elaborado em atmosfera de nitrogênio (100 cc/min.), com uma taxa de aquecimento de 2°C/min., varrendo uma faixa de temperatura de 25 a 450 °C, onde o alto teor de modificador orgânico (maior que 40%), excedendo à capacidade de troca catiônica (CTC) da MMT- $\text{Na}^+$  original pode ser observado. O início da degradação (da parte orgânica da MMTm) bem abaixo das temperaturas usuais, de processamento do PET, também pôde ser observado.

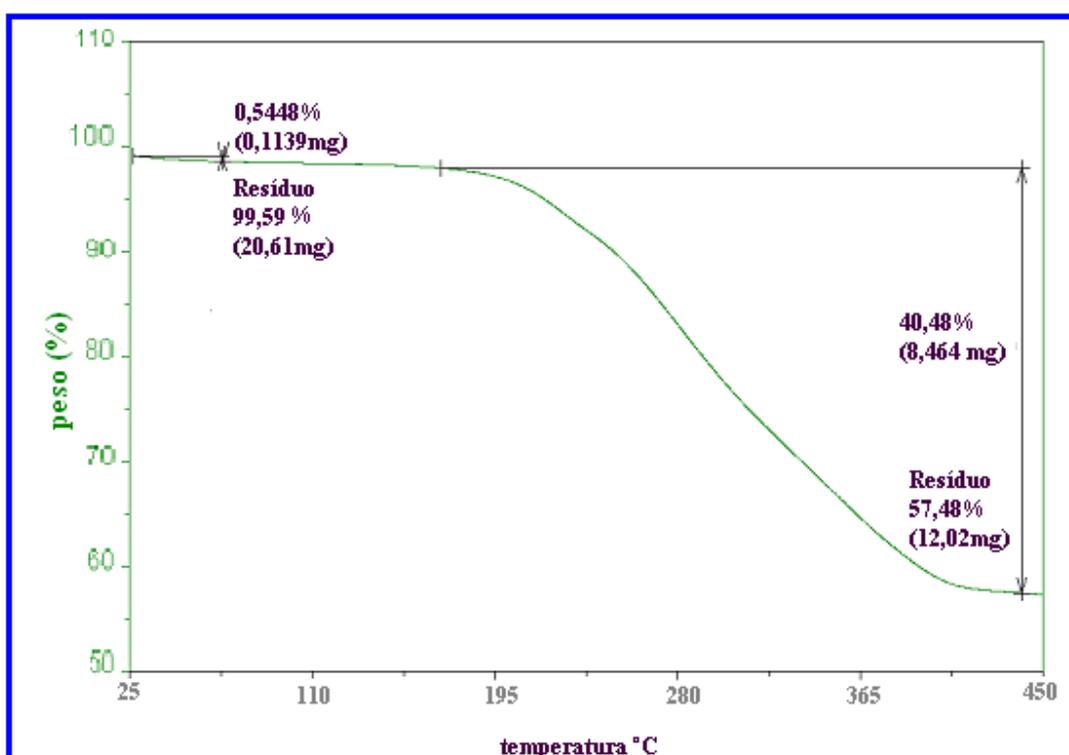


Figura 5.1: Termograma da MMTm DELLITE 67 G utilizada neste trabalho

Para uma melhor visualização da distribuição da perda de massa em função da temperatura, os mesmos dados (obtidos na análise termogravimétrica) foram convenientemente trabalhados (fig.5.2) construindo-se uma curva derivativa da perda de massa (em mg). Esta curva mostra claras evidências que a degradação do modificador orgânico ocorre de maneira estagiada, de forma análoga aos resultados obtidos por XIE (2001). A primeira etapa de degradação e

o início da segunda encontram-se abaixo das temperaturas de extrusão utilizadas neste trabalho, o que torna evidente que a degradação deverá ocorrer. Felizmente os tempos de residência do processo de extrusão são significativamente menores do que os empregados na TGA em referência, minimizando os efeitos de degradação durante o processamento.

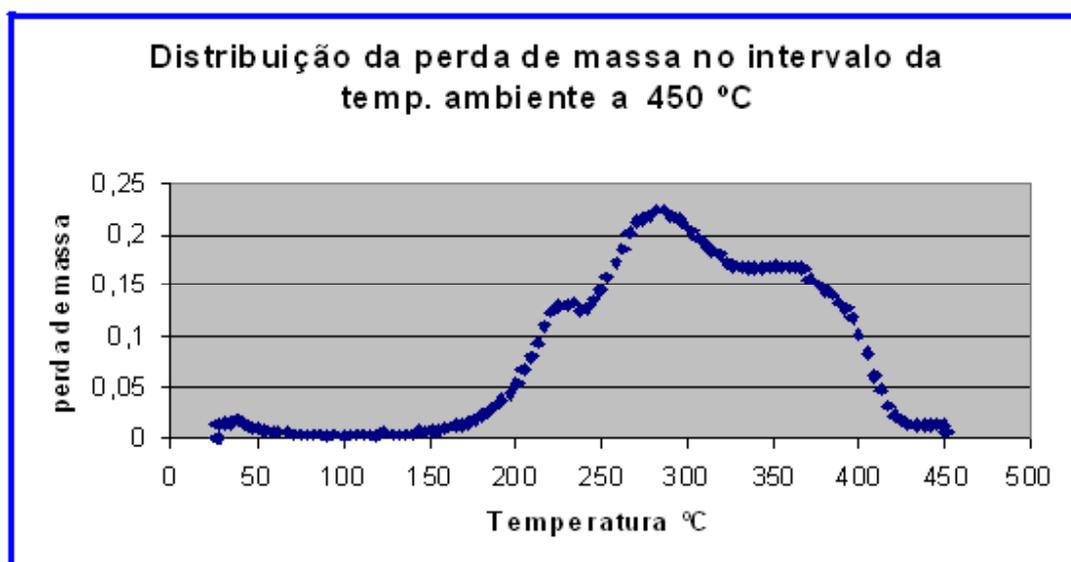


Figura 5.2: Derivada da curva de perda de massa por TGA da DELLITE 67 G

#### 5.1.2. –. Difração de raios-X

A imagem da figura 5.3, cedida pela Empresa fornecedora, é o difratograma da argila organofílica utilizada neste trabalho. O pico principal em 2 teta (aproximadamente 2,7 graus) indica uma distância do espaçamento basal interplanar ( $d_{001}$ ) de aproximadamente 3,27nm. Resultados semelhantes foram obtidos nos laboratórios da UNICAMP (fig.5.4) quando a argila utilizada neste trabalho, como recebida (exceto pela secagem) também foi submetida à análise de difração de raios-X, juntamente com os testes efetuados nos corpos de prova dos nanocompósitos produzidos na parte final deste trabalho.

Como a distância interplanar ( $d_{001}$ ) original da montmorilonita sódica ( $MMT-Na^+$ ) de ocorrência natural é de aproximadamente 1 nm (PEGORETTI 2004, SANCHESZ 2003, FORNES 2002) correspondendo a um ângulo  $2\theta$  de aproximadamente  $9^\circ$ , estes difratogramas indicam claramente a expansão do

espaço interlamelar da (MMT- $\text{Na}^+$ ) no processo de intercalação do sal quaternário de amônio a que a mesma é submetida para obtenção da DELLITE 67G.

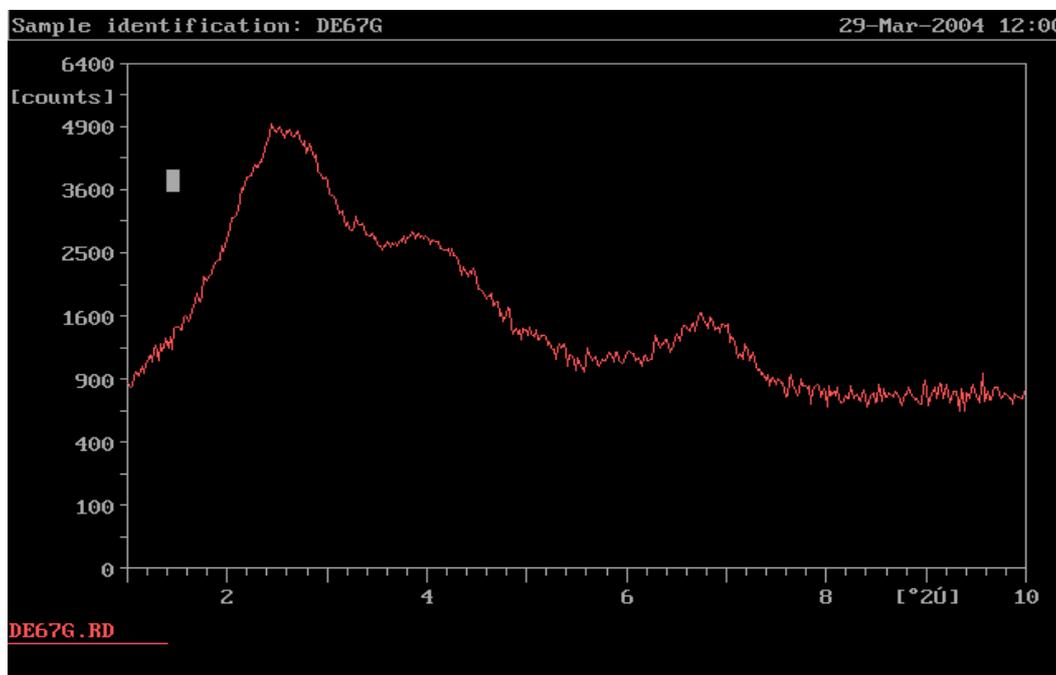


Figura 5.3: Imagem do difratograma da MMTm DELLITE 67G cedido pela empresa Laviosa, fornecedora do material.

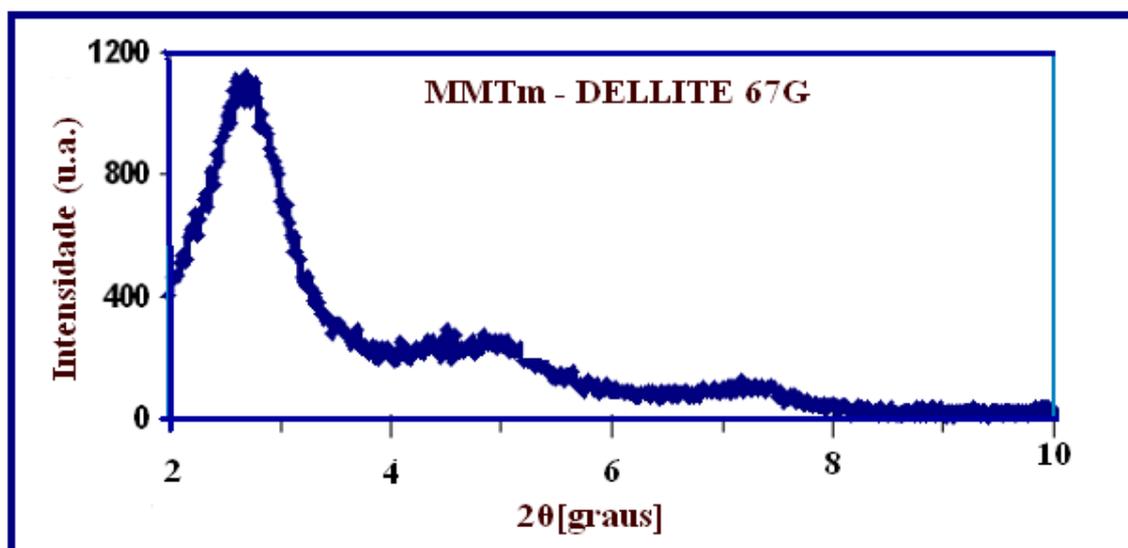


Figura 5.4: Difratograma da análise de raios-X da MMTm DELLITE 67 G obtido no Laboratório de Uso Comum (LUC) da FEQ/UNICAMP.

## 5.2 – Caracterização morfológica dos nanocompósitos obtidos

### 5.2.1 – Difração de raios-X

A técnica analítica de difração de raios-X foi utilizada para determinar a distância interplanar ( $d_{001}$ ) das galerias entre as camadas da montmorilonita, já modificada organicamente (MMTm) pelo fornecedor, bem como a distância interplanar ( $d_{001}$ ) da mesma incorporada aos nanocompósitos de PETr e MMTm (PETr/MMTm). Para efeito comparativo, uma amostra de PETr, sem carga, submetida aos mesmos processos termomecânicos, (experimento 1.02, tabela 4.1), foi também incluída. Os espectros correspondentes podem ser vistos na figura 5.5. Apesar de terem sido feitas varreduras no intervalo de  $2\theta = 2$  a  $70^\circ$ , as curvas apresentadas na figura 5.5 mostram apenas os baixos ângulos, para uma melhor visualização.

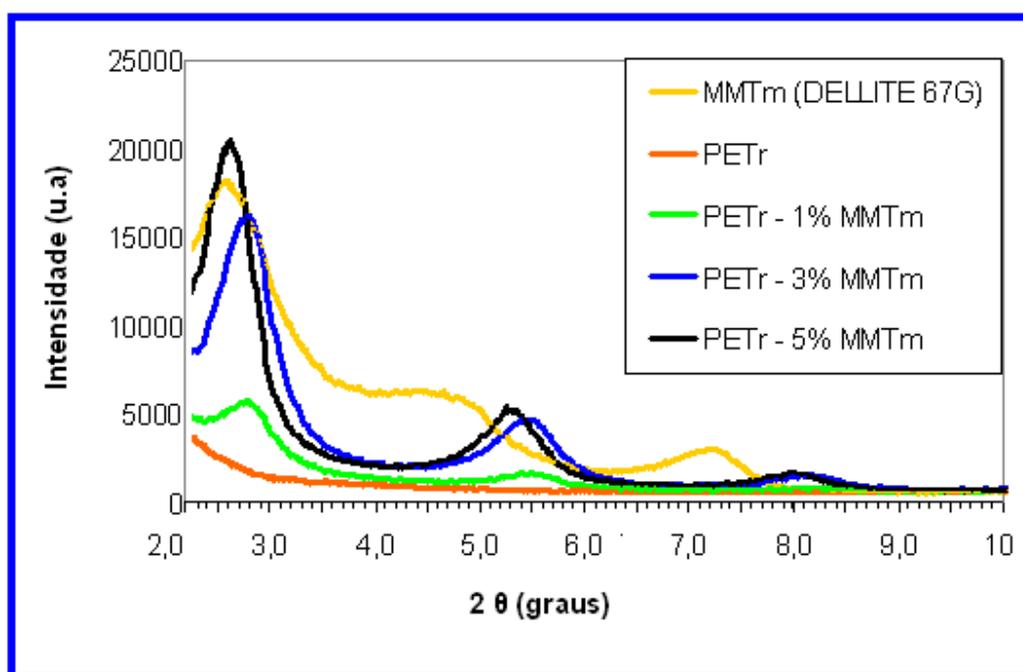


Figura 5.5: Difratogramas da difração de raios-X dos nanocompósitos (PETr/MMTm), do PETr e da DELLITE 67G

Os Difratogramas dos nanocompósitos PETr/MMTm (fig. 5.5) mostram um leve deslocamento para a direita dos picos correspondentes à distância ( $d_{001}$ )

indicando uma ligeira contração dos espaçamentos interplanares da MMT em lugar de um aumento na periodicidade lamelar ( $d_{001}$ ), como seria esperado. Estes resultados não permitem concluir se houve ou não intercalação e esfoliação da argila pelo polímero. Como somente os picos que representam a intercalação podem ser observados em um difratograma e, em casos de ausência desses picos, a esfoliação total é presumida, conseqüentemente, a DRX não foi suficiente para fornecer informações conclusivas sobre o grau de dispersão ou nível de delaminação destes sistemas. Nos casos onde a investigação da formação de nanocompósitos é fundamental, a microscopia eletrônica de transmissão (MET) precisa ser considerada. Assim, obteve-se imagens de MET, mostradas na figura 5.6, as quais sugerem a formação de nanocompósitos verdadeiros. Esta aparente discordância pode ser explicada pela degradação termomecânica a que o modificante orgânico da argila foi submetido, considerando-se as severas condições do processo de extrusão (285 °C) que foram necessárias para fundir a matriz de PETr durante a preparação dos nanocompósitos da MMTm/ PETr. A leve contração do espaço interlamelar (altura das galerias entre as camadas da argila) não é prova absoluta que a intercalação não ocorreu, porque as moléculas de polímero podem ter se alojado entre as camadas de argila, mas a perda do modificador orgânico devida à degradação termo-oxidativa e de forças cisalhantes pode ter impedido que a análise de DRX registrasse o esperado aumento da periodicidade lamelar ( $d_{001}$ ).

#### 5.2.2 – Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As imagens obtidas por MET (fig. 5.6.a, b, c1 e d) revelam que uma boa dispersão da nanocarga acompanhada de um pequeno grau de esfoliação da mesma foram atingidos. Não é possível, entretanto, afirmar conclusivamente se as imagens de MET mostram o polímero intercalado entre as folhas da nanoargila ou se as imagens são do modificante orgânico intercalado por entre as mesmas. É possível que ambas as alternativas devam ser consideradas, pois embora, a intercalação possa ser observada nas imagens de MET, como discutido acima, ela não foi detectada pela difração de raios-X.

