

ROSIMERY RODRIGUES DE OLIVEIRA

**EFEITO DOS CICLOS DE REPROCESSAMENTO NA MORFOLOGIA E
PROPRIEDADES DE BLENDA E BIONANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí, como parte integrante dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Caracterização e Processamento de Materiais.

Orientadora: Profa. Dra. Tatianny Soares Alves

TERESINA-PI

2017

FICHA CATALOGRÁFICA

Sistema de Bibliotecas

Gerada automaticamente com dados fornecidos pelo(a) autor(a)

O48e Oliveira, Rosimery Rodrigues de
EFEITO DOS CICLOS DE REPROCESSAMENTO NA MORFOLOGIA E
PROPRIEDADES DE BLENDA E BIONANOCOMPOSITOS POLIMERICOS /
Rosimery Rodrigues de Oliveira - 2017.
105 p.

Trabalho de conclusão de curso (Mestrado) - Instituto Federal de Educação, Ciência
e Tecnologia do Piauí, Campus Teresina Central, Mestrado em Engenharia de Materiais,
2017.

Orientador : Prof Dr. Tatianny Soares Alves.

1. blendas. 2. bionanocompositos. 3. reprocessamento. I.Título.

CDD 620.1

FOLHA DE APROVAÇÃO

TÍTULO: “EFEITO DOS CICLOS DE REPROCESSAMENTO NA MORFOLOGIA E PROPRIEDADES DE BLENDA E BIONANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS”

ALUNA: ROSIMERY RODRIGUES DE OLIVEIRA

DATA: 31 de agosto de 2017

Este trabalho foi julgado adequado e aprovado como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais do Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí:

Assinada no original

Prof. Dr. Hudson Chagas dos Santos
Coordenador do PPG-EM IFPI- Campus Teresina Central

COMISSÃO EXAMINADORA

Assinada no original

Profª. Drª. Tatianny Soares Alves
Universidade Federal do Piauí
Orientadora

Assinada no original

Prof. Dr. José Francisco dos Reis Sobrinho
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí
Avaliador Interno

Assinada no original

Profª. Drª. Renata Barbosa
Universidade Federal do Piauí
Avaliadora Externa

Teresina-PI, 31 de agosto de 2017

*Dedico este trabalho em primeiro
lugar a Deus e a meus pais pelo
apoio, amizade e compreensão;*

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela presença constante em minha vida, força de superação, fonte de inspiração, motivação e sabedoria nos momentos precisos.

A Profa. Dra. Tatianny Soares Alves pela oportunidade de realização deste trabalho e confiança a mim depositada. Pela paciência, compreensão, pelos puxões de orelha e orientação nos momentos mais difíceis que foram necessárias para a conclusão dos trabalhos.

Aos meus pais, Antonio e Iracema, pelo suporte moral, ético e espiritual prestado, sem o qual não teria chegado até aqui, pois sempre estiveram ao meu lado para me incentivar.

Aos meus irmãos, Rogério e Weslane, que sempre me acompanharam em todos os momentos e conquistas da minha vida e a meus sobrinhos, Maria, Carol e Júnior, que me proporcionaram muitas alegrias nos momentos que precisei.

Aos meus queridos amigos pelo convívio, amizade, paciência, aprendizado e momentos de descontração. Agradeço principalmente a Mairana, Thais, Josy, Rosangela, Rayssilane, Thiara e Rafael que sempre tiveram ao meu lado apoiando e incentivando nas decisões difíceis, bem como nos momentos de lazer, nas conversas, nas viagens.

Agradeço a melhor turma de mestrado que o IFPI já teve, pela união, cumplicidade, companheirismo que sempre tivemos ao longo do curso.

As Professoras Dra. Tatianny e Renata por me receberem no laboratório de pesquisa para realização do trabalho, pela confiança e apoio.

Agradeço a todos os amigos do grupo de Pesquisa, LAPCON que me acolheram muito bem durante este período e que contribuíram de alguma forma nesta pesquisa: Raquel, Dilson, Arquimedes, Isaías, Israel, Avilnete, Bruno, Renato, Julienne, Miguel e Dany, e em especial a Thainá que sempre me ajudou quando eu precisei, aprendi muito com ela, me passou sua experiência e ensinamentos no decorrer do mestrado.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí, pela formação durante este mestrado e em especial aos professores do PPGEM pela competência e contribuição no aprimoramento da minha formação.

Aos funcionários, técnicos e demais colegas do IFPI, pelo auxílio na realização deste trabalho.

RESUMO

O descarte inadequado de resíduos poliméricos vem causando diversos problemas ambientais, pois a maioria dos polímeros utilizados nas indústrias demoram centenas de anos para se decompor, tendo como consequência o acúmulo no meio ambiente, como é o caso do polipropileno. Na busca de soluções para este problema destaca-se a reciclagem e a incorporação de polímeros biodegradáveis a plásticos comumente produzidos, bem como a produção de bionanocompósitos para obtenção de um material com melhores propriedades. Nesse contexto, este trabalho avaliou os efeitos da reciclagem sobre as propriedades mecânicas e morfológicas de blenda e bionanocompósito poliméricos a base de polipropileno (PP) e poli (3-hidroxiбутирато) (PHB), argila organofílica, compatibilizante PP-g-MA e erucamida. O material foi submetido a sete ciclos consecutivos de extrusão, sendo coletado material referente aos ciclos 1, 3, 5 e 7. O material coletado foi caracterizado por Microscopia Eletrônica de Varredura, onde foi observada na blenda a presença de duas fases distintas, e com a adição da argila, PP-g-MA e erucamida observou-se uma melhor adesão na fase dos materiais; por Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) identificaram-se os grupos funcionais característicos do material, com poucas alterações devido ao reprocessamento; por Difração de raios-X observou-se um aumento na cristalinidade dos materiais até o 5º ciclo de reprocessamento e diminuição no 7º ciclo. Foram observadas poucas mudanças nas propriedades mecânicas da blenda e bionanocompósito, observou um aumento de elasticidade significativa na blenda e por Resistência ao impacto a blenda e bionanocompósito apresentaram resultados menores do que a matriz pura, mas percebeu-se que o bionanocompósito teve um crescente aumento nos seus valores com o passar dos ciclos de reprocessamento. Por meio de medidas de ângulo de contato, percebeu-se que a presença de fissuras levou a uma diminuição do ângulo formado na superfície dos filmes e para o ensaio de migração os valores apresentados encontram-se dentro dos limites estabelecidos pela ANVISA para aplicações em embalagens alimentícias. O desenvolvimento de novos materiais a base de polímero que aliem boas propriedades, que sejam biodegradáveis e que suportem ciclos de reprocessamento torna a blenda e o bionanocompósito alternativas promissoras para as indústrias de transformação.

Palavras-chave: blendas, bionanocompósitos, reprocessamento.

ABSTRACT

The inadequate disposal of polymer waste is causing environmental problems, since most polymers used in the industry take hundreds of years to decompose, resulting in accumulation in the environment, such as polypropylene. The search for solutions to this problem highlights the recycling and incorporation of biodegradable polymers to commonly produced plastics, as well as the production of bionanocomposites to obtain a material with better properties. In this context, this work evaluated the effects of recycling on the mechanical and morphological properties of polymer blends and bionanocomposites based on polypropylene (PP) and poly (3-hydroxybutyrate) (PHB), organophilic clay, PP-g-MA compatibilizer and erucamide . The material was submitted to seven consecutive extrusion cycles, and material was collected for cycles 1, 3, 5 and 7. The collected material was characterized by Scanning Electron Microscopy, where the presence of two distinct phases was observed in the blender. the addition of the clay, PP-g-MA and erucamide was observed a better adhesion in the phase of the materials; by Fourier Transform Infrared (FTIR) the functional groups characteristic of the material were identified, with few changes due to reprocessing; by X-ray diffraction an increase in the crystallinity of the materials was observed up to the 5th cycle of reprocessing and decrease in the 7th cycle. There were few changes in the mechanical properties of the blender and bionanocomposite, observed a significant increase of elasticity in the blender and by impact resistance the blends and bionanocomposites presented smaller results than the pure matrix, but it was noticed that the bionanocomposite had a growing increase in their values with the passing of the reprocessing cycles. By means of contact angle measurements, it was observed that the presence of cracks led to a decrease of the angle formed on the surface of the films and for the migration test the values presented are within the limits established by ANVISA for packaging applications food. The development of new polymer-based materials that combine good properties, which are biodegradable and that support reprocessing cycles, make blends and bionanocomposites promising alternatives for the processing industries.

Keywords: blends, bionanocomposites, reprocessing.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Reação de polimerização do propileno.....	17
Figura 2.2	Tipos de adição de uma unidade estrutural a uma cadeia de PP: (a) adição regular “cabeça-cauda” e (b) adição irregular “cabeça-cabeça”.....	18
Figura 2.3	Estrutura dos isômeros do polipropileno: (a) isotático e (b) sindiotático.....	18
Figura 2.4	Conformação em hélice da cadeia de polipropileno isotático.....	21
Figura 2.5	Difratograma de raios X ilustrando o polimorfismo do polipropileno com suas formas cristalinas α , β e γ	21
Figura 2.6	Estruturas das cadeias de polipropileno: (a) em lamelas e (b) em esferulitos.....	22
Figura 2.7	Estrutura química do anidrido maleico.....	27
Figura 2.8	Estrutura típica do PP-g-MA.....	27
Figura 2.9	Estrutura da cis-13-docosenamida (erucamida).....	29
Figura 2.10	Camadas constituintes da esmectita: folha tetraédrica (acima) e folha octaédrica (abaixo).....	30
Figura 2.11	Estrutura da montmorilonita (MMT), mostrando uma camada tripla (acima), a folha tetraédrica superior de outra camada (em baixo) e a galeria ou espaço entre camadas ocupado por cátions inorgânicos hidratados (Na^+ , Ca^{2+} , etc).....	31
Figura 2.12	Três exemplos de cátions orgânicos utilizados na organofilização da montmorilonita.....	34
Figura 2.13	Modificação química da argila: (a) argila natural e (b) argila organofílica.....	34
Figura 2.14	Estrutura do PHB.....	38
Figura 2.15	Morfologia de blendas (a) miscíveis, (b) imiscíveis e (c) parcialmente miscíveis.....	40
Figura 2.16	Deformação de um elemento material em escoamento de cisalhamento (a) e em escoamento extensional (b).....	42
Figura 2.17	Esquema de um misturador interno.....	44
Figura 2.18	Tipos de rotores utilizados em misturadores internos em escala de laboratório.....	45
Figura 2.19	Esquema do goniômetro utilizado neste trabalho.....	59
Figura 2.20	Obtenção do ângulo de contato por meio do Programa <i>Surftens</i>	59
Figura 4.1	Corpos de prova do PP puro reprocessado.....	61
Figura 4.2	Corpos de prova da blenda reprocessada.....	62
Figura 4.3	Corpos de prova do bionanocompósito reprocessado.....	62
Figura 4.4	FT-IR do PP puro reprocessado.....	63
Figura 4.5	FT-IR da blenda reprocessada.....	64
Figura 4.6	FT-IR do bionanocompósito reprocessado.....	65
Figura 4.7	DRX da Cloiside 20A(MMO) e do concentrado processado em misturador interno.....	67

Figura 4.8	DRX do PP puro reprocessado.....	68
Figura 4.9	DRX da blenda e do PHB puro.....	69
Figura 4.10	DRX do bionanocompósito reprocessado.....	70
Figura 4.11	Micrografias da blenda com 1 ciclo de reprocessamento (a) 500x e (b)2000x.....	74
Figura 4.12	Micrografias da blenda com 3 ciclo de reprocessamento (a) 500x e (b)2000x.....	74
Figura 4.13	Micrografias da blenda com 5 ciclo de reprocessamento (a) 500x e (b)2000x.....	74
Figura 4.14	Micrografias da blenda com 7 ciclo de reprocessamento (a) 500x e (b)2000x.....	75
Figura 4.15	Micrografias do bionanocompósito com 1 ciclo de reprocessamento (a) 500x e (b)2000x.....	76
Figura 4.16	Micrografias do bionanocompósito com 3 ciclo de reprocessamento (a) 500x e (b)2000x.....	76
Figura 4.17	Micrografias do bionanocompósito com 5 ciclo de reprocessamento (a) 500x e (b)2000x.....	77
Figura 4.18	Micrografias do bionanocompósito com 7 ciclo de reprocessamento (a) 500x e (b)2000x.....	77
Figura 4.19	Tensão de ruptura dos sistemas reprocessados.....	79
Figura 4.20	Módulo de Elasticidade dos sistemas reprocessados.....	80
Figura 4.21	Resistência ao Impacto dos sistemas reprocessados.....	82
Figura 4.22	Ângulo de contato das amostras.....	84
Figura 4.23	MEV da blenda reprocessada.....	85
Figura 4.24	MEV do bionanocompósito reprocessado.....	86
Figura 4.25	Migração total de PP e PP/PHB em água destilada.....	88
Figura 4.26	Migração total de PP e PP/PHB em ácido acético 3%.....	88
Figura 4.27	Migração total de PP e PP/PHB em álcool etílico 15%.....	89

LISTA DE SIGLAS

ABIPLAST - Associação Brasileira da Indústria de Plásticos

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária

ABNT- Associação Brasileira de Normas e Técnicas

CO₂ - dióxido de carbono

DRX - Difração de raios X

EPDM – Monômero de Etileno propileno-dieno

Eru- Erucamida

FT-IR- Infravermelho com Transformada de Fourier

PE – Polietileno

PEAD- Polietileno de Alta Densidade

PEBD- Polietileno de Baixa Densidade

PE-g-Ma- Polietileno enxertado com anidrido maleico

PET - Poli(Tereftalato de Etileno)

PHAs –Polihidroxialcanoatos

PHB - Poli(3-hidroxibutirato)

PHV-Poli-hidroxivalerato

MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura

MMT- Montmorilonita

PP –Polipropileno

PP-g-AM- Polipropileno enxertado com anidrido maleico

PS-Poliestireno

Tg- transição vítrea

LISTA DE TABELA

Tabela 2.1	Propriedades do polipropileno isotático.....	19
Tabela 2.2	Propriedades mecânicas típicas dos polipropilenos.....	25
Tabela 2.3	Características de alguns PP-g-MA comerciais.....	28
Tabela 2.4	Constantes de Hamaker.....	36
Tabela 2.5	Espessura do espaço interlamelar.....	36
Tabela 4.1	Comprimento de onda e grupos funcionais dos materiais.....	66
Tabela 4.2	Área dos picos de reflexão 2θ do PP reprocessado 1, 3, 5 e 7 e suas cristalinidades.....	70
Tabela 4.3	Área dos picos de reflexão 2θ da blenda reprocessada 1, 3, 5 e 7 e suas cristalinidades.....	71
Tabela 4.4	Área dos picos de reflexão 2θ do bionanocompósito reprocessado 1, 3, 5 e 7 e suas cristalinidades.....	71
Tabela 4.5	Resultados de migração total (mg/kg) de PP puro, blenda e bionanocompósito polimérico em simulantes específicos, conforme Resolução 105/99 da ANVISA.....	87

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	17
2.1	POLIPROPILENO.....	17
2.1.1	Polimorfismo do polipropileno.....	20
2.1.2	Copolímeros de etileno-propileno.....	23
2.1.2.1	Copolímero randômico de polipropileno.....	23
2.1.2.2	Copolímero heterofásico de polipropileno.....	23
2.1.3	Mercado do polipropileno.....	25
2.2	ADITIVOS.....	26
2.2.1	Agentes compatibilizantes.....	26
2.2.2	Erucamida (cis-13-docosenamida).....	28
2.2.3	Montmorilonita.....	29
2.2.3.1	Organofilização.....	33
2.3	POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS.....	37
2.4	BLENDAS POLIMÉRICAS.....	38
2.5	PROCESSAMENTO DE POLÍMEROS.....	41
2.5.1	Misturador interno.....	44
2.6	RECICLAGEM.....	46
2.7	BLENDAS PP/PHB.....	48
2.8	CICLOS DE REPROCESSAMENTO DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS.....	51
3	PARTE EXPERIMENTAL.....	55
3.1	MATERIAIS.....	55
3.2	MÉTODOS.....	55
3.2.1	Obtenção do masterbatch (argila organofilica/PP-g-MA/erucamida)	55
3.2.2	Processamento do PP.....	55
3.2.3	Processamento da Blenda PP/PHB.....	56
3.2.4	Processamento do Bionanocompósito de PP/PHB/MMO/gMA/Eru...	56
3.2.5	Moldagem dos corpos de prova.....	56
3.3	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL.....	56
3.3.1	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR).....	56

3.3.2	Difração de raios X.....	57
3.3.3	Caracterização morfológica.....	57
3.3.4	Caracterização Mecânica.....	58
3.3.4.1	Ensaio de tração.....	58
3.3.4.2	Ensaio de impacto.....	58
3.3.5	Ângulo de contato.....	58
3.3.6	Teste de Migração Total.....	60
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	61
4.1	PROCESSAMENTO DO PP, DA BLENDA E DO BIONANOCOMPÓSITO.....	61
4.2	CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS.....	63
4.2.1	Espectroscopia na Região do Infravermelho (FT- IR).....	63
4.2.2	Difração de Raio-X (DRX).....	67
4.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV.....	73
4.3	PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	78
4.3.1	Ensaio de tração.....	78
4.4	ÂNGULO DE CONTATO.....	84
4.5	TESTE DE MIGRAÇÃO.....	86
5	CONCLUSÃO.....	91
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	92
	REFERÊNCIAS.....	93

1 INTRODUÇÃO

O consumo de materiais poliméricos vem crescendo a cada ano e com isso, uma grande quantidade destes produtos ainda continua sendo descartado inadequadamente causando vários problemas ao meio ambiente, uma vez que a maioria destes materiais leva de cem anos ou mais para se degradarem (ALBERTSSON e HUANG, 1995; PIATTI e RODRIGUES, 2005).

Dentre os polímeros mais utilizados no campo industrial está o polipropileno (PP) que é um polímero termoplástico de baixo custo e que apresenta excelentes propriedades como resistência à chama, transparência, boa resistência química e reciclabilidade (SHUBHRA, ALAM e QUAIYYUM, 2011). Segundo dados da Associação Brasileira da Indústria de Plásticos- ABIPLAST (2014), apenas o PP, representa 27,9% do total de plásticos consumidos no Brasil, normalmente aplicado na fabricação de tampas para frascos, baldes, brinquedos, seringas descartáveis, copos, entre outros. Porém, tanto o polipropileno, como outros polímeros sintéticos, por serem produzidos de derivados de petróleo, apresentam problemas ambientais decorrentes principalmente de sua difícil degradação que pode levar centenas de anos (RHIM, PARK e HA 2013).

Na busca de soluções para minimizar problemas ambientais causados pelo descarte de resíduos poliméricos, destaca-se a reciclagem, pois contribui para a redução do descarte de resíduos sólidos no meio ambiente, em aterros sanitários e em lixões, além de possibilitar a reinserção de materiais no processo produtivo, reduz a utilização de matéria-prima virgem e consequentemente, o consumo de energia, a extração de matérias-primas fósseis e as emissões de dióxido de carbono -CO₂ (FRAGA, 2014).

Além da reciclagem surge o desenvolvimento de blendas poliméricas, uma mistura de polímeros com a finalidade de adquirir novas propriedades que seja distinta quando comparados com os componentes puros que a formam. Além disso, destacam-se pela relação custo/benefício (SILVA et al., 2016). Nas blendas em que há a substituição de parte de polímeros comumente utilizados por polímeros biodegradáveis, possibilita a mistura de polímeros de naturezas diferentes, conferindo novas propriedades, ampliando sua aplicabilidade bem como, melhorando a biodegradabilidade do material resultante (FARIA e FRANCHETTI, 2010).

Dentre os polímeros biodegradáveis que podem ser utilizado na formulação de blendas, tem-se o poli (3-hidroxibutirato) (PHB), um polímero termoplástico, biodegradável e insolúvel em água. Estas características permitem que ele tenha as mesmas aplicações de polímeros convencionais, podendo ser utilizado em embalagem de produtos agropecuários, filmes para alimentos, escovas, pentes, materiais escolares, etc (SOTERO, 2000).

Tendo em vista a possibilidade de melhoria na atuação de blendas poliméricas, alguns compostos podem ser incorporados a esta mistura, como argilas, para produção de bionanocompósitos, a fim de combinar suas propriedades visando possíveis aplicações, uma vez que é crescente a necessidade de materiais com propriedades cada vez superiores. O desenvolvimento desse material reforçado com cargas inorgânicas apresenta boas aplicações em alguns setores industriais, e o seu uso é uma alternativa para melhorar as propriedades físicas e mecânicas dos materiais, resistência térmica, além de fornecer materiais de alto desempenho a um custo viável (YANG, OU e YU, 1998).

A fase inorgânica mais utilizada para a preparação de nanocompósitos poliméricos é a argila montmorilonita, principal componente da argila bentonita, produzida em grande quantidade no estado da Paraíba. Isto se deve a sua elevada resistência térmica e superfície específica que são fatores importantes no processamento (ALVES, 2009). Além disso, ela apresenta boa capacidade de delaminação somada à alta resistência a solventes (PAIVA, MORALES e GUIMARÃES, 2006).

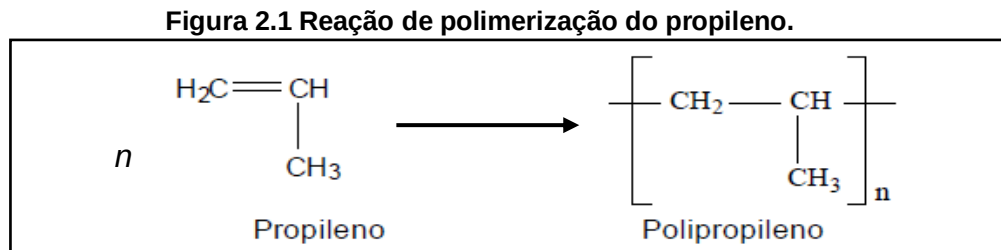
No entanto, a interação entre polímero e argila é baixa. Portanto, é necessária a modificação química dessas argilas através de uma reação de organofilização. Com isso, a superfície da argila torna-se organofílica promovendo uma maior interação polímero-argila, favorecendo a dispersão das camadas da argila na matriz polimérica e melhorando as propriedades finais dos nanocompósitos (RAY e OKAMOTO, 2003). Além da organofilização da argila, são utilizados agentes compatibilizantes para melhorar ainda mais a interação entre os componentes da mistura, no qual o polipropileno enxertado com anidrido maleico - PP-g-MA é um dos mais utilizados. Também são usados agentes co-intercalantes, como a erucamida, para melhorar a dispersão da argila na matriz polimérica, formando estruturas intercaladas ou esfoliadas.

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar o potencial de reciclabilidade de blendas de PP/PHB e de bionanocompósito tendo como carga reforçante a argila montmorilonita organofílica, o PP-g-MA como agente compatibilizante e a erucamida como agente intercalante, por meio de ciclos de reprocessamento, utilizando extrusão monorosca, bem como caracteriza-los por meio de Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), Difração de raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV); ensaios mecânicos de Resistência a Tração e Impacto e também realizar medidas de ângulo de contato e ensaio de migração total visando aplicabilidade destes materiais em embalagens.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 POLIPROPILENO

O polipropileno (PP) é um polímero linear obtido a partir de reações de poliadição do monômero propeno (ou propileno), com catalisadores do tipo Ziegler – Natta, cuja reação simplificada é apresentada na Figura 2.1.



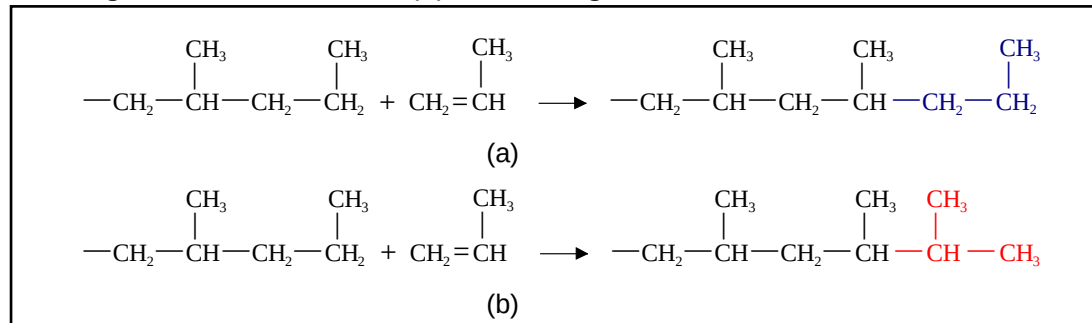
Fonte: MORASSI, 2013

Nos polipropilenos comerciais o grau de polimerização n varia, em geral, entre 5.000 e 20.000. A unidade estrutural do polipropileno, com massa molar de 42,05 g/mol, contém um carbono primário, um carbono secundário e outro terciário, sendo este o mais reativo dos três. Desde a sua introdução no mercado em 1957, o polipropileno tornou-se uma das mais importantes resinas termoplásticas devido ao bom balanço de propriedades físicas e químicas, sob temperatura ambiente, e leveza, apresentando densidade de 0,9 g/cm³, conferindo a esse polímero grande versatilidade de aplicações (BARLOW, 2003).

O polipropileno apresenta variações de regularidade e simetria no arranjo dos grupos laterais ligados a cadeia principal (MARK, 2007). Arranjos do tipo cabeça- cauda são encontrados quando os grupos laterais estão ligados alternadamente aos átomos de carbono na cadeia principal (Figura 2.2a). A configuração do tipo cabeça- a-cabeça é caracterizada pela ligação dos grupos laterais a carbonos adjacentes na cadeia (Figura 2.2b). Para a maioria dos polímeros a configuração cabeça - cauda é a mais comum, como consequência da repulsão que ocorre entre os grupos laterais na configuração cabeça-a-cabeça.

A configuração espacial do polipropileno comercial é do tipo isotático sendo seu grau de cristalinidade determinado principalmente pela taticidade da cadeia (MOORE, 1996).

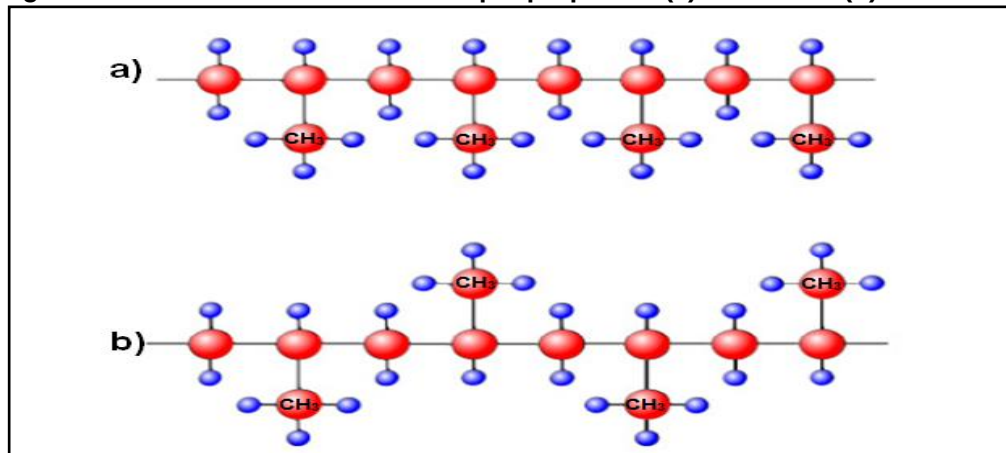
Figura 2.2 Tipos de adição de uma unidade estrutural a uma cadeia de PP: (a) adição regular “cabeça-cauda” e (b) adição irregular “cabeça-cabeça”.



Fonte: MAIER e CALAFUT, 1998.

A configuração espacial do polipropileno comercial é do tipo isotático sendo seu grau de cristalinidade determinado principalmente pela taticidade da cadeia (MOORE, 1996). Se os grupos metila tiverem a mesma configuração em relação à cadeia principal o polímero é classificado como isotático; se apresentarem configuração alternada o polímero é dito sindiotático e quando não há padrão repetitivo em longas distâncias o polímero é considerado atático. As estruturas isotáticas e sindiotáticas (Figura 2.3) são capazes de cristalizar, ao contrário da estrutura atática. Devido a regularidade do arranjo sequencial o PP isotático possui um alto grau de cristalinidade, atingindo índices de cristalinidade entre 40 e 70% (MOORE, 1996).

Figura 2.3 Estrutura dos isômeros do polipropileno: (a) isotático e (b) sindiotático



Fonte: CUNHA, 2010.

As propriedades gerais do polipropileno isotático são apresentadas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 Propriedades do polipropileno isotático

Propriedade	Valor
Temperatura de transição vítrea (T_g)	-3,2°C
Temperatura de equilíbrio de fusão (T_m^0)	187,5°C
Densidade a 25°C, cristalino (ρ_c^0)	0,938 g/cm ³
amorfo (ρ_a^0)	0,852 g/cm ³
Calor específico a 25°C, cristalino ($\hat{c}_c^0$)	1,189 J/g°C
amorfo ($\hat{c}_a^0$)	2,094 J/g°C
Calor latente fusão (ΔH_m^0)*	206,8 J/g

* polímero 100% cristalino, na temperatura de equilíbrio de fusão.

Fonte: BAI et al., 1999.

Com temperatura de transição vítrea inferior à temperatura ambiente, o polipropileno isotático apresenta-se como um polímero heterogêneo, com regiões cristalinas ligadas por regiões amorfas.

Na indústria, as diferentes variedades (*grades*) de PP são caracterizadas basicamente por dois parâmetros de fácil determinação experimental: a densidade e o índice de fluidez. Estes parâmetros estão relacionados com duas propriedades fundamentais do polímero: a cristalinidade e a massa molar, respectivamente.

O PP sólido, a temperatura ambiente, pode ser considerado como uma dispersão de cristais em uma matriz amorfa. Nessas condições, o volume específico do PP pode ser considerado como a soma das contribuições das duas fases presentes:

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1-X_c}{\rho_a} + \frac{X_c}{\rho_c} \quad (2.1)$$

onde ρ é a densidade do PP semicristalino, ρ_a e ρ_c são as densidades do PP completamente amorfo e completamente cristalino, respectivamente, e X_c é a cristalinidade (fração mássica do PP cristalino). A partir da equação (2.1) obtém-se:

$$X_c = \frac{\rho_c}{\rho} \left(\frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \right) \quad (2.2)$$

que expressa a cristalinidade em termos da densidade. Sendo as densidades do PP amorfo e cristalino independentes da massa molar, a equação 2.2 permite avaliar, de maneira aproximada, a cristalinidade de uma amostra de polipropileno, conhecendo apenas a sua densidade (VAN KREVELEN, 1990).

