



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
Área de Concentração:
Ciência e Tecnologia de Materiais

**ESTUDOS DE NANOCOMPÓSITOS DE POLI(TEREFTALATO DE
BUTILENO) RECICLADO E ARGILA MONTMORILONITA
ORGÂNICAMENTE MODIFICADA**

Autor: Noé Benjamin Pampa Quispe
Orientador: Prof. Dr. Julio Roberto Bartoli

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de
Engenharia Química como parte dos requisitos
exigidos para obtenção do título de DOUTOR
EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Campinas – São Paulo
Dezembro, 2007

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

P191e Pampa Quispe, Noe Benjamin
Estudos de nanocompósitos de poli(tereftalato de
butileno) reciclado e argila montmorilonita
organicamente modificada / Noe Benjamin Pampa
Quispe.--Campinas, SP: [s.n.], 2007.

Orientador: Julio Roberto Bartoli.
Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Reciclagem - Indústria. 2. Argila. 3.
Termoplásticos. 4. Processo de extrusão. I. Bartoli, Julio
Roberto. II. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Studies of recycled poly (butylene terephthalate)
organically modified montmorillonite clay
nanocomposites

Palavras-chave em Inglês: Recycling-industry, Clay, Thermoplastics,
Extrusion process

Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Titulação: Doutor em Engenharia Química

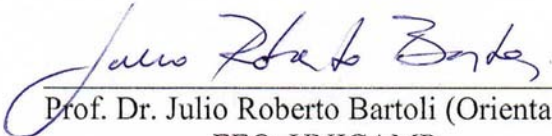
Banca examinadora: Edson Noriyuki Ito, Wang Shu Hui, Lucia Helena
Innocentini Mei e Leila Peres

Data da defesa: 18/12/2007

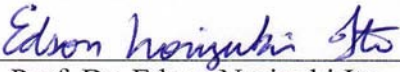
Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

FOLHA DE APROVAÇÃO

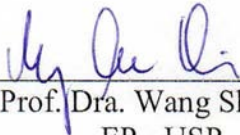
Tese de Doutorado defendida por Noé Benjamin Pampa Quispe e aprovada em 18 de Dezembro de 2007 pela banca examinadora constituída pelos Doutores:



Prof. Dr. Julio Roberto Bartoli (Orientador)
FEQ, UNICAMP



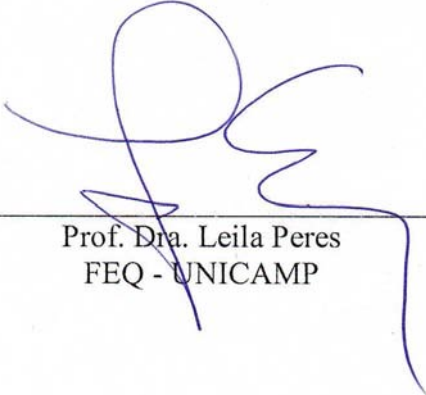
Prof. Dr. Edson Noriyuki Ito
DEMa - UFSCar



Prof. Dra. Wang Shu Hui
EP - USP

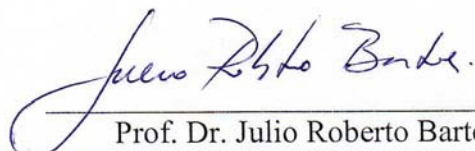


Prof. Dra. Lucia Helena Innocentini Mei
FEQ - UNICAMP



Prof. Dra. Leila Peres
FEQ - UNICAMP

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia Química de Noé Benjamin Pampa Quispe.



Prof. Dr. Julio Roberto Bartoli
FEQ-UNICAMP (Orientador)

DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho: A minha amada família, a base de tudo que faço em especial a minha querida Esposa **Marta Elena** pelo incentivo, paciência e carinho, e meu querido Filhinho **Josué Armstrong** pela inspiração de superação, e meus queridos Senhores Pais **Florentino** e **Nieves** que me ensinaram a perseguir meus ideais com dedicação e coragem.*

AGRADECIMENTOS

Ao Deus: Onnipotente, Omnisciente, Omnipresente, fonte de toda sabedoria e a razão da minha existência;

Ao Professor Dr. Julio Roberto Bartoli pela sua dedicação, paciência, persistência, ensinamentos e orientação deste trabalho;