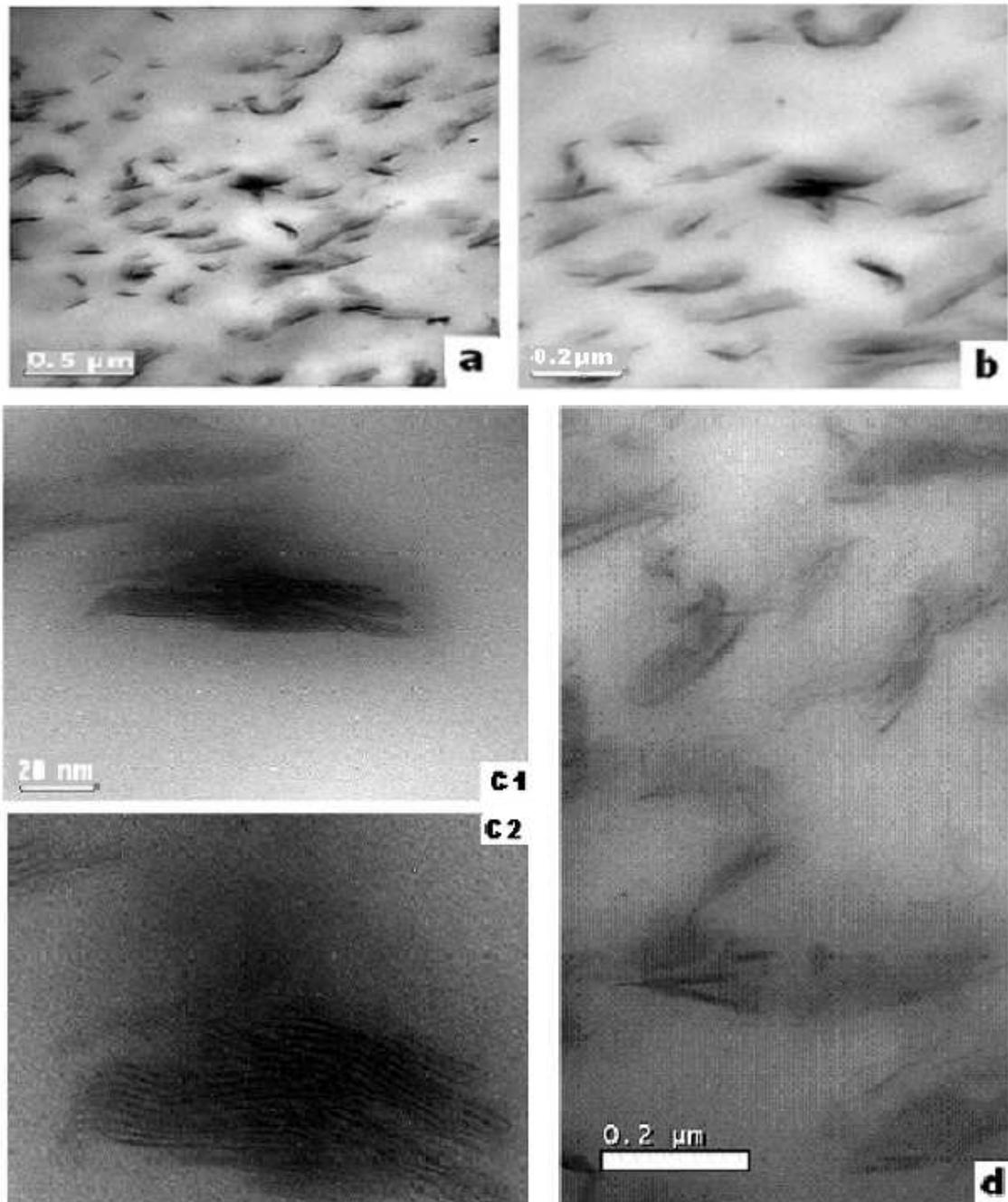


Figura 5.6: Imagens de MET dos nanocompósitos com 5% de MMTm com alta e baixa magnificação; (a) ampliação 50.000x; (b) ampliação 100.000x; (c1) ampliação 300.000x; e (d) ampliação 60.000x. (c2) é a imagem de c1 convenientemente ampliada para visualização de detalhes.

### 5.3 – Análise de viscosidade intrínseca $[\eta]$

Para se verificar o efeito degradativo das etapas de processamento envolvidas na obtenção dos nanocompósitos, determinou-se a viscosidade intrínseca do PETr como recebido e após extrusado (sem processamento por injeção), das formulações sem carga (experimentos 1.01 e 1.02) e ainda do PETr apenas injetado (sem ter sido extrusado). Os resultados obtidos são apresentados na tabela 5.1

Tabela 5.1 – Viscosidade intrínseca do PETr antes e após a extrusão e injeção

<b>Formulações (Nº do expto.)</b>	<b>Materiais /Processamentos</b>	<b>Viscosidade Intrínseca <math>[\eta]</math> (dl/g)</b>
—	<b>PETr como recebido (em <i>pellets</i>).</b>	<b>0,70</b>
<b>1.01</b>	<b>PETr (extrusado secado e injetado)</b>	<b>0,33</b>
<b>1.02</b>	<b>PETr + antioxidante (extrusado secado e injetado)</b>	<b>0,34</b>
—	<b>PETr apenas extrusado</b>	<b>0,59</b>
—	<b>PETr apenas injetado (sem extrusão)</b>	<b>0,64</b>

Os valores de viscosidade intrínseca demonstraram inequivocamente que uma severa degradação ocorreu. Os fatores que contribuíram para tão altas reduções na massa molecular do polímero utilizado serão discutidos no capítulo 6 (seção 6.4).

## CAPÍTULO 6 – RESULTADOS E DISCUSSÕES – Parte experimental 2

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos na parte principal deste trabalho, a parte experimental 2, como descrito no capítulo 4. A caracterização morfológica dos nanocompósitos, resultantes do processamento de formulações equivalentes em duas velocidades diferentes de extrusão, com matrizes de PET reciclado e PET virgem, é apresentada na seção 6.1. Na seção 6.2 está apresentada a caracterização térmica desses mesmos nanocompósitos e na seção 6.3 as propriedades mecânicas. Finalmente, na seção 6.4 estão apresentados os resultados da viscosidade intrínseca das formulações sem carga e dos *pellets* de PET reciclado e virgem como recebidos.

### 6.1 – Caracterização morfológica dos nanocompósitos

Assim como na parte experimental 1 (seção 5.2), as morfologias dos nanocompósitos obtidos (PETr e PETv) foram estudadas usando-se duas ferramentas analíticas largamente utilizadas na caracterização morfológica de nanocompósitos: a difração de raios-X, para se verificar distância interplanar ( $d_{001}$ ) resultante entre as camadas da nanoargila incorporada, e a microscopia eletrônica de transmissão (MET), utilizada como uma técnica complementar para se obter informações do grau de esfoliação eventualmente alcançado.

#### 6.1.1 – Difração de raios-X

Nas figuras (6.1a) e (6.1b) são mostrados os espectros de DRX dos nanocompósitos de PETr e PETv com 2,5 e 5 % de MMTm, resultantes dos processamentos a 250 e 150 rpm, respectivamente. Os difratogramas da MMTm, DELLITE 67G (como recebida) e do PETr sem carga estão também apresentados.

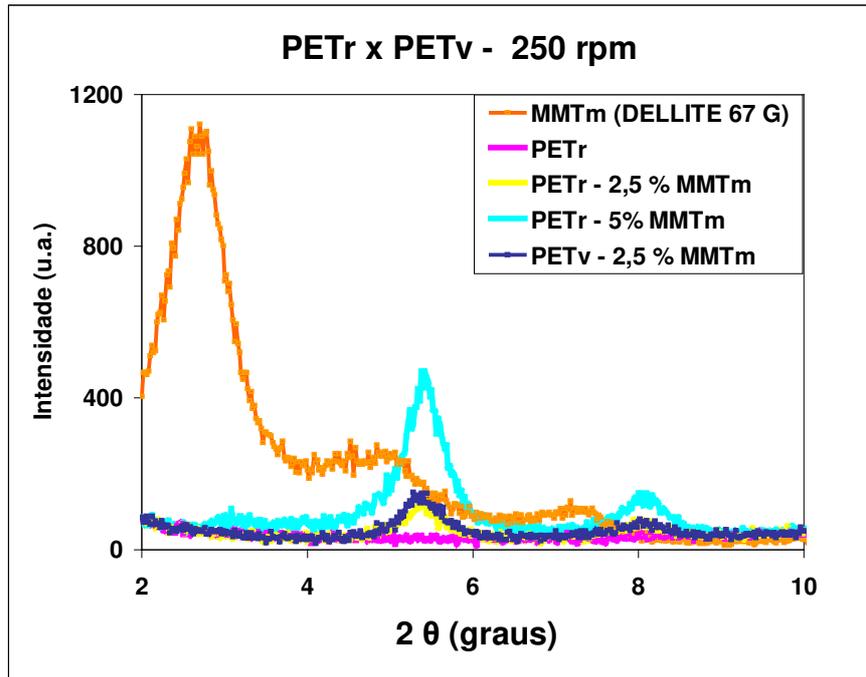


Figura 6.1a: Difratoqramas dos nanocompósitos de PETr, do PET virgem, da MMTm e do PETr sem carga, extrusados a 250 rpm.

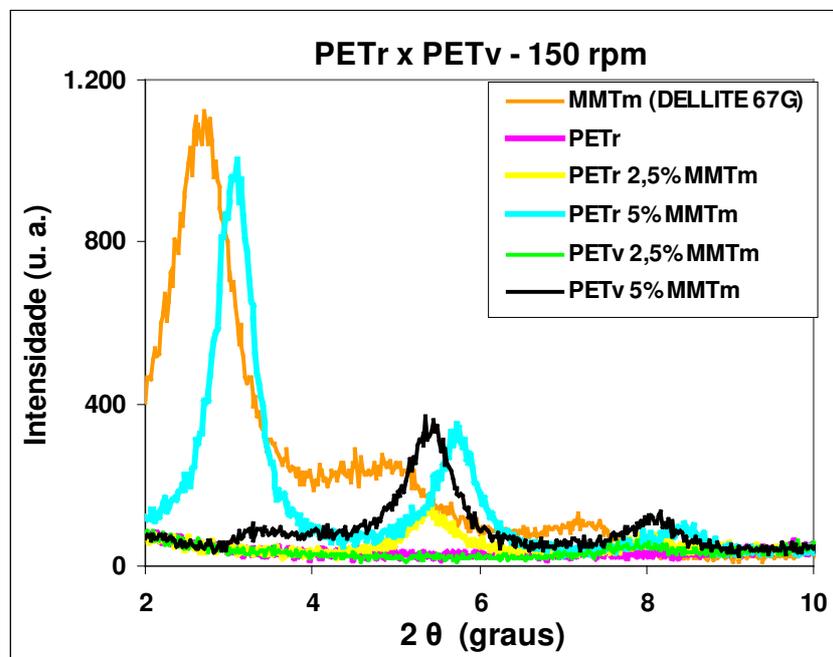


Figura 6.1b: Difratoqramas dos nanocompósitos de PETr, do PET virgem, da MMTm e do PETr sem carga, extrusados a 150 rpm.

Pelos difratogramas apresentados, pode-se verificar que nenhum aumento adicional na distância interplanar da MMTm ocorreu, pois os espectros correspondentes aos nanocompósitos não mostram um desvio do primeiro pico para ângulos menores que o correspondente à DELLITE 67G. Ao contrário, os registros correspondentes a d001 mostraram um deslocamento para a direita, para quase todos os nanocompósitos. Estes picos (dos nanocompósitos) apresentaram diferentes intensidades, chegando até mesmo a estar ausente para o caso do PETv com 2,5% de MMTm processado a 150 rpm (experimento. 2.15) como pode ser observado.

O não aparecimento do pico sugeriria a completa esfoliação da nanoargila ou até mesmo a completa degradação do material orgânico modificador da MMT utilizada. Entretanto, esta última hipótese é pouco provável, se considerarmos que uma amostra desta mesma nanoargila foi submetida a um tratamento isotérmico mais rigoroso do que o processo de obtenção dos nanocompósitos (20 minutos em mufla, a 300°C) e em seu difratograma observou-se, como esperado, um severo deslocamento do pico correspondente a d001 para a direita.

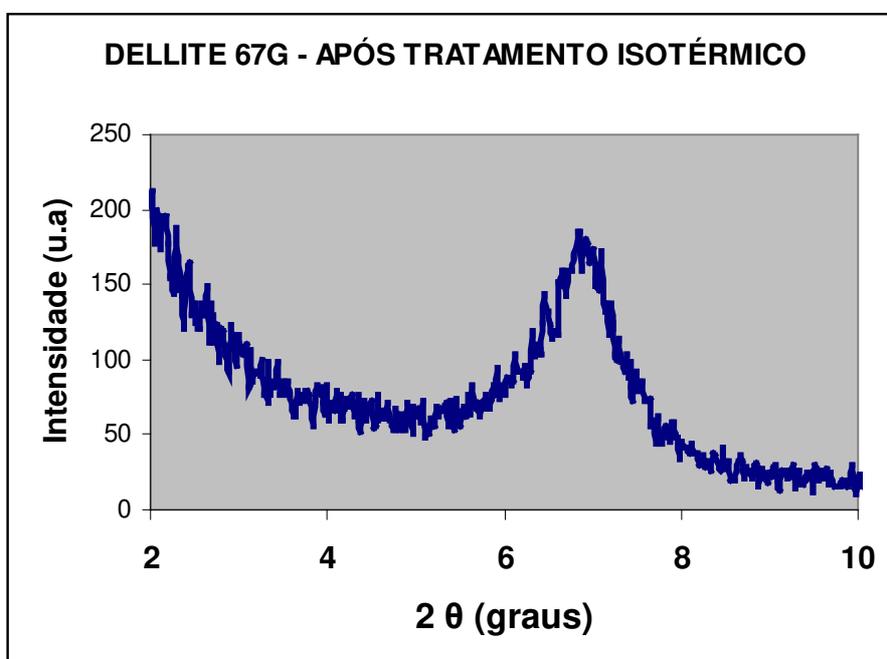


Figura 6.2: Difratograma da MMTm, DELLITE 67 G, após tratamento isotérmico a 300°C por 20 min.

O difratograma em discussão pode ser observado na figura 6.2, onde o pico correspondente a  $d_{001}$  foi deslocado de aproximadamente  $2\theta = 2,7$  graus, para  $2\theta = 6,8$  graus. Assim, não foi atingido o valor aproximado de  $2\theta = 10$  graus, que segundo a literatura corresponderia à MMT sem modificador orgânico (PEGORETTI; 2004; SOLÍS, 2004; FORNES; 2002)

Deduziu-se então que a ausência, ou quase ausência, do pico correspondente à distância interlamelar  $d_{001}$ , em alguns espectros dos nanocompósitos, deve ser atribuída à esfoliação da nanoargila na amostra analisada, mesmo que esta não seja uma representação incontestável da esfoliação da nanoargila no nanocompósito como um todo. A parte ensaiada na análise de DRX pode não ser representativa do nanocompósito por ser muito pequena e/ou ter a análise sido efetuada na superfície dos corpos de prova

Em uma tentativa de se conseguir uma melhor representatividade dos nanocompósitos ensaiados, optou-se ainda por se efetuar a análise de difração de raios-X nos corpos de prova moídos, os difratogramas resultantes podem ser vistos no apêndice A. Escolheu-se (estrategicamente) para o teste, três nanocompósitos (correspondentes aos exptos. 2.08, 2.16 e 2.15) O resultado obtido foi uma abrupta diminuição na sensibilidade do teste, sendo que mesmo em amostras de corpos de prova do nanocompósito de PETr com 5% de MMTm (correspondente ao expto. 2.08) que era o que havia apresentado pico com maior intensidade, no novo difratograma, apresentou pico muito largo, chegando a impossibilitar o reconhecimento do ápice do mesmo, VIDOTTI et al. (2004), trabalhando com PET e uma argila organofílica comercial, concluíram que apenas concentrações altas ( $\cong 16\%$ ) da nanoargila, foram capazes de produzir ensaios de DRX confiáveis. Em vista do exposto, conclui-se que as baixas concentrações de MMTm utilizada neste trabalho não são adequadas para que a análise de difração de raios- X seja efetuada no material moído, e devido ao fato da ausência do pico poder ser interpretada como uma completa esfoliação (o que é desmentido pelas imagens de MET), a idéia de moer o material foi abandonada. As discussões a seguir referem-se, portanto, às medidas efetuadas diretamente com corpos de prova como descrito em 4.3.2.3. Este mesmo procedimento foi adotado por PEGORETTI et al. (2004).

Para os nanocompósitos extrusados a 250 rpm (fig. 6.1a), os difratogramas dos nanocompósitos de PETr e PETv com 2,5% de MMTm foram quase coincidentes, o que chega a dificultar a visualização dos mesmos devido à sobreposição. Para os nanocompósitos extrusados a 150 rpm (fig.6.1b), com o mesmo conteúdo de MMTm (2,5%), nota-se menor intensidade (ou ausência) do pico que representa a distância basal d001 para o nanocompósito com matriz de PETv. Esta diferença acentua-se ainda mais nos difratogramas que representam os nanocompósitos com conteúdo de 5% de MMTm. Neste caso, além da menor intensidade, que sugere um maior grau de esfoliação, o pico correspondente ao nanocompósito de PETv sofreu também um maior deslocamento para a direita, evidenciando maior degradação do modificador orgânico da MMT, comparado ao nanocompósito com matriz de PETr.