O índice de fluidez corresponde à taxa de escoamento do polímero fundido (*melt flow rate*, *MFR*) através de um capilar, sendo expressa em dg/min (ou g/10 min), e depende da viscosidade do fundido. Como a viscosidade depende da massa molar do polímero, o índice de fluidez pode ser considerado um indicativo da massa molar. Wasserman e Graessley (1996) obtiveram a seguinte relação entre a viscosidade, no limite de baixas taxas de cisalhamento η_0 (em kPa), e a massa molar M (em kg/mol) para o propileno isotático monodisperso a 190°C:

$$\eta_0 = 33,6 \cdot 10^{-6} M^{3,6} \quad (2.3)$$

A equação 2.3 é válida apenas para polímeros de massa molar superior a um valor crítico, de forma a assegurar o efetivo “emaranhamento” (*entanglement*) das cadeias de polímero. Para o caso do PP, o valor crítico é de aproximadamente 8 kg/mol (DEALY e LARSON, 2006). Para os casos em que a massa molar apresenta um valor inferior ao crítico, a viscosidade é diretamente proporcional a massa molar:

$$\eta_0 = KM \quad (2.4)$$

O índice de fluidez é inversamente proporcional à viscosidade aparente. Porém, a taxa de cisalhamento em que essa viscosidade é avaliada também é inversamente proporcional à viscosidade. Devido à pseudoplasticidade do PP fundido, expressões como a equação 2.3 não podem ser diretamente utilizadas para relacionar o índice de fluidez com a massa molar. Uma correlação empírica desenvolvida com dados para PP comerciais (BAI et al., 1999), resultou em uma outra expressão:

$$MFR = 40 \cdot 10^9 M_w^{-4,3} \quad (2.5)$$

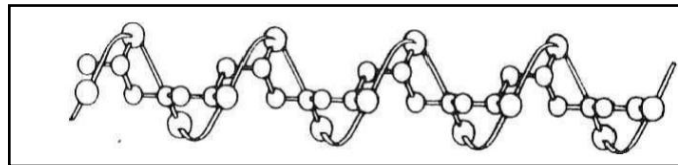
onde MFR é índice de fluidez em dg/min (ASTM D1238 na condição 230°C/2,16 kg) e M_w é a massa molar média ponderal em kg/mol.

2.1.1 Polimorfismo do polipropileno

Devido às forças de repulsão que atuam entre os grupos metila, a conformação de cadeia do polipropileno isotático assume a forma helicoidal na

forma α do estado sólido cristalino, com cada unidade de propileno torcida em relação a unidade vizinha e simetria ternária. Ou seja, são necessárias três unidades de repetição para completar uma volta da hélice, como ilustrado na Figura 2.4 (SCHULTZ, 2001).

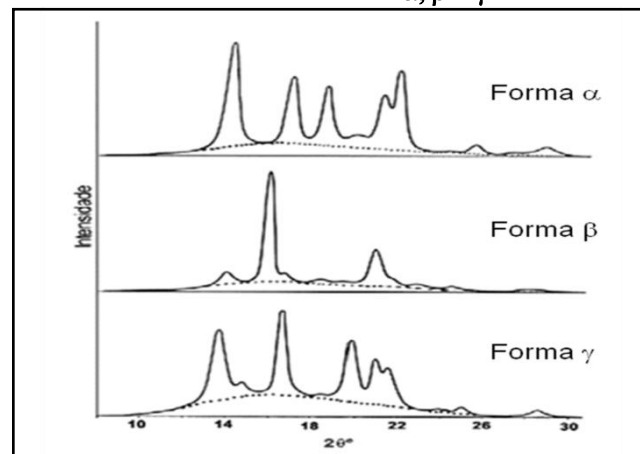
Figura 2.4 Conformação em hélice da cadeia de polipropileno isotático.



Fonte: LUGÃO, 2004.

O polipropileno, por ser um material polimórfico, tem suas propriedades mecânicas e térmicas dependentes de sua estrutura cristalina. A formação das diversas fases depende das condições de cristalização, sendo as formas mais comuns a α , β e γ (MOORE, 1996). A Figura 2.5 mostra os difratogramas de raios X correspondentes às estruturas cristalinas mais comuns do polipropileno.

Figura 2.5 Difratograma de raios X ilustrando o polimorfismo do polipropileno com suas formas cristalinas α , β e γ .



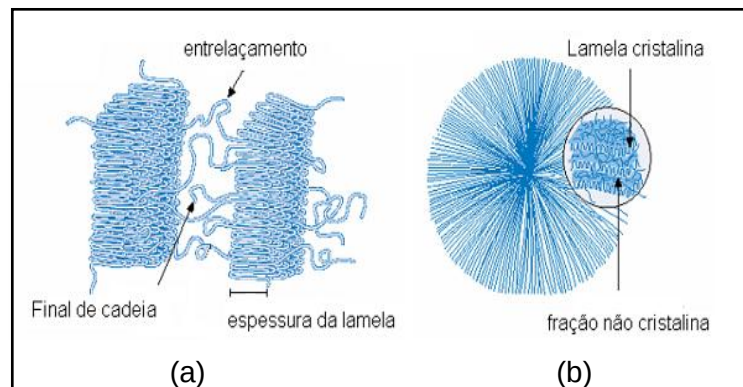
Fonte: FORESTA, PICCAROLO e GOLDBECK-WOOD, 2001.

O polipropileno isotático, correspondendo entre 90 e 95% dos homopolímeros de propileno comerciais, apresentando quatro formas cristalinas: a monoclinica (α), hexagonal (β), triclínica (γ) e esmética (S_m) (KISSEL, HAN e MEYER, 2003). A ocorrência destas formas depende de muitos fatores, dentre os quais, os mais importantes são os tratamentos térmicos aos quais as amostras são submetidas, o peso molecular e o grau de isotaticidade (MOORE, 1996). Nos processos de injeção têm-se preferencialmente o desenvolvimento das formas α e

β , sendo α a fase em maior quantidade durante a cristalização do PP. A presença das fases α e β influenciam as propriedades mecânicas do polipropileno, sendo observadas mudanças na resistência ao impacto. Normalmente a formação da fase β se dá nas partes mais internas da peça, apresentando maior tenacidade, resistência térmica e menor rigidez. Já a fase γ tem sua formação induzida pela presença de cadeias curtas, da adição de comonômeros (etileno, 1-butenos ou 1-hexeno), mas principalmente em PP de baixo peso molecular, degradado, ou em amostras cristalizadas sob alta pressão com densidade por volta de $0,954 \text{ g/cm}^3$.

As macromoléculas de polipropileno empacotam-se em uma ordem tridimensional, formando lamelas com tamanhos que dependem das condições de cristalização. Estas ainda alcançam maiores graus de organização com a formação de agregados cristalinos conhecidos como esferulitos (Figura 2.6).

Figura 2.6 Estruturas das cadeias de polipropileno: (a) em lamelas e (b) em esferulitos



Fonte: LIEBERMAN e BARBE, 1989.

A razão de resfriamento do polipropileno isotático afeta o número e o tamanho dos esferulitos. Portanto, o crescimento destes deve ser controlado para a obtenção das propriedades desejadas. Sob resfriamento lento é formada uma pequena quantidade de núcleos, resultando em pequena quantidade de grandes esferulitos. Para resfriamentos rápidos, uma grande quantidade de núcleos é formada, resultando em uma grande quantidade de pequenos esferulitos (VITTORIA, 1989). As propriedades ópticas e mecânicas dependem do tamanho e do número dos esferulitos, que podem ser modificados pela introdução de agentes nucleantes, que agem como núcleos de cristalização de polímeros.

Em condições de resfriamento rápido, o polímero pode apresentar uma fase vítrea, também conhecida como estado mesomórfico que corresponde a uma ordem intermediária entre o estado cristalino e o amorfo (KISSEL, HAN e MEYER, 2003).

2.1.2 Copolímeros de etileno-propileno

Para determinadas aplicações de engenharia, propriedades como transparência, flexibilidade e elevada resistência ao impacto sob baixas temperaturas não são atendidas pelo polipropileno homopolímero. Uma das alternativas para modificação de estrutura e propriedades do polipropileno é a inserção de diferentes monômeros na cadeia, através do processo de copolimerização. O monômero mais utilizado com o objetivo de elevar a resistência ao impacto do polipropileno é o etileno (KISSEL, HAN e MEYER, 2003).

2.1.2.1 Copolímero randômico de polipropileno

A inserção do comonômero etileno no polipropileno promove a mudança da direção do crescimento das cadeias durante a cristalização, atuando como defeitos cristalinos na estrutura, destruindo sua estereorregularidade e reduzindo cristalinidade e temperatura de fusão do polipropileno, como também aumentando a transparência e o brilho (KISSEL, HAN e MEYER, 2003).

O polipropileno copolímero randômico consiste em um copolímero de propileno com pequenas quantidades de comonômero etileno adicionadas de forma aleatória ao longo da cadeia do PP (MOORE, 1996). Os copolímeros randômicos de etileno, normalmente, possuem teor de etileno variando entre 1 a 8%.

Os fatores que governam as propriedades do copolímero randômico são os mesmo do polipropileno homopolímero: taticidade, distribuição da massa molar, além do teor de comonômero. A presença do comonômero reduz o módulo de elasticidade e aumenta a resistência ao impacto. A principal razão para o uso do comonômero é melhorar a transparência ótica (KISSEL, HAN e MEYER, 2003).

2.1.2.2 Copolímero heterofásico de polipropileno

O aumento do teor de etileno na cadeia durante a polimerização leva a formação de uma fase borrachosa de etileno-propileno (EPR) dispersa numa matriz de polipropileno. O polipropileno, normalmente um homopolímero, é produzido em

uma primeira fase, seguido da copolimerização do etileno com o excesso de monômero propileno, na qual é formada a fração de borracha de etileno-propileno ou EPR (*ethylene-propylene rubber*), dispersa na matriz do PP homopolímero (KISSEL, HAN e MEYER, 2003). O conteúdo de etileno na fase elastomérica é da ordem de 40 a 65%, resultando em um material com um teor global de etileno de 6 a 15%. A principal razão para o desenvolvimento do PP heterofásico foi aumentar a resistência ao impacto à baixa temperatura. A introdução de um componente elastomérico, aumenta a resistência ao impacto da matriz de PP homopolímero e reduz a rigidez, dureza e resistência a tração.

A presença de borracha EPR como fase dispersa, reduz a rigidez do material por causa da fácil deformabilidade das partículas de borracha. A resistência ao impacto é aumentada uma vez que a trinca em propagação ao atingir uma partícula de borracha, tem suas tensões espalhadas em diversas direções, sendo parte dessa energia mecânica dispersa como deformação elástica da borracha (BRAMUZZO, 1989).

As características do EPR que influenciam o desempenho do PP heterofásico são a quantidade da fração borrachosa, tamanho médio das partículas e massa molar do EPR. As principais aplicações do polipropileno heterofásico são em processos de injeção, onde a transparência não é uma exigência.

A inserção de etileno nas cadeias de polipropileno gera defeitos, pois o comonômero interrompe a sequência isotática da estrutura. Assim somente os segmentos de cadeia entre estes “defeitos” são passíveis de cristalização. Quanto maior a quantidade de comonômero, menor o tamanho dos segmentos cristalizáveis, menor a espessura da lamela e, conseqüentemente, menores as temperaturas de fusão e cristalização do copolímero. Além da diferença na faixa de temperatura de fusão, quando comparado ao homopolímero, um copolímero de polipropileno também pode apresentar múltiplos picos endotérmicos durante a fusão, devido à fusão dos cristais de diferentes formas (polimorfismo), efeitos de reorganização (fusão, recristalização e nova fusão), fusão de populações morfológicas da mesma forma cristalográfica, mas que diferem em tamanho e perfeição.

A Tabela 2.2 apresenta o efeito da presença do etileno sobre algumas propriedades.

Tabela 2.2 Propriedades mecânicas típicas dos polipropilenos

Propriedades	Homopolímero	Copolímero Randômico	Copolímero Heterofásico
Índice de Fluidez (dg/min)	0,5-100	1-50	1-50
Módulo Elástico (GPa)	1,5-1,9	0,8-1,2	0,8-1,2
Resistência ao Impacto (J/m)	30-70	40-80	120-680

Índice de fluidez ASTM D1238 (230°C/2,16 kg); Módulo elástico ASTM D790 (flexão)

Resistência ao impacto ASTM D256 (Izod entalhado).

Fonte: BAI et al., 1999

2.1.3 Mercado do polipropileno

O polipropileno ocupa o segundo lugar no consumo mundial de resinas plásticas (só superada pelos polietilenos), com uma produção de 46×10^6 toneladas no ano em 2010, podendo ter uma produção superior a 50 milhões de toneladas em 2015. O PP contribui aproximadamente 20% da produção total de plásticos no mundo. A empresa brasileira Braskem é o quinto produtor em nível mundial (o primeiro nas Américas), com uma capacidade de 3×10^6 toneladas por ano de PP, com fábricas em Camaçari (BA), Duque de Caxias (RJ), Paulínia (SP), Triunfo (RS) no Brasil, além de plantas nos Estados Unidos (Pennsylvania, West Virginia, Texas) e na Alemanha (ALBUS, 2010).

O PP é utilizado na produção de fibras (para carpetes), filmes, tubos extrusados, peças moldadas por injeção e sopro, etc. Os mercados de embalagens de alimentos e produtos medicinais são especialmente interessantes para os novos *grades* de PP. O polipropileno é a resina base para compósitos convencionais reforçados com fibra de vidro, talco, mica, etc, e para blendas tenacificadas com elastômeros. Uma das aplicações de maior crescimento é no mercado automotivo. Estima-se que, em média, cada carro contém 60 kg de PP, principalmente na forma de compósitos moldados no interior e exterior do veículo. Dentre os compósitos que fazem diferença nesse mercado estão os nanocompósitos com carga de silicatos em camadas. Uma publicação recente cita:

Os nanocompósitos PP/argila permitiram a produção de peças com uma superfície fosca, que previamente só era possível obter com recobrimento de laca. Uma comparação direta entre as peças laqueadas e moldadas a partir de nanocompósitos poliméricos revela que estas últimas possuem uma significativa vantagem em termos de custo, além de facilitar a montagem e o cumprimento das metas de sustentabilidade (ALBUS, 2010).

O polipropileno é uma das resinas termoplásticas de maior importância no mundo e no Brasil, sendo especialmente apropriada para o desenvolvimento de nanocompósitos.

2.2 ADITIVOS

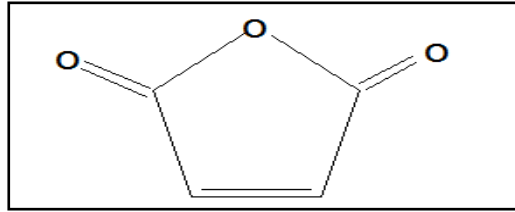
A aplicação de aditivos em materiais poliméricos deve-se a necessidade de aumentar a produtividade nos equipamentos, auxiliar no processamento, melhorar as propriedades superficiais, o manuseio e vida útil dos produtos finais. Alguns aditivos são indispensáveis para a obtenção de boas características de processamento e aplicabilidade e o fator mais importante e que determina o desempenho de um aditivo é a compatibilidade dele com o polímero. (GARRIDO, RUIZ e NAVENTE, 1999; PELOSO et al., 1998).

Segundo Manrich (2005), os principais aditivos utilizados nos processos de polimerização ou transformação do polipropileno, são: plastificantes, borrachas, nucleantes, cargas, clarificantes, antibloqueios, retardantes de chama, deslizantes que controlam as propriedades de superfície, reduzindo o atrito superficial (fricção e adesão) e desmoldante que facilitam a ejeção de peças injetadas, entre outros;

2.2.1 Agentes compatibilizantes

Os aditivos compatibilizantes são utilizados para promover a adesão entre o polímero e o reforço através de formação de uma ligação química estável entre os dois que atuam na região interfacial facilitando a transferência de tensões entre carga e matriz de maneira eficiente (XANTHOS, 2009). O uso de agentes compatibilizantes torna-se necessário em muitas ocasiões, particularmente nos casos em que a polaridade da carga e da matriz são diferentes, como acontece com as cargas hidrofílicas (argilas) dispersas em matrizes hidrofóbicas (poliolefinas). Esses agentes são compostos baseados em poliolefinas modificadas com anidrido maleico, ácido acrílico, silanos, metacrilato de glicidila entre outras, além do uso de copolímeros aleatórios ou em bloco (XANTHOS, 2009). O aditivo mais utilizado na funcionalização do polipropileno é o anidrido cíclico do ácido dibutenóico (ácido maleico) ou anidrido maleico (MA); Figura 2.7.

Figura 2.7 Estrutura química do anidrido maleico

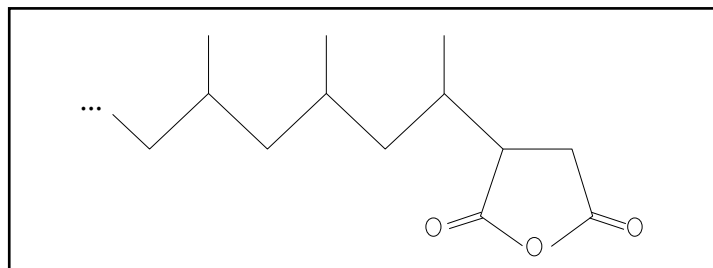


Fonte: Autor, 2017.

O MA diminui a tensão interfacial, melhorando a adesão entre as fases e a dispersão das partículas na matriz polimérica. A estrutura do monômero anidrido maleico inclui ligações conjugadas C=C e C=O que podem participar de reações químicas, juntas ou separadamente, e estão sujeitas à reação de abertura do anel.

O polipropileno enxertado com anidrido maleico (PP-*g*-MA) é usualmente preparado pela extrusão reativa de PP e MA na presença de peróxidos. O mecanismo de radicais livres postulado para essa reação pode originar diversas espécies químicas. Uma possibilidade consistente com os resultados obtidos, aponta para a adição de uma molécula de MA em um carbono terciário do PP, seguida, pela cisão β do PP enxertado (ROBERTS e CONSTABLE, 2003). O resultado é uma unidade de MA adicionada no extremo da cadeia, como ilustra a Figura 2.8, e a diminuição da massa molar do PP-*g*-MA em relação à massa molar do PP.

Figura 2.8 Estrutura típica do PP-*g*-MA



Fonte: Autor, 2017

A tendência de redução da massa molar pode ser visualizada comparando *grades* de PP-*g*-MA disponíveis comercialmente, com diferentes massa molar (M) e fração mássica de MA (w) (Chemtura Brasil, 2012). O número de unidades estruturais de anidrido maleico (n_{MA}) e propileno (n_P) *por molécula* de PP-*g*-MA pode ser avaliados como:

$$n_{MA} = \frac{wM}{M_1} \quad (2.6)$$

$$n_p = \frac{(1-w)M}{M_0} \quad (2.7)$$

onde $M_0 = 42,05$ g/mol é a massa molar da unidade estrutural de propileno e $M_1 = 99,02$ g/mol é a massa molar da unidade estrutural de MA. A Tabela 2.3 apresenta a relação entre massa molar e teor de MA.

Tabela 2.3 Características de alguns PP-g-MA comerciais

PP-g-MA	MFR*	M	w	n_{MA}	$(n_{MA}/n_P) \times 1000$
	(dg/min)	(kg/mol)	(%)		
Polybond 3001	5	108,4	0,1	1,1	0,5
Polybond 3150	50	56,6	0,5	2,9	2,2
Polybond 3200	250	51,5	1,0	5,3	4,4

*MFR ASTM D1238 (230°C / 2,16 kg).

Fonte: Chemtura Brasil, 2012

Observa-se que o aumento da fração de MA (w) no copolímero está sempre associada à diminuição da massa molar (M) e consequente aumento do índice de fluidez do PP-g-MA. Quanto maior o percentual de MA e menor a massa molar do PP-g-MA, maior será a interação com a argila e menor será a interação com a matriz, pois os grupos MA são imiscíveis com a matriz apolar (PERRIN-SARAZIN, 2005). Para maximizar as interações argila/ matriz, é necessário que o PP-g-MA apresente uma quantidade intermediária de grupos MA suficiente para garantir uma boa compatibilização e peso molecular semelhante ao da matriz polimérica para não prejudicar as propriedades mecânicas. Muitas vezes o equilíbrio entre o conteúdo de MA, e a massa molar do copolímero não pode ser atingido com os PP-g-MA disponíveis no mercado.

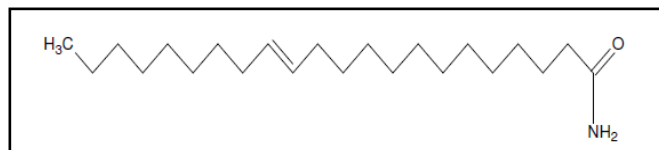
2.2.2 Erucamida (cis-13-docosenamida)

Visando melhorar a interação entre polímero e argila são realizados estudos que avaliam a co-intercalação de moléculas orgânicas polares, como algumas amidas. A cis-13-docosenamida, mais conhecida como erucamida, Figura 2.9, de fórmula molecular $C_{22}H_{43}NO$ é uma amida primária de cadeia longa insaturada, derivada de ácidos graxos, que atua principalmente como lubrificante, impedindo que o material venha aderir no molde ou nas máquinas, além de reduzir a

viscosidade do fundido, facilitando seu transporte ao longo do canal (RATNAYAKE, HAWORTH e HOURSTON, 2009).

Também utilizadas como agente deslizante para diminuir o coeficiente de fricção dos filmes, facilitando seu deslizamento. Os deslizantes têm a função de lubrificar a superfície dos filmes durante e após o processamento para reduzir o atrito da superfície e facilitar o movimento relativo das camadas de filme. (RAWLS et al, 2002; HOÀNG et al, 2004).

Figura 2.9 Estrutura da cis-13-docosenamida (erucamida).



Fonte: DATIQUIM, 2014

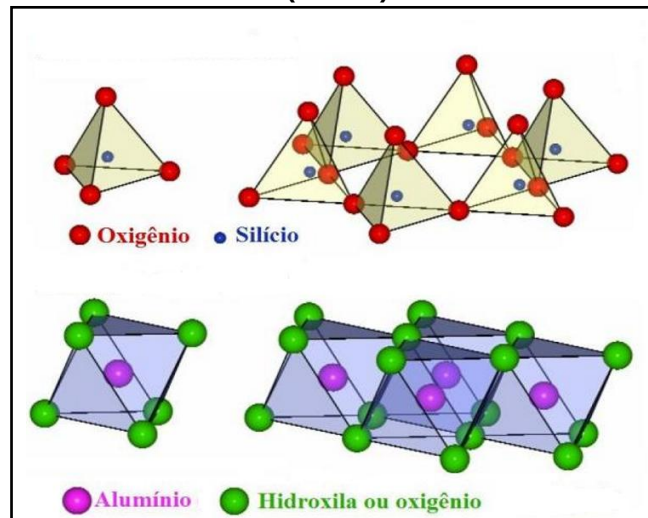
Devido seu efeito lubrificante também melhora a produtividade na fabricação de filmes e peças injetadas. Possui excelente estabilidade térmica, minimizando o amarelamento. Também tem um importante efeito anti-bloqueio (anti blocking) ainda que menor que das amidas graxas saturadas. (DATIQUIM, 2014)

2.2.3 Montmorilonita

A montmorilonita (MMT) é um argilomineral do grupo das esmectitas, sendo o principal componente da argila bentonítica, podendo ainda ser acompanhada de outros minerais argilosos como a caulinita, ou não argilosos como o quartzo, matéria orgânica na forma de ácidos húmicos, etc. Em geral o termo “argila” é aplicado tanto à bentonita (rocha) quanto à montmorilonita (mineral) (UTRACKI, 2004; MURRAY, 2007).

As esmectitas são aluminossilicatos hidratados e pertencem a categoria de silicatos ou filossilicatos, com estrutura cristalina em camadas, tendo importantes propriedades relacionadas a essa configuração lamelar. Cada uma das camadas é formada por uma folha central de alumina hidratada ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) com estrutura octaédrica, entre duas folhas de sílica (SiO_2) com estrutura tetraédrica unidas por íons O^{2-} e OH^- comuns aos planos entre as folhas. O ordenamento das camadas se dá através de interações do tipo Van der Waals (Figura 2.10). (UTRACKI, 2004; MURRAY, 2007).

Figura 2.10 Camadas constituintes da esmectita: folha tetraédrica (acima) e folha octaédrica (abaixo).



Fonte: CARASTAN, 2007.

As forças eletrostáticas que mantêm a estrutura cristalina de uma camada (ligações iônicas) são bastante fortes, resultando em um alto ponto de fusão da montmorilonita: 1450°C. Entretanto, as forças de Van der Waals que ligam as camadas umas as outras são fracas, permitindo separar as camadas com relativa facilidade, levando a expansão do mineral quando imerso em líquidos polares como água e alcoóis, que se intercalam nas galerias entre camadas, promovendo uma possível esfoliação ou delaminação do mineral, resultando na dispersão de camadas individuais. Com elevada área superficial específica, resultante da estrutura em camadas, as esmectitas apresentam capacidade de absorver (ou adsorver) substâncias polares, característica esta determinante em múltiplas aplicações (MURRAY, 2007).

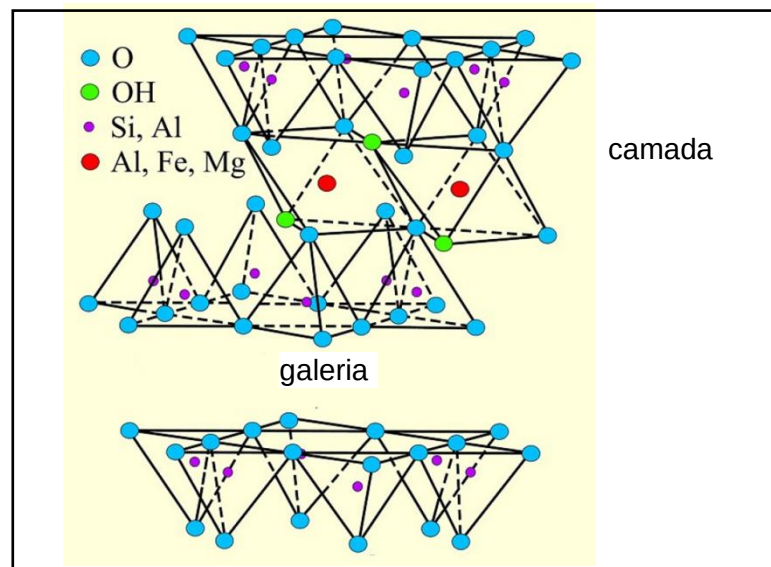
A esmectita “ideal” apresenta célula unitária de fórmula química $\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$, podendo ser escrita como $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A água na fórmula está presente na forma de água constitutiva como íons OH^- na estrutura cristalina do mineral e não na forma de água molecular. A perda desta água resulta no colapso irreversível da estrutura e destruição do mineral. A massa molar da célula unitária da esmectita é $M_1 = 720 \text{ g/mol}$ com composição expressa como 66,7% de SiO_2 (sílica), 28,3% de Al_2O_3 (alumina) e 5% de H_2O (água). Na literatura é comum discutir as estruturas cristalinas em termos de meia-célula unitária (*half unit cell* ou *huc*), $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ e $M_{1/2} = 360 \text{ g/mol}$, para a esmectita ideal.

As esmectitas sofrem um processo de substituição isomórfica *in natura*, onde alguns íons são substituídos por outros de tamanho semelhante, sem alteração da

estrutura cristalina das camadas. Quando existe diferença entre a carga dos íons substituintes e a carga dos íons originais, surge um desbalanceamento de cargas nas camadas gerando um potencial negativo na superfície da argila, sendo esse desbalanceamento compensado pela presença de cátions livres (hidratados) no espaço interlamelar, aumentando sua espessura.

O aumento da distância entre camadas enfraquece ainda mais as forças coesivas do mineral. Argilas dispersas em água facilitam a troca dos cátions interlamelares por outros presentes no meio (Figura 2.11).

Figura 2.11 Estrutura da montmorilonita (MMT), mostrando uma camada tripla (acima), a folha tetraédrica superior de outra camada (em baixo) e a galeria ou espaço entre camadas ocupado por cátions inorgânicos hidratados (Na^+ , Ca^{2+} , etc).

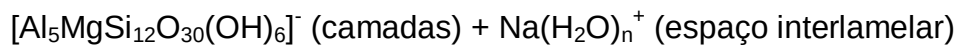


Fonte: MURRAY, 2007.

O tipo e o grau das substituições isomórficas definem os diferentes minerais esmectíticos. A montmorilonita, em particular, é uma esmectita onde uma quantidade significativa de íons Al^{+3} das subcamadas octaédricas é substituído por íons Mg^{2+} . Em menor grau, ainda é possível observar trocas do Al^{3+} por Fe^{3+} ou Fe^{2+} nas camadas octaédricas e de Si^{4+} por Al^{3+} nas camadas tetraédricas. Geralmente, os cátions hidratados localizados nas galerias são usualmente Ca^{2+} e/ou Na^+ . De acordo com o cátion predominante, as montmorilonitas podem ser classificadas como cálcicas ou sódicas, podendo apresentar na estrutura cristalina outros íons em pequenas proporções como Ti^{4+} e Zn^{2+} , e cátions hidratados, K^+ e Mg^{2+} , nas galerias. O nível destas substituições atípicas é característico da jazida onde a argila foi beneficiada (RAY e OKAMOTO, 2003; UTRACKI, 2004; UTRACKI et al., 2011).

A maioria das montmorilonitas naturais são predominantemente cálcicas, sendo à forma sódica a mais utilizada para as aplicações como nanocargas em compósitos poliméricos. A montmorilonita cálcica pode ser transformada em sódica por reações de troca catiônica realizadas em soluções aquosas de carbonato de sódio (Na_2CO_3), gerando carbonato de cálcio (CaCO_3) com baixa solubilidade em água a temperatura ambiente (1,3 mg por 100 mL de água a 20°C). Parte do CaCO_3 gerado durante o processamento é retido como impureza.

Utracki (2004) define montmorilonita sódica como uma esmectita com substituição do Al^{3+} por Mg^{2+} nas camadas e a incorporação de um cátion Na^+ (hidratado) no espaço interlamelar por cada 3 meias-células unitárias:



O peso-fórmula correspondente é 1101 g sem a água de hidratação e 1155 g com a mínima quantidade de água de hidratação. Uma molécula por cada meia célula unitária, que corresponde ao material seco a 150°C.

A carga elétrica gerada pelas substituições isomórficas nas camadas da MMT é medida pela capacidade de troca catiônica (CTC), expressa em miliequivalentes por grama de MMT (ou equivalentes por 100 g de MMT). A CTC da montmorilonita sem a água de hidratação corresponde a 0,91 meq/g ou 0,87 meq/g com a mínima quantidade de água de hidratação. Estes valores correspondem a densidades de carga de 0,3 a 0,6 cargas por meia-célula unitária (CHEN et al., 1974; CHRISTIDIS, 2008).