Aos professores do Departamento de Tecnologia de Polímeros da FEQ, pela formação acadêmica e ensino;

Ao Dr. Edson Ito e ao Dr. Nelson Marcos Larocca do DEMa-UFSCar, à Prof. Dra. Wang Hui, Prof. Dr. Sinezio, Prof. Dra. Lelia e Prof. Dra. Lúcia pela sugestão e apoio de trabalho de pesquisa;

Aos Laboratórios de: Processamento de DEMa da USFCar, Lab. de Processamento de Polímeros do IQ-UNICAMP, Labiomec, FEM-UNICAMP; Lab. de Materiais da GE Plastics e Lab. de Materiais do IMA-UFRJ;

Ao Professor Flavio Reti e ao Sr. André pela correção da gramática portuguesa e inglesa, e as minhas colegas Adauto, Ângela e Tatiane pela ajuda no tratamento estatístico, Lea e Fernanda pela ajuda no processamento de extrusão;

À Universidade Peruana Unión em especial aos Doutores: Alfredo Matos, Julio Paredes, Leonor Bustinza pela formação acadêmica;

Ao Dr. Walter Manrique, Ex-Rector de la UPeU, pelo incentivo e recomendação no início de projeto de estudos de Pós-Graduação na UNICAMP;

Aos meus Senhores Pais: Florentino Pampa e Nieves Quispe, e meus Sogros: Marcos Arpasi (em memória) e Venancia Apaza; pela dedicação de perseguir meus ideais;

A Minha Esposa Marta Elena e meu Filho Josuezinho Armstrong, por serem a razão da minha vida;

Aos meus irmãos e cunhados(as) e primas (os): Nestor e Ester, Walter e Maria, Newton e Rosângela, Elias e Maria, Niltón e Yaquelin, Milton, Richard, Elida, Raynilda e Liliana; pelos incentivos de continuar meus ideais;

Aos meus queridos sobrinhos (as): Edison Newton, Andly Katherine e Alina Jasbhet; pela esperança de um futuro melhor;

Ao Coral e Orquestra Chorus Dei do IASP pelas amizades e em todas as fases da minha vida espiritual, em especial ao maestro David Wesley e família;

Aos meus amigos: Pr. Sesóstres César e esposa, Nelson, Miriam, Walter e Márcia, Humberto, Eliana, André, Mozart, Ismael e Carla e seu filhinho Vinicius, Armando; Virginia, Renato, Diego, Neide, Ângela, Aline, Julio e Sady, Sócrates, Elmer;

E a todos aqueles que embora não tenham sido citados, também contribuíram direta ou indiretamente para a concretização deste trabalho;

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior-CAPES pela concessão da bolsa de doutorado.

"Bem-aventurado o homem que acha sabedoria, e o homem que adquire conhecimento; Porque é melhor a sua mercadoria do que artigos de prata, e maior o seu lucro que o ouro mais fino. O temor do Senhor é o princípio da sabedoria; e o conhecimento do Santo é o entendimento". (Prov. 1:13, 14; 9:10)

"Ciência é conhecimento organizado. Sabedoria é vida organizada". (Immanuel Kant)

*"Todo grande progresso da ciência resultou de uma nova audácia da imaginação".
(John Dewey)*

"Esforça-te, e tem bom ânimo; não te atemorizes, nem te espantes; porque o Senhor teu Deus está contigo, por onde quer que andares". (Josué 1:9)

RESUMO

Nanocompósitos poliméricos são novos materiais de grande interesse devido à sua favorável relação custo/benefício com a incorporação de pequenas quantidades de carga mineral, aumentado sua resistência térmica, retardante de chama e propriedades mecânicas dos polímeros. O processamento por fusão tem sido empregado com sucesso na preparação de nanocompósitos de polímero e argila usando diversos termoplásticos (*commodities* e de especialidade). Neste trabalho, poli[tereftalato de butileno], PBT, de reciclagem primária foi reforçado com argilas do tipo montmorilonita organicamente modificadas (MMT). O processo de preparação a partir do fundido, em extrusora de rosca dupla, foi empregado para obter compostos de PBT reciclado e MMT, em função da velocidade de rotação e tipo de nanoargila. Análises morfológicas de Difração de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) sugerem uma esfoliação parcial ou inicial da argila na matriz de PBT reciclado quando se usa a Cloisite 25A, menos organofílico, mas uma intercalação usando a Cloisite 20A. Análises de DMTA (modo de flexão), TGA e reológicas também foram sensíveis em mostrar diferenças entre os tipos de MMT e o efeito da rotação da rosca da extrusora ou taxa de cisalhamento usadas. Corpos de prova moldados por injeção foram preparados para caracterização mecânica. Foi verificada uma melhoria no módulo de elasticidade sob tração dos nanocompósitos de PBT reciclado quando comparado ao composto virgem e ao reciclado sem cargas, em especial usando a argila organicamente modificada Cloisite 25A.