Estas diferenças se devem, provavelmente, à associação dos efeitos do maior tempo de permanência no canhão da extrusora, das maiores tensões de cisalhamento provocadas pelo peso molecular mais elevado da matriz de PETv, e ainda no caso dos nanocompósitos com 5 % de MMTm, à alta abrasão do material inorgânico em maior concentração. Estes difratogramas com as diferenças mencionadas podem ser mais bem visualizados nas figuras 6.3a, 6.3b e 6.3c.

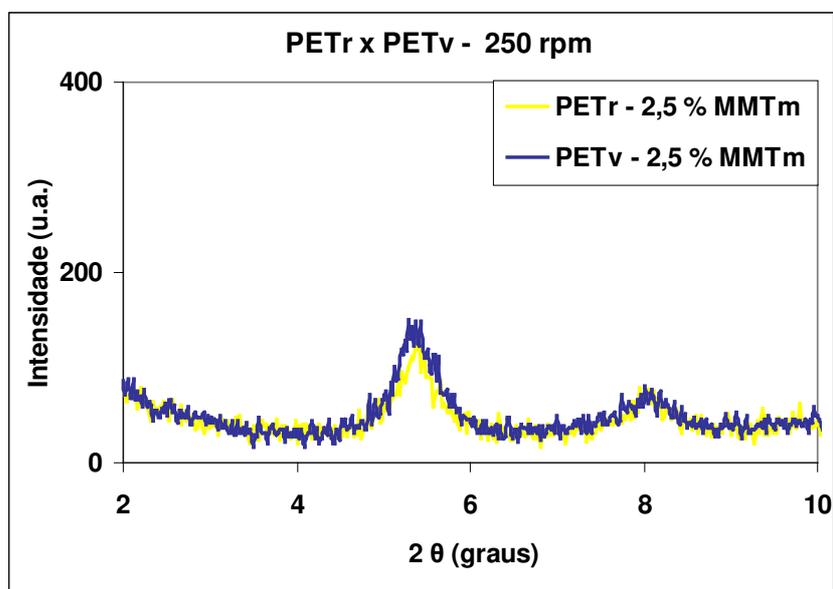


Figura 6.3a: Difratogramas isolados dos nanocompósitos de PET virgem e reciclado, com 2,5 % de MMTm, extrusados a 250 rpm.

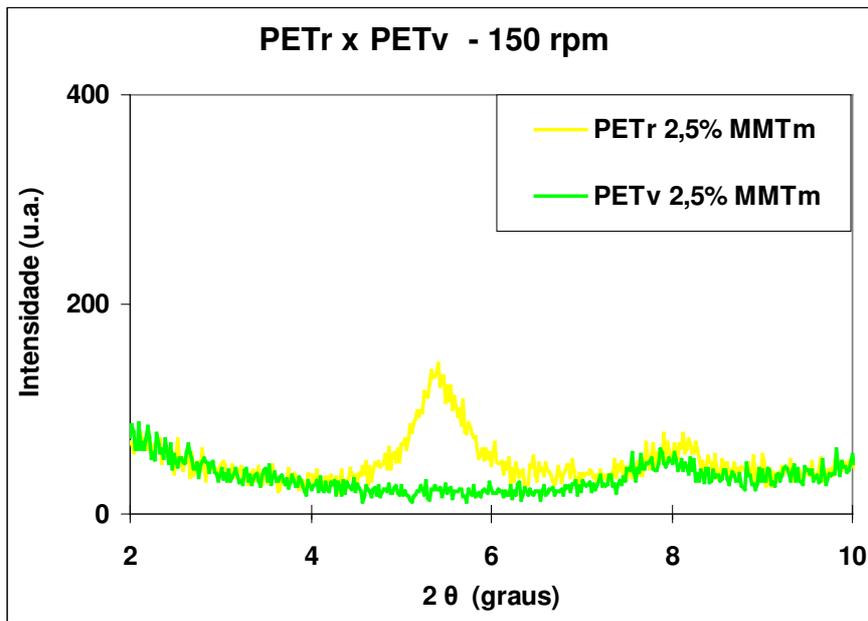


Figura 6.3b: Difratomogramas isolados dos nanocompósitos de PET virgem e reciclado, com 2,5 % de MMTm, extrusados a 150 rpm.

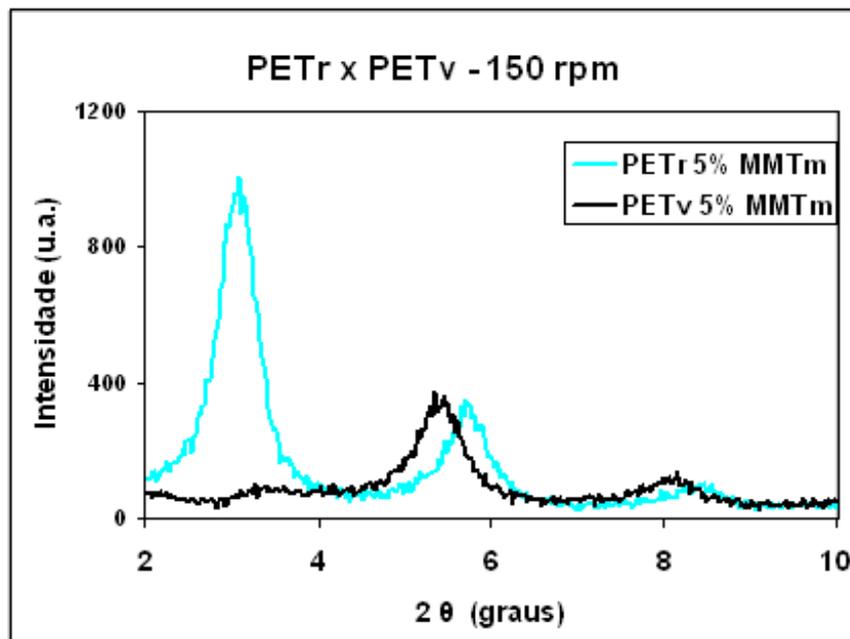


Figura 6.3c: Difratomogramas isolados dos nanocompósitos de PET virgem e reciclado, com 5 % de MMTm, extrusados a 150 rpm.

Pela análise de difração de raios-X, os nanocompósitos que sugerem morfologia mais favorável em termos de esfoliação são: o de matriz de PETv extrusado a 150 rpm (experimento 2.15), com 2,5% de MMTm, seguido pelos demais nanocompósitos com carga de 2,5%, com matriz PET reciclado ou virgem, (experimentos: 2.03, 2.07 e 2.11). Entretanto, informações complementares foram fornecidas pelas imagens de MET.

#### 6.1.2 – Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Nas figuras 6.4 a 6.6 podem ser observadas imagens de MET em diferentes resoluções, dos nanocompósitos de PET reciclado processados a 250 e 150 rpm, com 2,5% de MMT, correspondentes aos experimentos 2.03 e 2.07, respectivamente (tabela 4.2).

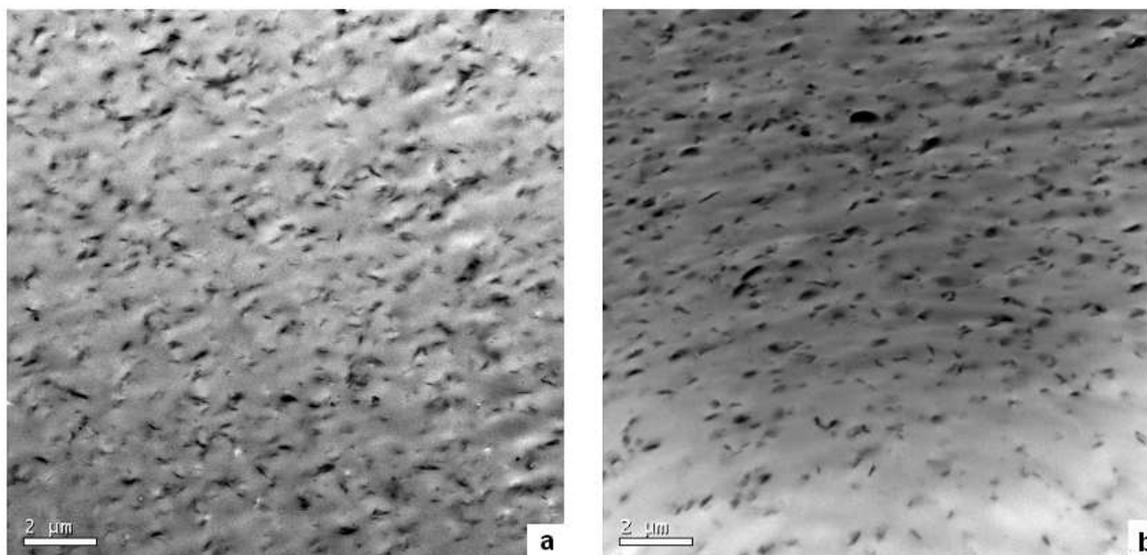


Figura 6.4: Fotomicrografias obtidas por MET com aumento de 7000x, do PETr com 2,5% de MMTm (a) processado a 250 rpm (experimento 2.03), (b) processado a 150 rpm (experimento 2.07)

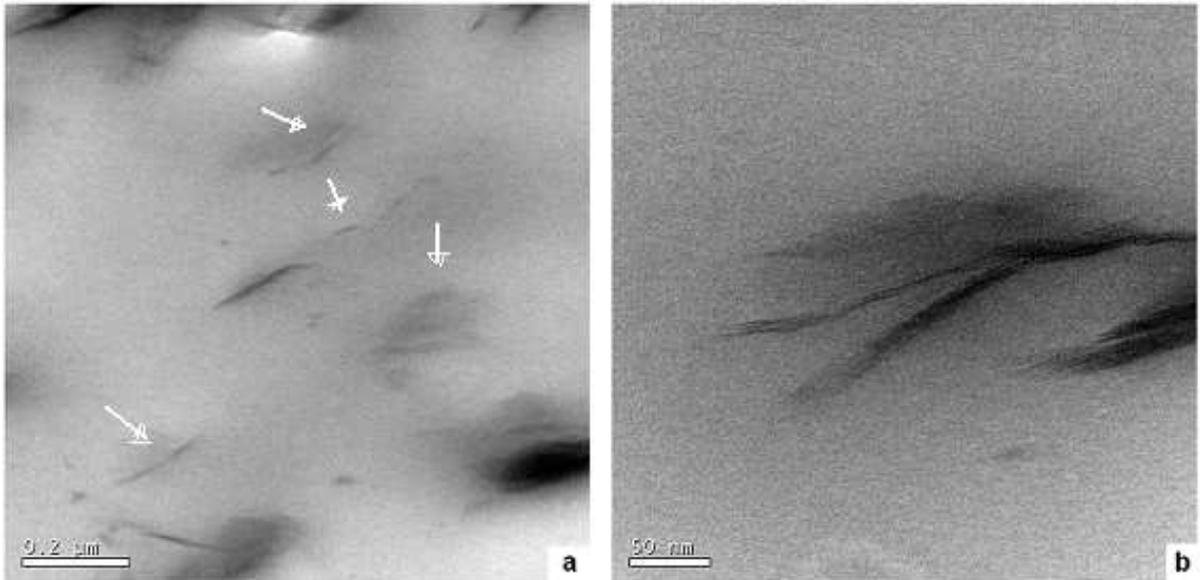


Figura 6.5: Fotomicrografias obtidas por MET para PETr com 2,5% de MMTm, processado a 250 rpm.(experimento 2.03) (a) com aumento de 100.000x, onde as setas indicam esfoliação, (b) com aumento de 300.000x .

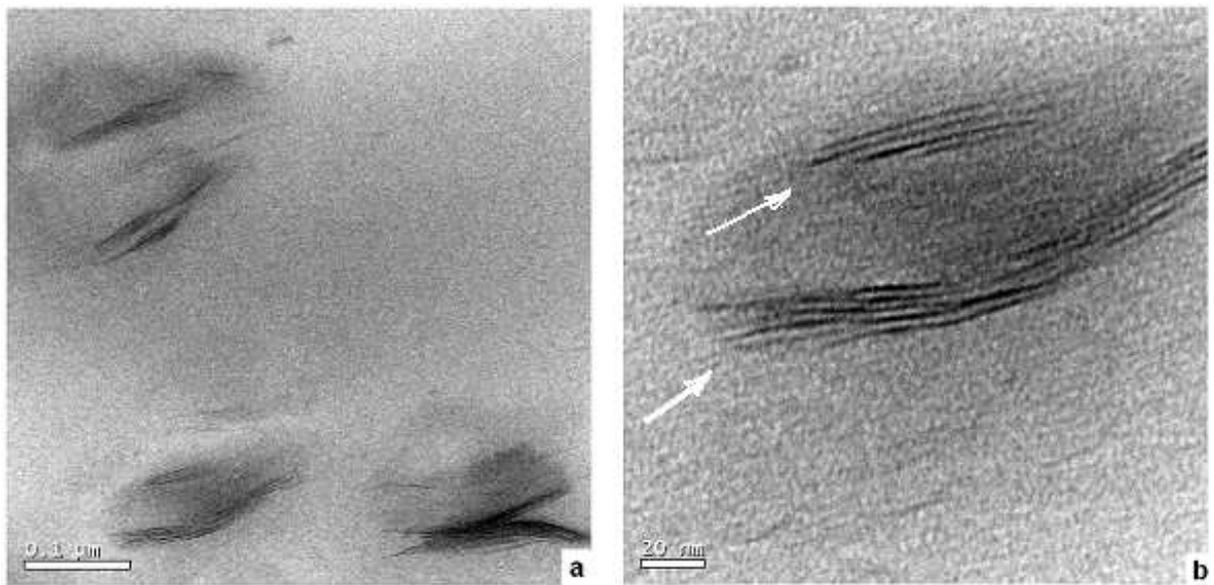


Figura 6.6: Fotomicrografias obtidas por MET para PETr com 2,5% de MMTm, processado a 150 rpm (experimento 2.07) (a) com aumento de 200.000x, (b) com aumento de 600.000x, onde as setas indicam imagens típicas de intercalação.

Nas figuras 6.7 a 6.9 podem ser observadas imagens de MET dos nanocompósitos de PET virgem processados a 250 e 150 rpm, correspondentes aos experimentos 2.11 e 2.15, respectivamente.

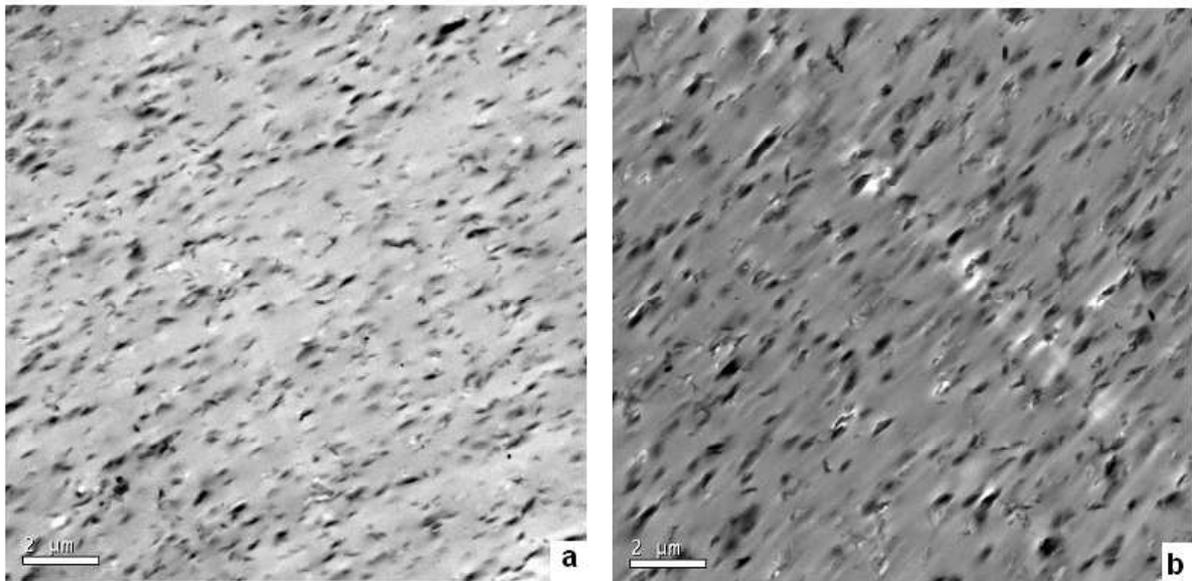


Figura 6.7: Fotomicrografias de PETv com 2,5% de MMTm, obtidas por MET com aumento de 7000x (a) processado a 250 rpm (experimento 2.11), (b) processado a 150 rpm (experimento 2.15)