Ainda de acordo com Utracki (2004), a célula unitária é aproximadamente cúbica. A espessura de uma camada ou lamela é de 0,66 nm e a área ocupada por uma célula unitária corresponde a 0,458 nm². A distância interplanar basal (d_{001}) ou distância entre camadas na montmorilonita natural (hidratada) varia de 1,2 a 1,4 nm. A distância aumenta em condições higroscópicas e diminui para 0,96-0,98 nm quando a montmorilonita é seca a 150°C. A partir da distância interplanar é possível avaliar a altura das galerias, $h = d_{001} - 0,66$ nm, que depende do grau de hidratação ou intercalação da amostra.

A MMT apresenta-se na forma de plaquetas ou tactóides, discos de forma irregular formados pelo empilhamento de camadas, com diâmetros da ordem de 300 a 600 nm e número variável de camadas. A distância interplanar basal é

determinada experimentalmente por difração de raios X, através do ângulo θ em que a radiação é desviada pela rede cristalina, utilizando-se a lei de Bragg:

$$d_{(001)} = \frac{\lambda}{\sin 2\theta} \quad (2.8)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação.

O número de camadas m que formam uma plaqueta pode ser relacionada (aproximadamente) com a largura do pico de difração:

$$m \approx 1 + \frac{1,8}{\Delta\theta_{1/2}} \quad (2.9)$$

onde $\Delta\theta_{1/2}$ é a largura do pico medida à metade da altura e expressa em radianos (CULLITY e STOCK, 2001; SILVA et al., 2009).

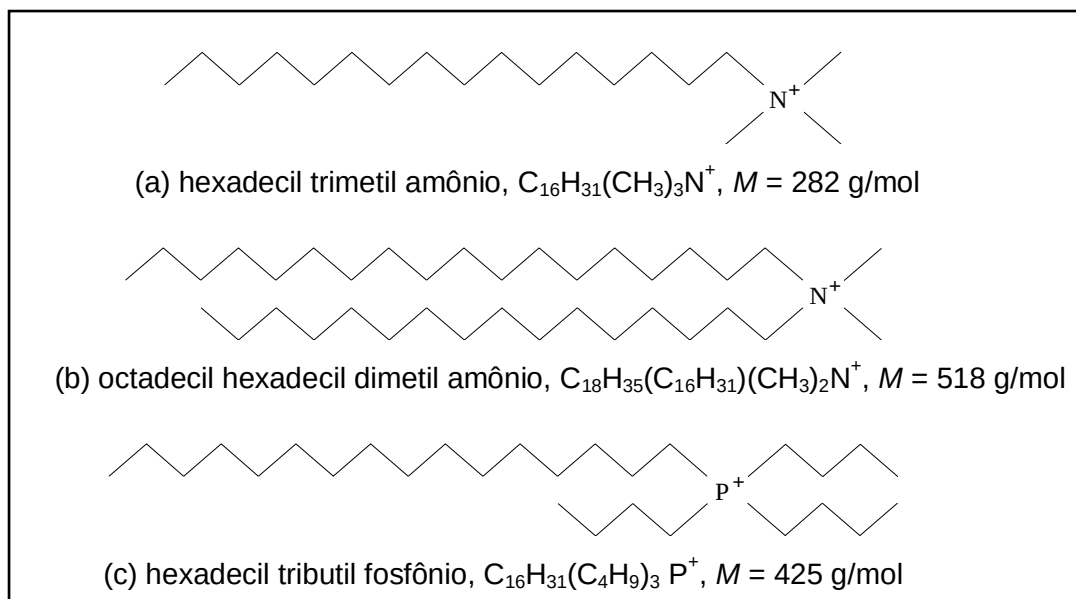
Em compósitos, tanto a distância interplanar quanto o número de camadas e a forma dos tactóides podem ser avaliados por microscopia eletrônica de transmissão (MORGAN e GILMAN, 2003).

2.2.3.1 Organofilização

A montmorilonita pode apresentar-se como intercalada ou eventualmente esfoliada em meios como a água, soluções aquosas ou solventes orgânicos fortemente polares. Em meios apolares ou fracamente polares, como a maioria das resinas poliméricas fundidas, as interações entre as camadas da argila são superiores as interações entre as camadas da argila e da matriz, dificultando a intercalação da matriz entre as camadas da argila e impedindo sua completa esfoliação.

A forma mais utilizada para promover afinidade entre a carga inorgânica e as matrizes apolares é através da modificação química da argila por reações de troca de cátions inorgânicos hidratados por cátions orgânicos do tipo fosfônio, amônio, anilina, imidazol, entre outros (RAY e OKAMOTO, 2003). O produto obtido é um híbrido orgânico-inorgânico, com maior distância interplanar basal comumente chamado de montmorilonita organofílica ou *organo-montmorilonita*. A Figura 2.12 ilustra a estrutura de cátions orgânicos utilizados na organofilização da montmorilonita.

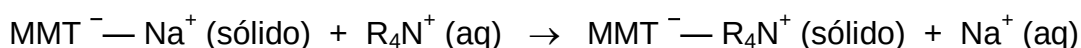
Figura 2.12 Três exemplos de cátions orgânicos utilizados na organofilização da montmorilonita.



Fonte: UTRACKI, 2004.

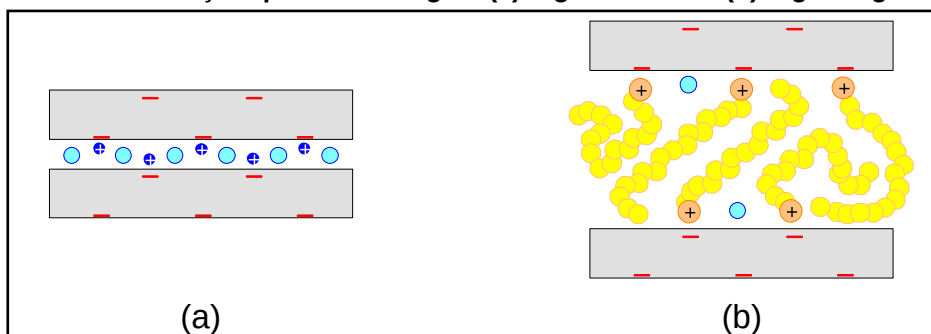
Os itens (a) e (c) da figura correspondem as estruturas dos sais utilizados pelo grupo de pesquisa Nanopol da UAEMA/UFCG; o item (b) corresponde ao agente organofilizante utilizado na preparação da Cloisite 20A, utilizada no presente trabalho. Os cátions são usualmente utilizados na forma de cloretos (Cl^- , $M = 35,5$ g/mol) ou brometos (Br^- , $M = 79,9$ g/mol).

O processo de organofilização (troca catiônica) é realizado com a argila em uma solução aquosa do sal orgânico (Figura 2.12), onde ocorre a seguinte reação:



Na Figura 2.13 a cor cinza corresponde às camadas cristalinas da argila carregadas negativamente; o azul escuro refere-se aos cátions inorgânicos (Na^+); o azul claro a água; amarelo/laranja aos cátions orgânicos (R_4N^+) com a “cabeça” carregada positivamente e “cauda” hidrofóbica.

Figura 2.13 Modificação química da argila: (a) argila natural e (b) argila organofílica.



A reação é reversível; sendo usualmente utilizado excesso de sal orgânico para assegurar a completa conversão. Estudos realizados por Silva et al. (2009) e Leite et al. (2010) indicaram que as condições de preparação, como por exemplo, a concentração da solução aquosa, afetam significativamente a estrutura da OMMT obtida que, por sua vez, afeta a qualidade dos nanocompósitos que podem ser preparados a partir da mesma.

A organofilização é realizada basicamente com dois objetivos: (1) Introduzir cátions orgânicos nas galerias tornando os espaços entre as camadas da MMT menos hidrofílicos do que na MMT prístina (*in natura*), facilitando a intercalação de substâncias apolares ou pouco polares compatíveis com os grupos orgânicos apolares do agente organofilizante. E (2) Afastar as camadas da argila e aumentar a distância interplanar devido a ocupação dos cátions orgânicos volumosos em substituição aos inorgânicos (VAIA et al., 1994).

Como ilustração dessa expansão, tem-se o exemplo do cátion Na^+ com diâmetro de 0,10 nm, que aumenta para 0,35 nm quando completamente hidratado e o cátion hexadecil trimetil amônio que quando completamente estendido tem um comprimento de 3,5 nm e uma espessura de 0,40 nm (ISRAELACHVILI, 1991). Ambos, a princípio, são alojados no espaço interlamelar correspondente 1,5 células unitárias, com uma área de $0,68 \times 1,02 \text{ nm}^2$ (UTRACKI, 2004). A altura das galerias na MMT prístina (0,57nm) acomoda facilmente o Na^+ hidratado; o cátion orgânico requer um aumento substancial do espaço disponível (a altura das galerias na Cloisite 20A é 1,81nm, 3,2 vezes que na MMT) (VAIA et al., 1994; BHATTACHARYA, GUPTA e KAMAL, 2008). Os dois objetivos mencionados têm um propósito comum: enfraquecer as interações entre as camadas de argila.

Durante o processamento dos nanocompósitos poliméricos pelo método de intercalação no estado fundido, as forças de atrito viscoso desenvolvidas no equipamento (misturador ou extrusora) devem superar as forças atrativas que mantêm as camadas unidas de forma a separar as mesmas e permitir a intercalação da matriz polimérica.

As forças atrativas entre camadas (forças de Van der Waals) dependem tanto da distância entre elas quanto da natureza (polaridade) do meio que ocupa o espaço interlamelar. A energia de interação, E (atração), por unidade de área entre duas placas sólidas planas e paralelas (modelo aproximado da MMT), separadas por uma distância h é:

$$E = \frac{A}{12\pi h^2} \quad (2.10)$$

onde A é um parâmetro que depende da natureza das placas e do meio que preenche o espaço entre as mesmas, conhecido como constante de *Hamaker*. Para o caso de duas placas do mesmo material (1) imersas em um meio diferente (2), o parâmetro binário A pode ser expresso em termos das constantes de *Hamaker* correspondente a cada material:

$$A = \left(\sqrt{A_1} - \sqrt{A_2} \right)^2 \quad (2.11)$$

A equação 2.10 mostra que a interação entre as camadas de argila pode ser enfraquecida quando a constante de Hamaker é diminuída ou quando a distância entre as camadas é aumentada.

As Tabelas 2.4 e 2.5 mostram, respectivamente, alguns valores da constante de *Hamaker* e da distância basal entre camadas para a MMT sódica prístina e para a argila Cloisite 20A.

Tabela 2.4 Constantes de Hamaker

Material	$A \times 10^{20}$ (J)
Água	3,7
<i>n</i> -Hexadecano ($C_{16}H_{34}$)	5,1
Brometo de dimetil-dihexadecil-amônio	5,8
MMT prístina	7,8

Brometo de dimetil dihexadecil amônio é um sal orgânico similar ao organofilizante utilizado na Cloisite 20A; o hexadecano é representativo de uma poliolefina (polietileno, polipropileno).

Fonte: ISRAELACHVILI, 1991; BHATTACHARYA, GUPTA e KAMAL, 2008.

Tabela 2.5 Espessura do espaço interlamelar

Material	d_{001}	h
	(nm)	
MMT prístina	1,23	0,57
Cloisite 20A	2,47	1,81

d_{001} = distância interplanar basal, h = espessura das galerias; avaliadas tomando como base a espessura de uma camada tripla igual a 0,66 nm (UTRACKI, 2004).

Fonte: BHATTACHARYA, GUPTA e KAMAL, 2008.

Para a Cloisite 20A, a mudança do meio no espaço interlamelar (do cátion Na^+ hidratado para o cátion dimetil-dialquil-amônio) diminui a energia de interação entre as camadas para 18% de seu valor inicial.

Os sais quaternários de amônio apresentam baixa estabilidade térmica, podendo sofrer degradação durante processamento realizado a temperaturas acima de 200°C. Na literatura há relatos de que os produtos oriundos da decomposição dos agentes organofilizantes podem catalisar a degradação das matrizes poliméricas e que a utilização desses agentes em excesso compromete a estabilidade térmica dos nanocompósitos (LESZCZYNSKA et al., 2007).

2.3 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

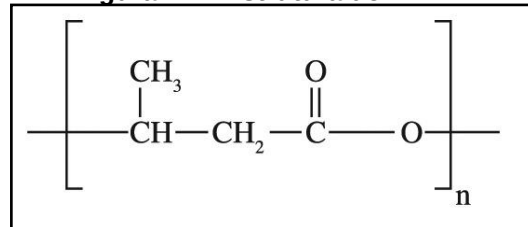
Polímeros biodegradáveis são aqueles que se degradam naturalmente no meio ambiente por ação de microrganismos (fungos, bactérias, etc.). Os microrganismos rompem as ligações nas cadeias poliméricas, o que leva uma diminuição da massa molar e as moléculas menores podem então ser ingeridas pelos microrganismos. Dentre os polímeros biodegradáveis destacam-se os da família dos Polihidroxialcanoatos (PHAs).

Os PHAs são polímeros biodegradáveis que possuem propriedades similares aos polímeros petroquímicos, podendo apresentar características de termoplásticos ou elastômeros. Além disso, são insolúveis em água, não tóxicos e biocompatíveis (KESHAVAREZ e ROY, 2010). Eles são poliésteres alifáticos, produzidos e acumulados intracelularmente por microrganismos, como reserva de carbono e energia (FORMOLO, et al., 2003). Apresentam propriedades mecânicas similares a vários termoplásticos sintéticos e possuem alta cristalinidade (REDDY, GHAI e KALIA, 2003). São produzidos por fontes renováveis e apresentam varias aplicações nas áreas médica, farmacêutica, agrícola e de embalagens (ZAGAR, et al., 2006). Os tipos mais comuns de PHA são o Poli-hidroxivalerato (PHV) e o Poli (3-hidroxibutirato)(PHB).

Dentre os PHAs o PHB é o mais estudado. Ele apresenta propriedades termoplásticas semelhantes ao polipropileno, devido ao seu ponto de fusão e a cristalinidade. Pode ser usado na fabricação de embalagens para produtos de limpeza, cosméticos e produtos farmacêuticos. Também serve para produzir sacos e vasilhames para fertilizantes e defensivos agrícolas (COUTINHO, et al., 2004).

O PHB é um poliéster termoplástico biodegradável (Figura 2.13) produzido e acumulado, como substância de reserva, por uma grande quantidade de microrganismos, como na bactéria *Alcaligenis eutrophus* (PLATT, 2011).

Figura 2.14 Estrutura do PHB.



FONTE: SCHRÖPFER, et al., 2015

O tempo de biodegradação do PHB é curto, ele possui um potencial muito elevado para aplicações industriais devido à sua elevada cristalinidade (50-70%) (SHARMA e RAY, 1995). O PHB é um termoplástico duro e quebradiço, completamente biocompatível, altamente hidrofóbico e cristalino, apresenta alta temperatura de fusão e boa resistência a solventes orgânicos. A temperatura de transição vítrea (T_g) do PHB é de aproximadamente 5 °C e a temperatura de fusão (T_m), de 175°C.

Vários produtos podem ser feitos de PHB, como copos descartáveis, garrafas, canetas, potes para cosméticos e sacolas plásticas. Possui excelente propriedade de barreira, o que possibilita sua aplicação em embalagens, principalmente para alimentos. Porém, o uso do PHB é limitado, por ser um material frágil, de baixa deformabilidade, de alto custo de produção (CHODAK, 2008) e baixa estabilidade térmica acima do seu ponto de fusão (ASRAR e GRUYS, 2004).

Uma das técnicas para superar essas deficiências é através de blenda com outros polímeros (SANTOS et al., 2013). A produção de blendas de PHB é uma proposta que visa melhorar suas propriedades físicas, seu processamento, além de diminuir o seu custo. (QUENTAL, et al., 2010).

2.4 BLENDA POLIMÉRICAS

Blendas poliméricas são misturas físicas de dois ou mais polímeros sem reação química intencional entre os componentes (LUNA, SILVA e ARAÚJO, 2015). Além de ser um método fácil e econômico para desenvolver misturas poliméricas, esse método possibilita a adequação das propriedades para uma determinada aplicação, apenas com a mudança na composição da mistura (LOPES, 2003; PAUL,

1989). As características dos componentes individuais, especialmente nos aspectos interfaciais, bem como o processo de obtenção da blenda determinam as propriedades físicas e mecânicas dos produtos finais (WILSKS, 2001).

Siqueira et al., (1993) reportaram que a mistura de polímeros possibilita a obtenção de novos materiais com propriedades muitas vezes superiores às dos componentes puros. Além disso, viabiliza a comercialização de polímeros com menor custo, bem como é possível aproveitar a tecnologia de produção dos polímeros puros, sem envolver a síntese de um novo polímero.

A finalidade de mistura de polímeros é melhorar propriedades como a rigidez, a resistência ao impacto e à chama, resistência a trincas provocadas por tensão, processabilidade e resistência ao envelhecimento. Dentre as propriedades, as mais exigidas para materiais de engenharia são resistência ao impacto e à tração. (FRIED, 1995).

Os principais métodos de preparação de blendas são: mistura por solução, por redes poliméricas interpenetrantes (IPN) e por mistura mecânica no estado fundido (UTRACKI, 1989). A obtenção de blenda por solução envolve a dissolução dos polímeros em um solvente comum, com posterior evaporação do solvente e a obtenção de um filme (MANO e MENDES, 2001). As blendas por redes poliméricas interpenetrantes (IPN) são obtidas por uma mistura polimérica onde os constituintes estão na forma de reticulados que se interpenetram e formam um único reticulado, sem que haja qualquer tipo de reação química entre eles. Já as blendas por mistura mecânica no estado fundido são obtidas pela mistura dos componentes poliméricos em seu estado fundido ou amolecido. A mistura mecânica envolve aquecimento e alto cisalhamento; é o método mais utilizado industrialmente por razões econômicas e porque permite a mistura de polímeros em grande escala (UTRACKI, 1989; HAGE JR. e PESSAN, 2001; PASSADOR, PESSAN e RODOLFO JÚNIOR 2006)

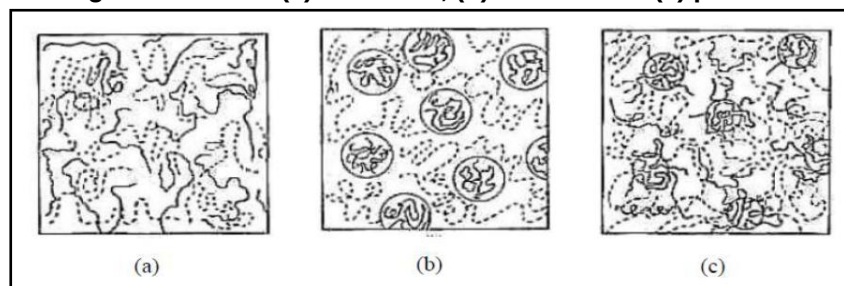
A morfologia das blendas poliméricas depende de vários fatores tais como: miscibilidade dos componentes e suas propriedades reológicas, composição da mistura e condições de processamento (PADILHA, 2000)

As misturas poliméricas geralmente são classificadas em misturas homogêneas (miscíveis em um nível molecular) ou misturas heterogêneas (imiscíveis) (PARAMESWARANPILLAI, THOMAS e GROHENS, 2015). O Poliestireno-PS com Poli (óxido de fenileno)- PPO, o Poli (tereftalato de etileno) – PET, com o Poli (tereftalato de butileno)- PBT são exemplos de blendas miscíveis,

enquanto o polipropileno - PP com o PS e PP com Polietileno-PE são misturas imiscíveis. Blendas miscíveis apresentam apenas uma fase, ou seja, os polímeros misturam-se intensamente não havendo qualquer segregação entre os componentes (SOUZA, 2002). Elas são normalmente transparentes. As blendas imiscíveis por sua vez, apresentam uma separação natural entre os componentes, formando assim um sistema heterogêneo de duas ou mais fases. Em um sistema binário, tais misturas apresentarão como estrutura uma matriz, que se encontra em maior quantidade de um polímero e uma fase dispersa de outro polímero em menor quantidade (SILVA, 2013).

Geralmente, as misturas de polímeros podem ser completamente miscíveis, parcialmente miscíveis ou imiscíveis, como pode ser visto na Figura 2.15.

Figura 2.15 Morfologia de blendas (a) miscíveis, (b) imiscíveis e (c) parcialmente miscíveis



FORTE: MISTRETTA, MORREALE e LA MANTIA, 2014

As blendas de polímeros miscíveis são materiais que podem apresentar propriedades mecânicas melhores que as dos polímeros isolados. Entretanto, as blendas com miscibilidade muito baixa apresentam separação de fases, e neste caso, as suas propriedades vão depender das propriedades de cada fase (SILVA, 2011).

O fator fundamental, no que se refere à miscibilidade, é de natureza termodinâmica, governada pela variação da energia livre de Gibbs da mistura representada na equação 2.12:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (2.12)$$

Onde ΔH_m é a variação da entalpia da mistura; ΔS_m é a variação da entropia da mistura, é uma medida de desordem ou aleatoriedade, é sempre positivo e, portanto, é favorável para mistura ou miscibilidade, especialmente para soluções de baixo peso molecular. Em contraste, as soluções de polímero possuem monômeros de alto peso molecular e, portanto, a entalpia de mistura (ΔH_m) também

é um fator decisivo para a miscibilidade. ΔH_m é o calor que é consumido (endotérmico) ou gerado (exotérmico) durante a mistura. Se a mistura é exotérmica, então o sistema é conduzido para a miscibilidade. A mistura é exotérmica somente quando ocorrem fortes interações específicas entre os componentes da mistura. (PARAMESWARANPILLAI, THOMAS e GROHENS, 2015); e T é a temperatura absoluta.

Esta equação permite três possibilidades aos sistemas poliméricos: quando $\Delta G_m > 0$, têm-se uma mistura imiscível e os polímeros estarão presentes em fases separadas; quando o $\Delta G_m = 0$, o sistema está em equilíbrio e quando $\Delta G_m < 0$, terá uma mistura miscível e os polímeros estarão presentes em fases únicas (ZHIKUAN, 1987). Para ocorrer miscibilidade dos componentes o termo $T \cdot \Delta S_m$ devem ser maior que ΔH_m .

Para misturas de polímeros hidrocarbônicos ΔH_m é geralmente positivo e ΔS_m sempre será positivo, mas se aproximará de zero quando as massas molares dos segmentos forem grandes. Então se $T \cdot \Delta S_m$ se aproxima de zero e é menor que ΔH_m , não ocorre a condição de miscibilidade descrita acima, podendo esperar a formação de domínios quando houver alto grau de diferença estrutural entre os constituintes da mistura, uma alta massa molar e baixas temperaturas. Por esta razão muitas misturas poliméricas são imiscíveis (HOLDEN, et al., 1996).

2.5 PROCESSAMENTO DE POLÍMEROS

O processamento de polímeros tem sido definido como “o conjunto de operações as quais são submetidos os sistemas poliméricos para incrementar sua utilidade”. Essas operações envolvem não só a formação de peças, filmes, fibras, etc., mas a mistura de polímeros com aditivos sólidos ou líquidos, incluindo outros polímeros (formação de blendas) e reforços sólidos (formação de compósitos). Durante o processamento são formadas as estruturas a nível molecular e supramolecular que determinam as propriedades do material (TADMOR e GOGOS, 2006).

A dispersão de cargas em termoplásticos é conduzida geralmente no estado fundido. Durante o processo de mistura são desenvolvidas tensões de atrito viscoso no fluido polimérico, que são transferidas à carga. Estas forças quebram as

partículas de carga, sendo o mecanismo de dispersão realizado em vários estágios (MANRICH, 2005):

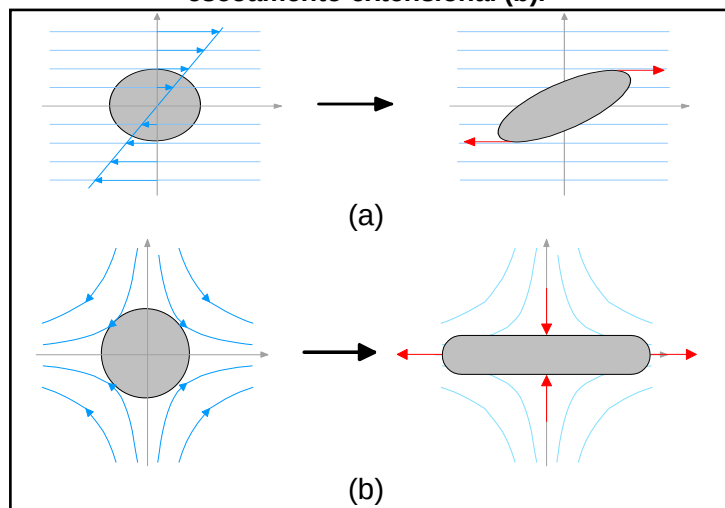
- As partículas de carga são encapsuladas ou completamente envolvidas pelo polímero fundido;
- As forças de coesão que mantêm as partículas unidas são superadas pela tensão imposta pelo fluido polimérico, provocando a ruptura das mesmas;
- Os fragmentos resultantes são separados e distribuídos na matriz polimérica;

Na mistura de sistemas heterogêneos é conveniente distinguir dois processos paralelos: a mistura intensiva ou dispersiva, responsável pela subdivisão das fases (quebra das partículas sólidas ou das gotas líquidas da carga), e a mistura extensiva ou distributiva, responsável pela homogeneização do material.

Processar adequadamente polímeros e seus compósitos depende, dentre outras coisas, do balanço entre alto grau de mistura e baixo nível de degradação. Este balanço pode ser atingido através da otimização da configuração do equipamento e da seleção de condições de processamento apropriadas ao sistema que se deseja processar (REYNA-VALENCIA e BOUSMINA, 2009).

As deformações dos elementos materiais durante o escoamento de fluidos viscosos podem ser classificadas em dois tipos: deformações extensionais e deformações de cisalhamento (Figura 2.16). Deformações do tipo extensional são mais eficientes tanto para a mistura distributiva quanto para a mistura dispersiva (ERWIN, 1991; TUCKER, 2009).

Figura 2.16 Deformação de um elemento material em escoamento de cisalhamento (a) e em escoamento extensional (b).



Fonte: CANEDO, 2010.

Nos equipamentos de processamento mais utilizados na preparação de compósitos (misturadores internos, extrusoras, etc) é mais fácil estabelecer e manter escoamentos de cisalhamento do que escoamentos extensionais. A eficiência do cisalhamento aumenta significativamente (aproximando-se à dos escoamentos extensionais) quando estágios de deformação são alternados com estágios de reordenamento (randomização) dos elementos materiais (TADMOR, 2006). Essa alternância é estabelecida na abertura entre os rotores dos misturadores internos contrarrotacionais, nas seções de mistura das extrusoras monorosca e nos blocos de malaxagem das extrusoras de dupla rosca corrotacionais. Isso permite obter um elevado grau de mistura utilizando taxas de cisalhamento e tempos de residência moderados. Desta forma, equipamentos que gerem padrões de escoamento com componentes extensionais significativos, ainda que seja predominante o cisalhamento, são melhores misturadores. Matrizes que apresentam componentes elásticos em sua reologia podem facilitar o processo de mistura. A eficiência dos processos de mistura e a morfologia formada, dependem também de fatores específicos do material: estado físico, propriedades da carga, estrutura molecular da matriz, interações específicas carga-matriz, etc (CANEDO e VALSAMIS, 1994).

A dispersão de algumas cargas minerais requer a aplicação de forças elevadas para separar os aglomerados, sendo estas forças geradas pelo atrito viscoso no polímero fundido em temperaturas próximas ao ponto de fusão. Nesses casos, a mistura dispersiva ocorre mais intensamente durante o estágio de fusão (MANAS-ZLOCZOWER, 2009). O caso particular da nanodispersão (dispersão em escala nanométrica) dos silicatos em camadas em matrizes poliméricas fundidas é afetado pelos mecanismos de intercalação e esfoliação. (DENNIS et al., 2001; REYNA-VALENCIA e BOUSMINA, 2009).

Apesar de o processo de mistura por extrusão ser o mais comum das práticas industriais e também estratégia preferencial para a preparação de nanocompósitos poliméricos, grande parte da literatura científica tem sido voltada para o estudo da modificação química da argila, tipo e teor de compatibilizantes empregados, de forma a maximizar as interações entre a argila e a matriz polimérica.

Os nanocompósitos podem ser preparados, via técnica de intercalação no estado fundido, através de uma variedade de dispositivos que geram deformações e tensões de cisalhamento. Entre os equipamentos utilizados preferencialmente, os

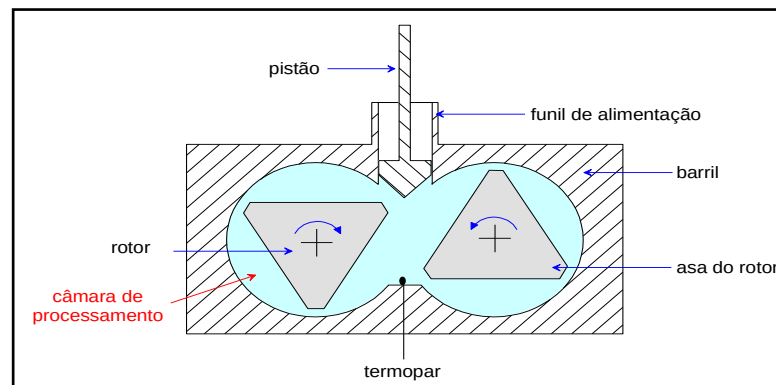
misturadores internos com rotores contrarrotacionais e as extrusoras modulares de dupla rosca corrotacionais completamente entrelaçadas, têm mostrado uma maior flexibilidade e eficiência na dispersão da argila (ALVES, 2010).

2.5.1 Misturador interno

O misturador interno é um equipamento utilizado para o processamento descontínuo (em batelada), sendo principalmente utilizado na indústria para o processamento de borracha. Por trabalhar em quantidades de pequena escala, o misturador interno é o equipamento adequado para o desenvolvimento e avaliação de compósitos e blendas poliméricas em laboratório (MANAS-ZLOCZOWER, 2009; VALSAMIS, CANEDO e DONOIAN, 1998; INOUE, 2009).

O misturador interno é formado por uma câmara com seção transversal na forma do número 8 e comprimento 2 a 4 vezes o diâmetro da meia-câmara. Dentro de cada meia-câmara é centralizado um rotor com asas que raspam as paredes da câmara. Geralmente os rotores estão posicionados separadamente e giram em sentido contrário, tratando-se de um equipamento contrarrotacional tangencial (não entrelaçado), como mostra a Figura 2.17.

Figura 2.17 Esquema de um misturador interno.