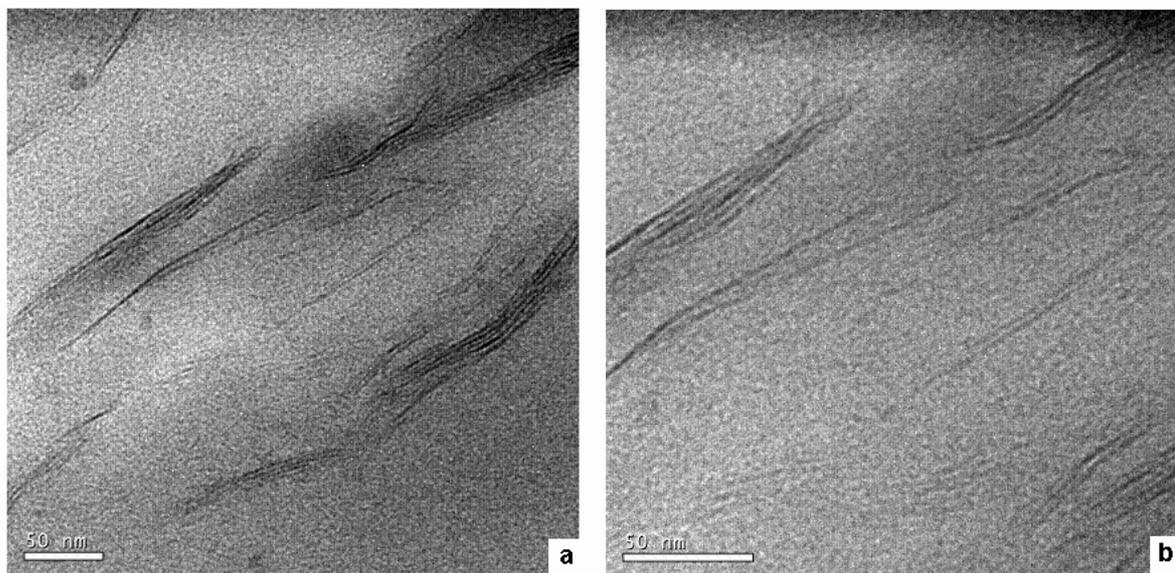


Figura 6.8: Fotomicrografias obtidas por MET para PETv com 2,5% de MMTm, processado a 250 rpm (experimento 2.11) (a) com aumento de 300.000x (b) com aumento de 500.000x

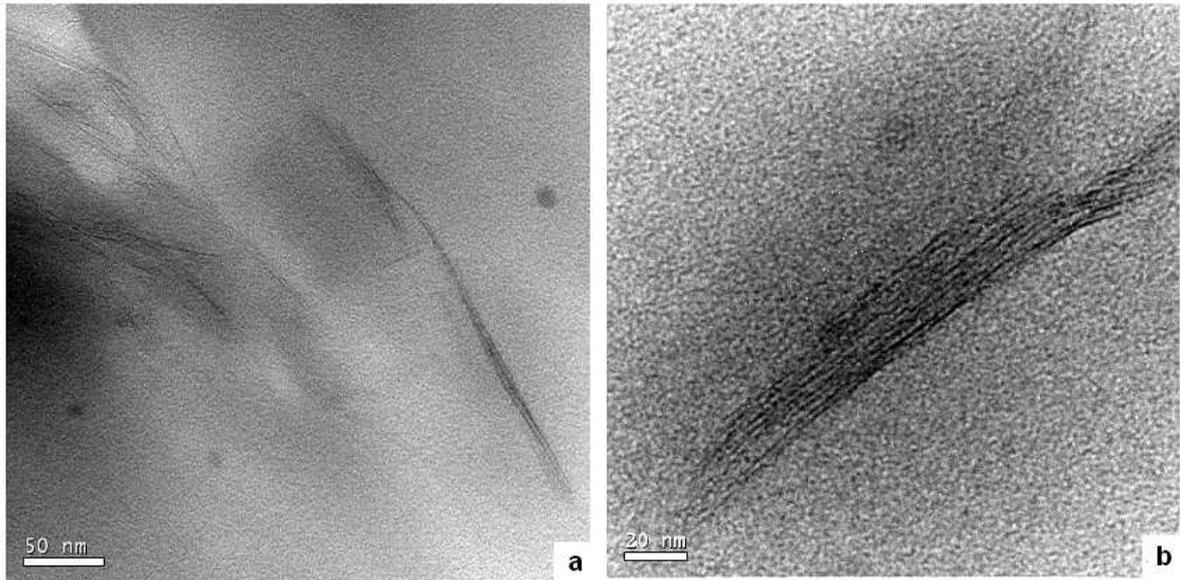


Figura 6.9: Fotomicrografias obtidas por MET para PETv com 2,5% de MMTm, processado a 150 rpm (experimento 2.15) (a) com aumento de 300.000x (b) com aumento de 600.000x .

As imagens de MET correspondentes aos nanocompósitos com 5% de MMTm estão apresentadas nas figuras 6.10 a 6.13. As figuras 6.10 a 6.12 referem-se às formulações de PET reciclado com ampliação baixa e alta. A figura 6.13 refere-se à formulação de PET virgem.

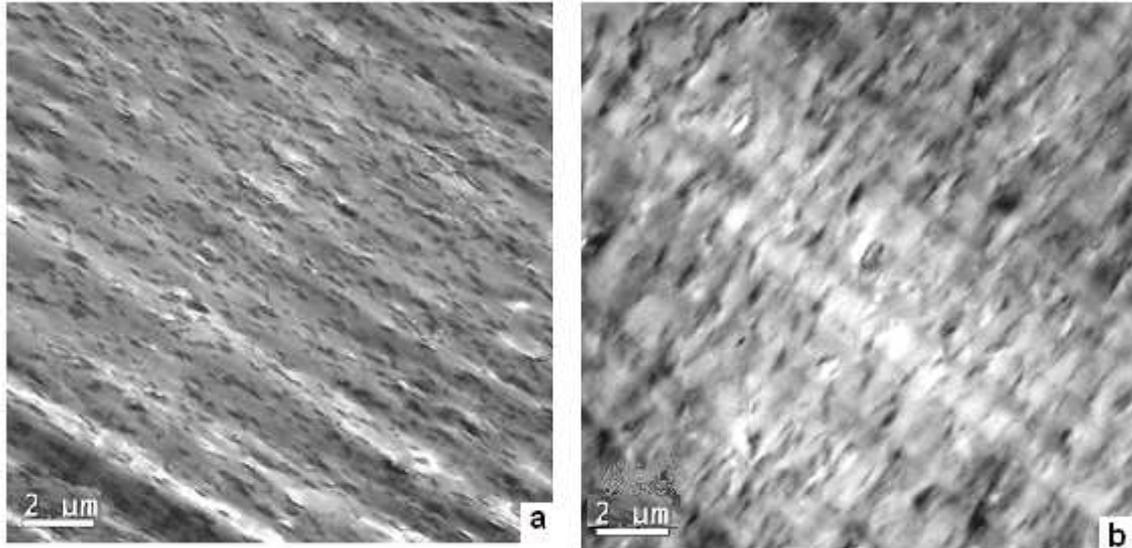


Figura 6.10: Fotomicrografias obtidas por MET, com aumento de 7000x (a) PETr com 5% de MMTm processado a 250 rpm (experimento 2.04) (b) PETr com 5% de MMTm processado a 150 rpm (experimento 2.08)

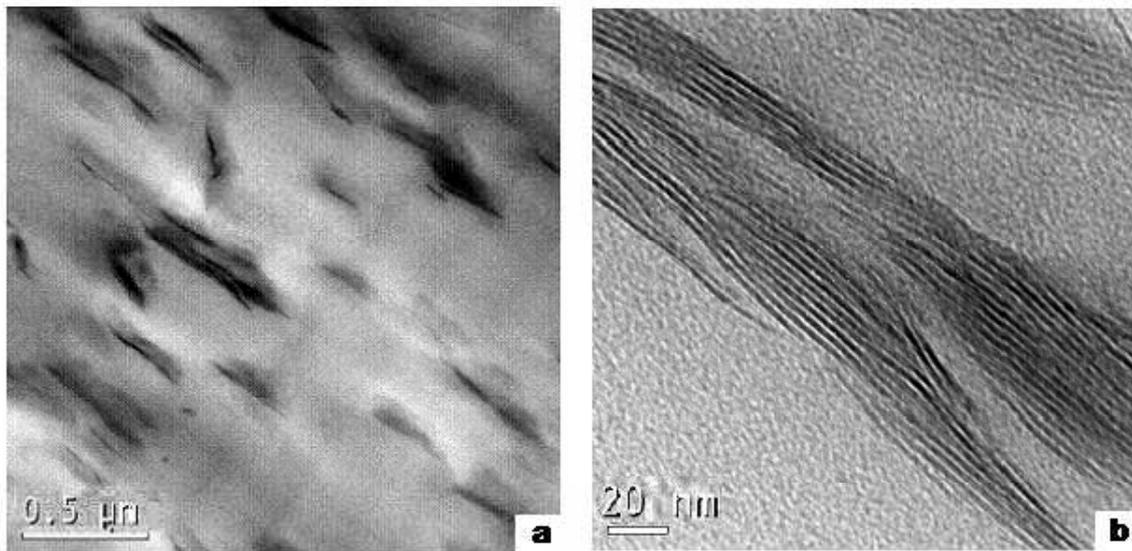


Figura 6.11: Fotomicrografias obtidas por MET para PETr com 5% de MMTm, processado a 250 rpm (experimento 2.04), (a) com aumento de 50.000x (b) com aumento de 600.000x

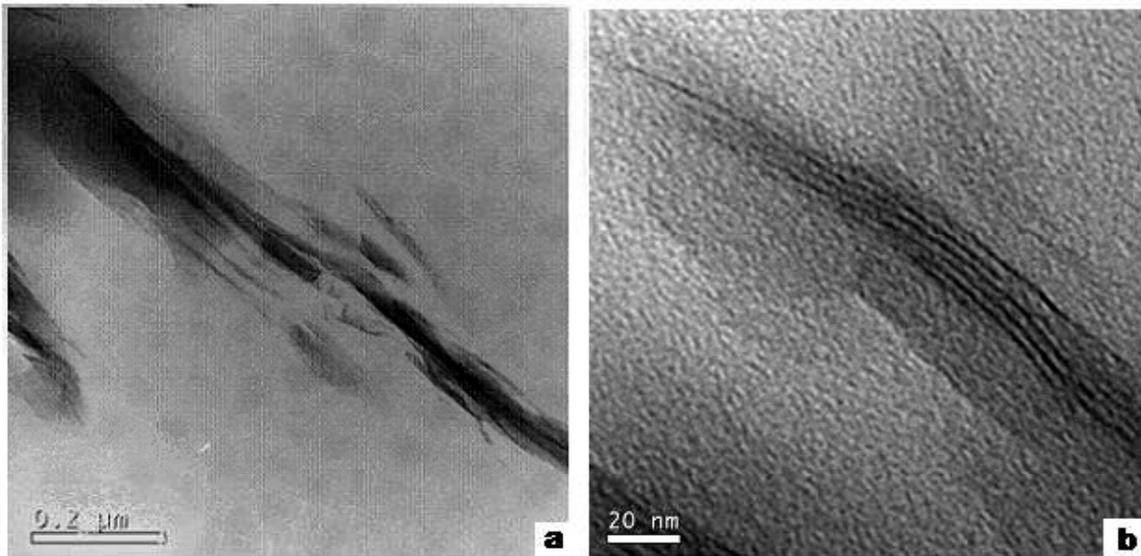


Figura 6.12: Fotomicrografias obtidas por MET para PETr com 5% de MMTm processado a 150 rpm (experimento 2.08) (a) com aumento de 100.000x, (b) com aumento de 500.000x.

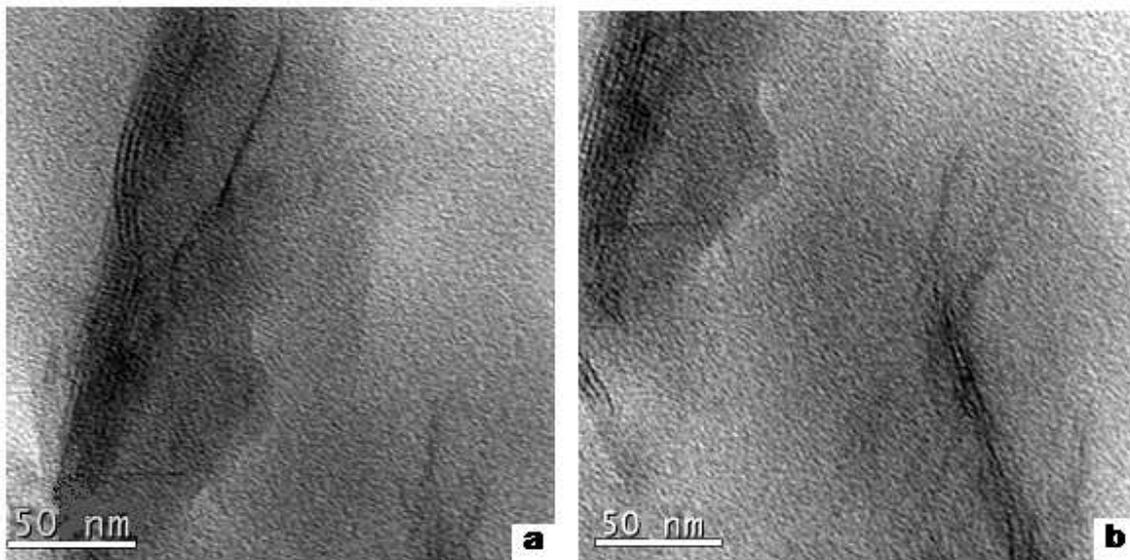


Figura 6.13: Fotomicrografias de nanocompósito de PETv com 5% de MMTm, processado a 150 rpm:(experimento 2.16), (a) e (b) foram obtidas com ampliação de 500.000x

Na figura 6.13 podem ser observadas imagens de MET do nanocompósito de PET virgem correspondente ao experimento 2.16 processado a 150 rpm com 5% de MMTm. Embora não tenha sido possível estabelecer comparações, como nas demais séries de formulações, as imagens disponíveis revelam a existência de uma estrutura mista esfoliada/intercalada.

As imagens de MET com relativamente mais baixa ampliação, principalmente nas figuras 6.4 e 6.7, as quais correspondem aos nanocompósitos com incorporação de 2, 5% de MMTm, mostram uma dispersão regular da MMTm com raros conglomerados e cristais lamelares com ambas as dimensões na nanoescala, comprovando a formação de nanocompósitos. Embora a delaminação total não tenha ocorrido em nenhuma das formulações, uma observação atenta permite visualizar a predominância de cristais lamelares que apresentam entre 100 a 200 nm em sua maior dimensão, e de algumas regiões apresentando esfoliação.

Embora se deva lembrar que na MET, em altas resoluções, as áreas observadas são restritas (CANEVAROLO 2004), é possível observar imagens com significativo grau de esfoliação, bem como imagens típicas de intercalação que são características dos nanocompósitos poliméricos (ver figs. 6.5 e 6.6 e, 6.8 e 6.9), assim como, nas imagens das fig 6.11 e 6.12, e ainda a da figura 6.13. Devido às restrições mencionadas, há que ser cauteloso ao se estabelecer conclusões definitivas sobre a morfologia obtida, nos diversos experimentos, baseadas em comparações de imagens de MET de alta magnificação. Associando, porém, estas imagens às análises de DRX, já discutidas no presente trabalho, pode-se concluir que as imagens de MET corroboram com os espectros já estudados. Neles há evidências de que as morfologias dos nanocompósitos de PETv apresentam maior grau de esfoliação do que as obtidas em equivalentes formulações de PETr, notoriamente nos de maior carga (5% em peso).

A influência da velocidade da rosca sobre a morfologia, pelas imagens apresentadas, mostra uma aparente compensação entre o grau de esfoliação atingido com uma maior taxa de cisalhamento (à velocidade de 250 rpm) e o obtido com uma taxa de cisalhamento menor (à velocidade da rosca de 150 rpm)

mas que deve ter sido compensado por uma maior difusão (das moléculas do polímero por entre as camadas de argila) resultante de um tempo de permanência mais prolongado, no estado fundido, no canhão da extrusora.

Nos sistemas estudados os quais envolvem matriz de PET, o tempo de residência é fator de extrema importância, tendo em vista o alto grau de degradação envolvido. Este aspecto será discutido mais detalhadamente no item 6.4 juntamente com os resultados de viscosidade intrínseca.

## 6.2 – Análise térmica

### *Análises por calorimetria diferencial exploratória – DSC*

Os dados obtidos por DSC para todos os nanocompósitos, de PETr e PETv, com cargas de 2,5 ou 5,0% de MMTm, bem como os das respectivas matrizes apenas com o antioxidante, processados a 250 e 150 rpm são apresentados na tabela 6.1.

As figuras 6.14a, 6.14b e 6.14c. mostram os termogramas das primeiras corridas de aquecimento, do resfriamento e das segundas corridas de aquecimento, respectivamente, para as formulações com PETr processadas a 250 rpm (experimentos 2.02, 2.03 e 2.04).

Da mesma forma, as figuras 6.15a, 6.15b e 6.15.c mostram os termogramas das primeiras corridas de aquecimento, do resfriamento e das segundas corridas de aquecimento, respectivamente, para as formulações com PETr processadas a 150rpm (experimentos 2.06, 2.07 e 2.08).

Ainda as figuras, 6.16a, 6.16b e 6.16c, mostram os termogramas das primeiras corridas de aquecimento, do resfriamento e das segundas corridas de aquecimento, respectivamente, para as formulações com PETv processadas a 250rpm (experimentos 2.10, 2.11).

Finalmente, as figuras 6.17a, 6.17b, e 6.17c, mostram os termogramas das primeiras corridas de aquecimento, do resfriamento e das segundas corridas de aquecimento, respectivamente, para as formulações com PETv processadas a 150rpm (experimentos 2.14, 2.15 e 216).

Nas figuras dos termogramas identificados com final (b) podem ser observadas as diferenças de temperatura de cristalização a partir do fundido ( $T_c$ ) para os nanocompósitos e suas respectivas formulações sem carga. Embora neste trabalho nenhuma das formulações tenha apresentado efeitos nucleantes da magnitude usualmente descrita na literatura (KE et al, 1990; PHANG et al, 2004; VIDOTTI et al, 2004 ), para o PET reciclado, o maior efeito foi apresentado pelos nanocompósitos extrusados a 150rpm (fig. 6.15 ou tabela 6.1) sendo que o mais acentuado foi para a formulação com 5 % de MMTm (expto. 2.08) cujo pico apresentou a maior magnitude a 207 °C contra os 202 °C apresentados pela correspondente formulação sem carga (experimento 2.06).

Tabela 6.1 – Dados das análises por calorimetria diferencial exploratória das 1<sup>as</sup> e 2<sup>as</sup> corridas de aquecimento e resfriamento das formulações baseadas em PETr e PETv – Parte experimental 2

Identificação das formulações		Dados das 1 <sup>as</sup> corridas de aquecimento e resfriamento							Dados das 2 <sup>as</sup> corridas de aquecimento e % de cristalização			
Expto. N°	MMTm (%)	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>coo</sub> (°C)	ΔH <sub>coo</sub> (J/g)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>f</sub> (J/g)	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>f</sub> (J/g)	χ <sub>c</sub> (%)
<b>PETr - 250 rpm</b>												
2.02	0	70,8	128,6	29,0	248,7	45,6	199,9	45,8	78,0	247,9	41,2	29,7
2.03	2,5	69,7	121,1	25,4	249,1	45,5	203,0	42,3	77,6	248,5	40,0	29,6
2.04	5,0	69,7	119,3	25,1	249,0	48,0	204,4	45,0	74,1	248,7	41,1	31,2
<b>PETr - 150 rpm</b>												
2.06	0	71,0	124,3	22,8	249,7	42,0	202,0	37,9	78,5	248,8	35,7	25,8
2.07	2,5	69,6	120,8	26,4	249,4	49,0	204,8	47,1	76,4	248,6	44,8	33,2
2.08	5,0	68,8	117,7	14,6	250,0	48,9	207,1	45,0	74,6	248,8	40,7	30,9
<b>PETv- 250 rpm</b>												
2.10	0	71,7	127,5	26,3	251,0	44,4	200,1	43,7	78,6	250,3	39,4	28,4
2.11	2,5	70,8	117,2	20,2	253,3	45,3	204,8	39,3	----	251,9	38,4	28,4
<b>PETv -150 rpm</b>												
2.14	0	70,7	124,6	24,8	252,5	50,9	205,3	47,5	78,6	251,4	47,6	35,2
2.15	2,5	70,4	119,4	10,8	252,4	52,5	206,9	49,9	72,1	251,3	45,0	33,3
2.16	5,0	75,2	119,7	5,8	251,7	44,9	203,0	46,9	72,7	251,1	45,4	34,5

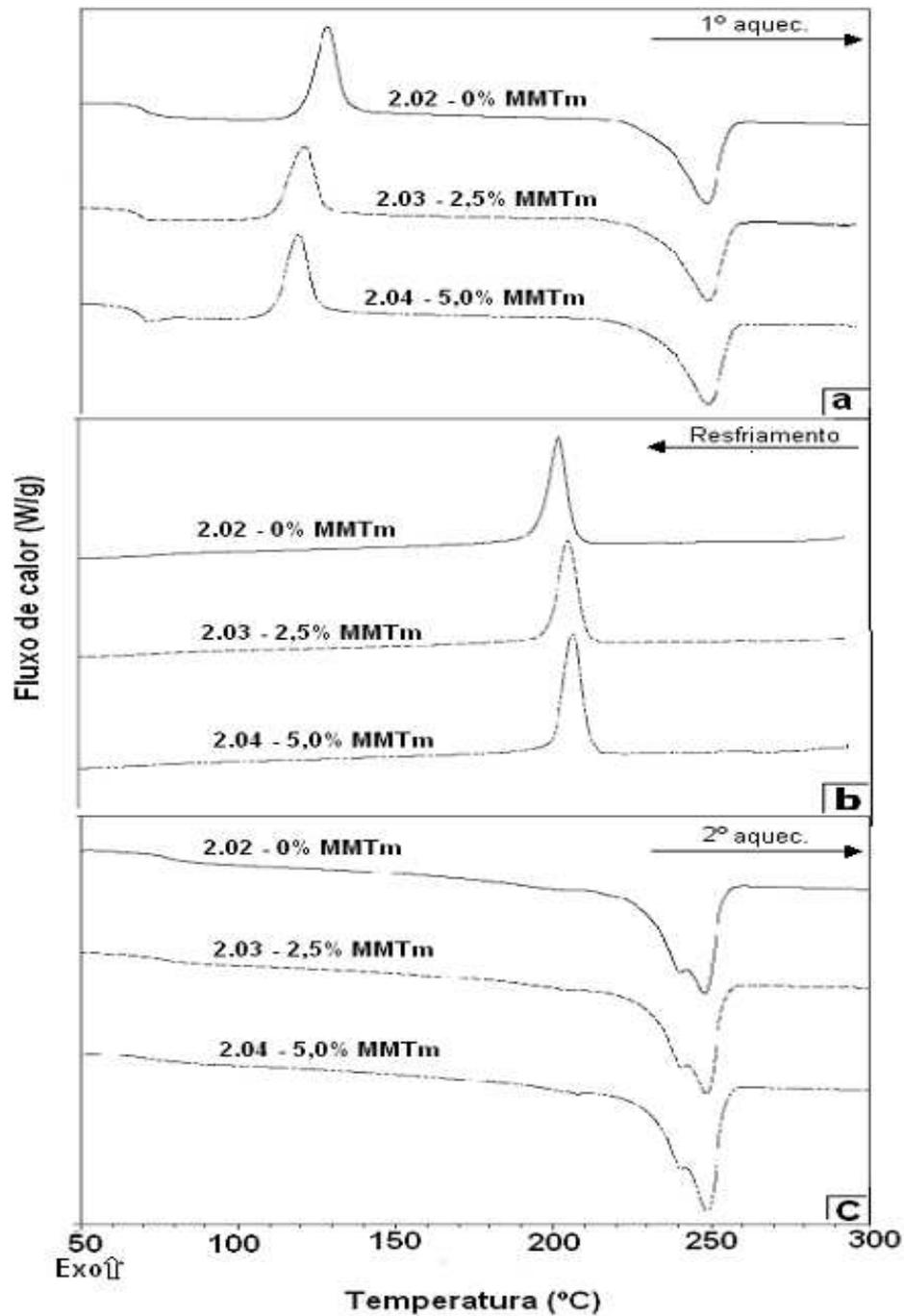


Figura 6.14: Termogramas de DSC do PETr e nanocompósitos de PETr/MMTm extrusados a 250 rpm, (a) primeiras corridas de aquecimento, (b) resfriamento e (c) segundo aquecimento.

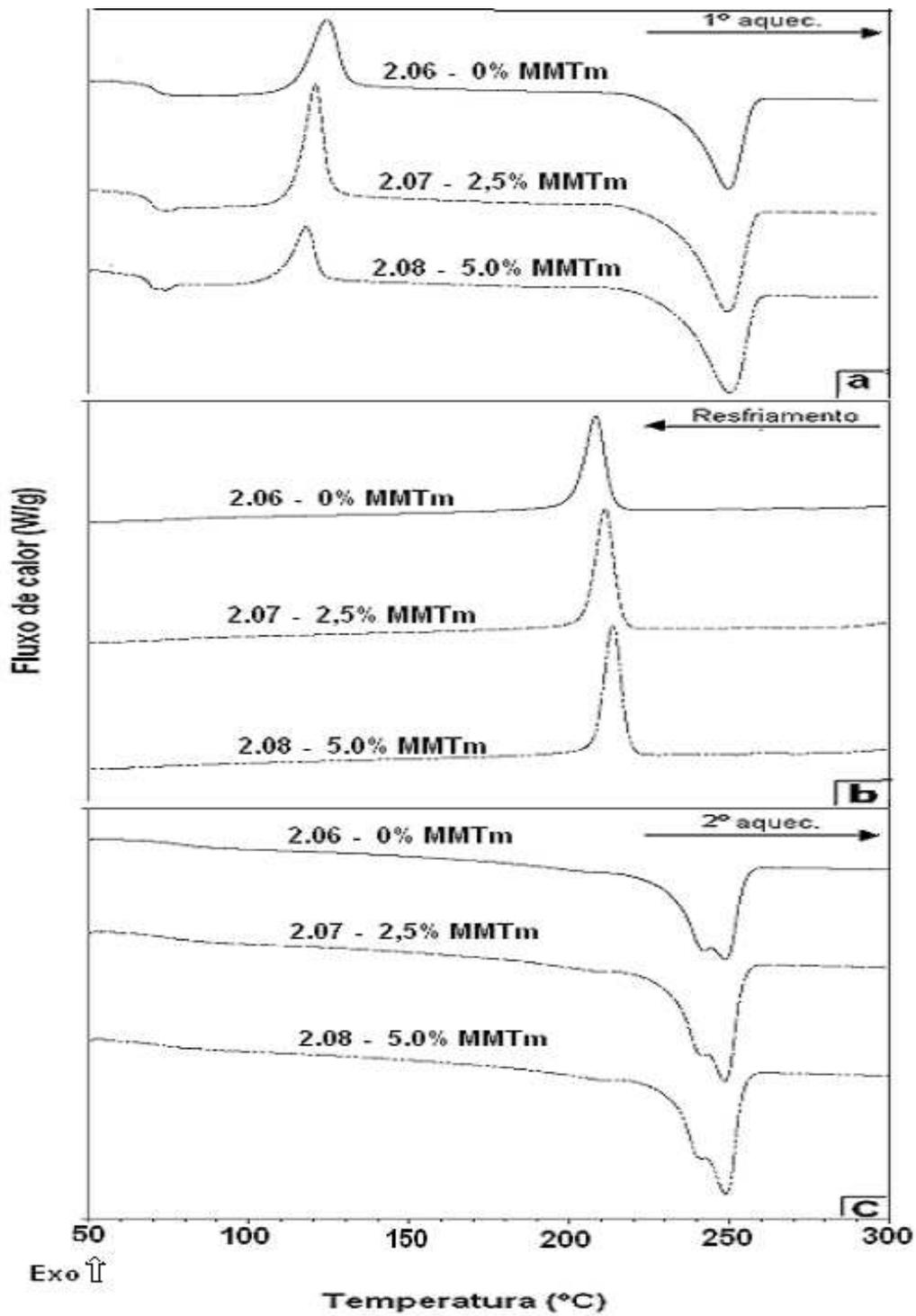


Figura 6.15: Termogramas de DSC do PETr e nanocompósitos de PETr /MMTm extrusados a 150 rpm, (a) primeiras corridas de aquecimento, (b) resfriamento e (c) segundo aquecimento.

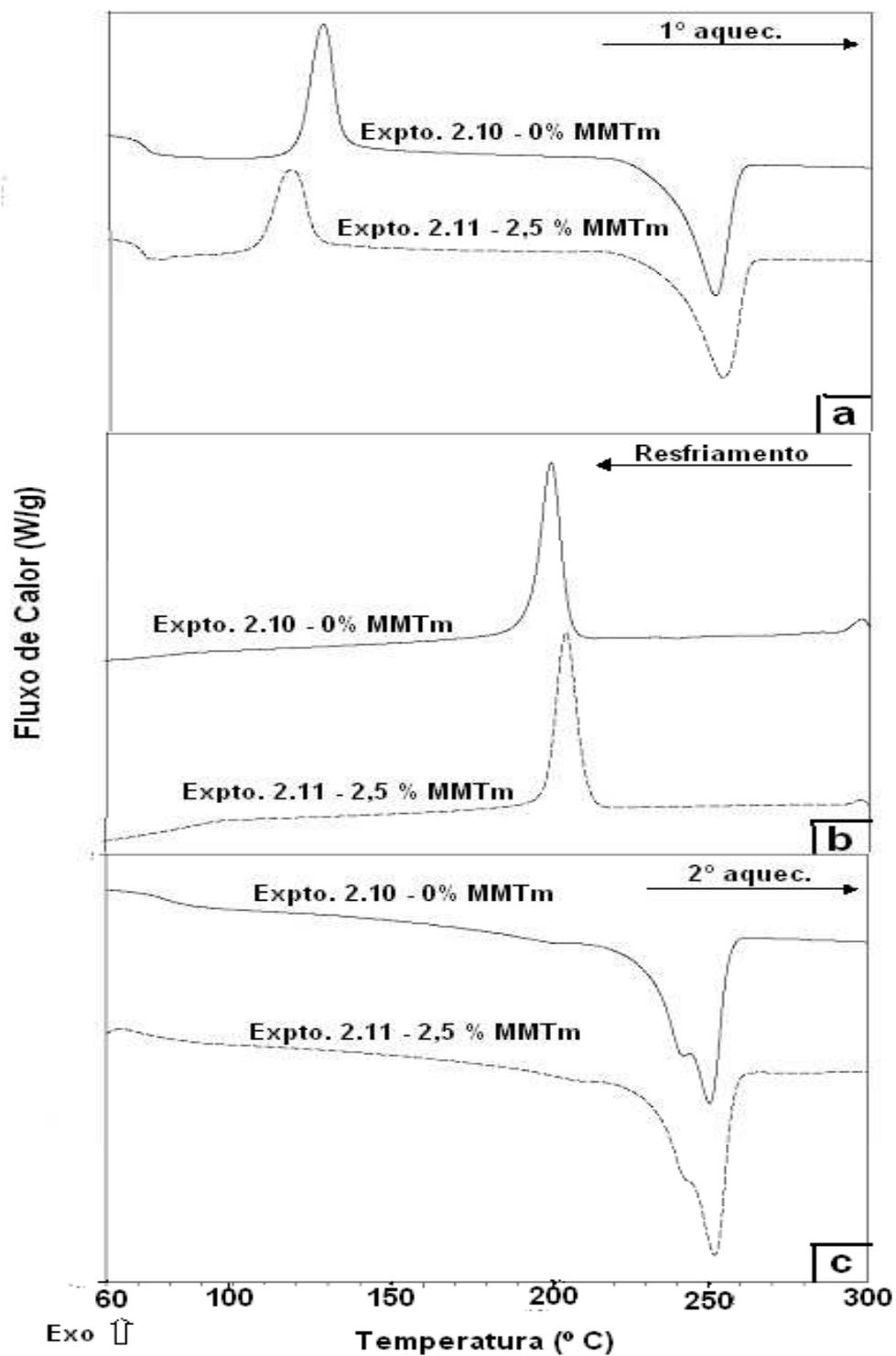


Figura 6.16: Termogramas de DSC do PETv e nanocompósito de PETv /MMTm extrusado a 250 rpm, (a) primeiras corridas de aquecimento, (b) resfriamento e (c) segundo aquecimento.

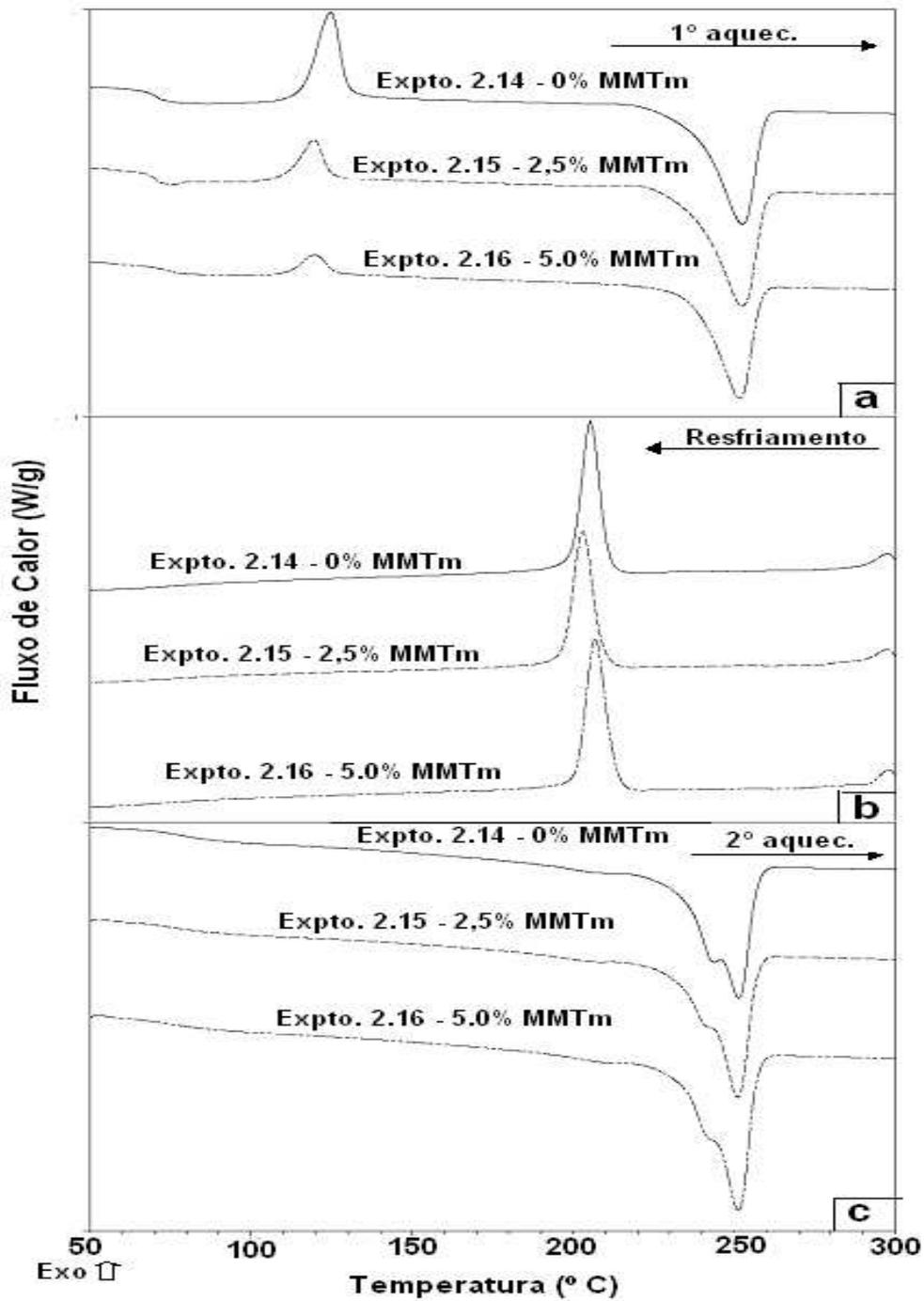


Figura 6.17: Termogramas de DSC do PETv e nanocompósitos de PETv /MMTm extrusados a 150 rpm, (a) primeiras corridas de aquecimento, (b) resfriamento e (c) segundo aquecimento.