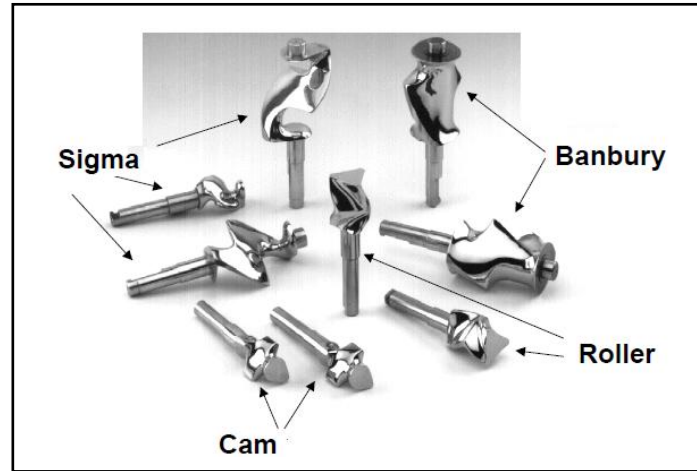


FONTE: CANEDO e ALVES, 2015.

O desenho dos rotores (número, perfil e distribuição das asas) é característico de cada modelo. Os misturadores em escala de laboratório possuem rotores intercambiáveis. Modelos de alta intensidade de mistura com três asas por rotor (tipo *roller*), reduzindo o volume livre na câmara de processamento são apropriados para a dispersão de cargas minerais. Modelos de baixa intensidade,

com uma asa por rotor e maior volume livre (tipo *sigma*) podem ser utilizados para a mistura distributiva de fibras vegetais (Figura 2.18)

Figura 2.18 Tipos de rotores utilizados em misturadores internos em escala de laboratório.



Fonte: Manual do Haake Rheomix 600.

Os misturadores internos são equipamentos versáteis permitindo uma grande liberdade na escolha das condições operacionais: temperatura (controlada através de um sistema de aquecimento elétrico e resfriamento pneumático da câmara de processamento), pressão (controlada – dentro de certos limites – pela posição do pistão que fecha a câmara de processamento), fator de enchimento da câmara de mistura, de acordo com o volume da batelada nas condições de processamento, e velocidade de rotação que pode ser programada em função do tempo. O protocolo de alimentação (momento em que cada insumo é adicionado) e o tempo de processamento são estabelecidos arbitrariamente pelo operador, de acordo com as necessidades do processo.

O sistema de controle do misturador monitora o torque nos rotores e a temperatura no interior da câmara de processamento em função do tempo e fornece a informação em forma gráfica e numérica (os misturadores internos em escala de laboratório são conhecidos como “reômetros de torque”, ainda que sua utilidade na medição das propriedades reológicas do material processado seja bastante limitada). Integrando o torque em função do tempo é possível avaliar a energia mecânica dissipada no material durante o processo:

$$\hat{E} = \frac{2\pi}{m} \int_0^t N(t')Z(t')dt' \quad (2.12)$$

onde Z é o torque total e N é a velocidade dos rotores; t é o tempo de processamento, m é a massa de material na câmara de processamento. Se o torque é medido em N·m, a massa em gramas, o tempo em segundos, e a velocidade de rotação em voltas por segundo, a energia específica $\hat{E}$ fica expressa em J/g = kJ/kg. Uma unidade bastante comum na literatura técnica é kWh/kg (1 kJ/kg = 3600 kWh/kg).

A energia específica assim avaliada é a variável de processo utilizada neste trabalho para quantificar o processamento no misturador interno. A energia específica é uma característica do processamento imposto no material, independente do tamanho do equipamento, que permite comparar processos contínuos e descontínuos. Outras variáveis de processo inacessíveis à determinação experimental direta (tensões e taxas de deformação na câmara de processamento, etc.) podem ser estimadas em forma aproximada utilizando modelos globais (COSTA et al., 2008).

2.6 RECICLAGEM

Segundo a Norma ABNT 15.792/2010 consiste no reprocessamento, em um novo processo de produção dos resíduos de matérias para o fim inicial ou outros fins. Como vantagens da reciclagem de plásticos destacam-se a redução do consumo de matéria-prima não renovável (petróleo), utilizada na produção de monômeros; menor consumo de energia elétrica na produção do reciclado quando comparado à energia utilizada na síntese do plástico virgem e conservação do meio ambiente através da redução do volume de resíduo plástico em lixões e aterros sanitários com aumento da sua vida útil, diminuição da poluição do ar e das águas e geração de emprego e renda (KIPPER, 2005).

Os processos de reciclagem de materiais plásticos podem ser de três tipos: mecânico (pré e pós-consumo), químico e energético.

a) Reciclagem mecânica primária ou pré-consumo: consiste na conversão dos resíduos poliméricos industriais por métodos de processamento padrão em produtos com características equivalentes àsquelas dos produtos originais produzidos com polímeros virgens; por exemplo, aparas que são novamente introduzidas no

processamento (SPINACÉ e PAOLI, 2005). Reaproveitamento de peças defeituosas, aparas, rebarbas das linhas de produção da própria fábrica (FERREIRA, 2007).

b) Reciclagem mecânica secundária ou pós-consumo: Reciclagem de resíduos pós-consumo, gerados pelo descarte de produtos consumidos pela população. Os materiais plásticos mais reciclados por esse tipo de reciclagem são o Polietileno de baixa e alta densidade (PEAD, PEBD), o PP, o poliestireno (PS) e poli(tereftalato de etileno)-PET (FRAGA, 2014).

c) Reciclagem terciária ou química: Reprocessamento de plásticos descartados, convertendo-os em monômeros e misturas de hidrocarbonetos, que poderão ser reutilizados como produtos químicos. Este tipo de reciclagem permite tratar misturas de plásticos, reduzindo custos de pré-tratamento, de coleta e seleção, além de permitir a produção de plásticos novos com a mesma qualidade de um polímero original (FRANCHETTI e MARCONATO, 2003).

d) Reciclagem quaternária ou energética: É a tecnologia que transforma os resíduos em energia elétrica e/ou energia térmica, um processo amplamente utilizado nos países desenvolvidos como Japão, Estados Unidos, Alemanha, dentre outro. O processo de reciclagem energética aproveita o alto poder calorífico contido nos plásticos para transforma-lo nesse tipo de energia. Os resíduos são queimados em um forno industrial, em temperaturas em torno de 1.000°C. Os gases quentes são aspirados para uma caldeira de recuperação, onde é produzido vapor. É este vapor que aciona o gerador de energia térmica ou elétrica, dependendo da tecnologia usada (PLASTIVIDA, 2016).

A reciclagem de materiais plásticos pode gerar produtos de boa qualidade e baixo custo, com propriedades parecidas com o produto obtido do material puro. Materiais reciclados são usados normalmente na fabricação de utensílios domésticos, como baldes, mangueiras, material de construção e sacos de lixo. Porém, alguns deles, têm limitações de aplicação, não devendo ser utilizados em contato com bebidas, remédios, alimentos (SANTOS, 2004), brinquedos e material de uso hospitalar, pois, dependendo do uso anterior ou do local de disposição, podem estar contaminados (MANO, PACHECO e BONELLI, 2005). O reaproveitamento dos resíduos reincorporando aos processos produtivos reduz o seu impacto ambiental (ROLIM, 2000).

2.7 BLENDA PP/PHB

Nos últimos anos várias pesquisas sobre blendas compostas de PP e PHB foram realizadas com vários objetivos de investigação dessa mistura, entre elas, pode-se citar Pachekoski, Agnelli e Rosa (2000), Pachekoski, Agnelli e Belem (2009), Faria e Franchetti (2010), Sadi (2011), Santos et al (2013) e Fonseca, Oréfice e Patricio (2014).

Pachekoski, Agnelli e Rosa (2000) prepararam blendas de Polihidroxibutirato (PHB) com Polipropileno (PP) numa proporção PHB/PP (90/10), com o objetivo de estudar as mudanças nas propriedades mecânicas de resistência à tração e resistência ao impacto da blenda polimérica, em relação ao polímero biodegradável puro sendo verificada a importância do processamento da mistura para otimizar as suas propriedades. De acordo com os resultados obtidos, verificaram que o uso de uma extrusora de rosca simples aumenta o valor da deformação de tração na ruptura do PHB puro, atribuído ao maior tempo de residência necessário para processar o PHB neste tipo de extrusora, provocando uma maior degradação térmica do material e consequentemente alteração estrutural, promovendo perda de cristalinidade, diminuindo a rigidez e aumentando a deformação na ruptura. Verificaram que o perfil de rosca utilizado nessas extrusoras, com uma baixa rotação, são ainda responsável por uma baixa homogeneidade da mistura, ocasionando regiões ricas em PHB e regiões ricas em PP. Observaram que todos os valores, para os ensaios de impacto, foram estatisticamente iguais, ou seja, nas condições empregadas não houve influência do tipo de extrusora e da mistura de polipropileno ao PHB na resistência ao impacto Izod com entalhe. Concluíram que uma melhor condição de processamento da blenda, que possibilite uma mistura mais homogênea, com menor tempo de residência e na menor temperatura possível, pode levar a uma melhora significativa das propriedades analisadas. Esta melhora também pode ser conseguida empregando-se um estabilizante térmico de ação mais efetiva na degradação térmica do PHB.

Pachekoski, Agnelli e Belem (2009) avaliaram as propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas das misturas de poli (hidroxibutirato)-PHB e polipropileno - PP após o processamento. Diferentes misturas de PHB e PP foram produzidas em extrusora de um único parafuso e injetadas e foram analisadas a miscibilidade das misturas por calorimetria de varredura diferencial (DSC) e microscopia eletrônica de

varredura (MEV). Também fizeram uma comparação das propriedades mecânicas de PHB puro e de PHB contendo diferentes concentrações de polipropileno para reduzir a fragilidade do PHB. Avaliação a degradação da mistura de PHB/PP (90/10) em solo com uma composição conhecida, mas com diferentes valores de pH, com base na análise da perda de massa e na variação de suas propriedades mecânicas. Após o processamento, as misturas foram estudadas, sua miscibilidade, propriedades mecânicas e degradabilidade em diferentes solos foram analisadas. Os principais resultados indicaram que as misturas de PHB/PP apresentaram melhores propriedades mecânicas do que o PHB puro, bem como uma imiscibilidade melhorada e maior degradação em solo alcalino. As misturas de PHB/PP mostraram uma tendência para menores cristalinidade e rigidez da matriz polimérica, proporcional à quantidade de polipropileno nas misturas, tornando-as menos rígidas e frágeis. Os testes de degradação mostraram que tanto PHB puro quanto misturas foram degradados, com perda de suas propriedades mecânicas e peso. Todas as misturas de PHB /PP apresentaram imiscibilidade. Esta imiscibilidade foi confirmada pelo MEV mas não pôde ser determinada pelo DSC devido à proximidade dos pontos de fusão PHB e PP. As misturas PHB / PP mostraram uma tendência para diminuir a cristalinidade e a rigidez da matriz PHB e aumentar a flexibilidade em função da quantidade de PP na formulação. Tanto PHB como a blenda PHB/PP (apresentaram traços de degradação durante os testes de degradação acelerada, indicados pela perda de massa e de suas propriedades mecânicas diminuídas. Esta degradação também se mostrou mais marcada em pH alcalino, uma vez que um meio alcalino favorece o mecanismo de degradação hidrolítica de PHB. Concluíram que são necessários mais de noventa dias para que PHB se torne totalmente degradado e, portanto, para uma melhor avaliação do comportamento de degradação da mistura PHB/PP.

Faria e Franchetti (2010) investigou a biodegradação de filmes de PHB, PP e blenda de PP/PHB (1:1) por microrganismos de águas de rio poluído. Seus filmes foram mantidos em amostras de águas do rio poluído, coletadas antes e após o descarte do efluente da refinaria de petróleo e mantidas em estufa bacteriológica a 28 °C, durante 120 dias. Ele avaliou as mudanças causadas pela ação microbiana nos filmes através de análises por medidas de perda de massa, FTIR e MEV. Os resultados mostraram que a degradação do PHB ocorre tanto na sua fase amorfa como na cristalina, sendo mais significativa na água do rio que recebeu o efluente da

refinaria de petróleo, contendo microrganismos reconhecidos como potencialmente capazes de degradar substâncias persistentes no meio ambiente.

Sadi (2011) trabalhou com blendas de PP/PHB compatibilizadas devido à imiscibilidade dos componentes. Foram preparadas misturas PP/PHB com diferentes tipos de copolímeros como possíveis compatibilizadores: poli(propileno-g-anidrido maleico) (PP-M-AH), poli(Etileno-co-metacrilato) [P(E-MA)], Poli(metacrilato de etileno-coglicidilo) [P(E-GMA)] e metacrilato de poli (etileno-com-metiloacrilato-co-glicidilo) [P(E-MA-GMA)]. O efeito de cada copolímero na morfologia e propriedades mecânicas das misturas foi investigado. Os resultados mostram que a eficiência dos compatibilizadores diminuiu em (E-GMA) > P (E-MA) > P (E-GMA) > PP-MAH; Explicou-se isto tendo em consideração o grau de afinidade dos compatibilizadores com a matriz de PP, as propriedades dos compatibilizadores e a sua capacidade para proporcionar compatibilização física e / ou reativa com PHB.

Santos et al (2013) avaliaram varias composições de blenda PHB/PP com diferentes concentrações de compatibilizantes (3% e 5%), utilizando-se um aditivo pró-degradante de PP, estearato de manganês- MnSt, de forma a tornar a formulação oxibiodegradável em solo simulado. Com o objetivo de melhorar a tenacidade e processabilidade do PHB bem como reduzir o custo desse material através de blenda com polipropileno, usando aditivos para aumentar a degradabilidade do PP, após descarte. Realizaram ensaio de biodegradação para avaliar a perda de massa e de outras propriedades do material. Parte das amostras foi envelhecida em estufa de forma a acelerar a oxidação do PP pelo aditivo. Através de blenda com PP, utilizando o GMA como agente compatibilizante, melhoraram a tenacidade do PHB, avaliada por ensaios de impacto Izod e alongamento na ruptura em tração e a adição de 3% deste aditivo foi suficiente para otimizar essas propriedades mecânicas. Observaram que a medida que aumentaram a concentração do PP na blenda, houve uma redução da tensão na força máxima e do módulo elástico em tração do material, bem como um aumento do alongamento na ruptura e da resistência ao impacto Izod. A adição do agente pró-oxidante, provocou pequena variação nas propriedades mecânicas tendendo a aumentar a tensão na força máxima e o módulo elástico, diminuindo o alongamento na ruptura e a resistência ao impacto Izod, devido à degradação do PP provocada pelo aditivo durante o processamento, reduzindo sua massa molar e sua tenacidade, causando um possível aumento da cristalinidade. No teste de biodegradação verificaram que a

blenda com a composição de PP/PHB/GMA/MnSt (56/40/3/1) foi a mais susceptível mesmo comparada ao PHB puro. Com o envelhecimento em estufa, a ação do pró-oxidante acelerada pelo calor foi evidenciada pela maior queda nas propriedades após nova biodegradação, chegando a 46% no alongamento à ruptura e 24% na massa.

Fonseca, Oréfice e Patricio (2014) estudaram o efeito da incorporação de nanopartículas de TiO_2 na estrutura e propriedades de blendas de polipropileno e poli(hidroxibutirato) submetidas a testes de envelhecimento acelerado. Utilizaram dois métodos de misturas, no primeiro os polímeros micronizados PP, PHB e PP-g-MA e o dióxido de titânio foram misturados previamente e processados em extrusora monorosca e no segundo método, o dióxido de titânio e o PP-g-MA foram inicialmente dispersos no polipropileno via extrusão. A mistura foi novamente alimentada na extrusora monorosca e acrescentado o PHB. Todas as demais condições de processamento foram similares ao primeiro método. As amostras foram produzidas por extrusão e injeção e foram caracterizadas por MEV/EDS, FTIR e análise térmica, e ensaios de tração. Para os resultados de MEV observaram a presença de duas fases distintas, uma fase contínua e uma fase dispersa esferoidal considerada a fase rica em PHB. As propriedades mecânicas das blendas mostraram-se semelhantes às do PP puro, com tendências para aumento do módulo e da resistência mecânica e redução da deformação na ruptura quando houve incorporação das nanopartículas de TiO_2 preferencialmente na fase rica em PHB. As blendas PP/PHB produzidas se mostraram termicamente mais estáveis que o PHB. Os resultados de FTIR e análise termogravimétrica mostraram que blendas contendo nanopartículas de TiO_2 tiveram suas estruturas mais afetadas nos ensaios de envelhecimento acelerado do que blendas sem a presença dos nanocomponentes. O ensaio de extração por solvente mostrou que amostras contendo TiO_2 apresentaram maior conteúdo lixiviável após terem sido submetidas aos ensaios de envelhecimento acelerado do que as mesmas amostras não envelhecidas.

2.8 CICLOS DE REPROCESSAMENTO DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Diversas pesquisas foram realizadas referentes a ciclos de reprocessamento de nanocompósitos poliméricos, entre eles Touati et al. (2011), Remili et al. (2011),

Alves et al. (2012), Bahlouli (2012), Oikonomidou et al. (2012), Delva (2014) e Oliveira et al. (2017).

Touati et al. (2011) investigaram os efeitos dos ciclos de reproprocessamento na estrutura e propriedades dos nanocompósitos de polipropileno isotático (PP)/Cloisite 15A estudados na presença do compatibilizador polipropileno enxertado com anidrido maleico (PP-g-MA), para melhorar a dispersão de argila na matriz polimérica. Suas amostras foram preparadas por intercalação de fusão num misturador interno e foram sujeitas a 4 ciclos de reproprocessamento. Obteve como resultados, através de padrões de DRX que os ciclos de reproprocessamento modificaram a morfologia inicial dos nanocompósitos PP/OMMT melhorando a formação de estrutura intercalada, especialmente após o quarto ciclo; a adição de PP-g-MA promoveu o desenvolvimento das camadas de silicato intercaladas/esfoliadas na matriz de PP após o segundo ciclo; as propriedades térmicas e mecânicas dos nanocompósitos foram significativamente reduzidas após o primeiro ciclo; mesmo assim eles permaneceram quase inalterados durante a reciclagem. Nenhuma alteração na estrutura química foi observada nos espectros FT-IR tanto para os nanocompósitos como para as amostras puras de PP após 4 ciclos.

Remili et al (2011) estudaram os efeitos dos reproprocessamento na estrutura e propriedades de nanocompósitos de poliestireno/cloiside 15A através de oito ciclos de extrusão usando uma extrusora de dupla rosca. Onde reproprocessaram também o PS puro como material de referência. As mudanças na nanoestrutura foram estudadas por dispersão de raios X de alto ângulo (WAXS) e medidas reológicas. A alteração de peso molecular foi determinada por cromatografia por exclusão de tamanho (SEC). As mudanças químicas foram estudadas por espectroscopia do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR). Além disso, as propriedades mecânicas foram investigadas por um método de teste de nanoindentação, enquanto que as técnicas de colorímetro foram usadas para analisar a amarelamento durante o reproprocessamento. Os resultados da análise WAXS mostram que o pico d_{001} do nanocompósito PS se desloca para os ângulos inferiores com o aumento do número de ciclos de reproprocessamento indicando uma estrutura intercalada. O PS puro sofre uma grande redução do peso molecular com o aumento do número de ciclos devido à cisão da cadeia e nos nanocompósitos de PS, os dados da SEC mostraram que a degradação envolve dois mecanismos: A

cisão em cadeia é a mais prevalente, com a probabilidade de ocorrência de algumas reticulações após 8 ciclos de reprocessamento. O reprocessamento produz alterações de cor tanto no PS puro como nos nanocompósitos, enquanto que a estrutura química e as propriedades mecânicas permanecem estáveis durante o reprocessamento dos nanocompósitos.

Alves et al (2012) estudaram o efeito dos ciclos de reprocessamento nas propriedades mecânicas de nanocompósitos de polipropileno heterofásico e organo-montmorilonita. No qual avaliaram as propriedades mecânicas de sistemas a base de copolímero heterofásico de polipropileno-etileno, 5% de argila organofílica Cloisite 20A e 5% de agente compatibilizante PP-g-MA, que foram processados em extrusora de dupla rosca corotacional a 240 rpm. Os sistemas foram submetidos a cinco ciclos de reprocessamento na extrusora, sendo coletadas amostras para moldagem de corpos de prova por injeção no primeiro, terceiro e quinto ciclos. Os sistemas foram caracterizados por ensaios de tração e impacto e, os autores observaram que a incorporação de carga resulta em aumento discreto do módulo de elasticidade e na resistência à tração, bem como uma diminuição na resistência ao impacto. Concluíram que o reprocessamento teve pouco efeito nas propriedades mecânicas do material.

Bahlouli (2012) estudou os efeitos de reciclagem nas propriedades reológicas e termomecânicas de compósitos à base de polipropileno. Foram utilizados dois polipropilenos de alto impacto (HiPP). O primeiro foi um polipropileno de alto impacto, composto por uma matriz de PP contendo 22% de partículas de borracha de etileno propileno (EPR). E o segundo foi um polipropileno de alto impacto preenchido com 12% de pó de talco e 20% de partículas de etileno propileno-dieno-EPDM. O processo de reciclagem foi simulado através de vários ciclos de extrusão com o mesmo material, a fim de obter uma melhor compreensão dos múltiplos efeitos de reciclagem. Foi observada uma diminuição do peso molecular com o número de ciclos de extrusão, uma diminuição de falha por tensão e diminuição da energia de impacto. Além disso, através de MEV mostrou uma modificação do processo de deformação devido à fragilização da matriz amorfa pela cisão da cadeia. Além disso, observou-se uma melhor estabilidade para o HiPP cheio com talco, mas uma diminuição do stress de falha foi obtida porque as interfaces matriz de talco / polipropileno (PP) e monômero de etileno propileno-dieno (EPDM) foram degradadas.

Oikonomidou et al (2012) estudaram o poli(propileno) isotático (PP) e seus nanocompósitos reforçados com montmorilonita organicamente modificada (OMMT). O material foi submetido a cinco ciclos de extrusão, a fim de simular o efeito do processamento envolvido com a reciclagem mecânica em suas propriedades. Os autores concluíram que o processamento repetido não afetou significativamente as propriedades reológicas e térmicas dos materiais. Em relação às propriedades mecânicas, a resistência à tração e à flexão dos produtos examinados permanece quase inalterada. As amostras de PP apresentaram uma diminuição nos módulos de tração e flexão, enquanto que no caso dos nanocompósitos OMMT/PP o reproprocessamento melhora essas propriedades, provavelmente devido a melhor intercalação das lamelas de argila ocorrendo durante a mistura em fusão.

Delva (2014) pesquisou o efeito de múltiplas extrusões nas propriedades de polipropileno reforçado com argila montmorilonita. Neste estudo, os compósitos de polipropileno (PP) reforçados com argila montmorilonita modificada (MMT) (4% em peso) e agente de acoplamento, foram sujeitos a 15 ciclos de extrusão. Os resultados mostraram uma melhor intercalação da argila MMT nas primeiras extrusões, melhorando assim as propriedades mecânicas. Com o aumento do processamento, observou uma diminuição do módulo de elasticidade e da resistência ao impacto, o que foi atribuído a uma redução da interação entre matriz e o reforço, provavelmente causada pela degradação de argila orgânica.

Oliveira et al (2017) estudaram o efeito dos ciclos de reproprocessamento na degradação de misturas de amido termoplástico PP / PBAT quando foram submetido a sete ciclos de reproprocessamento por uma extrusora monorotacional. Onde observaram pela técnica de FT-IR que as estruturas químicas da mistura e da matriz de polipropileno não apresentaram mudanças significativas com os ciclos de reproprocessamento, por análises de DRX mostraram que os cristais de PP foram mais afetados quando reproprocessados na sua forma pura. As observações por termogravimetria e calorimetria de varredura diferencial indicaram que a estabilidade térmica da mistura foi maior que a do polipropileno durante os ciclos de extrusão. As imagens de microscopia eletrônica de varredura indicaram uma fraca interação entre os componentes da mistura e as propriedades mecânicas mostraram que o reproprocessamento melhorou o módulo de elasticidade e a tensão, com conseqüente diminuição da resistência ao impacto.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS

Neste trabalho foram utilizados o Polipropileno copolímero RP 347, fornecido pela Braskem S/A com índice de fluidez de 10dg/min, medido a 230°C com um peso de 2,16 Kg de acordo com a Norma ASTM D1238, conforme ficha técnica do fabricante. Como polímero biodegradável foi utilizado o Poli (3-hidroxibutirato) fornecido pela PHB Industrial S/A, apresentando índice de fluidez de 40g/10min a 190°C/2,16Kg. Como carga foi utilizada a argila montmorilonita organicamente modificada, conhecida comercialmente como Cloisite 20A, fornecida pela Southern Clay Products.

Como agente compatibilizante foi utilizado o polipropileno funcionalizado (enxertado de propileno e anidrido maleico)-PP-g-MA fornecido pela Chemtura sob o nome comercial de Polybond 3200 com índice de fluidez de 115dg/min. Outro aditivo testado como co-intercalante foi a cis-13-docosenamida ($C_{22}H_{43}NO$, massa molar $M = 337,6$ g/mol), de nome comercial Armoslip E Powder, comumente chamada de erucamida, fornecida pela AkzoNobel.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Obtenção do masterbatch (argila organofilica/PP-g-MA/erucamida)

O concentrado contendo 5% de argila montmorilonita organofilica (Cloisite 20A), 5% de PP-g-MA (Polybond 3200) e 0,5% de erucamida foi preparado em um misturador interno Haake Rheomix 3000 com rotores de alta intensidade (tipo “roller”), operando em uma velocidade de 60 rpm por 7 min, a uma temperatura de 190°C. Este procedimento foi realizado no Laboratório de Processamento de Polímeros em parceria com a Universidade Federal de Campina Grande – UFCG.

3.2.2 Processamento do PP

Para avaliar os efeitos da reciclagem o polipropileno foi submetido a ciclos de reproprocessamento em extrusora monorosca Modelo Lab 16 da Ax-Plásticos, onde foram realizados sete ciclos consecutivos de extrusão, sendo coletado material referente aos ciclos 1, 3, 5 e 7. O perfil de temperatura utilizado nas zonas foi de

175° C, 180° C e 190° C com velocidade da rosca de 60 rpm. Depois de processado, o material foi granulado em um peletizador a uma velocidade de 50 rpm.

3.2.3 Processamento da Blenda PP/PHB

Inicialmente o PHB foi seco em estufa a 60°C por 4h. Posteriormente o PP e PHB foram misturados por tamboreamento na proporção de 85% de PP e de 15% de PHB e processados em extrusora monorosca. A etapa de processamento da blenda polimérica foi semelhante ao item 3.2.2.

3.2.4 Processamento do Bionanocompósito de PP/PHB/MMO/gMA/Eru

A partir do concentrado obtido em misturador interno foi preparado o bionanocompósito tendo como percentuais de 74,5% de PP, 15% de PHB e 10,5% de MMO/gMA/Eru que foram misturados por tamboreamento. O processamento do bionanocompósito foi semelhante ao item 3.2.2.

3.2.5 Moldagem dos corpos de prova

Depois de granulados, o PP puro, a blenda polimérica e bionanocompósito foram secos em estufa por 7h a 70°C para os ciclos 1 e 3, e por 24h na mesma temperatura para ciclos os 5 e 7. Em seguida, foram moldados corpos de prova para ensaios de tração segunda a norma ASTM D638 e de resistência ao impacto segundo as dimensões recomendadas pela norma D256.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

3.3.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

Os filmes de polipropileno puro, da blenda e do bionanocompósito foram caracterizados por análise na região do infravermelho com o objetivo de identificar grupos funcionais presentes nos materiais. Os espectros de FTIR foram obtidos na faixa de número de ondas 4000 e 400 cm⁻¹ em aparelho IRAffinity-1 SHIMADZU. As análises foram realizadas no Laboratório de Físico-química do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí – IFPI.

3.3.2 Difração de raios X

As possíveis alterações no grau de cristalinidade das amostras de PP puro, da blenda e do bionanocompósito reprocessados foram avaliadas por meio da difração de raios X utilizando equipamento da marca Shimadzu, modelo XRD 6000. A fonte da radiação incidente foi $\text{Cu}_{K\alpha}$ com comprimento de onda de 0,154 nm. Os dados foram coletados em uma velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$ e faixa angular (2θ) de 5° a 45° . As análises foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados, do Centro de Tecnologia/UFPI. Os materiais foram analisados na forma de corpo de prova.

Para investigar possíveis alterações na cristalinidade dos materiais foi feito cálculo do grau de cristalinidade, utilizando o método estabelecido por Ruland (1974), no qual permite calcular a cristalinidade de um polímero pela Equação 3.1.

$$\% C = \frac{I_c}{I_c + KI_a} \times 100 \quad (3.1)$$

Onde % C é a porcentagem de cristalinidade, I_a é a área sob o halo amorfo e I_c é o resultado da integração dos picos de difração ou as áreas dos picos cristalinos e K é uma constante de proporcionalidade para cada polímero, para o PP é de 0,98 e para o PHB é 0,96. Para encontrar as áreas dos picos cristalinos e halo amorfo foi realizada a deconvolução dos difratogramas no software Fityk, utilizando o ajuste Gaussiano.

No caso de blenda e bionanocompósito, o I_c e I_a contêm fases cristalinas e amorfas de PP e PHB. A Equação 3.2 é usada para corrigir o grau de cristalinidade, onde f_{pp} é a fração em peso de PP, C_{PP} e C_{PHB} são o grau de cristalinidade de PP e PHB, respectivamente.

$$C = C_{PP}f_{pp} + C_{PHB}(1 - f_{pp}) \quad (3.2)$$

3.3.3 Caracterização morfológica

A análise morfológica do material foi realizada em corpos de prova fraturados via teste de impacto via microscopia eletrônica de varredura (MEV). O equipamento utilizado foi da marca Shimadzu SSX-550, sob atmosfera de nitrogênio e filamento de tungstênio. As amostras foram metalizadas com partícula de ouro, usando uma corrente de 10-15mA, no tempo de 2 minutos por amostra. As análises

foram realizadas no Laboratório de Materiais do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí – IFPI.

3.3.4 Caracterização Mecânica

3.3.4.1 Ensaio de tração

Os ensaios de tração foram realizados segundo a norma ASTM D 638, em uma máquina de ensaios mecânicos de marca EMIC, modelo DL 30000, com velocidade de deslocamento da garra de 50 mm/min. Os testes foram conduzidos à temperatura ambiente e os resultados foram reportados como média de 06 corpos de prova e foram realizados no Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados, do Centro de Tecnologia/UFPI.

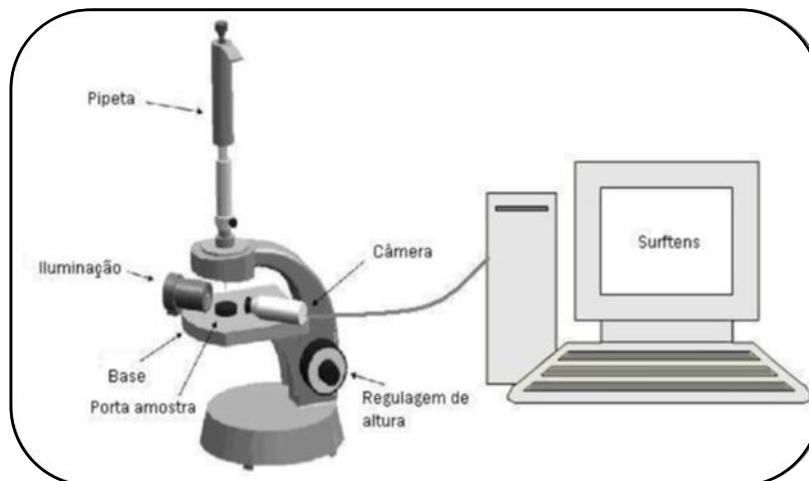
3.3.4.2 Ensaio de impacto

Os ensaios de resistência ao impacto IZOD foram realizados conforme a norma ASTM D 256 em aparelho da marca Ceast modelo Resil 5.5, operando com martelo de 2,75 J. As amostras foram entalhadas com profundidade do entalhe de 2,5 mm antes de serem submetidos ao impacto. Os resultados médios de 08 corpos de prova foram reportados e foram realizados no Laboratório de Caracterização de Materiais da UFCG.

3.3.5 Ângulo de contato

Utilizou-se o método da Gota Sessil para a análise do ângulo de contato. Neste método, uma gota de um líquido é depositada sobre a superfície plana de um sólido. O líquido selecionado para este ensaio foi água destilada. Para o ensaio foi usado um goniômetro com algumas adaptações (Figura 2.19).

Figura 2.19 Esquema do goniômetro utilizado neste trabalho

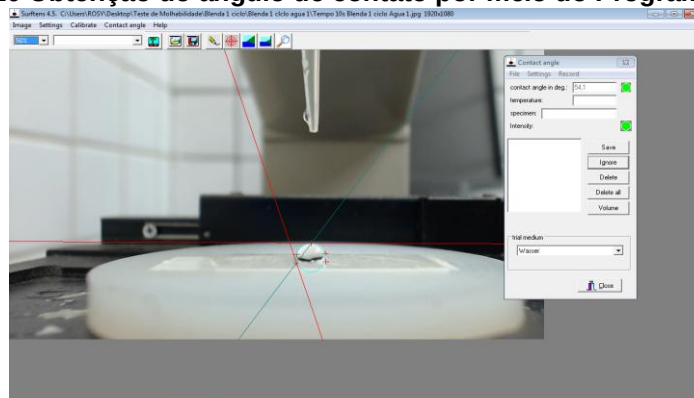


Fonte: MACÊDO et al., 2012.

As amostras foram fixadas sobre a base plana e em seguida, sobre a superfície dos filmes, foi depositada uma gota de 10 μ l de água destilada. Este procedimento foi acompanhado em tempo real através de uma câmera da marca Logitech, modelo HD 1080p e registrado em um computador por meio do software Media Player Classic. Posteriormente, utilizou-se este mesmo programa para extrair as imagens referentes aos instantes desejados: 0s, 10s, 20s, 30s, 40s, 50s e 60s.

Para a análise das imagens obtidas, passou-se a utilizar o software *Surftens* versão 4.5 que calcula o valor do ângulo de contato. Neste software ao se fazer 5 marcações, gera-se um círculo e sua respectiva tangente, obtendo-se o valor do ângulo conforme é mostrado na Figura 2.20. Os valores de ângulo de contato que foram apresentados representam uma média das medições de três imagens de cada amostra e para cada imagem foram feitas cinco medições para se obter a media e o desvio padrão.

Figura 2.20 Obtenção do ângulo de contato por meio do Programa *Surftens*



Fonte: Autor, 2017

3.3.6 Teste de Migração Total

Para realizar o teste de migração total, conforme a Resolução 105/99 da agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA, foram utilizados três simulantes, água destilada, ácido acético 3% e álcool etílico 15%. Os filmes dos materiais foram imersos em álcool 70 durante 1 min e foram previamente esterilizados em câmara de fluxo laminar. Os filmes do PP puro, da blenda, do bionanocompósito e os béqueres foram pesados em balança analítica. Em seguida foram adicionados 9mL de cada simulante nos béqueres e colocou-se separadamente cada filme nos respectivos simulantes. Os béqueres foram fechados com filme plástico e foram colocados em estufa por 10 dias na temperatura de 40°C.

Após esse tempo, os filmes foram retirados da solução e lavados com 2 mL do próprio simulante. Depois foram secos e pesados. O volume total de cada reagente foi evaporado em estufa a 100°C por 24h. Depois de secos, os béqueres foram pesados. O teste de migração foi realizado em triplicata.

A migração total foi calculada através da Equação 3.4:

$$Q = (R/A) \times (S/V) \quad (3.4)$$

Onde:

Onde: Q = migração total (mg/kg)

R = massa do resíduo seco (mg)

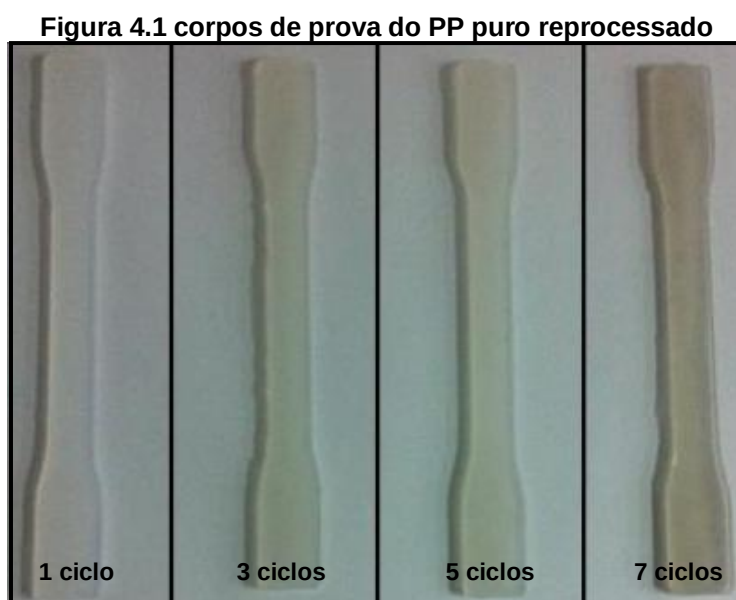
A = área total de contato da amostra com o simulante (dm²)

S/V = 6 dm²/kg (valor retirado segundo resolução 105/99 ANVISA)

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

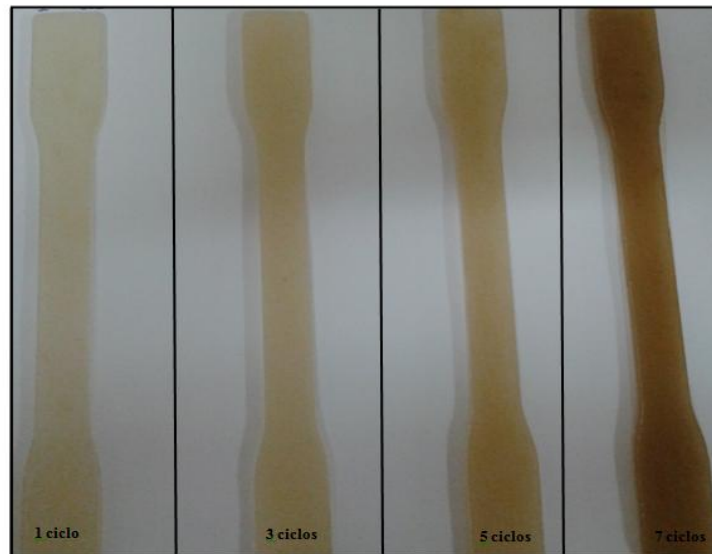
4.1 PROCESSAMENTO DO PP, DA BLENDA E DO BIONANOCOMPÓSITO

Fotografias dos corpos de prova do PP puro, da blenda polimérica e do bionanocompósito reprocessados encontram-se nas Figuras 4.1, 4.2 e 4.3. Pode-se observar uma superfície lisa e homogênea em todos os materiais. Observa-se que ao passar dos ciclos os corpos de prova intensificam sua coloração, de uma cor transparente para um amarelo claro, para o PP puro e para a blenda de um amarelo claro para um amarelo mais escuro. Isso indica a ocorrência de um processo de degradação nos sistemas e a mudança de coloração é o primeiro sinal.



FONTE: Autor, 2016

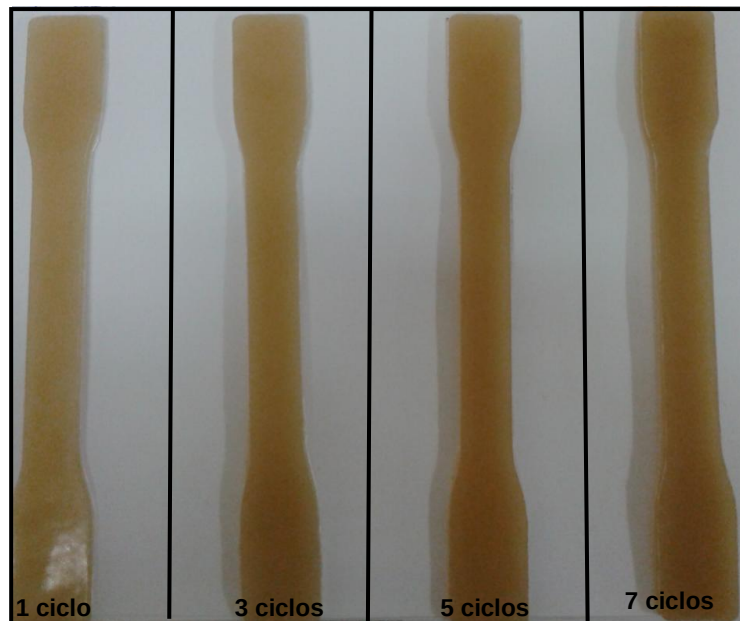
Figura 4.2 Corpos de prova da blenda reprocessada



FONTE: Autor, 2016

Já para o bionanocompósitos observa-se uma leve mudança de coloração de um ciclo para o outro, mudanças não tão perceptíveis quanto o PP e da blenda.

Figura 4.3 Corpos de prova do bionanocompósito reprocessado



FONTE: Autor, 2016

Segundo De Paoli (2008), durante o processamento o material é submetido a aquecimento, tempo e cisalhamento, esses efeitos do processo podem iniciar as reações de degradação. Como eles foram expostos a uma determinada temperatura por muito tempo, observa-se um amarelecimento típico de processos termomecânicos. Ou seja, tanto o polímero puro, a blenda e o bionanocompósito

quando sujeitos aos ciclos de reprocessamento com a influencia desses fatores citados acima começam a se degradar, essa degradação é mais evidente nos 7 ciclo de cada material. No bionanocompósito esta mudança de coloração não é tão intensa, devido a presença da argila, que é um material que se degrada à altas temperaturas.

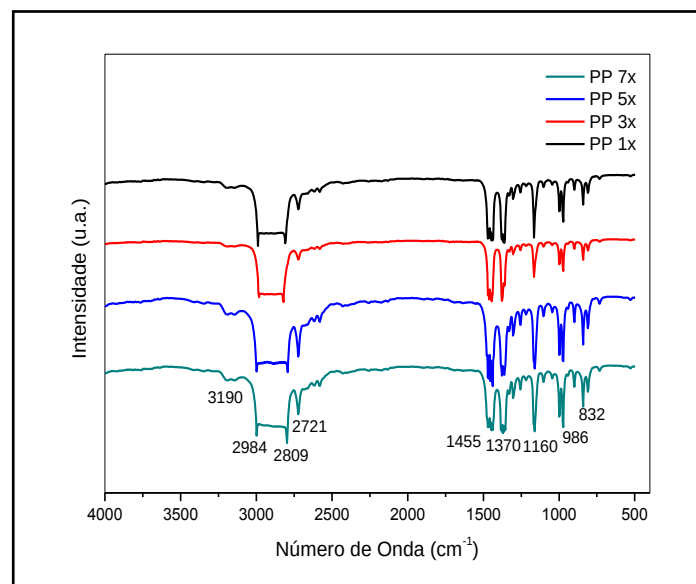
4.2 CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS

O Polipropileno puro, a blenda e o bionanocompósito reprocessados foram caracterizados por espectroscopia na região do Infravermelho (FT-IR), Difração de Raio-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), e por caracterização mecânica (ensaios de tração e de impacto), por medidas de ângulo de contato e ensaio de migração total cujos os resultados passam a ser representados a seguir.

4.2.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FT- IR)

Os espectros de infravermelho dos filmes dos materiais reprocessados estão expostos nas Figuras 4.4, 4.5 e 4.6 referentes ao PP puro, a blenda e o bionanocompósito respectivamente.

Figura 4.4 FT-IR do PP puro reprocessado

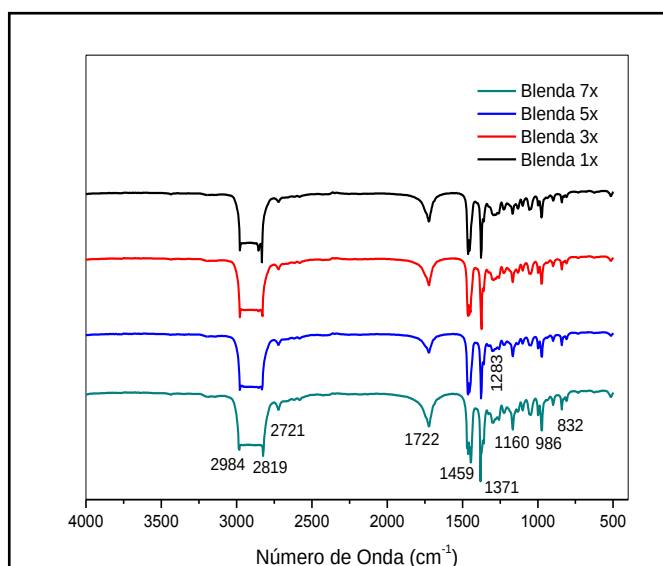


FONTE: Autor, 2016.

Na análise do espectro de FT-IR do PP puro foram evidenciadas bandas nas regiões de 2721 a 3190 cm^{-1} associadas à deformação axial simétrica e assimétrica de ligações C-H, deformação angular simétrica e assimétrica de CH_3 e CH_2 na

região de 1370 cm^{-1} e 1455 cm^{-1} respectivamente, deformação angular de CH_2 em 1160 cm^{-1} , deformação angular dos grupos C-H em 986 e 832 cm^{-1} . Bandas semelhantes aos resultados foram encontrados por Sarrionandia et al., 2009; Xu et al., 2015 e Pitareli et al., 2001.

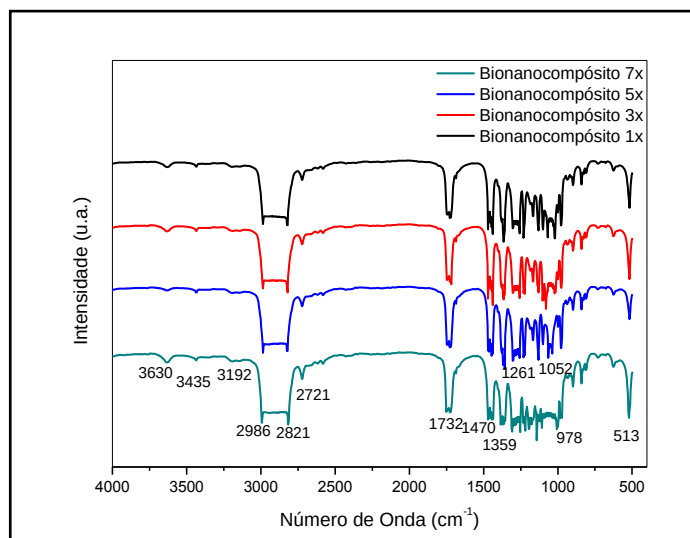
Figura 4.5 FT-IR da blenda reprocessada



FONTE: Autor, 2016

Pode-se observar que os espectros de FT-IR da amostra da blenda, Figura 4.5, comparadas com o PP puro possuem espectros bem semelhantes. Mas no espectro referente à blenda PP/PHB é possível identificar o surgimento de bandas características da estrutura do PHB, onde são observadas bandas nas regiões de 1722 cm^{-1} que é referente à vibração de estiramento da carbonila (C=O) do grupo éster, e na região de 1283 cm^{-1} estiramento vibracional da ligação C-O. Fuzari Júnior (2008) que trabalhou com filme de PHB e de blendas de PHB com borracha natural reporta algumas bandas referentes aos picos de PHB nas regiões de 1057 (C-O) e 1720 (C=O) .

Figura 4.6 FT-IR do bionanocompósito reprocessado



FORNTE: Autor, 2016

A análise dos espectros de FT-IR do bionanocompósito revela uma banda na região de 3630 cm^{-1} referentes a grupos O-H, bandas na região de 3435 cm^{-1} e 3192 cm^{-1} dos grupos N-H de estiramentos amina e amidas presentes na estrutura da argila, bem como bandas na região de 2986 cm^{-1} à 2821 cm^{-1} e uma menor em 2721 cm^{-1} , que correspondem às vibrações de deformação axial simétrica e assimétrica dos grupos C-H. Estes grupos fazem parte da estrutura química do polipropileno, do PHB e do compatibilizante PP-g-MA. Foram encontradas bandas na região de 1732 cm^{-1} referentes ao grupos carbonila (C=O) presentes tanto no compatibilizante PP-g-MA, como no polímero PHB. Segundo Morelli e Ruvolo Filho (2010) o PP-g-MA tem bandas de absorção entre 1730 cm^{-1} à 1830 cm^{-1} associadas a carbonila e Lima Júnior (2016) associa essa banda, a carbonila do PHB. Foram evidenciadas bandas na região de 1470 cm^{-1} referente a dobramento de grupos CH_2 , na região de 1359 cm^{-1} de dobramento CH_3 , além disso, é possível observar bandas entre 1300 a 1020 referentes à ligação C-O de grupos de éteres, ésteres e anidridos, bandas a 1052 cm^{-1} responsáveis pelas vibrações de estiramento Si-O; 978 ligação de Si-O-Si, 513 cm^{-1} , vibrações angulares Si-O-Al presentes na estrutura da argila montmorilonita - MMT.

A Tabela 4.1 apresenta os comprimentos de onda e os respectivos grupos funcionais dos PP puro e do PHB e do bionanocompósito.

Tabela 4.1 Comprimento de onda e grupos funcionais dos materiais.

Polipropileno	
Número de onda (cm⁻¹)	Grupo Funcional
2721 a 3190	C-H
1370 e 1455	CH ₃ e CH ₂
1160	CH ₂
986 e 832	C-H
PHB	
Número de onda (cm⁻¹)	Grupo Funcional
1722	C=O
1283	C-O
Bionanocompósito	
Número de onda (cm⁻¹)	Grupo Funcional
3630	O-H
3435 e 3192	N-H
1732	C=O
1300 a 1020	C-O
1052	Si-O
978	Si-O-Si
513	Si-O-Al

FONTE: SILVERSTEIN, 2007; PAVIA, 2010; NÓBREGA, 2011.

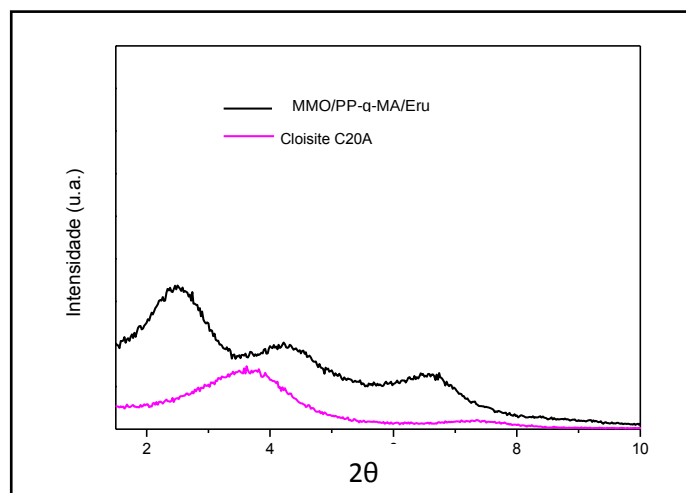
Em geral, durante a reciclagem, as cadeias dos polímeros são submetidas a altas temperaturas e cisalhamento intensivo que promovem mecanismos de degradação. Observou-se que o aumento dos ciclos de reproprocessamento não mudou significativamente a estrutura química do polímero puro, da blenda polimérica e do bionanocompósito como pode ser observado nos espectros que permanecem praticamente inalterados. Sarrionandia et al. (2009) obtiveram os mesmos resultados em um compósito de PP/EPDM/talco, após cinco procedimentos de reproprocessamento do material. Guerrica-Echevarría et al. (1996) também não encontraram qualquer alteração na estrutura química para PP após cinco ciclos de moldagem por injeção. Resultados semelhantes foram reportados por de Touati et al., 2011 que estudaram os efeitos dos ciclos de reproprocessamento na estrutura e propriedades de PP puro e de nanocompósitos de polipropileno isotático(PP)/Cloisite15A(OMMT) e na presença de polipropileno enxertado com anidrido maleico (PP-g-MA), usado como o compatibilizador para melhorar a dispersão de argila no polímero matriz (PP/OMMT/PP-g-Ma), onde observaram através de Infravermelho que não ocorreu alteração significativa na estrutura química dos materiais reproprocessados, e sugeriram que o principal mecanismo de

degradação é através da cisão- β . Os resultados das análises de infravermelho estão de acordo com AURREKOETXEA et. al., 2001; e WANG et al., 2012.

4.2.2 Difração de raios -X (DRX)

A Figura 4.7 apresenta os padrões de DRX obtidos para a argila montmorilonita organofílica e para o concentrado contendo MMO/PP-g-MA/Eru.

Figura 4.7 DRX da Cloiside 20A(MMO) e do concentrado processado em misturador interno



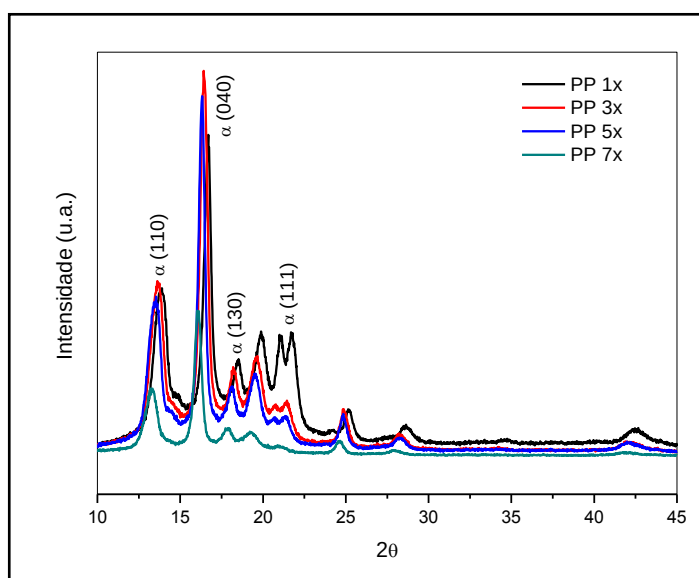
FONTE: Autor, 2016.

Observa-se o efeito da erucamida e do agente compatibilizante na estrutura da argila. De acordo com os resultados, a presença do compatibilizante PP-g-MA e da erucamida apresentaram, em geral, maior intensidade de pico e um deslocamento para ângulos menores, indicando a formação de estrutura intercalada. Segundo Alves et. al., 2013 que trabalharam com nanocompósito de PP/Argila na presença de PP-g-MA e erucamida em diferentes teores, perceberam que a utilização do compatibilizante PP-g-MA no nanocompósito aumentou a distância interplanar basal de todos os compósitos, indicando a formação de estruturas intercaladas; e que a presença da erucamida levou ao deslocamento dos picos de difração para ângulos menores, promovendo um aumento da distância interplanar basal, no qual atribuíram esse comportamento à intercalação das moléculas polares da erucamida com os íons das camadas da argila, observaram também que houve aumento na intensidade do pico dos compósitos com erucamida, concluindo que a presença da erucamida aumentou significativamente os níveis de intercalação da

argila. Ratnayake et al. 2009 também observaram aumentos na distância interplanar basal, bem como o aparecimento de um segundo pico para compósitos a base de polipropileno homopolímero, argila organofílica, compatibilizante PP-*g*-MA e erucamida. Reportaram que em baixos percentuais, as moléculas de erucamida ficam presas no interior da argila, evitando a migração para a superfície.

Nas Figuras 4.8, 4.9 e 4.10 mostram os padrões de difração de raios X do PP puro, da blenda do bionanocompósito depois de cada condição de reprocessamento.

Figura 4.8 DRX do PP puro reprocessado



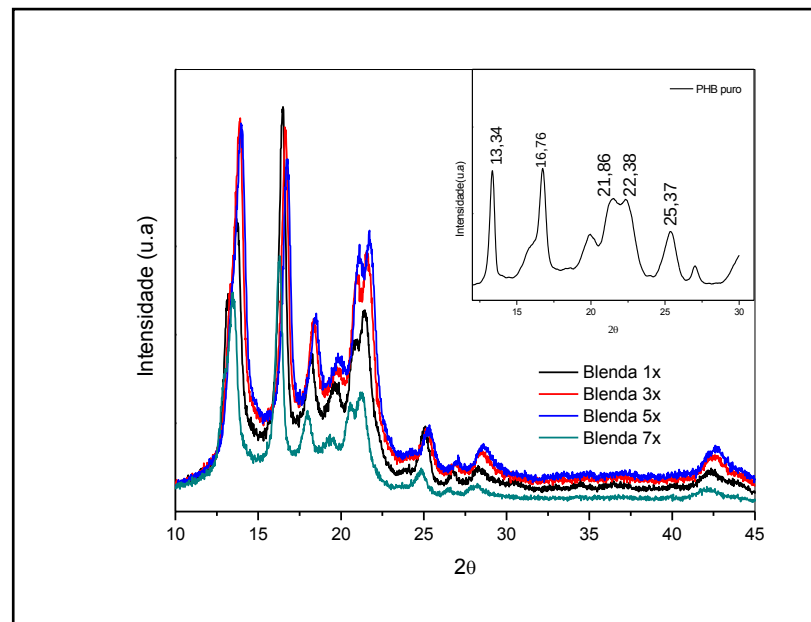
FONTE: Autor, 2016

Os padrões de difração do PP puro mostraram a presença de cristais monoclinicos característicos da forma alfa do PP, com picos em 2θ : $13,82^\circ$, $16,66^\circ$, $18,44^\circ$ e $21,70^\circ$, referentes aos planos (110), (040), (130) e (111) respectivamente. Resultados semelhantes foram encontrados por Bezerra, 2014; Ania, et al., 2012; Gonçalves, 2009 e por Machado et. al., 2005.

O reprocessamento não promove nucleação das fases beta e gama do PP, no entanto causa uma redução na intensidade dos picos de difração do PP puro, além de um deslocamento para ângulos menores, evidenciando o efeito que a degradação termomecânica provoca na morfologia dos cristais (OLIVEIRA, et al. 2017).

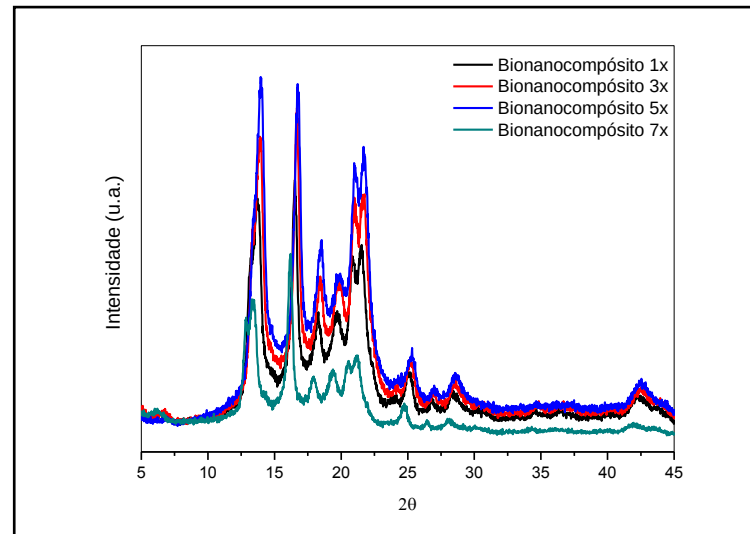
Na Figura 4.9 estão apresentados os difratogramas da blenda reprocessada e do PHB puro antes dos ciclos de reprocessamento (canto direito superior).

Figura 4.9 DRX da blenda e do PHB puro



FONTE: Autor, 2016.

Para a blenda de PP/PHB foram encontrados picos de difração em 2θ : 13,54°, 16,43°, 18,17° e 21,34°. E para o PHB, são observados dois picos intensos em 2θ iguais a 13,30° e 16,76° e o picos de intensidades médias 21,86°, 22,38° e 25,37°. Comportamentos semelhantes foram relatados por MENDES, 2009; THIRÉ, RIBEIRO e ANDRADE, 2006; SKRBIC e DIVJAKOVIC, 1996. Sakamoto (2013) encontrou dois picos bem definidos de cristalinidade de DRX para o PHB em $2\theta=13,5^\circ$ e $2\theta= 16,9^\circ$. E Fuzari Júnior (2008) encontrou outros picos característicos do PHB com menores intensidade em $2\theta = 22,4^\circ$, $2\theta= 25,6^\circ$ e $2\theta = 27,2^\circ$. De acordo com Thiré, Ribeiro e Andrade, 2006, o perfil de difração da amostra de PHB puro exhibe picos bem definidos em 2θ iguais a 13,6°, 17,1°, 21,7°, 22,7° e 25,6°, que correspondem a reflexões 020, 110, 101, 111 e 121 respectivamente, da célula unitária do tipo ortorrômbica do PHB.

Figura 4.10 DRX do bionanocompósito reprocessado

FONTE: Autor, 2016.

Para o difratograma do bionanocompósito, observa-se picos semelhantes ao do PP puro e da blenda. Nos difratogramas obtidos no ensaio de DRX percebe-se que todos os materiais analisados apresentam picos bem definidos e não houve mudança significativa nas posições dos picos ao longo dos ciclos de reprocessamento. Observa-se também que há um aumento na intensidade dos picos do 1 ao 5 ciclo e uma diminuição na intensidade no 7 ciclo de reprocessamento, isto pode estar relacionado com mudança na cristalinidade do material. Para investigar possíveis alterações na cristalinidade dos materiais foi realizada uma deconvolução dos picos cristalinos e por meio do método de Ruland foi possível calcular o grau de cristalinidade e os resultados estão expostos nas Tabelas 4.2, 4.3 e 4.4.