Na cristalização a frio ( $T_{\text{coo}}$ ), ou seja, quando as amostras foram aquecidas partindo-se do estado sólido, (1<sup>as</sup> corridas de aquecimento), figuras 6.14 a 6.17 com finais (a), as formulações de PETr com MMTm apresentaram maior facilidade de cristalização do que as suas correspondentes formulações sem carga. O pico de cristalização que apresentou sua maior magnitude à temperatura mais baixa foi também o correspondente à formulação com 5 % de MMTm, extrusada a 150 rpm (figura 6.15a) experimento 2.08 (ver também tab. 6.1).

É importante salientar que comparações com os nanocompósitos de PET virgem precisam ser feitas com grande cautela. Embora esses tenham sido extrusados nas mesmas condições, devido a problemas de ordem prática, já mencionadas em (4.3.2.2), não foi possível manter as mesmas condições de injeção utilizadas para a obtenção dos corpos de prova do PET reciclado. Independente das dificuldades práticas, parece não haver dúvidas que também os percentuais de cristalização obtidos não revelaram ganhos comparáveis aos descritos na literatura, levando-nos a acreditar que os efeitos nucleantes sugeridos pelas temperaturas de cristalização tenham interferido mais no número e tipo de cristalitos formados (perfeição/imperfeição/tamanho) do que no grau de cristalinidade inerente ao material resultante.

Entretanto, evidências do efeito nucleante da argila foram fornecidas pelos resultados de cristalização durante o primeiro aquecimento no DSC, e podem ser observadas nas figuras 6.14 a 6.17, com finais (a). Esses dados dão informações quanto à cristalização obtida durante o resfriamento no interior do molde de injeção, onde devido ao rápido resfriamento não há tempo suficiente para que os cristalitos se desenvolvam totalmente. Desta forma, quando o tempo de resfriamento é restrito, o grau de cristalinidade do material depende, prioritariamente, da taxa de nucleação. Nestes casos, estes efeitos nucleantes podem ser melhor observados, pois a formação de um maior número de núcleos favorece a cristalização, alcançando assim percentagens mais altas do que nas correspondentes formulações sem adição de MMTm (no mesmo, e restrito intervalo de tempo).

Na tabela (6.2) estão apresentados os valores de % de cristalização, dos nanocompósitos e das correspondentes formulações sem adição de MMT, obtidos por injeção, isto é, cristalização a partir do fundido desenvolvida, principalmente, dentro do molde.

Os valores do grau de cristalinidade apresentados na Tabela 6.2 foram calculados a partir dos valores de entalpia de cristalização a frio ( $\Delta H_{\text{coo}}$ ), obtidos nas primeiras corridas de aquecimento. Estes valores de  $\Delta H_{\text{coo}}$  foram subtraídos dos valores da entalpia de fusão ( $\Delta H_f$ ) do mesmo termograma (1<sup>as</sup> corridas de aquecimento) para se obter, assim, a entalpia correspondente à cristalização desenvolvida dentro do molde (ARENCON e VELASCO, 2002). Os cálculos foram efetuados de acordo com o procedimento descrito na seção (4.3.2.6). Pode-se observar que o grau de cristalinidade dos nanocompósitos, para todos os casos, é maior do que o grau de cristalinidade desenvolvido pelo polímero puro (apenas com antioxidante). Isso mostra que a argila agiu como um agente nucleante, promovendo um maior grau de cristalinidade nos nanocompósitos.

Diferente, portanto, dos valores apresentados na Tabela 6.1, os quais foram calculados partindo-se dos valores de entalpia de fusão cristalina obtidos nas segundas corridas de aquecimento, isto é, após as amostras terem permanecido por 2 minutos a 300 °C para que seu histórico térmico fosse apagado.

Tabela 6.2 – % de cristalização desenvolvida principalmente no molde, após injeção

<b>PET RECICLADO</b>				<b>PET VIRGEM</b>			
<b>Expto.</b>	<b>MMTm</b>	<b>(<math>\Delta H_f</math>)-(<math>\Delta H_{\text{coo}}</math>)</b>	<b><math>\chi_c</math></b>	<b>Expto.</b>	<b>MMTm</b>	<b>(<math>\Delta H_f</math>)-(<math>\Delta H_{\text{coo}}</math>)</b>	<b><math>\chi_c</math></b>
<b>Nº</b>	<b>(%)</b>			<b>Nº</b>	<b>(%)</b>		
<b>250 rpm</b>				<b>250 rpm</b>			
<b>2.02</b>	<b>0</b>	<b>16,6</b>	<b>12,0</b>	<b>2.10</b>	<b>0</b>	<b>18,1</b>	<b>13,1</b>
<b>2.03</b>	<b>2,5</b>	<b>20,1</b>	<b>14,9</b>	<b>2.11</b>	<b>2,5</b>	<b>25,1</b>	<b>18,1</b>
<b>2.04</b>	<b>5,0</b>	<b>22,8</b>	<b>17,3</b>				<b>-</b>
<b>150 rpm</b>				<b>150 rpm</b>			
<b>2.06</b>	<b>0</b>	<b>19,2</b>	<b>13,8</b>	<b>2.14</b>	<b>0</b>	<b>26,1</b>	<b>19,7</b>
<b>2.07</b>	<b>2,5</b>	<b>22,5</b>	<b>16,7</b>	<b>2.15</b>	<b>2,5</b>	<b>41,7</b>	<b>30,8</b>
<b>2.08</b>	<b>5,0</b>	<b>34,2</b>	<b>26,0</b>	<b>2.16</b>	<b>5,0</b>	<b>39,1</b>	<b>29,7</b>

As porcentagens de cristalização (desenvolvidas no molde) para o PET reciclado (tab. 6.2) corroboram com o que sugerem as temperaturas de cristalização ( $T_{cs}$ ) e com as temperaturas de cristalização a frio ( $T_{coos}$ ) indicando que a presença da nanoargila facilita a cristalização. Há, entretanto, que se ser cauteloso, ao se atribuir tal facilidade ao poder nucleante da mesma, pois geralmente os processos de incorporação da nanoargila no estado fundido provocam a degradação da matriz polimérica (FORNES, 2003). Com isso ocorre a cisão das cadeias do polímero, com conseqüente decréscimo do peso molecular, resultando em maiores taxas de cristalização (SPINACÉ, 2000 e CARVALHO, 2004).

Os valores da temperatura de transição vítrea  $T_g$  (tabela 6 1) mostraram tendência a diminuição com a adição da nanoargila. Estes decréscimos podem ter ocorrido devido a maior liberdade das cadeias poliméricas, em função do menor peso molecular resultante da degradação da matriz polimérica, não se podendo, assim, concluir com segurança, se houve contribuição da presença da nanoargila.

A temperatura máxima de fusão ( $T_m$ ) dos nanocompósitos demonstrou, entretanto, sofrer pouca ou nenhuma influência, já que a presença de um ombro no pico de fusão cristalina (figuras 6.14c, 6.15c, 6.16c, e 6.17c), aparece também nos termogramas sem adição de MMTm. Estes picos, que aparecem nos termogramas do PET (na segunda corrida de aquecimento) e também nas primeiras corridas de aquecimento em amostras de PET que tenha sido submetido a processo de recozimento (*annealing*) têm sido objeto de estudo de diversos pesquisadores. Os últimos têm levantado diversas teorias para explicar a cinética que envolve a formação dos mesmos (CARVALHO, 2004).

## 6.3 – Propriedades mecânicas

### 6.3.1 – Testes de tração e impacto

Os resultados obtidos nos ensaios de tração e impacto (para no mínimo seis corpos de prova) de todos os nanocompósitos de PETr e PETv extrusados a 250 rpm (exptos. 2.03, 2.04 e 2.11), a 150 rpm (exptos. 2.07 e 2.08; 2.15 e 2.16), assim como os das resinas de PETr e PETv extrusadas sem e com antioxidante, 2.01 e 2.05; 2.09 e 2.13 e, 2.02 e 2.06, 2.10 e 2.14 respectivamente, processadas a 250 ou 150 rpm, estão resumidos na tabela 6.3. O teor de MMTm adicionado para cada nanocompósito está igualmente apresentado. Na mesma tabela podem ser vistos os dados correspondentes às resinas puras (PETr e PETv), sem terem sido submetidas ao processo de extrusão (apenas injetadas).

Tabela 6.3 – Propriedades mecânicas – Parte experimental 2

Identificação das formulações		Resistência à tração		Deformação PLÁSTICA (%)	Módulo Elástico (E) (GPa)	Resistência ao Impacto (J/m)
Nº Expto.	MMTm %	Tensão Máxima (MPa)	Tensão na Ruptura (MPa)			
PETr 250 rpm						
2.01	0	65,5 ± 0,2	60,9 ± 1,6	9,1 ± 0,1	1,83 ± 0,05	27,4 ± 1,8
2.02	0	65,8 ± 0,2	62,8 ± 1,6	8,5 ± 0,2	1,84 ± 0,05	29,9 ± 1,4
2.03	2,5	63,5 ± 1,4	58,5 ± 1,4	7,5 ± 0,3	2,13 ± 0,03	18,5 ± 1,2
2.04	5,0	61,7 ± 0,5	33,5 ± 19,3	27,0 ± 19,7	2,26 ± 0,05	17,5 ± 0,9
PETr 150 rpm						
2.05	0	64,2 ± 4,4	60,3 ± 3,1	7,5 ± 1,6	1,94 ± 0,16	25,0 ± 1,6
2.06	0	66,7 ± 0,3	65,3 ± 0,5	8,1 ± 0,3	1,80 ± 0,03	27,8 ± 1,1
2.07	2,5	65,3 ± 2,1	<b>57,4 ± 12,1</b>	7,5 ± 1,0	2,11 ± 0,18	16,5 ± 1,8
2.08	5,0	<b>41,5 ± 10,4</b>	<b>38,3 ± 6,5</b>	<b>3,3 ± 0,7</b>	2,50 ± 0,08	12,3 ± 1,5
PETv 250 rpm						
2.09	0	66,8 ± 0,5	59,1 ± 2,3	9,4 ± 0,4	<b>1,86 ± 0,13</b>	32,9 ± 1,0
2.10	0	65,3 ± 1,5	61,3 ± 2,3	8,0 ± 0,8	<b>1,92 ± 0,08</b>	25,0 ± 1,2
2.11	2,5	51,4 ± 7,6	47,3 ± 2,7	4,1 ± 0,2	<b>2,36 ± 0,03</b>	15,7 ± 1,6
PETv 150 rpm						
2.13	0	67,6 ± 1,4	66,1 ± 1,4	8,2 ± 0,8	1,98 ± 0,03	21,4 ± 0,6
2.14	0	51,6 ± 3,6	50,8 ± 1,3	4,1 ± 0,1	2,27 ± 0,03	18,5 ± 0,5
2.15	2,5	44,8 ± 3,6	44,8 ± 3,6	3,7 ± 0,3	2,29 ± 0,05	14,6 ± 1,7
2.16	5,0	66,6 ± 2,7	66,1 ± 2,7	2,7 ± 1,0	2,45 ± 0,08	13,8 ± 1,0
Apenas injetado						
PETr tal qual*		64,8 ± 0,3	62,0 ± 2,1	9,1 ± 0,3	<b>1,76 ± 0,03</b>	28,8 ± 0,9
PETv tal qual*		65,4 ± 0,4	62,4 ± 1,2	9,2 ± 0,3	1,76 ± 0,05	31,9 ± 1,3

\* PETr e PETv injetados como recebidos exceto pela secagem (não extrusados).

As duas diferentes velocidades empregadas nos processos de extrusão (250 e 150 rpm) parecem não ter exercido influências significativas sobre o módulo de elasticidade (módulo de Young) nos corpos de prova de PETr puro sem qualquer aditivo (exptos. 2.01 e 2.05), assim como nas formulações com adição de antioxidante (exptos. 2.02 e 2.06). Os módulos mantiveram-se estáveis mesmo quando comparados à resina não extrusada (apenas injetada). A influência das diferentes velocidades de processamento sobre o módulo de elasticidade nas formulações com matriz de PETr foi observada nos nanocompósitos com carga de 5%, onde a formulação processada a 150 rpm (expto. 2.08) apresentou módulo maior do que a idêntica formulação processada a 250 rpm (expto. 2.04), o que indica que a velocidade de processamento para obtenção de nanocompósitos de PETr possa ser otimizada. Na figura 6.18, os efeitos das duas velocidades de extrusão sobre as formulações baseadas na matriz de PETr podem ser melhor visualizados.

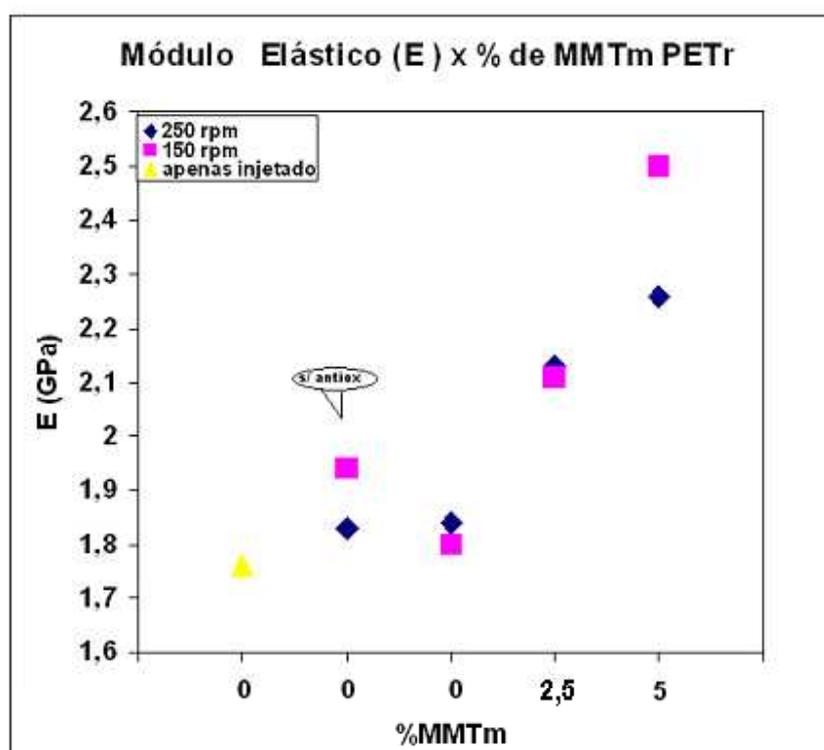


Figura 6.18: Módulo elástico das formulações baseadas em PETr processadas a 250rpm (exptos. 2.01, 2.02, 2.03 e 2.04). e a 150rpm (exptos. 2.05, 2.06, 2.07 e 2.08), e o valor de E do PETr sem qualquer aditivo, apenas injetado.

Sabe-se da literatura que a dispersão e a intercalação/esfoliação se dão por dois caminhos distintos: cisalhamento e difusão/adsorção (DENNIS et. al, 2001; GIANNELIS et al, 1999, RAY et al, 2003). Uma possível explicação para a diferença em módulo apresentada, seria que a maior velocidade de processamento envolvendo taxas de cisalhamento altas, se por um lado pode conduzir a uma boa dispersão, por outro lado conduz a um tempo de residência reduzido que em determinados sistemas (argila/matriz) pode ser insuficiente para que ocorra um desejado grau de intercalação e/ou esfoliação por difusão. O PET, ao contrário de outros polímeros, como a poliamida e o PMMA, é um polímero fracamente polar (GIANNELIS et. Al, 1999) não favorecendo portanto uma boa interação polímero/nanoargila. Por outro lado, segundo XIE et al (2001), uma nanoargila com o tipo de modificante da utilizada neste trabalho, o sal quaternário de amônio com duas caudas alquílicas hidrogenadas (saturadas) derivadas de gordura animal e dois grupos metílicos, tem menos tendência à degradação do que as que possuem grupos etoxilas e caudas insaturadas, porém, oferece também maior dificuldade para alcançar a esfoliação (FORNES, et. al, 2002). Somado a isso existe a forte tendência do PET, reciclado ou virgem, à degradação hidrolítica, que é fortemente favorecida pelo cisalhamento e também pelo tempo de residência. Assim, a otimização das condições de processamento é fator fundamental para o processamento de nanocompósitos de PET.

O valores mais baixos de resistência à tração foram observados nas formulações de PETr com teores de carga mais elevados (5%), onde os valores obtidos foram inferiores às correspondentes formulações de PETr (com e sem antioxidante). Acredita-se que isso se deve à maior abrasão provocada pelo material inorgânico reforçante na formulação com maior teor de MMTm, acentuando a degradação da matriz polimérica, acarretando em diminuição da resistência à tração. Este comportamento de redução da resistência à tração encontrado nos sistemas em estudo, nas condições observadas nesta pesquisa, difere de resultados relatados na literatura para estudos de poliamida6/MMT (DENNIS et. al, 2001; LIU et al, 1999) onde os valores de resistência à tração obtidos foram mais elevados para as formulações dos nanocompósitos do que

para aquelas correspondentes apenas à matriz polimérica utilizada submetida aos mesmos processos.

Esses efeitos foram mais acentuados na formulação extrusada à velocidade de 150 rpm, na qual uma perda de aproximadamente 37%, na resistência a tração foi registrada, contra uma perda de aproximadamente 6 %, na equivalente formulação processada à velocidade de 250 rpm. Estes percentuais sugerem que o tempo de residência mais prolongado, se por um lado, pode ter exercido efeito benéfico no módulo de Young (E), por agir favoravelmente na difusão do polímero por entre as lamelas da nonoargila, por outro lado foi mais prejudicial para este sistema em estudo, do que a taxa de cisalhamento mais elevada no que se refere ao favorecimento da degradação hidrolítica

Nota-se, entretanto, o efeito positivo exercido pelo antioxidante, que foi capaz de elevar significativamente os valores de resistência à tração, tanto para a formulação processada a 250 rpm como para a processada a 150 rpm, experimentos 2.02 e 2.06 respectivamente. O oxidante utilizado não foi, contudo, capaz de deter a quebra das cadeias poliméricas nas formulações contendo a MMTm. A degradação adicional, da matriz polimérica provocada pela abrasão do material inorgânico, com a conseqüente diminuição do seu peso molecular, já foi relatada em diversos trabalhos para diversos sistemas (FORNES et. Al., 2003; SOLÍS et al., 2004; MATAYABAS et al.,1998) não só para os processos de extrusão/injeção mas também para o processo de injeção (isoladamente) de nanocompósitos de poliamida 6, provenientes de polimerização *in situ* (DAVIS et al., 2002). Este problema, que comumente é mais severo quando se trabalha com matriz de PET, pode ser minimizado através de processos de secagem mais rigorosos, podendo-se citar como exemplos um ponto de orvalho de  $-40^{\circ}\text{C}$  (ABIPET, 2006) ou alto vácuo na secagem do PET.

A % de deformação plástica, como pode ser observado na tabela 6.3, manteve-se inversamente proporcional ao valor do módulo, para a maioria das formulações de PETr o que concorda com os dados da literatura em diversos sistemas (PEGORETTI et al., 2004, FORNES et al., 2003 e DENNIS et al., 2001).

Nas formulações com PET virgem, as comparações das propriedades mecânicas foram prejudicadas pela severa degradação apresentada, sendo que o polímero virgem mostrou menor termo-estabilidade do que o polímero reciclado, não sendo possível, inclusive, manter as condições de injeção utilizadas para as formulações com PET reciclado, obrigando a sucessivas interferências nas condições de processamento. Infelizmente, (como discutido na seção 4.3.2 2) a quebra das cadeias moleculares ocasionou um decréscimo excessivo da viscosidade, inviabilizando inclusive a injeção dos corpos de prova (expto. 2.12). A baixa viscosidade do material, sentida durante o processo de injeção dos corpos de prova, principalmente nas formulações contendo MMTm, provocou adicionalmente ao efeito nucleante da nanoargila, superiores taxas de cristalização (cristalização no molde) que não se refletiram em propriedades mecânicas superiores. Na figura (6.19) abaixo, essa discrepância entre o módulo e a porcentagem de cristalização pode ser visualizada.

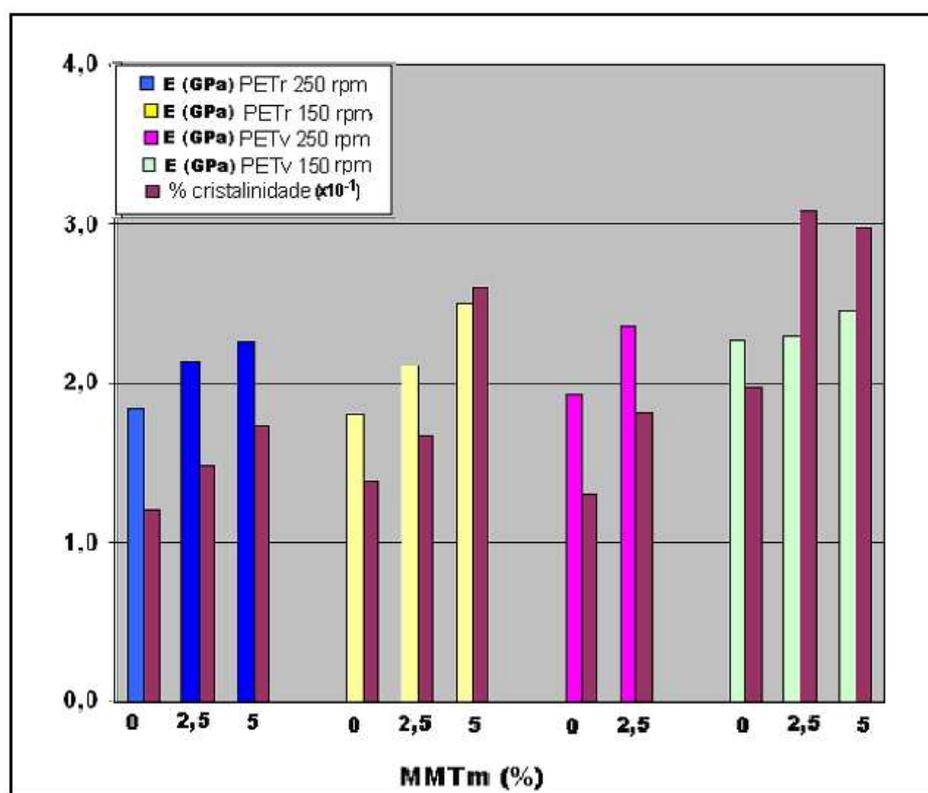


Figura 6.19: Módulos elásticos (E) das quatro séries de experimentos da parte experimental 2, correspondentes às formulações com antioxidante, e com antioxidante e carga, contrastadas com a respectiva cristalinidade desenvolvida no molde.

### Propriedades de impacto

Os valores de resistência ao impacto, medidos para os nanocompósitos de PET reciclado apresentaram comportamento semelhante, tanto para os nanocompósitos processados a 250 rpm, como para os processados a 150 rpm, diminuindo bruscamente com a adição de MMTm (cerca de 40%). Também os valores obtidos nas formulações com PET virgem parecem seguir a mesma tendência, sendo que todos parecem manter uma relação inversa com o grau de cristalinidade desenvolvido no interior do molde como pode ser observado na tabela 6.4 abaixo.

Tabela 6.4 – Valores obtidos nos testes de impacto (Izod) versus a % de cristalização

PET reciclado				PET virgem			
Expto. N°	MMTm (%)	Resistência ao Impacto – Izod (J/m)	$\chi_c$ (%)	Expto. N°	MMTm (%)	Resistência ao Impacto - Izod (J/m)	$\chi_c$ (%)
<b>250 rpm</b>				<b>250 rpm</b>			
2.02	0	29,9 ± 1,4	12,0	2.10	0	26,0 ± 1,2	13,1
2.03	2,5	18,5 ± 1,2	14,9	2.11	2,5	15,7 ± 1,6	18,1
2.04	5,0	17,5 ± 0,9	17,3				-
<b>150 rpm</b>				<b>150 rpm</b>			
2.06	0	27,8 ± 1,1	13,8	2.14	0	18,5 ± 0,5	19,7
2.07	2,5	16,5 ± 1,8	16,7	2.15	2,5	14,6 ± 1,7	30,8
2.08	5,0	12,3 ± 1,5	26,0	2.16	5,0	13,8 ± 1,0	29,7

### 6.4 – Viscosidade intrínseca [ $\eta$ ]

Para se avaliar a degradação hidrolítica resultante dos processos termomecânicos nas matrizes poliméricas, recicladas e virgens, quatro amostras de PETr e quatro de PETv, das diversas etapas, foram submetidas a determinação de viscosidade intrínseca. Os resultados obtidos encontram-se resumidos na tabela 6.5 e estão representados na figura 6.20. Nela, os pontos na cor vermelho escuro indicam os valores de viscosidade do PETr, enquanto que os pontos na cor azul correspondem aos valores das amostras de PETv. Nesta

figura, as amostras identificadas, no eixo x, como: (1) referem-se ao PET em (*pellets*) como recebidos, (2) referem-se ao PET apenas injetado (não extrusado), (3) as esferas cheias referem-se ao PET extrusado a 250 rpm e injetado, sem qualquer aditivo, sendo que as esferas vazadas, também identificadas como (3), foram submetidas aos mesmos processos, mas extrusadas a 150 rpm. Finalmente em (4) as esferas cheias referem-se ao PET com adição de antioxidante extrusado a 250 rpm e injetado, sendo que as esferas vazadas, também identificadas como (4), foram submetidas aos mesmos processos, porém extrusadas a 150 rpm.

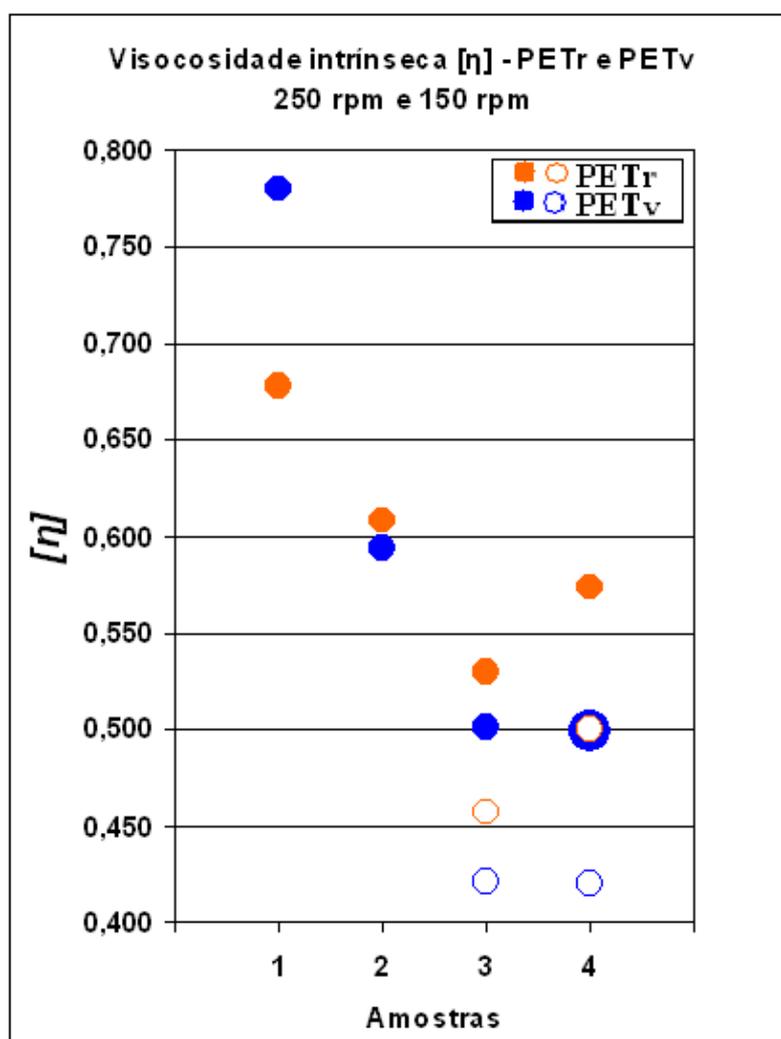


Figura 6.20: Viscosidade Intrínseca [ $\eta$ ] do PETr e PETv antes e após os processamentos; (1) PET em (*pellets*) como recebidos; (2) PET apenas injetado (não extrusado); (3) PET extrusado e injetado (esferas cheias: 250 rpm; esferas vazadas 150 rpm); (4) PET + antioxidante extrusado e injetado (esferas cheias: 250rpm, esferas vazadas: 150 rpm).

Tabela 6.5 – Valores de viscosidade intrínseca - Parte experimental 2

Identificação do Expto.	Descrição da Formulação	Processos	Velocidade rpm (extrusão)	Viscosidade Intrínseca $[\eta]$
<b>PET reciclado</b>				
PETr	Como recebido	Como recebido		0,68
PETr	Como recebido	Apenas injetado		0,61
2.01	Como recebido	Extrusão/injeção	250	0,53
2.02	C/ antioxidante	Extrusão/injeção	250	0,57
2.05	Como recebido	Extrusão/injeção	150	0,46
2.06	C/ antioxidante	Extrusão/injeção	150	0,50
<b>PET virgem</b>				
PETv	Como recebido	Como recebido		0,78
PETv	Como recebido	Apenas injetado		0,59
2.09	Como recebido	Extrusão/injeção	250	0,50
2.10	C/ antioxidante	Extrusão/injeção	250	0,49
2.13	Como recebido	Extrusão/injeção	150	0,42
2.14	C/ antioxidante	Extrusão/injeção	150	0,42

A severa degradação observada nas duas matrizes de PETr e PETv, evidenciada por uma grande queda na viscosidade intrínseca (aprox. 25% para o PETr e aprox. 45% para o PETv) pode ter reduzido o desempenho mecânico dos sistemas estudados. Esta significativa degradação pode ser atribuída às condições de secagem dos materiais poliméricos envolvidos. No presente trabalho, tanto os *pellets* utilizados no processo de extrusão para obtenção dos nanocompósitos, como os das diversas formulações obtidas nesse processo e posteriormente submetidos a moldagem por injeção, foram secados com ar quente não desumidificado, sem a possibilidade do controle do ponto de orvalho do mesmo. É importante salientar que apenas amostras provenientes dos experimentos sem adição da nanoargila (MMTm) foram submetidas à análise de viscosidade, não estando computados, portanto a possível degradação adicional induzida pela presença do material inorgânico nas matrizes poliméricas.

Como esperado, a quebra das cadeias moleculares, como indicam os valores de viscosidade intrínseca, foi mais acentuada para as formulações

processadas com rotação mais baixa (150 rpm), provavelmente devido ao tempo de residência mais prolongado. Este fator mostrou-se mais impactante, nos casos estudados, do que a provável degradação sofrida em função da maior taxa de cisalhamento a rotações mais elevadas (250 rpm).

A despeito da degradação apresentada por todas as formulações, foi observada a maior estabilidade térmica apresentada pelas formulações com PETr em relação as correspondentes formulações com PETv. Esta superior estabilidade que foi apresentada já nas formulações sem adição de MMTm a qual pode ser deduzida pela observação dos valores de  $[\eta]$  (fig. 20), tornou-se mais notável com a adição da MMTm, pois no caso do sistema de PETv com 5% MMT a 250rpm, a moldagem por injeção dos corpos de prova não foi possível devido à severa degradação do polímero, conforme descrito na seção (4.3.2.2)

Convém, entretanto, destacar aqui o efeito do antioxidante que além de exercer efeito favorável, embora tímido, na contenção da degradação da matriz nas formulações de PETr (Ver tabela 6.5), foi claramente capaz de deter a formação de cor (proveniente da degradação termomecânica dos processos de extrusão e injeção) no PETv. Estes efeitos foram visíveis, a olho nu, comparando os corpos de prova do exptos. 2.09 e 2.10 (PETv sem e com antioxidante extrusados a 250 rpm) ou comparando ainda os corpos de prova dos exptos 2.13 e 2.14 (PETv sem e com antioxidante extrusados a 150 rpm) respectivamente. Todavia, o antioxidante não teve o poder de deter a formação de cor proveniente da degradação provocada pela incorporação da argila (MMTm), na qual a coloração foi mais facilmente notada nos nanocompósitos de PETv/MMTm, cuja matriz originalmente tinha coloração mais clara do que as correspondentes formulações com matriz de PET reciclado. Neste caso, as formulações com matriz de PETv com incorporação de MMTm, (experimentos 2.11, 2.15 e 2.16) apresentaram amarelamento se comparadas as correspondentes formulações com apenas PETv e antioxidante, (exptos. 2.10 e 2.14).