Tabela 4.2 Área dos picos de reflexão 2θ do PP reprocessado 1, 3, 5 e 7 e suas cristalinidades

Decon.	PP 1 ciclo		PP 3 ciclos		PP 5 ciclos		PP 7 ciclos	
	Área (Ic)	Centro (°)	Área (Ic)	Centro (°)	Área (Ic)	Centro (°)	Área (Ic)	Centro (°)
1° Pico (110)	5005,34	13,82	4690,89	13,59	4230,62	13,40	1954,36	13,28
2° Pico (040)	5981,45	16,66	7993,72	16,38	5847,76	16,29	2443,02	16,01
3° Pico (130)	2863,42	18,45	2605,82	18,17	2062,94	18,12	943,969	17,80
4° Pico (111)	3957,69	21,70	1617,78	21,33	1471,52	21,24	332,859	20,97
Halo amorfo (Ia)	16286,3	17,70	12783,8	17,03	10307,2	16,57	4385,99	16,29
% C	52,73		57,43		58,64		56,69	

FONTE: Autor, 2016

Tabela 4.3 Área dos picos de reflexão 2 θ da blenda reprocessada 1, 3, 5 e 7 e suas cristalinidades

Decon.	Blenda 1 ciclo		Blenda 3 ciclos		Blenda 5 ciclos		Blenda 7 ciclos	
	Área (lc)	Centro (°)	Área (lc)	Centro (°)	Área (lc)	Centro (°)	Área (lc)	Centro (°)
1° Pico	4118,21	13,54	5175,44	13,78	6504,57	13,77	2579,2	13,31
2° Pico	3580,91	16,43	3714,03	16,62	3911,36	16,61	1957,26	16,25
3° Pico	2216,22	18,17	2881,73	18,32	3242	18,4	1636,85	17,94
4° Pico	2387,6	21,34	4175,1	21,52	4609,61	21,47	1824,41	21,15
Halo amorfo (Ia)	12199,8	17,64	13715	18,05	15344,5	18,54	8291,67	16,94
% C	50,79		54,34		54,93		49,68	

FONTE: Autor, 2016

Tabela 4.4 Área dos picos de reflexão 2 θ do Bionanocompósito reprocessado 1, 3, 5 e 7 e suas cristalinidades

Decon.	Bionanocompósito 1 ciclo		Bionanocompósito 3 ciclos		Bionanocompósito 5 ciclos		Bionanocompósito 7 ciclos	
	Área (lc)	Centro (°)	Área (lc)	Centro (°)	Área (lc)	Centro (°)	Área (lc)	Centro (°)
1° Pico	3044,72	13,54	3616,95	13,68	5053,87	13,91	1681,43	13,27
2° Pico	2068,51	16,52	2559,06	16,66	2825,5	16,66	1297,12	16,06
3° Pico	1553,76	18,26	2046,44	18,44	2745,47	18,45	835,394	17,85
4° Pico	2636,47	21,38	3424,92	21,56	3443,66	21,61	1104,92	21,10
Halo amorfo (Ia)	9655,91	17,79	11272,3	18,13	12907,4	18,36	5138,52	16,62
% C	49,70		51,45		52,82		49,54	

FONTE: Autor, 2016

De acordo com os valores das tabelas observa-se um leve aumento nos valores de cristalinidade dos materiais até o 5° ciclo e uma diminuição da cristalinidade no 7 ciclo, tanto para o PP puro, para a blenda quanto para o bionanocompósito.

La Mantia (1999) investigou o comportamento de algumas propriedades mecânicas do Polipropileno - PP e do Polietileno de alta densidade - PEAB em função de 5 ciclos de reprocessamento e foi observado que a cristalinidade dos materiais aumentaram com o aumento de número de ciclos de reprocessamento, devido a uma diminuição do peso molecular

Martins e De Paoli (2002) avaliaram o efeito de sucessivos ciclos de processamento (13x) de PP virgem e em misturas de PP virgens e pós-consumido,

contendo, ou não, antioxidantes. Observaram através de DSC que a cristalinidade do PP virgem e do PPvirgem/PPpós consumo aumentou com o reprocessamento. Os autores atribuíram ao fato de que com o aumento do número de ciclos de processamento, a degradação por cisão ocorre causando redução na massa molar e isso pode levar a uma maior mobilidade das cadeias poliméricas e, conseqüentemente, a uma maior capacidade de cristalização. E concluíram que o principal efeito do reprocessamento para o polipropileno foi a diminuição da massa molar devido à degradação com cisão da cadeia, que foi detectada pelo aumento da cristalinidade.

Guerrica-Echevarria, Eguiazabal e Nazabal (1996) estudaram os efeitos de 5 ciclos de reprocessamento a diferentes temperaturas e taxas de cisalhamento na estrutura e propriedades mecânicas do PP/talco. Sob as condições empregadas, verificou-se um ligeiro aumento de cristalinidade para PP puro, explicado por maior mobilidade das cadeias poliméricas devido ao menor peso molecular como consequência da degradação.

Segundo Wang et al. (2012) que trabalharam com reprocessamento de PP e blenda de PP/ copolímero de etileno e octeno- EOC verificou que até 6 ciclos de reprocessamento promove um ligeiro aumento na cristalinidade do material, causada pela degradação termomecânica que induz a cisão das cadeias na matriz PP provendo alterações em diferentes propriedades do material como um aumento da cristalinidade do material. Esse aumento de cristalinidade com o aumento de reprocessamento está de acordo com a literatura (GONZÁLEZ-GONZÁLEZ, NEIRA-VELÁSQUEZ e ANGULO-SÁNCHEZ, 1998; CANEVAROLO, 2000; GUERRICA-ECHEVARRÍA, EGUIAZÁBAL e NAZÁBAL, 1996; GAHLEITNER, 1996).

Rivas, et al., 2017 investigaram as propriedades do PHB através de 3 reprocessamento em extrusora. Neste estudo, observaram um aumento no grau de cristalinidade do PHB com o aumento do reprocessamento, aumentando de 57,7% para 62,2%, esse aumento foi mais notável do primeiro ao segundo ciclo de extrusão. E atribuíram este aumento da cristalinidade com o número de ciclos de extrusão a uma diminuição gradual do peso molecular do PHB, o que aumenta a mobilidade e aumenta a cristalização durante o resfriamento.

Para efeito de comparação foi realizado o cálculo da cristalinidade do PHB puro sem reprocessamento, segundo o método proposto por Ruland, a cristalinidade encontrada para o PHB foi de 66,7%. Resultado semelhante encontrado por Galego

et al. (2000) que caracterizou o PHB e copolímeros Poli(hidroxibutirato-hidroxivalerato)-(P(HB-co-HV)) em diferentes proporções (8%, 12% e 24%) para avaliá-los como biomaterial de implante. Os autores encontraram um valor de cristalinidade de 69% para o PHB puro através de análise de DRX e que esse valor apresentou uma pequena tendência a diminuir com o aumento do teor de HV para valores de 58,7%, 57,8% e 54,7%. Como foi observado no presente trabalho, que os polímeros puros apresentaram cristalinidade superior às cristalinidades das misturas (blenda e bionanocompósito) observa-se que a cristalinidade tende a diminuir com a adição de materiais nas matrizes poliméricas, corroborando com o encontrado na literatura.

Quanto à diminuição de cristalinidade observada no 7º ciclo de reprocessamento pode está relacionado com a degradação termomecânica sofrida pelos materiais, que foi observada nas imagens dos corpos de prova reprocessados 7x. Martins e De Paoli (2002) relataram que as mudanças na estrutura de polipropileno (PP) devido à degradação induzem a uma diminuição da viscosidade e perda considerável de propriedades mecânicas, tornando o material mais frágil e amarelado. Este fato pode ter influenciado na diminuição da cristalinidade observada no 7 ciclo de extrusão.

4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

As Figuras 4.11 a 4.14 ilustram as micrografias da blenda reprocessada. Estas imagens são referentes as superfícies de fratura dos corpos de prova com aumentos de 500x e 2000x.

Figura 4.11 Micrografias da blenda com 1 ciclo de reproprocessamento (a) 500x e (b)2000x

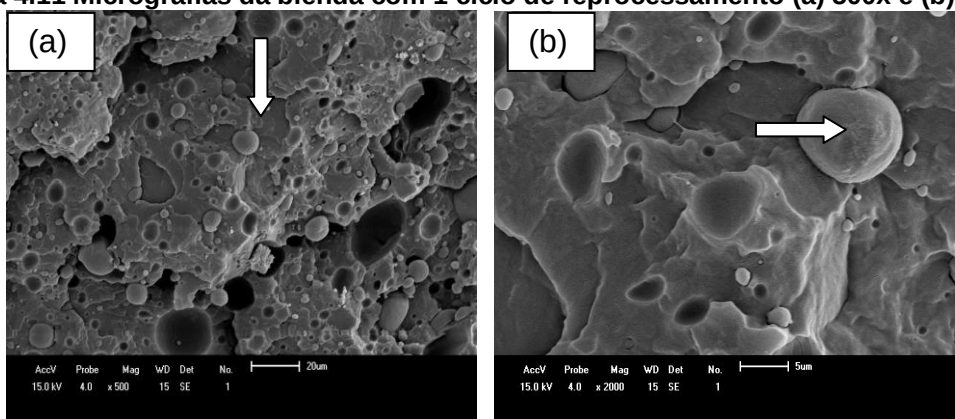


Figura 4.12 Micrografias da blenda com 3 ciclos de reproprocessamento (a) 500x e (b)2000x

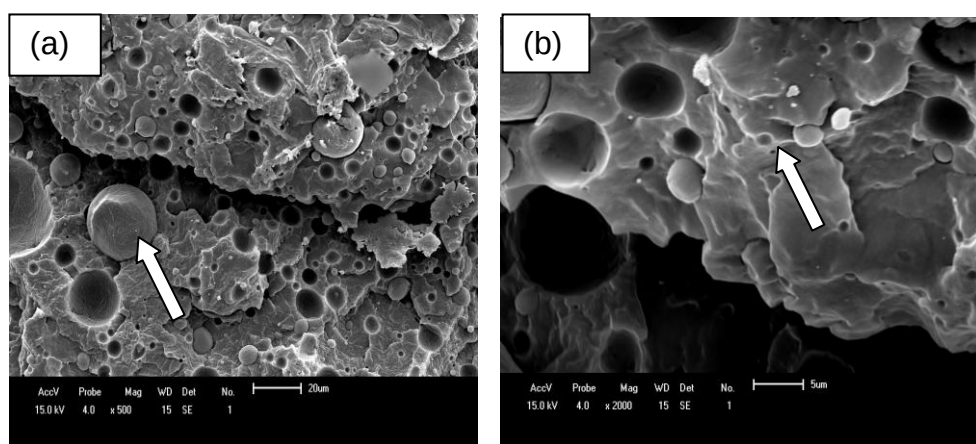


Figura 4.13 Micrografias da blenda com 5 ciclos de reproprocessamento (a) 500x e (b)2000x

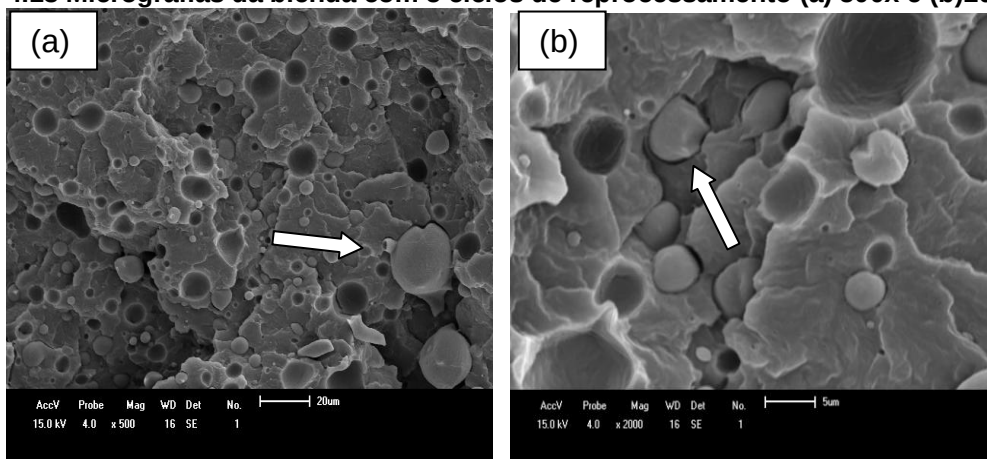
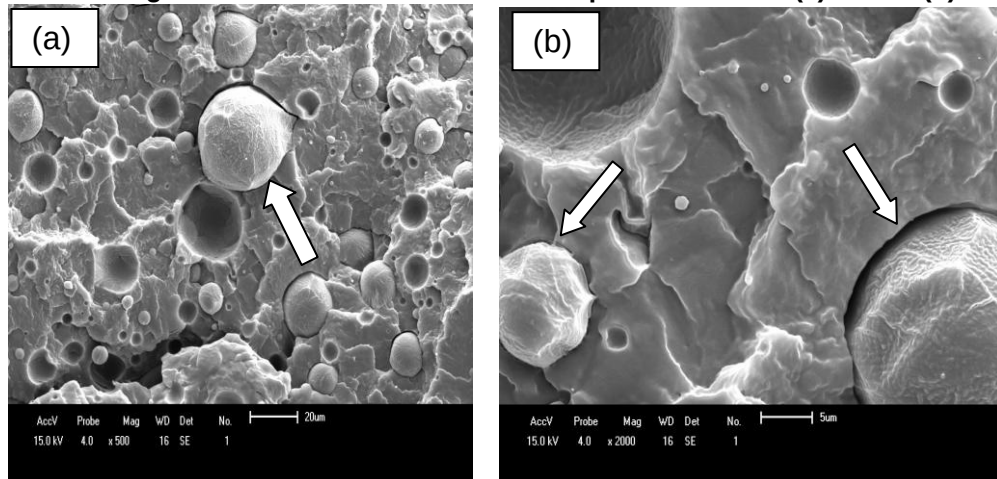


Figura 4.14 Micrografias da blenda com 7 ciclo de reprocessamento (a) 500x e (b)2000x



Nas micrografias pode-se observar a presença de duas fases distintas, uma fase contínua de polipropileno e uma fase dispersa com morfologia esferoidal (indicada pelas setas) considerada a fase de PHB. Fonseca, 2010 que também trabalhou com blendas de PP/PHB e observou duas fases distintas, e explica que o fato do PHB se apresentar em menor proporção na mistura, sua fase assume o formato esférico, forma de maior estabilidade em função da menor tensão superficial, se mantendo dispersa na matriz de PP.

A mistura PP/PHB apresentou uma morfologia típica de uma mistura imiscível e com uma fraca adesão entre as fases devido a diferenças na sua estrutura química. Os vazios vistos na micrografia são resultados da separação dos componentes da blenda durante a aplicação da força de impacto, indicando uma fraca interação interfacial (CHOUDHARY et al., 2011). Características semelhantes foram relatadas por Pachekoski, Agnelli e Belem, 2009 que trabalharam com misturas de PHB/PP após processamento para verificar as propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas com diferentes proporções de PP na mistura com o PHB (10%, 25% e 50%) observaram através das micrografias de PHB/PP que a mistura é imiscível em todas as composições estudadas, apresentando uma fase de PP dispersa na matriz PHB. Também foram encontrados resultados semelhantes por Mélo et. al. (2000) que trabalharam com blenda polimérica de PP/HIPS na qual observou através de micrografias a formação de uma estrutura bifásica com partículas esféricas ou arredondadas de HIPS, de tamanhos variados e muito próximos, dispersos na matriz de PP. Coelho e Morales, 2013 relatam que ao prepararem blenda de PEBD/PA, encontraram blendas imiscíveis, no qual

apresentou fases distintas e uma fraca aderência interfacial entre as fases. Outras literaturas relataram a imiscibilidade de blendas poliméricas com morfologia semelhante ao encontrado no presente trabalho (PLOYPETCHARA, 2014; NASCIMENTO, 2013; OLIVEIRA, et al. 2013 e CHOUDHARY, 2011).

Observa-se que aumentando o número de ciclos de reprocessamento, ocorre um aumento no tamanho dos aglomerados de PHB, mais visíveis no 7º ciclo (Figura 4.12). Estes resultados podem indicar que o intenso cisalhamento causa uma coalescência na fase de PHB da mistura.

As Figuras 4.15 a 4.18 ilustram as micrografias do bionanocompósito reprocessado. Estas imagens são referentes às superfícies de fratura dos corpos de prova com aumento de 500x e 2000x.

Figura 4.15 Micrografias do bionanocompósito com 1 ciclo de reprocessamento (a) 500x e (b)2000x

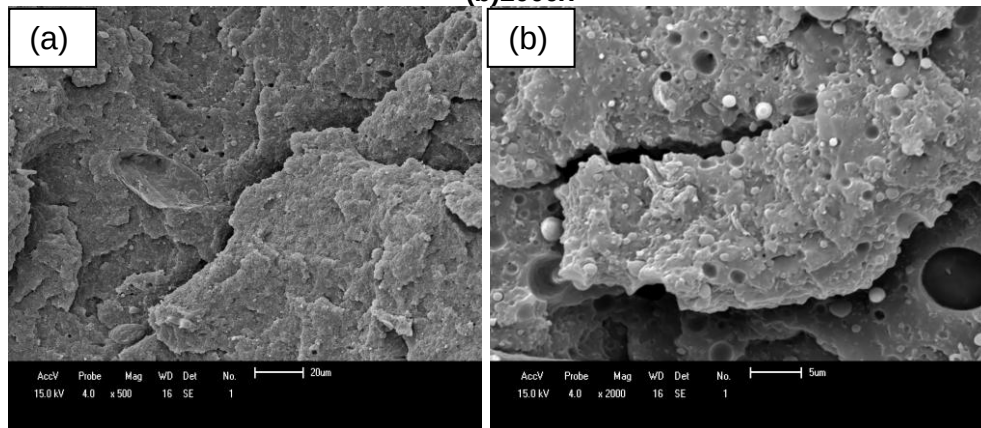


Figura 4.16 Micrografias do bionanocompósito com 3 ciclos de reprocessamento (a) 500x e (b)2000x

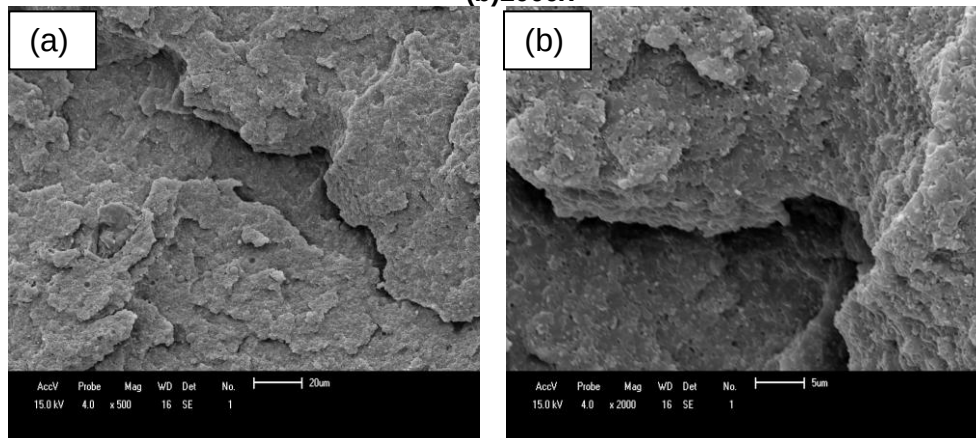


Figura 4.17 Micrografias do bionanocompósito com 5 ciclos de reprocessamento (a) 500x e (b) 2000x

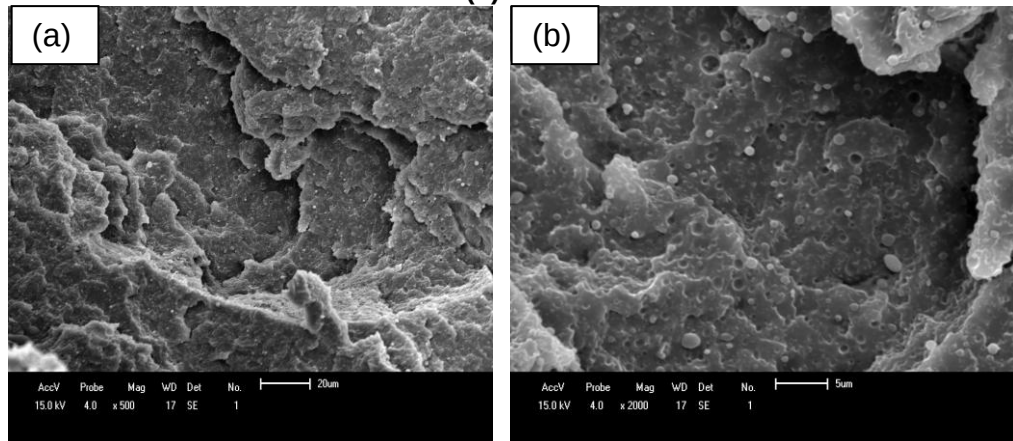
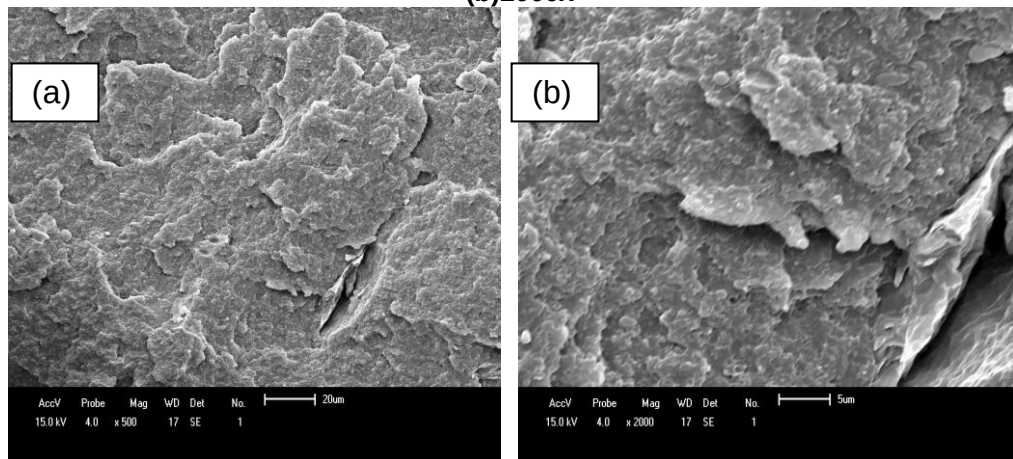


Figura 4.18 Micrografias do bionanocompósito com 7 ciclos de reprocessamento (a) 500x e (b) 2000x



Diferentemente dos resultados observados nas micrografias da blenda o bionanocompósito apresentou uma morfologia mais homogênea com diminuição significativa do tamanho da fase de PHB, mas ainda é possível visualizar no 1 ciclo alguns pequenos vazios característicos do PHB, mas, com o passar dos ciclos de reprocessamento a morfologia vai ficando cada vez mais homogêneo ao ponto de serem quase imperceptíveis nas micrografias os domínios do PHB na mistura. As mudanças na morfologia do bionanocompósito estão relacionadas com a incorporação da argila organofílica, principalmente pela ação do compatibilizante e a erucamida uma vez que os mesmos foram adicionados a mistura com a finalidade de melhorar a interação da argila com as matrizes poliméricas, reduzindo o tamanho das fases distintas como são observadas nas micrografias.

Anadão, 2012 explica que tanto o processo de organofilização quanto o processo de compatibilização, aumenta a compatibilidade entre os materiais que

formam o nanocompósito. Coelho e Morales, 2013 prepararam blendas de poliamida 6 e polietileno de baixa densidade com e sem a presença de polietileno enxertado com anidrido maleico como compatibilizante e incorporaram argila montmorilonita organofílica na blenda por intercalação no estado fundido, os autores relataram que através de análises morfológicas e estruturais observaram uma boa dispersão da argila, com a obtenção de estruturas intercaladas e esfoliadas, e que tanto o compatibilizante como a argila causaram redução no tamanho das fases distintas presentes na blenda imiscível e concluíram que o efeito da compatibilização da argila foi positivo.

Ferreira et al. 2011 prepararam blenda de PP/PEDM contendo compatibilizante PP-g-MA e argila e perceberam que a formulação apresentou uma fase dispersa com menor tamanho de partícula e com uma menor quantidade de vazios, este resultado era esperado pelos autores, uma vez que o PP-g-MA promove a compatibilização das fases constituintes, possibilitando uma maior interação entre ambas as fases e, conseqüentemente, uma redução no tamanho da fase dispersa.

FONSECA, 2010 observou que o acréscimo de compatibilizante à blenda polimérica promoveu a diminuição do tamanho da fase rica em PHB. Os resultados obtidos mostraram que a adição de compatibilizante às blendas provocou uma diminuição significativa do tamanho da fase rica em PHB, ou seja, o compatibilizante atuou melhorando a adesão entre as fases da blenda, proporcionando a diminuição do tamanho da fase rica em PHB e controlando a distribuição dos tamanhos da fase dispersa.

Pode-se observar que ao longo dos ciclos de reproprocessamento não ocorreu mudança significativa na morfologia da blenda, pois são observadas em todos os ciclos a presença de duas fases distintas, enquanto que para os bionanocompósitos foram observadas somente a diminuição dos domínios das fases distintas, tornando o material mais homogêneo.

4.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS

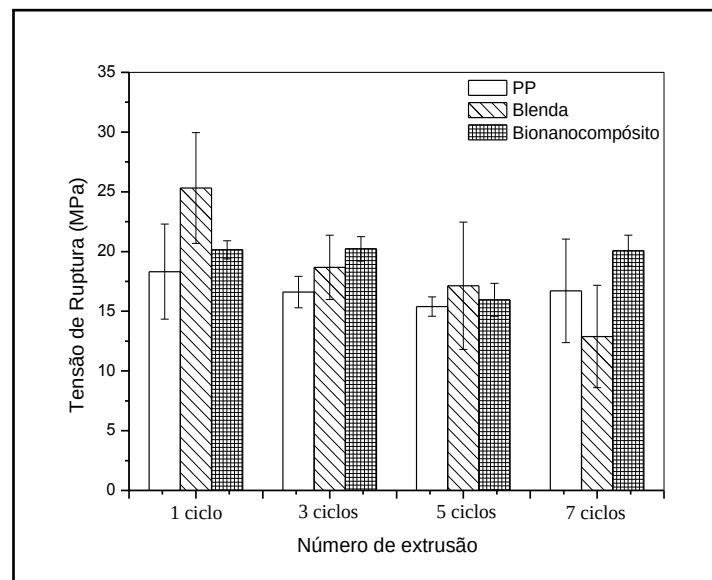
4.3.1 Ensaio de tração

As propriedades mecânicas dos nanocompósitos podem ser influenciadas por fatores como as condições de processamento, massa molecular, grau de cristalinidade e interação polímero/argila. A argila atua como carga reforçante, e a

interação entre carga/matriz do nanocompósito é de grande importância para as características da interface entre elas (MOREIRA, 2016). A principal função da interface é permitir uma maior eficácia na transferência de tensão da matriz para a carga, o que, conseqüentemente promove melhores propriedades mecânicas para o material (GONELLA, 2007).

Nas Figuras 4.19 e 4.20 são apresentados os valores das tensões de ruptura e módulo de elasticidade, obtidas a partir da técnica de ensaio de tração no PP puro, na blenda e no bionanocompósito reprocessados.

Figura 4.19 Tensão de ruptura dos sistemas reprocessados



Fonte: Autor, 2017

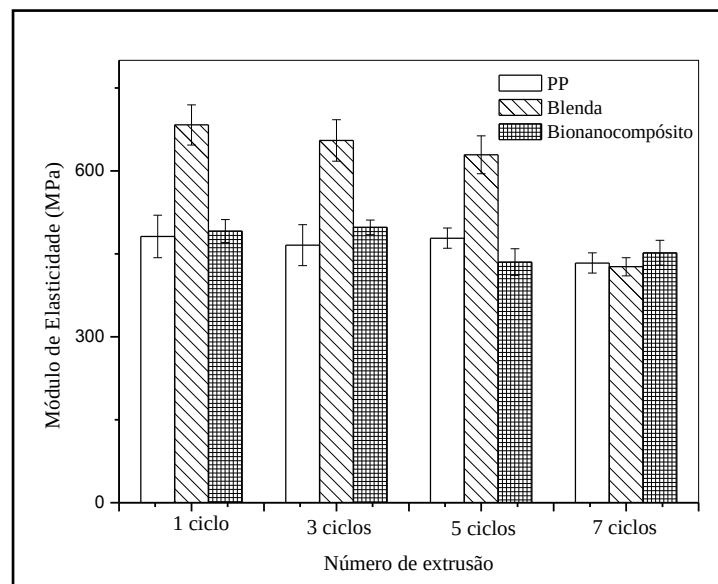
Os resultados dos testes de tração indicaram que, de uma maneira geral, o número de ciclos de extrusão pouco influenciou nas propriedades mecânicas dos materiais, mantendo seus valores próximos com o reprocessamento, apresentando apenas uma leve diminuição com o número de ciclos.

Para os bionanocompósitos, percebe-se que a incorporação da argila, PP-g-MA e erucamida nas matrizes poliméricas levou a um pequeno aumento na tensão de ruptura dos bionanocompósitos quando comparados aos resultados obtidos para o PP puro e para a blenda. A mudança na morfologia do bionanocompósito também pode ter influenciado nas propriedades mecânicas dos materiais, visto que são mais homogêneas que as blends.

Observa-se também que ao passar dos ciclos seus valores permaneceram aproximados, com exceção ao 5 ciclo que teve menor valor obtido. Já para a blenda, considerando os erros experimentais, apresentou valores maiores no 1 ciclo e com o reprocessamento houve o decréscimo desses valores. Essa diminuição pode ser explicada devido à quebra de ligação, provocada pela degradação sofrida durante o reprocessamento.

O módulo de elasticidade em função do número de ciclos de reprocessamento está apresentado na Figura 4.20.

Figura 4.20 Módulo de Elasticidade dos sistemas reprocessados



FONTE: Autor, 2017

O módulo de elasticidade está diretamente relacionado com a rigidez do polímero, ou seja, quanto maior for o valor do módulo maior será a rigidez do material (CANEVAROLO JÚNIOR, 2006). Observa-se na Figura 4.20 que o polímero puro conserva o módulo de elasticidade até o quinto ciclo devido ao aumento da cristalinidade do PP que torna o material mais rígido. De acordo com Wang et al. 2012 este resultado indica que a degradação termomecânica é controlada tanto pelo aumento na cristalinidade quanto pela inserção de defeitos nas cadeias amorfas. Segundo AURREKOETXEA et al., 2011 o módulo aumenta ligeiramente com a reciclagem devido à maior cristalinidade do PP reciclado. Resultados semelhantes são encontrados em Da Costa, Ramos e Oliveira, 2007 e Guerrica-Echevarria, Eguiazabal e Nazabal (1996). Também é observado que no 7 ciclo há uma redução

no módulo elástico do polímero puro. OLIVEIRA et al, 2017 que trabalharam com reprocessamento de PP puro e de blenda a base de PP, também observaram esta diminuição no módulo de elasticidade no 7 ciclo de reprocessamento e os autores sugeriram que houve uma diminuição na interação entre a fase amorfa e a fase cristalina causando a diminuição da rigidez do polipropileno.

A blenda apresentou um aumento significativo no módulo de elasticidade comparado ao PP puro. O material se torna mais rígido com a inserção do PHB, porém com o passar dos ciclos esses valores diminuem, mas continuam superiores aos valores do PP puro em todos os ciclos. Como o PHB possui sua temperatura de cristalização próxima da temperatura ambiente, isso faz com que o seu grau de cristalinidade aumente com o tempo, restringindo a mobilidade da fase amorfa tornando-o quebradiço (QUENTAL et al. 2010). Esta característica, de ser quebradiço pode promover o aumento no módulo de elasticidade na blenda polimérica. Wang et al. 2012 afirmaram que o módulo de elasticidade é significativamente sensível a mudança na cristalinidade do material, portanto o módulo de elasticidade e a cristalinidade aumentam de modo linear, ou seja com o aumento da cristalinidade, aumenta a rigidez do material. E através de análises de DRX foi visto que para todas as composições houve aumento de cristalinidade até o 5 ciclo de reprocessamento de todos os materiais, portanto este aumento na rigidez dos materiais corrobora com o aumento da cristalinidade visualizada nos materiais.

O bionanocompósito tiveram um leve aumento nos módulos de elasticidade dos materiais reprocessados comparados com o polímero puro. Botana et al 2010 desenvolveram nanocompósitos usando PHB e argila montmorilonita onde foram preparadas por intercalação por fusão e perceberam um aumento na cristalização e um decréscimo no tamanho dos esferulitos com o uso da argila organomodificada e essa morfologia contribuiu para o aumento do módulo de elasticidade.

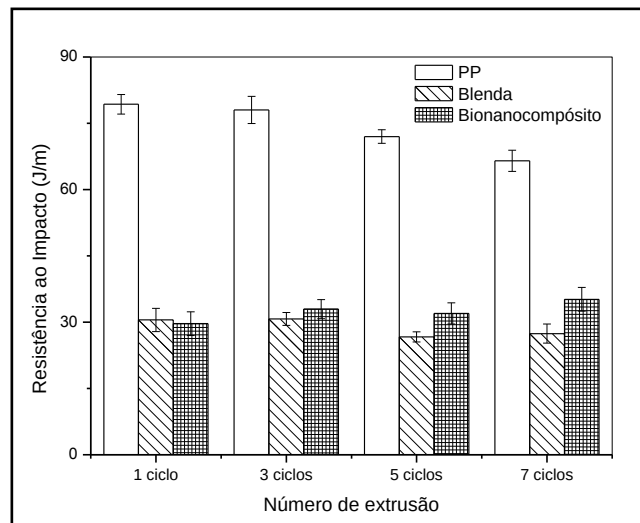
Moreira et al. (2016) avaliaram o efeito de agentes compatibilizante e co-intercalante na morfologia e no comportamento mecânico de nanocompósitos de polipropileno/argila organofílica em diferentes proporções. Os autores observaram que na composição dos nanocompósitos que possuía PP/5A/5MA/0,5E apresentaram aumento no módulo elástico comparado com o polímero puro, e atribuíram isso a uma melhor dispersão da carga e tipo de estrutura formada. O efeito da adição de agente compatibilizante (PP-g-MA) e de cointercalante (erucamida), visando maximizar a compatibilidade entre carga e matriz polimérica

em sistemas PP/argila organofílica foi investigado por Silva Neto, et. al. 2014, que testaram proporções e composições PP/5A, PP/5gMA, PP/15gMA, PP/5gMA/5A/0,5Eru e PP/5gMA/5A/1Eru e obtiveram resultados quanto ao módulo de elasticidade para sistemas contendo argila, compatibilizante e co-intercalante aumentos de até 30% quando comparados aos valores obtidos pelo polímero puro e que a resistência a tração deste sistema não apresentou variações em relação ao PP puro, indicando que o comportamento mecânico da matriz não foi comprometido.

Alves, et al. (2013) observaram em estudos com nanocompósitos de polipropileno homopolímero/argila organofílica na presença de PP-g-MA e erucamida em diferentes teores, perceberam que as blendas de PP-g-MA/PP apresentaram aumentos no módulo de elasticidade comparados ao polímero puro e que a incorporação de argila e do compatibilizante provocou aumentos do módulo de elasticidade, obtidos com a incorporação de PP-g-MA e argila organofílica na proporção 1:1, podendo indicar que a presença do agente compatibilizante tenha facilitado a ação reforçante da argila por meio de uma maior intercalação na argila. Perceberam aumentos discretos no módulo de elasticidade quando adicionaram erucamida no sistema contendo PP/5gMA/5A/0,5Eru quando comparados ao polímero puro e a blenda com PP-g-MA/PP e a resistência à tração também foi afetada pela presença de argila e do agente compatibilizante e co-intercalante, mas em menor intensidade.

Na Figura 4.21 são apresentados os valores das resistências ao impacto obtidas pelo PP puro, pela blenda e bionanocompósito reprocessados.

Figura 4.21 Resistência ao Impacto dos sistemas reprocessados



FONTE: Autor, 2017

De acordo com os resultados obtidos, observa-se que a resistência ao impacto do PP puro é superior quando comparados com as blendas e os bionanocompósitos.

Shah et al. 2009 trabalhando com nanocompósitos de polietileno de alta densidade e argila montmorilonita sódica, notaram que a resistência ao impacto decresceu com o aumento do conteúdo da argila, uma vez que as camadas da argila intensificam a dureza da matriz pela restrição de mobilidade das moléculas poliméricas. Por isso a resistência ao impacto do bionanocompósito, diminuiu ao ser comparado com o polímero puro.

Percebe-se que a resistência do PP puro vai diminuindo a medida que vai sendo reprocessado. O mesmo acontece com a blenda que possui um valor melhor nos dois primeiros ciclos e diminuindo nos ciclos restantes. Já o bionanocompósito ao longo dos ciclos vai melhorando essa propriedade, obtendo no 7 ciclo valores maiores que os primeiros. Esse resultado se mostra favorável quando se pretende confeccionar materiais que passam por processo de reciclagem e que possuam altas resistências ao impacto. O aumento da resistência ao impacto com o passar dos ciclos confere ao bionanocompósito uma material promissor e com grande potencial para a reciclagem.

Em resumo, com o aumento do número ciclos, as propriedades dos bionanocompósitos apresentaram a tendência de manutenção ou perdas insignificantes, indicando uma excelente estabilidade desses materiais. Resultados semelhantes foram relatados por Touati et al. (2011) que avaliaram a influência de 4 ciclos de reprocessamento de nanocompósitos de PP/PP-*g*-MA/Cloisite 15A em misturador interno, durante tempos de 10 min a 50 rpm. Segundo os autores o aumento dos ciclos de processamento não afetou significativamente as propriedades mecânicas dos nanocompósitos, com melhores níveis de dispersão sendo obtidos com o aumento do número de ciclos. Comportamento inverso para matriz, que sofreu intensa degradação no quarto ciclo.

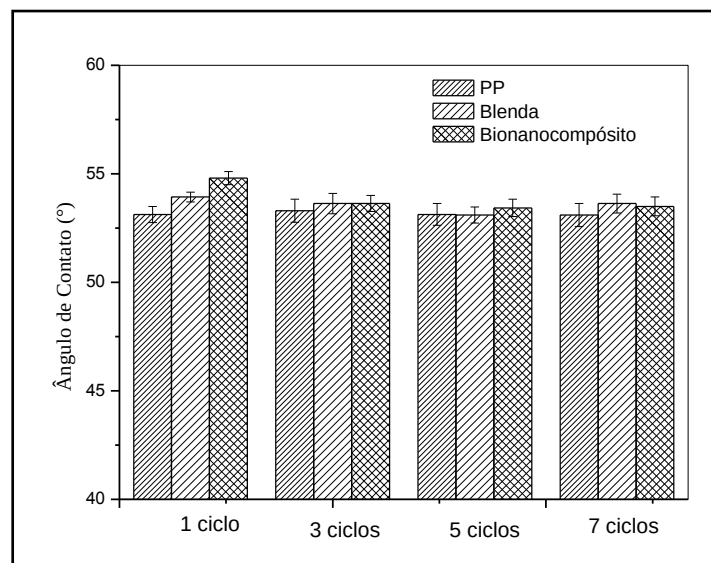
Os resultados obtidos estão de acordo com as evidências propostas por Thompson et al. (2006), de que o benefício da adição de argila e agente compatibilizante nos nanocompósitos é refletido em ganhos discretos de propriedades mecânicas ou na manutenção das mesmas durante os ciclos de reprocessamento.

4.4 ÂNGULO DE CONTATO

O teste de ângulo de contato serve para verificar se a superfície dos materiais é hidrofílica ou hidrofóbica. Na Figura 4.22 são apresentados os valores dos ângulos de contato medidos a partir da técnica da gota sésil de água destilada sobre superfícies das amostras dos filmes de PP puro, blenda e bionanocompósito.

Segundo Mâcedo et al. 2012, o comportamento da gota sobre a superfície indica diferentes situações de molhabilidade de uma superfície: para ($\theta = 0^\circ$), mostra que a superfície apresenta alta molhabilidade ou que é uma superfície hidrofílica, para ($0^\circ < \theta < 90^\circ$) diz-se que a superfície é predominantemente hidrofílica, para ($90^\circ < \theta < 180^\circ$) a superfície é predominantemente hidrofóbica e para ($\theta = 180^\circ$) a superfície é totalmente hidrofóbica ou não molhável.

Figura 4.22 Ângulo de contato das amostras



FONTE: Autor, 2017

Todos os filmes estudados possuem característica predominantemente hidrofílicas, pois exibiram ângulos de contato maiores que 0° e menores que 90° . É observado que os três materiais apresentam ângulos de contato com valores muito próximos ($\sim 55^\circ$) e que os ciclos de reprocessamento não modificaram esses valores.

Sellin et al, 2003 encontrou o ângulo de contato de 90° determinado para filmes de polipropileno utilizando água. Segundo Ogeda, 2010 o ângulo de contato inicial de um material pode ser alterado com o tempo; por exemplo, um material hidrofóbico que ficou muito tempo em contato com a água tem seu ângulo de contato modificado, pois o mesmo “acostumou-se” com a água. Isto ocorre porque

mesmo uma adsorção física pequena de água na superfície do sólido altera o ângulo de contato do material, tornando-o menos hidrofóbico.

Alguns autores citam que a rugosidade e heterogeneidade da superfície do material, reações entre líquido e o sólido, atmosfera do ensaio, tempo e a temperatura são os principais fatores que podem afetar o comportamento de molhabilidade de um sólido por um líquido. As superfícies preparadas para os testes de molhamento devem ser lisas, planas e quimicamente homogêneas (BÉNARD, FOLIS E GRISEL, 2007; LONG et al. 2005; NAKAE et al. 1998).

Porém as superfícies dos sólidos não são perfeitas e em virtude disso pode haver alterações locais nas energias superficiais, proporcionando então a obtenção de valores de ângulo de contato diferentes de uma condição de equilíbrio. Como é observado nos ângulos de contatos dos materiais. O fato dos materiais terem apresentado caráter predominantemente hidrofílico, se deve a presença de fissuras que estão presentes na superfície dos materiais, além de não terem uma superfície lisa, o que promoveu certa hidrofiliicidade ao material, que pode ser comprovada nas micrografias, nas Figuras 4.23 e 4.24.

Figura 4.23 MEV da blenda de PP/PHB reprocessadas

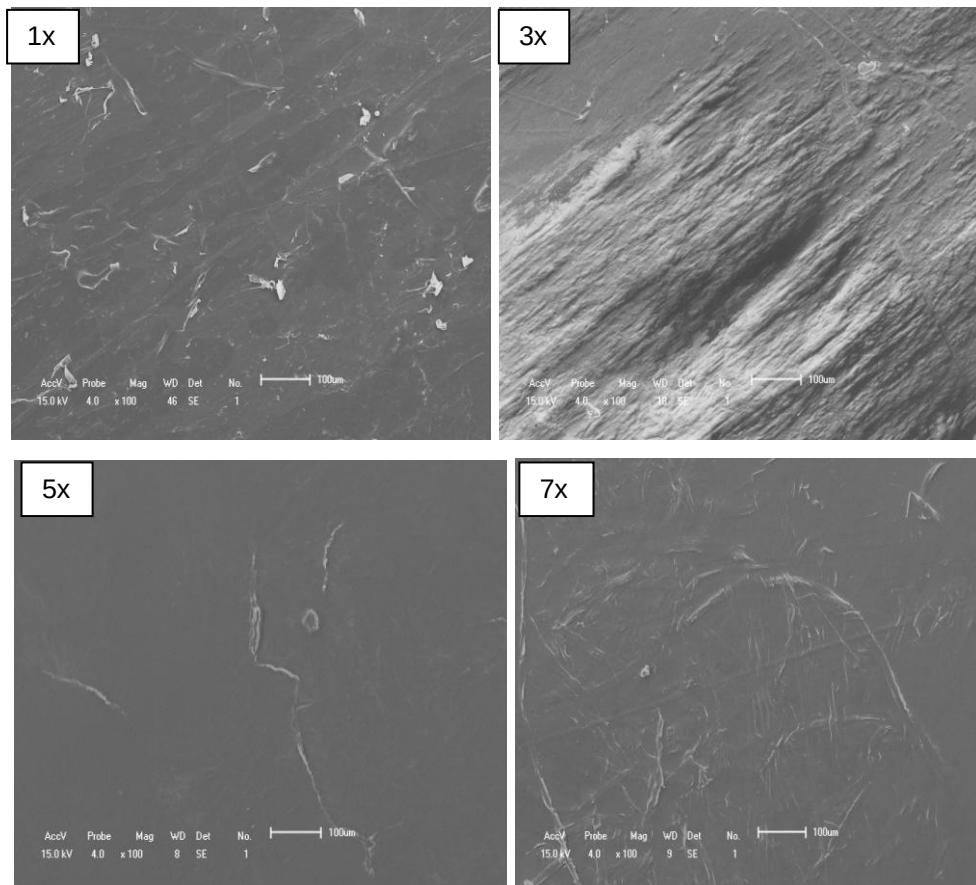
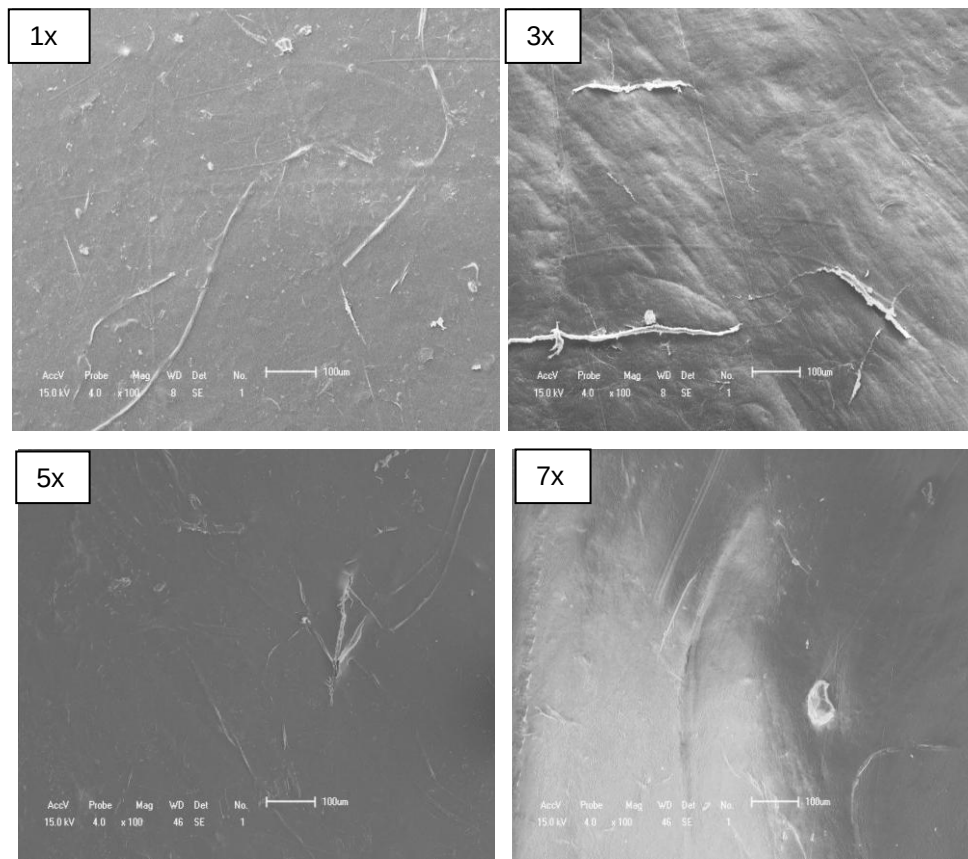


Figura 4.24 MEV do bionanocompósito reprocessado



A presença de uma superfície heterogênea com fissuras, podem ter alterado a hidrofbicidade dos materiais. Contudo, mesmo com esses fatores, é observado que os ciclos de reprocessamento não modificou o ângulo de contato encontrado nos materiais.

4.5 TESTE DE MIGRAÇÃO TOTAL

Ao se trabalhar com blenda e bionanocompósito para aplicação no setor de embalagens alimentícias é necessário a realização de ensaios de migração para quantificar a exposição humana a partículas que migram de materiais destas embalagens. A determinação de migração deve ser feita baseando-se nas condições reais de utilização das embalagens de plástico. Devido à complexidade da composição dos alimentos e as pequenas quantidades de contaminação, usam-se líquidos simuladores cujo comportamento é semelhante ao da maioria dos tipos mais importantes de alimentos. Água destilada para produtos aquosos, ácido acético para produtos com pH igual ou inferior a 5 e álcool etílico a 15% ou concentração igual ao teor alcoólico do alimento a simular.

A Tabela 4.5 apresenta os resultados de migração total do PP puro, de blenda de e bionanocompósito em simulantes específicos.

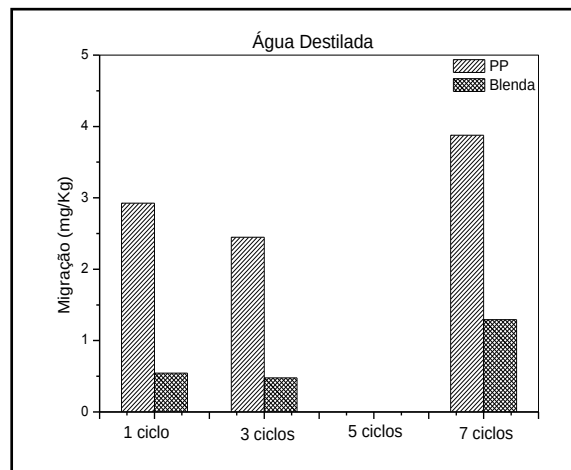
Tabela 4.5 Resultados de migração total (mg/kg) de PP puro, blenda e bionanocompósito polimérico em simulantes específicos, conforme Resolução 105/99 da ANVISA.

Ciclos de Extrusão	RESULTADOS		
	PP	Blenda	Bionanocompósito
ÁGUA DESTILADA			
1 ciclo	2,9252	0,5442	0
3 ciclos	2,4490	0,4762	0
5 ciclos	0	0	0
7 ciclos	3,8776	1,2925	0
ÁLCOOL			
1 ciclo	1,0884	1,1565	0
3 ciclos	0,2721	0,5442	0
5 ciclos	0	0	0
7 ciclos	0,8844	1,3605	0
ÁCIDO ACÉTICO			
1 ciclo	1,4286	1,0884	0
3 ciclos	0,8163	0	0
5 ciclos	0	0	0
7 ciclos	1,4966	1,3605	0

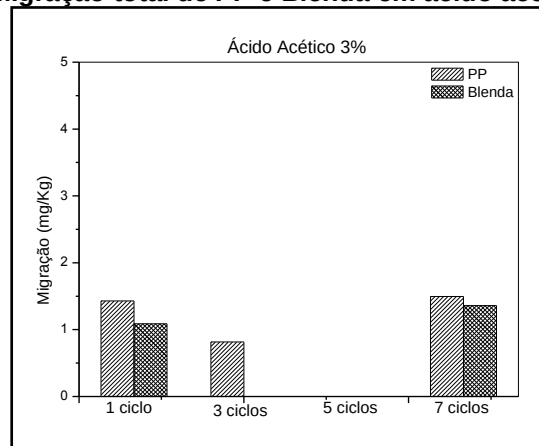
Fonte: Autor, 2017.

A tolerância máxima permitida para migração total de embalagens plásticas que entrem em contato com os alimentos, de acordo com a Resolução 105/99 da ANVISA, é de 5,0 mg/kg no Brasil. Desta forma, os materiais apresentaram bons resultados, pois todos obtiveram médias de migração total inferiores a 5,0 mg/kg, indicando a real possibilidade de se utilizar este material como embalagem alimentícia.

Os gráficos referentes a migração dos materiais em cada simulantes estão expostos das Figuras 4.25, 4.26 e 4.27.

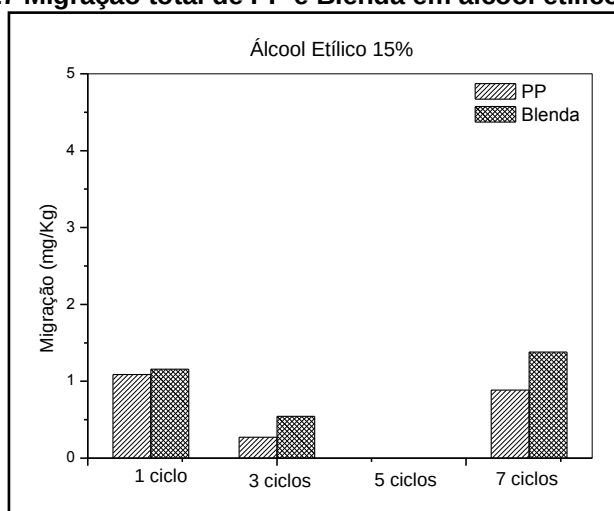
Figura 4.25 Migração total de PP e da blenda em água destilada

FONTE: Autor, 2017.

Figura 4.26 Migração total de PP e Blenda em ácido acético 3%

FONTE: Autor, 2017

De acordo com os resultados obtidos, observa-se que tanto o PP puro quanto a blenda apresentaram valores inferiores ao exigido pela ANVISA, no entanto, percebe-se que a adição de PHB ao PP promove uma diminuição na taxa de migração do material para os simulantes (água destilada e ácido acético). Segunda Torres et al. (2012) a migração é o processo de transferência de massa através do qual constituintes de baixo peso molecular inicialmente presentes na embalagem são liberados para o produto contido. De acordo com Padula e Cuervo, 2004 a migração ocorre pelo mecanismo de difusão, que pode ser fortemente influenciada pelas interações entre componentes do alimento e o material de embalagem, portanto o PP teve maior interação com os simulantes quando apresentado na forma pura, e com a adição do PHB promoveu a redução dessa migração.

Figura 4.27 Migração total de PP e Blenda em álcool etílico 15%

FONTE: Autor, 2017

Já para o ensaio de migração com álcool etílico percebe-se que a blenda obteve valores maiores que o polímero puro, devido à maior interação do PHB com o simulante utilizado, que possivelmente é mais propenso a reagir com outras substâncias presentes nos alimentos, mas também apresentam resultado dentro dos exigidos pela ANVISA.

Como estes materiais apresentaram valores permitidos pela ANVISA, podem ser utilizados para embalagens de bebidas não alcoólicas ou que tenham conteúdo alcoólico < 5% (v/v) como águas, sidras, sucos de frutas e sucos de hortaliças simples ou concentrados, limonadas e águas minerais, xaropes, bebidas amargas, café, chá, chocolate líquido, para produtos de padaria e pastelaria, como tortas, produtos forneados, úmidos sem substâncias gordurosas na superfície e produtos de origem animal e ovos, vinhos, bebidas destiladas e licores entre outros.

No 5º ciclo de reprocessamento dos materiais não houve evidência de migração dos materiais para o simulante, podendo atribuir ao fato que neste ciclo foi observado a maior porcentagem de cristalinidade dos materiais, e que, esta melhor organização das cadeias, pode ter impedido a migração do material. Também pode-se observar que os ciclos que tiveram maiores migrações foram os que apresentaram menores cristalinidades, podendo ser um indicio que a cristalinidade influencie na migração de materiais.

Pode-se observar também que a adição de argila, do compatibilizante e da erucamida, não obteve a migração do material para cada um dos simulantes. Isto foi observado por Rhim, Park e Ha (2013), que fizeram um levantamento de estudos

que relacionaram bionanocompósitos para aplicação em embalagens alimentícias, confirmando que a utilização de nanoargilas diminui a migração total ao alimento em comparação à matriz polimérica pura. Corroborando com os resultados encontrados.

Bott, Stormer e Franz (2014) realizaram estudo de migração para alimentos de nanopartículas de nitreto de titânio (TiN) presentes no polietileno de baixa densidade (PEBD), e obtiveram valores de migração de 0,11 mg/kg para o álcool etílico e 0,24 mg/kg para o ácido acético 3%. Também evidenciaram que nenhuma nanopartícula de titânio (Ti) migrou aos simulantes nos testes realizados.

Reis, et al., (2016) avaliaram a interação entre embalagem e alimentos através do teste de migração total de bionanocompósitos de poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) e argila vermiculita. Preparados sistemas contendo PHBV com argila natural e organofílica em diferentes concentrações (1, 3 e 6%) pela técnica de intercalação de fusão, e o teste de migração total foi realizado de acordo com a Resolução 105/99 da ANVISA, utilizando 3 simulantes. Os autores observaram para os resultados de migração total que todos os sistemas estavam dentro do limite máximo permitido pela Resolução, indicando uma possível utilização desses materiais sem causar danos à segurança alimentar. Também foi observado que a adição de argila natural à matriz polimérica, reduziu a migração do material a cada um dos simulantes, mostrando menores valores de migração para o sistema contendo 3 % de argila natural.

Segundo Silvestre, Duraccio e Cimmino (2011), um dos problemas da nanotecnologia em embalagens para alimentos é a segurança alimentar, pois os dados sobre a migração de nanopartículas aos alimentos são limitados. Sabe-se que a migração de nanopartículas pode ocorrer em embalagens alimentícias e por isso são necessários mais estudos sobre os efeitos destas na saúde humana.

5 CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos, percebe-se que o aumento dos ciclos de reprocessamentos provoca degradação no material, sendo mais perceptível na blenda polimérica no 7º ciclo.

Por Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) identificou-se os grupos funcionais característicos do material, mas sem alterações devido ao reprocessamento, e evidenciando que o principal mecanismo de degradação do material é por cisão de cadeias.

Através da análise de DRX observou-se que o reprocessamento promoveu aumento de cristalinidade dos materiais até o 5º ciclo e uma diminuição no 7º ciclo.

Por MEV obteve-se blenda imiscível com a presença de duas fases distintas e para o bionanocompósito obteve-se uma superfície homogênea, indicando boa interação dos componentes devido à atuação da argila, do compatibilizante e da erucamida. Os ensaios mecânicos mostraram poucas alterações referentes à resistência à tração dos materiais, tendo os melhores resultados obtidos para o bionanocompósito. O módulo de elasticidade da blenda mostrou-se superiores ao do polímero puro e do bionanocompósito, mostrando que o PHB influencia na rigidez da blenda. Já para o ensaio de Resistência ao Impacto, o PP puro apresentou os melhores resultados, e os bionanocompósitos apesar de apresentar resistência ao impacto menor, percebe-se que ela vai aumentando com o aumento dos ciclos, sendo um resultado positivo quando se pretende confeccionar materiais reciclados.

Por ângulo de contato foi verificado que houve uma diminuição dos valores dos ângulos devido à presença de fissuras na superfície dos materiais e por ensaio de migração total, obteve-se valores dentro dos limites estabelecidos pela ANVISA podendo utilizá-los como embalagens alimentícias, de acordo com o teste realizado.

A reciclagem de polímeros é uma alternativa viável para minimizar o impacto ambiental causado pela disposição destes materiais em aterros sanitários e no meio ambiente. O desenvolvimento de blenda e de bionanocompósito que suportem ciclos de reprocessamento e que apresentem boas propriedades mesmo após reprocessamento torna essas misturas alternativas promissoras para as indústrias que trabalham com produção de plásticos e possivelmente na utilização de embalagens alimentícias.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Caracterizar os materiais por análises térmicas de Termogravimétrica – TG e Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC ;
- Realizar ensaios de biodegradação nos materiais reprocessados.

REFERÊNCIAS

- ABIPLAST. Associação Brasileira da Indústria do Material Plástico. **Perfil da Indústria de Transformação e Reciclagem de materiais plásticos**. São Paulo, 2014.
- ALBERTSSON, A.C.; HUANG, S.J. **Degradable polymers, recycling and plastics waste management**. New York: CRC, 1995.
- ALBUS, S. Word market: polypropylene. **Kunststoffe International**. v. 100, n. 10, p. 61-67, 2010.
- ALVES, T. S. et al. Efeito do co-intercalante CIS-13-docosenamida na morfologia e propriedades mecânicas de compósitos polipropileno/argila organofílica. **Polímeros**, v. 23, n. 5, p. 672-677, 2013.
- ALVES, T. S. et al. **Efeito dos Ciclos de Reprocessamento nas Propriedades Mecânicas de Nanocompósitos de Polipropileno Heterofásico e Organo-Montmorilonita**. In: Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais, Anais 20º CBECIMAT. Joinville, 2012.
- ALVES, T. S. **Nanocompósitos PP/bentonita: efeito das condições de processamento e viscosidade da matriz**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande - PB, 2010.
- ALVES, T. S. et al. **Influência das condições de processamento nas propriedades mecânicas de nanocompósitos polipropileno/bentonita**. In: Congresso Brasileiro de Polímeros, Anais 10º CBPol. Foz do Iguaçu, 2009.
- ANADÃO, P. **Tecnologia de nanocompósito polímero/Argila**. São Paulo: Artliber, 2012.
- ANIA, F. et al. Nanostructure and crystallization phenomena in multilayered films of alternating iPP and PA6 semicrystalline polymers. **European Polymer Journal**. v. 48, p.86-96, 2012.
- ANVISA- Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução nº 105, de 19 de maio de 1999. Aprova o Regulamento Técnico **“Disposições gerais para embalagens e equipamentos plásticos em contato com alimentos”**. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil. Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Brasília, DF, 1999.
- ASRAR, J.; GRUYS, K. **Biodegradable polymer (Biopol)** in: biopolymers, - Polyesters III: applications and commercial products. Weinheim: Wiley; v. 4, 2004.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 15792:2010 – Embalagem – Índice de reciclagem – Definições e método de cálculo**. Rio de Janeiro, 2010.

AURREKOETXEA, J. et al. Effects of recycling on the microstructure and the mechanical properties of isotactic polypropylene. **Journal of Materials Science**. v. 36. p.2607-2613, 2001.

BAHLOULI, N. Recycling effects on the rheological and thermomechanical properties of polypropylene-based composites. **Materials and Design**. v.33 p. 451–458, 2012.