## **CAPÍTULO 7 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

### 7.1 – Conclusões

#### 7.1.1 – Parte experimental 1

A investigação da morfologia obtida na primeira parte (parte experimental 1) deste trabalho, onde nanocompósitos de PETr/MMTm foram preparados pelo método de intercalação no estado fundido, foi efetuada através de duas técnicas complementares, a DRX e a MET, conforme apresentada no capítulo 5. Os difratogramas resultantes da análise de DRX mostraram uma leve contração da distância interlamelar  $d_{001}$ , que sugeriria que a intercalação não foi obtida e mostra evidências que a completa esfoliação nos três nanocompósitos (com cargas de 1, 3 e 5% de MMTm) não foi alcançada. Entretanto, as imagens obtidas pela microscopia eletrônica de transmissão revelaram uma boa dispersão e uma estrutura mista intercalada/esfoliada com a presença de algumas lamelas aglomeradas sugerindo que a formação de nanocompósitos foi obtida. Como discutido em 5.1.1, a diminuição da distância interlamelar ocorrida já era esperada devido à degradação parcial do modificador orgânico da argila nas temperaturas de processamento do PET, o que implica na diminuição do espaço interlamelar da MMTm em utilização. As imagens de MET nos permitem concluir que a perda do modificante orgânico, devida à degradação termomecânica, deve ter impedido que o aumento da distância interlamelar que ocorre pela difusão das macromoléculas do polímero por entre as lamelas da nanoargila fosse registrado nos difratogramas obtidos.

#### 7.1.2 – Parte experimental 2

As propriedades térmicas foram objeto de estudo nos nanocompósitos produzidos na segunda parte deste trabalho e a exemplo do que é, em geral, relatado em trabalhos que envolvem PET (SPINACÉ, 2000), as temperaturas das transições, primária e secundária, de fusão cristalina e vítrea, não mostraram

grande sensibilidade às mudanças dos pesos moleculares e propriedades mecânicas ocorridas em decorrência dos processamentos. Entretanto, o alargamento das janelas (faixas) entre as temperaturas de cristalização a frio e as temperaturas de cristalização a partir do fundido, embora não tenha sido muito elevado, claramente revelou que a MMTm utilizada exerceu efeito favorável, no sentido de aumentar a nucleação. Isto foi comprovado pelas maiores taxas de cristalização (isotérmica) atingidas no molde durante o processo de injeção, onde as diversas formulações, submetidas à mesma temperatura e durante o mesmo intervalo de tempo desenvolveram diferentes graus de cristalinidade em todas as séries processadas (tabela 6.2, na seção 6.2). Apenas como um exemplo, pode-se citar as formulações de PETr processadas a 150 rpm onde o expto 2.07 (PETr/antioxidante/2,5% MMTm) e o expto. 2.08 (PETr/antioxidante/5% MMTm) atingiram no molde graus de cristalinidade 2,9 e 12,2%, respectivamente, maiores do que a correspondente formulação do expto. 2.06 (PETr/antioxidante).

O efeito da incorporação da MMTm nas matrizes de PET foi também claramente sentido nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos resultantes. O módulo elástico nas formulações baseadas em PETr apresentou ganhos entre 16 e 39%, enquanto que na resistência ao impacto, dessas mesmas formulações, houve perdas entre 38 e 58%. Na resistência à tração das formulações de PETr, entretanto, apenas a formulação com carga de 5% processada à velocidade de extrusão de 150 rpm, portanto, com maior tempo de residência, apresentou uma perda significativa da propriedade. O que pode ser atribuído à maior degradação da matriz polimérica.

Os valores de viscosidade intrínseca, apresentados e discutidos na seção (6.4), corroboraram com o que foi constatado durante o processo de injeção dos corpos de prova apontando para uma severa degradação das matrizes de PETr e PETv.

Interessante foi observar que nos processamentos da matriz de PETv, que inicialmente possuía maior viscosidade intrínseca do que a de PETr (0,78 contra 0,68 dl/g respectivamente) o tempo de residência, no processo de extrusão, associado ao mais alto nível de cisalhamento em decorrência do peso molecular mais elevado provocou um colapso nos sistemas derrubando esse mesmos pesos

moleculares para valores inferiores aos obtidos nas correspondentes formulações de PET reciclado. Esta surpreendente constatação, entretanto, pode ser comparável aos resultados obtidos e relatados por MATAYABAS et al (1998) que trabalhando apenas com PET virgem, observaram um aumento na severidade da degradação apresentada ao utilizar como matriz um PET com peso molecular mais elevado.

Nota-se, a ação simultânea de dois tipos de interações/efeitos que ora se somam ora se subtraem. O efeito da carga inorgânica, acrescido de seu efeito nucleante que resulta em maiores taxas de cristalização, conferindo aos corpos de prova em questão, maior rigidez e estabilidade dimensional trazendo como consequência o aumento do módulo elástico e ao mesmo tempo nota-se, nos corpos de prova de matriz de PET virgem, onde a degradação foi mais pronunciada, uma ainda maior facilidade de cristalização (em decorrência do baixo peso molecular) que não se refletiu proporcionalmente em aumento de módulo.

Este trabalho, de acordo com sua proposta inicial, estudou e expôs vantagens e desvantagens da utilização de PETr como matriz de nanocompósitos de PETr/MMTm. A constatação de que a utilização de PET reciclado, em processos que envolvam fatores de degradação adicionais (como é o caso da obtenção de nanocompósitos) pode trazer vantagens em relação à utilização do PET virgem correspondente (PET grau garrafa no caso desta pesquisa), além de surpreendente, se reveste de interesse relevante se levarmos em conta a posição, a nível mundial, do índice de reciclagem do PET no Brasil. Os resultados desta pesquisa, sem dúvida, encorajam a continuidade dos estudos de formação de nanocompósitos com matriz de PETr.

## 7.2 – Sugestões para trabalhos futuros

Baseado nos resultados e conclusões obtidos neste trabalho são apresentadas, a seguir, algumas sugestões para trabalhos futuros.

1 – Realizar estudos de otimização das condições de processamento dos nanocompósitos, visto que, neste trabalho foi verificado que há uma influência das condições de processamento na morfologia do nanocompósito. Foi constatado que um tempo de residência maior promoveu resultados favoráveis na morfologia.

2 – Otimizar as condições de secagem do PET, quando da execução de qualquer trabalho com PET sugerido, nesta seção, para trabalhos futuros.

3 – Efetuar estudo(s) focado(s) na comparação de processamentos de PET virgem contra processamentos de PET reciclado, a fim de trazer mais luz sobre as reais diferenças (desvantagens e eventuais vantagens) técnicas e financeiras da utilização de PETr ou PETv em aplicações ainda em estudo, ou já consolidadas, como por exemplo, compósitos reforçados com fibra de vidro utilizando uma ou outra matriz.

4 – Estudar a possibilidade de incluir a nonoargila já no processo de reciclagem do PET para se evitar degradações adicionais.

5 – Efetuar estudos comparativos, utilizando nonoargilas apontadas como de mais fácil esfoliação, e inclusive nanoargilas com modificantes apontados como mais termoestáveis (DAVIS, et al. 2002) utilizando matriz de PET reciclado.

6 – Efetuar experimentos, injetando os corpos de prova fazendo uso de temperaturas mais baixas no molde, já que a nonoargila por si já nuclea a cristalização, diminuindo-se assim o tempo de residência (no cilindro de aquecimento da injetora) evitando-se assim degradações adicionais e conseguindo-se maior homogeneização entre os corpos de prova de uma só pegada (entre os corpos de prova de um mesmo carregamento).

7 – Realizar estudo levantando as potenciais aplicações práticas do PET que requeiram propriedades de módulo e estabilidade dimensional mais elevadas, onde nanocompósitos de PET reciclado possam ser utilizados sem detrimento de características requeridas em tais aplicações.

## 8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIPET, Associação Brasileira da Indústria do PET <http://www.abipet.org.br/>, Fev/2006

ALVES, O. L. Nanotecnologia e Desenvolvimento <http://lqes.igmm.unicamp.br/>, 2005

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Philadelphia, **ASTM D 256 – 93a**, Standard Test Methods for Determining the Pendulum Impact Resistance of Notched Specimens of Plastics, 1993.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, West Conshohocken, **ASTM D 638**, Standard Test Methods for Tensile Properties of Plastics, 2000.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, **ASTM D 4603**, Standard Test Method for Determining Inherent Viscosity of Poly(Ethylene Terephthalate) (PET) by Glass Capillary Viscometer, 2003.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, **ASTM D 3418**, Standard Test Method for Transition Temperatures of Polymers by Differential Scanning Calorimetry, 2003.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, **ASTM D 3417**, Standard Test Method for Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry (DSC), 1999.

ARENCON, D., VELASCO, J. I. The Influence of Injection-Molding Variables and Nucleating Additives on Thermal and Mechanical Properties of Short Glass Fiber/PET Composites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 15, p. 317-336, 2002.

BNDES, Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social [www.bndes.gov.br/noticias/2006/not232\\_06.asp](http://www.bndes.gov.br/noticias/2006/not232_06.asp) Dez/2006.

BOURBIGOT, S. et al. Flammability of polyamide –6/clay hybrid nanocomposite textiles. **Polymer Degradation and Stability**, v.75, p.397-402, 2002.

BRETAS, R.E. S., D'ÁVILA, M. A **REOLOGIA DE POLÍMEROS FUNDIDOS. 2ª ed.** São Carlos EdUFSCar, 2005, 255 p

BUTZIOFF, P., D'SOUZA, N. A. Epoxy + Montmorillonite Nanocomposite: Dynamic Mechanical Analysis, **Annual Technical Conference of the Society of Plastics Engineers**, p. 1527, 2000.

CALLISTER, W. D **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**, Rio de Janeiro LTC, 2000, 589 p

CAMPBELL, D., PETHRICK, R.A., White, Pethrick ***Polymer Characterization 2<sup>a</sup> ed.*** Stanley /thornes (Publishers) Ltd, 2000, 481 p

CANEVAROLO, S. V. ***Ciência dos Polímeros***, São Paulo, Artliber, 2002 , p. 110.

CANEVAROLO, S. V. ***Técnicas de Caracterização de Polímeros***, Artliber, 2004, p 117.

CARVALHO, Cesar Mariano de. ***Caracterização e Comportamento de Injeção de Resina PET Modificada com Agente Ramificante***, São Carlos: DEMA/UFSCar, 2004, 220 p Tese (Doutorado).

CHANG, J. H. et al. Poly(ethylene terephthalate) nanocomposites by in situ interlayer polymerization: the thermo-mechanical properties and morphology of the hybrid fibers. ***Polymer***, v. 45 p. 919–926, 2004.

DANA, J. D.; HURLBUT, J. ***Manual de Mineralogia***, Rio de Janeiro, Ao Livro Técnico.S.A., 1969, v. 2, 642 p

DASARI, A. et al. Clay exfoliation and organic modification on wear of nylon 6 nanocomposites processed by different routes. ***Composites Science and Technology***, v. 65, p. 2314-2328, 2005.

DAVIS, C. H. et al. Effects of Melt-Processing Conditions on the Quality of Poly(ethylene terephthalate) Montmorillonite Clay Nanocomposites. ***Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics***, v. 40, p. 2661–2666, 2002.

DENNIS, H.R. et al. Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organocly-based nanocoposites ***Polymer***, v. 42, p. 9513-9522, 2001.

EASTMAN CHEM CO (US), Matayabas James Christopher Jr. et al. ***High I.V. polyester composites containing platelet particles*** WO1997US24221 19971230. US19960034134P 19961231; US19970053573P Jul. 9, 1998.

EURORESIDENTES:

[http://www.euroresidentes.com/futuro/nanotecnologia/nanotecnologia\\_que\\_es.htm](http://www.euroresidentes.com/futuro/nanotecnologia/nanotecnologia_que_es.htm), 2000)

FORNES, T. D. et al. Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight. ***Polymer***. v. 42, p. 9929-9940, 2001.

FORNES, T. D. et al. Effect of Organoclay Structure on Nylon 6 Nanocomposites Morphology and Properties. ***Polymer***. v. 43, p. 5915-5933, 2002.

FORNES, T. D. et al. Polymer matrix degradation and color formation in melt processed nylon 6/clay nanocomposites. ***Polymer***, v.44 p. 7545–7556, 2003.

GIANNELIS, E. P. et al. Polymer-Silicate Nanocomposites: Model Systems for Confined Polymers and Polymer Brushes. **Advances in Polymer Science**, v. 138, p. 107-147, 1999

GIRALDI, A. L.F. M., et al. The influence of extrusion variables on the interfacial adhesion and mechanical properties of recycled PET composites. **Journal of Materials Processing Technology**, v.162–163 p.90–95, 2005

GIRALDI, A. L.F. M., et al. Glass fibre recycled poly(ethylene terephthalate) composites: mechanical and thermal properties. **Polymer Testing**, v. 24 p. 507-512, 2005.

GIRALDI, André Luís Ferrari de Moura. **Desenvolvimento e caracterização termomecânica de compósitos de PET Reciclado com Fibra de Vidro**. Campinas: FEQ Unicamp, 2003. 75 p Tese (Mestrado)

GUAN, G. H. et al. Spinning and Properties of Poly(Ethylene Terephthalate)/Organomontmorillonite Nanocomposite Fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 95, p.1443–1447, 2005.

IMAI, Y. et al. High-Modulus Poly(ethylene terephthalate)/Expandable Fluorine Mica Nanocomposites with a Novel Reactive Compatibilizer, **Chem. Mater.** v. 14, 477-479, 2002.

KAWASUMI, M. et. al. Preparation and Mechanical Properties of Polypropylene-Clay Hybrids. **Macromolecules**, v.30, p. 6333-6338, 1997.

KE, Y. et al. Crystallization, Properties, and Crystal and Nanoscale Morphology of PET–Clay Nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 71, p. 1139–1146, 1999.

KONG, Y. e HAY, J. N., The Measurements of the Crystallinity of Polymers by DSC, **Polymer**, v. 43, p. 3873-3878, 2002.

LEE, S. S. et al. Exfoliation of Layered Silicate Facilitated by Ring-opening Reaction of Cyclic Oligomers in PET–clay Nanocomposites. **Polymer**, v 46, p. 2201–2210, 2005.

LIU, L.et. al. Studies on Nylon 6/Clay Nanocomposites by Melt-Intercalation Process, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 71, p.1133–1138, 1999.

LUDEWIG, H. **Poyester Fibres - Chemistry and Technology**. English translation Hohn Wiley & Sons, 1971

MANO, E. B.; MEDES, L.. C. **Introdução a Polímeros**. 2ª ed.São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 1999; Cap.10, p.58.

PAIVA, L. B., et al. Propriedades mecânicas de nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita organofílica, **Polímeros**, v.16 , 2006.

PEGORETTI, A. et al. Recycled Poly(ethylene terephthalate)/layered Silicate Nanocomposites: Morphology and Tensile Mechanical Properties. *Polymer*, v. 45, p. 2751-2759, 2004.

PHANG, I. Y. et al. Crystallization and melting behavior of polyester/clay nanocomposites. *Polym Int*, v. 53, p. 1282-1289, 2004.

RAY, S. S. et al. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Prog. Polym. Sci.*, v. 28, p.1539-1641, 2003.

SHAH, R. K. e PAUL, D. R. Nylon 6 Nanocomposites Prepared by Melt Mixing Masterbatch Process. *Polymer*, v. 45, p. 2991-3000, 2004.

SOLÍS, A. S. et al. Mechanical and Rheological Studies on Polyethylene Terephthalate-Montmorillonite Nanocomposites. *Polymer Engineering and Science*, v. 44, p. 1094-1102, 2004.

SPINACÉ, Marcia Aparecida da Silva. *Poli(tereftalato de etileno): reprocessamento por extrusão e metodologias de caracterização*. Campinas: Instituto de Química, Unicamp, 2000. 127 p. Tese (Doutorado)

TANOUE, S. et al. Effect of Screw Rotation Speed on the Properties of Polystyrene/Organoclay Nanocomposites Prepared by a Twin-Screw Extruder, *Journal of Applied Polymer Science*, v.101, p. 1165–1173, 2006.

Telecurso 2000 – Ensaio de Materiais

<http://www.bibvirt.futuro.usp.br/content/download/6104/49059/file> Junho, 2007.

VIDOTTI, S. E. et al. Poly (ethylene terephthalate)-organoclay Nanocomposites: Morphological, Thermal and Barrier Properties. *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*. v. 22 p. 57-64, 2004.

WANG, Y. Z. et al. A new Approach for the Simultaneous Improvement of Fire Retardancy, Tensile Strength and Melt Dripping of Poly(Ethylene Terephthalate) *J. Mater. Chem.*, v. 13 p. 1248–1249, 2003.

WENDHAUSEN, P. Laboratório de Análises Termofísicas, e-mail: [atermicas@ufsc.br](mailto:atermicas@ufsc.br) <http://www.materiais.ufsc.br/~atermicas/horarios.htm>, 2004

WOLFGANG. B. H. *Polyester Hoechst Flaschen- Rohstoff.*, Hoescht do Brasil, 199\_ 21p.

XIE, W. et al. Thermal Degradation Chemistry of Alkyl Quaternary Ammonium Montmorillonite. *Chem. Master*, v. 13, p. 2979-2990, 2001.

ZHANG, G. et al. The Preparation of Clay Nanosheets-poly(ethylene terephthalate) Hybrid Materials. *Composite Interfaces*, v. 11, p. 307-314, 2004.

## APÊNDICE A

**CAPÍTULO – 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES:** Página 62 - Difrátogramas dos nanocompósitos moídos correspondentes aos experimentos 2.08 (PETr com 2,5% de MMTm extrusado a 150 rpm) e experimentos 2.15 e 2.16 (PETv com 2,5% e 5% respectivamente) ambos extrusados a 150 rpm.