BAI, F. et al. **Physical constants of poly(propylene)**. in: J. Brabdrup; E. H. Immergut; E. A. Grulke (eds) Polymer Handbook, 4th ed. Wiley-Interscience, New York, p. 21-30,1999.

BARLOW, M. J. **Global trends for polypropylene**, in: H. G. Karian (ed) Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites, 2nd ed. Marcel Dekker, New York, p. 1-9. 2003.

BÉNARD, Q.; FOLIS, M.; GRISEL, M. Roughness and fibre reinforcement effect onto wettability of composite surfaces, **Appl. Surf. Sci.**v. **253**, p . 4753-4758, 2007.

BEZERRA, E. B. et al. Obtenção e Caracterização de Membranas Obtidas a partir de Blendas Poliméricas de Poliamida 6. **Polímeros**, v. 24, n. 3, p. 381-387, 2014.

BHATTACHARYA, S. N.; GUPTA, R. K.; KAMAL, M. R. **Polymeric Nanocomposites**. Theory and Practice. Hanser, Munich, 2008.

BOTANA, A. et al. Effect of modified montmorillonite on biodegradable PHB nanocomposites. **Applied Clay Science**, v. 47, p. 263-270, 2010.

BOTT, J., STORMER, A., FRANZ, R. A model study into the migration potential of nanoparticles from plastics nanocomposites for food contact. **Food Packaging and Shelf Life**, v.2, p, 73-80, 2014.

BRAMUZZO, M. High-speed Fracture Mechanics by Photography of Polypropylene Copolymers. **Polymer Engineering and Science**. v. 29, n. 16, p. 1077-1088, 1989.

CANEDO, E.L. E ALVES, T.S. **Processamento de Polímeros no Misturador Interno de Laboratório**. Workshop CFD/UFCG, Campina Grande, 2015.

CANEDO, E. L. **Fenômenos de Transporte**, LTC Editora, Rio de Janeiro, 2010.

CANEDO, E. L.; VALSAMIS, L. N. **Mixing in the Farrel Continuous Mixer**, in: I. Manas-Zloczower; Z. Tadmor (eds) Mixing and Compounding of Polymers - Theory and Practice. Hanser, Munich, p. 761-830, 1994.

CANEVAROLO, Jr. **Ciência dos Polímeros**,2 ed. São Paulo, 2006.

CANEVAROLO, S.V. Chain scission distribution function for polypropylene degradation during multiple extrusions. **Polymer Degradation and Stability**. v. 70, p. 71-76, 2000.

CARASTAN, D. J. **Obtenção e caracterização reológica de nanocompósitos de polímeros estirênicos**. Tese (Doutorado em Engenharia), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo - SP, 2007.

CHEN, T. J. et al. Determinação da capacidade de trocas de cátions e da área específica de algumas argilas e caulins cerâmicos brasileiros pelo azul de metileno e sua correlação com algumas propriedades tecnológicas. **Cerâmica** v. 30, p 305-326, 1974.

CHODAK, I. **Polyhydroxyalkanoates: Origin, Properties and Application**. Elsevier, p. 451-477, 2008.

CHOUDHARY, P., et al. Poly(L-lactide)/Polypropylene Blends: Evaluation of Mechanical, Thermal, and Morphological Characteristics. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 121, p. 3223–3237, 2011.

CHRISTIDIS, G. E. Do bentonites have contradictory characteristics An attempt to answer unanswered questions. **Clay Minerals**, v. 43, p. 515-529, 2008.

COELHO, P. H. S. L.; MORALES, A. R. Efeito da montmorilonita organofílica na compatibilização e nas propriedades morfológicas, mecânicas e térmicas de blendas de PA6/ PEBD. **Polímeros**, vol.23 n.3 São Carlos, 2013.

COSTA, C. M. et al. **Effect of rotor geometry on the processing of polypropylene and polypropylene-clay composites in a batch mixer**. 24th Annual Meeting of the Polymer Processing Society (PPS-24), Salerno (Italia), 2008.

COUTINHO, B. C. et al. **A importância e as vantagens do polihidroxibutirato (plástico biodegradável)**. Holos, v. 20, p. 76-81, 2004.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-ray Diffraction**. 3ed. New York: Prentice-Hall, 2001.

CUNHA, F. R. **Modelos para a predição de propriedades finais de polímeros a partir de variáveis operacionais**. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal do Rio de Janeiro - RJ, 2010.

DA COSTA, H. M.; RAMOS, V.D.; OLIVEIRA, M. G. Degradation of polypropylene (PP) during multiple extrusions: Thermal analysis, mechanical properties and analysis of variance. **Polymer Testing**, v. 26, n. 5, p. 676-684, 2007.

DATIQUIM. **Catálogo Técnico de Produto: CTP Erucamida**, 2014. Disponível em : <www.datiquim.com.br/site_novo/pdfs/ERUCAMIDA.pdf> acesso em: 18 jun. 2017.

DEALY, J. M.; LARSON, R. G. **Structure and Rheology of Molten Polymers**. Hanser, Munich, p. 131-134, 2006.

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

DE PAOLI, M.A. **degradação e Estabilização de polímeros**. 2 ed. Chem Keys, 2008.

DELVA, L. et al. The Effect of Multiple Extrusions on the Properties of Montmorillonite Filled Polypropylene. **Polymers**, v. 6, 2014

ERWIN, L. **Principles of laminar fluid/fluid mixing**, in: C. Rauwendaal (ed) Mixing in Polymer Processing. Marcel Dekker, New York, p. 1-16, 1991.

FARIA, A. U.; FRANCHETTI, S. M. M. Biodegradação de Filmes de Polipropileno (PP), Poli(3-hidroxibutirato) (PHB) e Blenda de PP/PHB por Microrganismos das Águas do Rio Atibaia. **Polímeros**, v. 20, p.141-147, 2010.

FERREIRA, K. R. M. Uso de Argila Organofílica na Compatibilização de Misturas PP/EPDM. **Polímeros**, v. 21, n 5, p. 421-428, 2011.

FERREIRA, M. et al. **Química orgânica: Práticas pedagógicas para o ensino médio**. Porto Alegre: Artmed, 2007.

FONSECA, F.M.C.; ORÉFICE, R. L.; PATRICIO, P. S. O. efeito da incorporação de nanopartículas de TiO₂ na estrutura e propriedades de blendas de polipropileno e poli(hidroxibutirato) submetidas a testes de envelhecimento acelerado. **Polímeros**, v. 24, n. 3, p. 395-401, 2014.

FONSECA, F. M. C. **Avaliação do efeito da incorporação de nanocomponente inorgânico pró-oxidante no processamento, propriedades e comportamento frente ao envelhecimento acelerado de blendas de polipropileno e poli(hidroxibutirato)**. Tese (Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte - BH, 2010.

FORESTA, T.; PICCAROLO, S.; GOLDBECK-WOOD, G. Competition between α and β phases in isotactic polypropylene: effects of ethylene content and nucleating agents at different cooling rates. **Polymer**, v. 42, p. 1167-1176, 2001.

FORMOLO M.C. et al. Polihidroxialcanoatos: biopoliésteres produzidos a partir de fontes renováveis. **Revista Saude e Ambiente**, Joinville, v. 4, n. 2, p. 14-21, 2003.

FRAGA, S.C.L. **Reciclagem de materiais plásticos**: aspectos técnicos, ambientais e sociais. São Paulo: Érica, 2014.

FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. Propriedades físicas dos polímeros na reciclagem. **Química Nova na Escola**. n. 18, p.1-4, 2003.

FRIED, J. R. **Polymer science and technology**. New York: Preutice Hall, 1995.

FUZARI JÚNIOR, G. C. **Obtenção e Caracterização de filmes de PHB e de blendas de PHB com borracha natural**. Dissertação (Mestre em Ciências dos materiais). Faculdade de Engenharia. Universidade Estadual Paulista. Ilha Solteira - SP, 2008.

GAHLEITNER, M. et al. Crystallinity and mechanical properties of PP-homopolymers as influenced by molecular structure and nucleation. **Journal Applied Polymer Science**. v. 61, p. 649-657, 1996.

GALEGO, N. et al. Characterization and application of poly (β -hydroxyalkanoates) family as composite biomaterials. **Polymer Testing**. v.19. p. 485-492, 2000.

GARRIDO, I.Q.; RUIZ, M. F. V.; NAVENTE, J. M.; Miscibility studies of erucamide (13-cisdocosenamides/ poly(lauro lactam) (nylon 12) (PA-12) blends. **Polymer**, v. 41, p.5819-5828, 1999.

GONÇALVES, S. P. C. **Biodegradação de filmes de PHBV, PCL, PP e blendas pela ação de microrganismos de solo**. Tese (Doutor em Microbiologia Aplicada). Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências de Rio Claro, 2009.

GONELLA, L. B. **Nanocompósitos de Poliamida 6 com Montmorilonitas e Xisto**. Tese (Doutor em Ciência dos Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007.

GONZÁLEZ-GONZÁLEZ, V. A.; NEIRA-VELÁSQUEZ, G.; ANGULO-SÁNCHEZ, J.L. Polypropylene chain scissions and molecular weight changes in multiple extrusion. **Polymer Degradation and Stability**. v. 60, p. 33-42, 1998.

GUERRICA-ECHEVARRÍA, G. EGUIAZÁBAL, J.I.; NAZÁBAL, J. Effects of reprocessing conditions on the properties of unfilled and talc-filled polypropylene. **Polym Degrad Stab**. v, 53, p. 1-8,1996.

HAGE JR. E.; PESSAN, L. A. **Aperfeiçoamento em tecnologia de plásticos**. Módulo 7: blendas poliméricas. São Carlos: ABPol, 2001.

HOLDEN, G. et al. **Thermoplastic Elastomers**, 2ed. Hanser Publisher, Munich, 1996.

INOUE, K. **Internal mixers**, in: I. Manas-Zloczower (ed), Mixing and Compounding of Polymers - Theory and Practice, 2. ed. Hanser, Munich, p. 831-852, 2009.

ISRAELACHVILI, J. **Intermolecular and Surface Forces**, 2. Ed. Academic Press, London, p. 176-208, 1991.

KESHAVERZ, T.; ROY, I. Polyhydroxyalkanoates: bioplasticss with a green agenda. **Current Opinion in Microbiology**, v.13, n.3, p.321-326, 2010.

KIPPER, L. M. **Ações estratégicas sistêmicas para a rede sustentável de reciclagem de plásticos**. Tese (Doutor em engenharia de produção) da Universidade Federal de Santa Catarina – SC, 2005.

KISSEL, W. J.; HAN, J. H.; MEYER, J. A. **Polypropylene: structure, properties, manufacturing processes, and applications**. in: H. G. Karian, (ed) Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites, 2. ed. Marcel Dekker, New York, p. 10-33, 2003.

LA MANTIA, F. P. Mechanical Properties of Recycled Polymers. **Macromolecular Symposia**. v. 147, p. 167-172, 1999.

LEITE, I. F. et al. Characterization of pristine and purified organobentonites. **J. Therm. Anal. Calorim.** v. 100, p. 563-569, 2010.

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

LIEBERMAN, R. B.; BARBE, P. C. **Propylene polymers**. in: H. F. Mark; N. M. Bikales (eds), *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2. ed. John Wiley and Sons, New York, p. 464-531, 1989.

LIMA JÚNIOR, R. G. et al. Desenvolvimento e caracterização de filmes à base de Poli(3-hidroxibutirato) aditivado com ZnO nano. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 19, 2016.

LONG, J. et al. Thermodynamic modeling of contact angles on rough, heterogeneous surfaces. **Adv. Colloid Interface Sci.** v.118, p.173-190, 2005.

LOPES, C. M. A. **Blendas de Poli (tereftalato de etileno) e polietileno contendo alumínio: Um material proveniente da reciclagem de embalagens**. Instituto de Química, UNICAMP, 2003.

LUGÃO, A. B. **Estudos da Síntese por Irradiação da Estrutura e do mecanismo de formação de polipropileno com alta resistência ao impacto**. Tese (Doutor em Ciências em Tecnologia Nuclear). Departamento de Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Universidade Federal de São Paulo, São Paulo, 2004.

LUNA, C. B. B.; SILVA, D. F.; ARAÚJO, E. M. Compatibilização e Reaproveitamento da Borracha SBR no Processo de Tenacificação do Poliestireno. **Revista de Engenharia e Tecnologia**, v. 7, n. 1, p. 29-36, 2015.

MAIER, C. CALAFUT, T. **Polypropylene: the definitive users guide and handbook**. Norwich, NY: Plastics Design Library/William Andrew Publishing; 1998.

MACÊDO, M.O.C. et al. Estudo comparativo da modificação superficial de membranas de quitosana tratadas por plasma de oxigênio, nitrogênio e hidrogênio. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.7.2, p. 95 – 103, 2012.

MACHADO, G. et al. Crystalline properties and morphological changes in plastically deformed isotactic polypropylene evaluated by X-ray diffraction and transmission electron microscopy. **European Polymer Journal**. V. 41, p.129–138, 2005.

MANAS-ZLOCZOWER. **Mixing and Compounding of Polymers**, 2nd Ed. Hanser, Munich & Cincinnati, 2009.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2001.

MANO, E.B.; PACHECO, E.B.A.V; BONELLI, C.M.C. **Meio Ambiente, Poluição e Reciclagem**. Rio de Janeiro: Editora Edgard Blücher Ltda, 200p, 2005.

MARINCH, Sílvio. **Processamento de Termoplásticos**: Rosca Única, Extrusão e Matrizes, Injeção e Moldes. São Paulo: Artliber, 2005.

MARK, J. E. **Physical Properties of Polymers Handbook**, 2nd. Springer, New York, 2007.

MATINS, M.H; DE PAOLI M.A. Polypropylene coumpounding with post-consumer material. **Polymer degradation and stability**, 2002.

MÉLO, T. J. A. et al. Propriedades Mecânicas e Morfologia de uma Blenda Polimérica de PP/HIPS Compatibilizada com SEBS. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 10, nº 2, p. 82-89, 2000.

MENDES, F. M. **Produção e Caracterização de bioplásticos a partir de amido de batata**. Dissertação (Mestre em Química). Universidade de São Paulo. São Carlos, 2009.

MISTRETTA, M.C.; MORREALE, M. La MANTIA, F.P;. Thermomechanical degradation of polyethylene/polyamide 6 blend-clay nanocompósitos. **Polymer Degradation and Stability**. v.99, p. 61-67, 2014.

MOORE, E. P. **Polypropylene Handbook**. Hanser Publishers, New York, 1996.

MORASSI, O. J. **Polímeros termoplásticos, termofixos e elastômeros**. Conselho Regional de Química IV Região (SP): Minicurso. São Paulo, 2013.

MOREIRA,J. F. M. et al. Effect of Cis-13-docosenamide in the Properties of Compatibilized Polypropylene/Clay Nanocomposites. **Macromol. Symp.** v. 367, p. 68–75, 2016.

MORGAN, A. B.; GILMAN, J. W. Characterization of polymer-layered silicate (clay) nano-composites by transmission electron microscopy and x-ray diffraction: A comparative study. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 87, p. 1329-1338, 2003.

MORELLI, F. C. RUVOLO FILHO, A. Nanocompósitos de Polipropileno e Argila Organofílica: Difração de Raio X, Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho e Permeação ao Vapor D'água. **Polímeros**, v. 20, n. 2, p. 121-125, 2010.

MURRAY, H. H. Applied Clay Mineralogy. **Elsevier**, Amsterdam. p.12-14, 2007.

NAKAE, H.et al. Effect of surface roughness on wettability, **Acta Mater.** v. 46, p.2313-2318, 1998.

NASCIMENTO, W. A. Blendas de PP/PA6: efeito da concentração de PA6 e compatibilizantes reativos nas propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.8.3 p. 155 -162, 2013.

NÓBREGA, K. C. et al. Obtenção e caracterização de argilas organofílicas visando à aplicação em nanocompósitos poliméricos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.6. n.2. p.84-90,2011.

OGEDA, T. L. **Experimento Proposto: Ângulos de Contato. Universidade de São Paulo- Instituto de Química.** Disponível em: www2.iq.usp.br/pos-graduacao/images/documentos_pae/1sem2010/thais.pdf. Acesso em: 28/julho/2017.

OIKONOMIDOU, O. et al. The effect of extrusion reprocessing on structure and properties of isotactic poly(propylene). **Macromol. Symp.** 321–322, 216–2202012.

OLIVEIRA, T.A. et al. Effect of reprocessing cycles on the degradation of PP/PBAT-thermoplastic starch blends. **Carbohydrate Polymers**. V. 168. p. 52–60, 2017.

OLIVEIRA, R. V. B. et al. Mistura Polipropileno/Poliestireno: Um Exemplo da Relação Processamento-Estrutura-Propriedade no Ensino de Polímeros. **Polímeros**, v. 23, n. 1, p. 91-96, 2013

PACHEKOSKI, W. M.; AGNELLI, J. A. M.; BELEM, L. P. Thermal, Mechanical and Morphological Properties of Poly (Hydroxybutyrate) and Polypropylene Blends After Processing. **Materials Research**, v. 12, n. 2, 159-164, 2009.

PACHEKOSKI, W. M.; AGNELLI, J. A. M.; ROSA, D. S. **Blendas de Poli-hidroxibutirato (PHB) com Polipropileno (PP).** Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência Dos Materiais, 14., 2000, São Pedro - SP.

PADILHA, A. F. **Materiais de Engenharia.** Curitiba: Hemus S.A, 2000.

PADULA, m.; CUERVO, M. Legislação de embalagem para contato com alimentos: MERCOSUL e outros países latino-americanos. **Polímero**, São Carlos, V. 14, n.1. p. E8-E13, 2004.

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

PARAMESWARANPILLAI, J.; THOMAS, S; GROHENS, Y. **Polymer Blends: State of the Art, New Challenges, and Opportunities.** Characterization of Polymer Blends: Miscibility, Morphology, and Interfaces. Edited by S. Thomas, Y. Grohens, and P. Jyotishkumar. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGA, 2015.

PASSADOR, F. R.; PESSAN, L. A.; RODOLFO JÚNIOR, A.. Estado de Mistura e Dispersão da Fase Borrachosa em Blendas PVC/NBR. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 3, p. 174-181, 2006.

PAUL, D.R. **Control of phase structure in polymer blends**, in **Functional Polymers**. Plenum Press, New York, p. 1-18, 1989.

PAVIA, D.L. et al. **Introdução a Espectroscopia**. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

PELOSO, C. W. et al. Characterising the degradation of the polymer slip additive erucamide in the presence of inorganic antiblock agents. **Polymer Degradation and Stability**, v. 62, p. 285-290, 1998

PERRIN-SARAZIN, F. et al Micro- and nano-structure in polypropylene/clay nanocomposites. **Polymer**, v. 46, p. 11624-11634, 2005.

PIATTI, T. M.; RODRIGUES, R. A. F. **Plásticos: características, usos, produção e impactos ambientais**. Conversando sobre ciências em Alagoas - Maceió : EDUFAL, 2005.

PITARELI, G. et al. **Identificação de Blendas Polietileno/Polipropileno por Espectroscopia no Infravermelho e Calorimetria Exploratória Diferencial**. 6o Congresso Brasileiro de Polímeros-CBPOL. Gramado, 2001.

PLASTIVIDA. **Reciclagem energética**. Disponível em: <<http://www.plastivida.org.br/index.php/plastivida/posicionamento/11-reciclagem-energetica?lang=pt>> acesso: 15/Nov/2016.

PLATT, D. K. **Biodegradable polymers: market report**. New York: John-Wiley, 2011.

PLOYPETCHARA, N. et al. Blend of polypropylene/poly(lactic acid) for medical packaging application: physicochemical, thermal, mechanical, and barrier properties. **Energy Procedia**. v. 56, p. 201-210, 2014.

QUENTAL, A.C. et al. Blendas de PHB e seus copolímeros: miscibilidade e compatibilidade. **Química Nova**. v. 33, p.438-446, 2010.

RATNAYAKE, U. N., HAWORTH, B., HOURSTON, J. Preparation of Polypropylene–Clay Nanocomposites by the Co-Intercalation of Modified Polypropylene and Short-Chain Amide Molecules. **Journal of Applied Polymer Science**, v.112, p. 320-334, 2009.

RAWLS, Amy S.; HIRT, Douglas E. Evaluation of Surface Concentration of Erucamide in LLDPE Films. **Journal of Vinyl & Additive Technology**, v. 8, n.2, 2002.

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

REDDY C.S.K.; GHAI, R.; KALIA V.C. Polyhydroxyalkanoates: an overview. **Bioresource Technology**, v. 87, p. 137-146, 2003.

REIS, D. C. C. et al. Assessment of the Morphology and Interaction of PHBV/Clay Bionanocomposites: Uses as Food Packaging. **Macromol. Symp.** v. 367, p.113–118, 2016.

REMILI C, et al. The effects of reprocessing cycles on the structure and properties of polystyrene/Cloisite15A nanocomposites. **Polym Degrad Stab.** v. 96, p. 1489-1496, 2011.

REYNA-VALENCIA, A.; BOUSMINA, M. **Dispersion of two-dimensional nanoparticles in polymer melts**, in: I. Manas-Zloczower (ed) *Mixing and Compounding of Polymers. Theory and Practice*, 2. ed. Hanser, Munich; p. 769-800, 2009.

RHIM, J. W.; PARK, H. M.; HA, C. S. Bionanocomposites for food packaging applications. **Progress in Polymer Science**, v. 38, p. 1629– 1652, 2013.

RIVAS, L. F. et al. Reprocessability of PHB in extrusion: ATR-FTIR, tensile tests and thermal studies. **Polimeros**, 2017.

ROLIM, A. M. **A Reciclagem de Resíduos Plásticos Pós-consumo em Oito Empresas do Rio Grande do Sul**. 2000. 142p. Dissertação (Mestre em Administração)- Escola de Administração, Universidade federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre-RS, 2000.

ROBERTS, D.; CONSTABLE, R. C. **Chemical coupling agents for filled and grafted polypropylene composites**. in: H. G. Karian (ed) *Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites*, 2. ed. Marcel Dekker, New York, p. 34-79, 2003.

RULLAND, W. **International tables of x Ray crystallography**. Birmingham: Kinoch Press. p.85, 1974.

SAKAMOTO, F. C. **Obtenção e caracterização de filmes de PHB utilizando a técnica de solution blow spinning**. Dissertação (Mestre em Ciências dos Materiais). Faculdade de Engenharia – UNESP –Ilha Solteira – SP, 70f. 2013.

SADI, R. K. Compatibilization of Polypropylene/Poly(3-hydroxybutyrate) Blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 123, p.3511–3519, 2011.

SANTOS, P. A. et al. **Avaliação do efeito pró-oxidante no PP, em Blendas com PHB**. *Polímeros*, vol. 23, n. 3, p. 432-439, 2013.

SANTOS, A.S.F.; AGNELLI, J.A.M.; MANRICH, S. Tendências e Desafios da Reciclagem de Embalagens Plásticas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, n. 5, p. 307-312, 2004.

SARRIONANDIA, M. et al. Structure and mechanical properties of a talc-filled polypropylene/ethylene-propylenediene composite after reprocessing in the melt state. **J Appl Polym Sci.** v. 114, p.1195,2009.

SCHRÖPFER, S. B. et al. Biodegradation evaluation of bacterial cellulose, vegetable cellulose and poly (3-hydroxybutyrate) in soil. **Polímeros**. v.25, n.2, 2015.

SCHULTZ, J. M. **Polymer Crystallization**. Oxford University Press, Oxford. P. 9-21, 2001.

SELLIN, N.; CARNEIRO, M. P.; CAMPOS J. S. C. **Efeitos de Solvente e Estabilidade nas Propriedades de Molhabilidade de Filmes de Polipropileno Tratados por Corona**. Anais Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, v.14, 2000.

SHAH, A. A. et al. **Biological degradation of plastics: A comprehensive review**. Elsevier: Biotechnology Advances v.26 p. 246–265, 2008.

SHARMA, R. RAY, A. R. Polyhydroxybutyrate, its copolymers and blends. **Journal of Macromolecular Science - Reviews in Macromolecular Chemistry & Physics**. v.2. p. 327-359, 1995.

SHUBHRA, Q.T.H.; ALAM, A. K. M. M.; QUAIYYUM, M.A. Mechanical properties of polypropylene composites: A review. **Journal of thermoplastic composite materials**, v. 26, p. 362-391, 2011.

SILVA, C. R. **Propriedades mecânicas de blendas de polipropileno com polietileno de ultra alto peso molecular**. Belo Horizonte, 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET-MG, 2013.

SILVA, D. F. et al. Blendas Poliméricas: Conceitos, Obtenção e aplicações. **Revista de Engenharia e Tecnologia**. v. 8, n. 1, p. 58-77, 2016.

SILVA, D. F. **Desenvolvimento de Blendas de Poliamida 6/Composto de Borracha Reciclada**. 2011. 89f. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB, 2011.

SILVA NETO, J. E. et al. **Efeito do polipropileno enxertado com anidrido maleico e do co-intercalante cis-13-docosenamida na estrutura e propriedades mecânicas de sistemas pp/argila organofílica**. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Anais 21º CBECIMAT – Cuiabá- MT, 2014.

SILVA, S. M. L. et al. Effect of clay/water ratio during bentonite clay organophilization on the characteristics of the organobentonites and its polypropylene nanocomposites. **Polym. Eng. Sci.**, v. 49, p. 1696-1702, 2009.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007

SILVESTRE, C., DURACCIO, D., CIMMINO, S. Food packaging based on polymer nanomaterials. **Progress in Polymer Science**, v. 36, p. 1766-1782, 2011.

SIQUEIRA, D. F.; BRUNS, R. E.; NUNES, S. P. Compatibilização e Otimização de Blendas Poliméricas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 3, n. 2, p. 15-19, 1993.

SKRBIC, Z.; DIVJAKOVIC, V. Temperature influence on changes of parameters of unit cell of biopolymer PHB. **Polymer Communications**. v. 37. n. 3 p. 505-507, 1996.

SOUZA, A. M. Avaliação da tensão interfacial entre poliolefinas. São Paulo, 2002. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais). Universidade de São Paulo, 2002.

SOTERO, A. P. **Plásticos biodegradáveis trazem melhorias ambientais**. Publicado em: Agosto 2000. Disponível em: <<http://www.jornalplast.com.br/pago00/ago006.html>>. Acesso em: 29 ago.2016.

SPINACÉ, M. A. S., PAOLI, M. A. A Tecnologia de Reciclagem de Polímeros. **Química Nova**, v. 28, p. 65-72, 2005.

TADMOR, Z.; GOGOS, C. G. **Principles of Polymer Processing**, 2.ed. Wiley-Interscience, New York, 2006.

THIRÉ, R. M. S. M.; RIBEIRO, T. A. A.; ANDRADE, C. T. Effect of starch addition on compression-molded Poly(3-hydroxybutyrate)/starch blends. **Journal Applied Polymer Science**. V.100. p. 4338-4347, 2006.

THOMPSON, M. R.; YEUNG, K. K. Recyclability of a layered silicate-thermoplastic olefin elastomer nanocomposite. **Polym. Degrad. Stabil.**, v. 91, p. 2396-2407, 2006.

TORRES, A. et al. Experimental and theoretical study of thermodynamics and transport properties of multilayer polymeric food packaging. **European Food Research and Technology**, v. 234, p. 713-722, 2012.

TOUATI, N. et al. The effects of reprocessing cycles on the structure and properties of isotactic polypropylene/cloisite 15A nanocompósitos. **Polymer Degradation and Stability**. V.96 p.1064-1073, 2011.

TUCKER, C. **Mixing of miscible liquids**, in: I. Manas-Zloczower (ed) *Mixing and Compounding of Polymers - Theory and Practice*, 2. ed. Hanser, Munich, p. 5-40, 2009.

UTRACKI, L. A. et al. Clays for polymeric nanocomposites. **Polym. Eng. Sci.**, v. 51, p. 559-572, 2011.

UTRACKI, L. A. **Clay-Containing Polymeric Nanocomposites**. Rapra Technology, Shawbury UK, 2004.

UTRACKI, L. A. **Polymer alloys and blends: thermodynamics and rheology**. Hanser Publishers, New York, 1989.

VAIA, R. A.; TEUKOLSKY, R. K.; GIANELLIS, E. P. Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates. **Chem. Mater.**, v. 6, p. 1017-1022, 1994.

VALSAMIS, L. N.; CANEDO, E. L.; DONOIAN, G. S. **Evaluating the Performance of Internal Mixers.** in: R. G. Grossman (ed), The Mixing of Rubber. Chapman & Hall, London, p. 221-236, 1998.

VAN KREVELEN, D. W. **Properties of Polymers.** 3. ed. Elsevier: Amsterdam, p. 71-106, 1990.

VITTORIA, V. **Properties of isotactic polypropylene.** in: N. P. Cheremisinoff (ed), Handbook of Polymer Science and Technology, Marcel Dekker, New York. v. 2, p. 507-555, 1989.

WANG, K. et al. Analysis of thermomechanical reprocessing effects on polypropylene/ethylene octene copolymer blends. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, p. 1475-1484, 2012.

WASSERMAN, S. H.; GRAESSLEY, W. W. Prediction of linear viscolastic response for entangled polyolefin melts from molecular weight distribution. **Polym. Eng. Sci.** v. 36, p. 852-861, 1996.

WILKS, E. S. **Industrial Polymers Handbook: Products, Process, Applications.** v.2, Weinheim, Wiley-VCH, 2001.

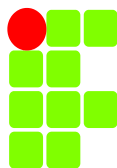
XANTHOS, M. **Compatibilizers: mechanisms and theory.** in: I. Manas-Zlocwower, (ed) Mixing and Compounding of Polymers - Theory and Practice, 2. ed. Hanser, Munich, p.757-768, 2009.

XU, J.Z. Temperature Dependence of Molecular Conformation in Uniaxially Deformed Isotactic Polypropylene Investigated by Combination of Polarized FTIR Spectroscopy and 2D Correlation Analysis. **Journal of Polymer Science**, v. 53, p. 673-684, 2015.

YANG, F.; OU, Y.; YU, Z. Polyamide 6/Silica Nanocomposites Prepared by In Situ Polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 69, p.355-361, 1998.

ZAGAR E. et al. **Sequence distribution in microbial poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) co-polyesters determined by NMR and MS.** Biomacromolecules, Washington, v. 7, n. 7, p. 2210-2216, 2006.

ZHIKUAN, C. Aspects of Thermodynamics of Polymer Mixtures. **Chinese Journal of Polymer Science**, v. 5, n. 3, p. 175-185, 1987.



INSTITUTO FEDERAL DE
EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
PIAUI



**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO PIAUÍ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E INOVAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**EFEITO DOS CICLOS DE REPROCESSAMENTO NA MORFOLOGIA E
PROPRIEDADES DE BLENDA E BIONANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS**

ROSIMERY RODRIGUES DE OLIVEIRA

Orientadora: Profa. Dra. Tatianny Soares Alves

TERESINA-PI

2017