Palavras chave: Nanocompósitos, Poli[tereftalato de butileno], Reciclagem, Argila Montmorilonita.

ABSTRACT

Polymeric nanocomposites are novel materials of huge interest due to their favorable cost/performance ratio with low amount of nanofillers, increasing thermal resistance, flame retardancy and mechanical properties of polymers. Polymer clay nanocomposite systems were successfully prepared by melt compounding using several thermoplastics (commodities and specialties). In this work, primary recycled poly(butylene terephthalate), PBT, is being used to be reinforced with organic modified montmorillonite clays (MMT). Melt compounding with a twin-screw extruder was used to prepare recycled PBT/MMT compounds as a function of screw speed and grade of nanoclay. Morphological analysis X-ray Diffraction (XRD) and Transmission Electron Microscopy (TEM) suggested that a partial or initial exfoliation of the nanoclay in the PBT compounds was achieved when using the grade Cloisite 25A, less organophylic, but an intercalation when using Cloisite 20A. DMTA (flexural mode), TGA and rheological characterizations were also sensitive to show differences between organoclay grades and the effect of screw speed or shear rate used. Injection molded specimens were prepared for mechanical characterization. It was found that tensile modulus of the recycled PBT nanocomposites was improved when compared to the virgin and recycled net PBT, specially using the organoclay grade Cloisite 25A.

Key word: Nanocomposites, Poly(butylene terephthalate), Recycling, Montmorillonite Clay.

SUMÁRIO

	Pág.
RESUMO.....	viii
ABSTRACT.....	ix
CAPÍTULO I.....	1
INTRODUÇÃO.....	1
1.1 OBJETIVOS.....	4
CAPÍTULO II.....	6
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1 NANOTECNOLOGIA.....	6
2.1.1 Nanocompósitos.....	8
2.1.1.1 Métodos de preparação.....	8
2.1.1.2 Propriedades dos nanocompósitos.....	9
2.1.1.3 Estrutura de nanocompósitos.....	10
2.1.2 Argila montmorilonita (MMT).....	13
2.1.2.1 Montmorilonita Cloisite	17
2.2 RECICLAGEM DE POLÍMEROS.....	19
2.2.1 Reciclagem e meio ambiente.....	19
2.2.2 Classificação de reciclagem.....	20
2.2.3 Poli(tereftalato de butileno) reciclado.....	21
2.2.3.1 Estrutura e Propriedades do PBT.....	21
2.3 REOLOGIA DE FLUIDOS POLIMÉRICOS.....	22

2.3.1 Equações reológicas constitutivas.....	24
2.3.1.1 Fluidos Newtonianos.....	24
2.3.1.2 Fluidos da lei das potências.....	24
2.3.1.3 Fluido de Maxwell.....	25
2.3.2 Reometria capilar.....	26
2.3.2.1 Princípio teórico.....	26
2.3.2.2 Correção de Rabinowitsch.....	28
2.4 TECNOLOGIA DE TRANSFORMAÇÃO DE POLÍMEROS.....	29
2.4.1 Processamento por extrusão.....	29
2.4.1.1 As roscas da extrusora.....	31
2.4.1.2 Extrusão de nanocompósitos de PBT.....	34
2.4.2 Moldagem por injeção.....	34
2.4.2.1 Condições de moldagem por injeção.....	35
2.4.2.2 Unidades e ciclo de injeção.....	37
2.5 TECNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	39
2.5.1 Espectroscopia no infravermelho (FTIR).....	39
2.5.2 Difração de Raios-X (XRD).....	40
2.5.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	41
2.5.4 Análise termo dinâmico-mecânica (DMTA).....	43
2.5.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	47
2.5.6 Análise termogravimétrica (TGA).....	50
2.5.7 Medidas de índice de fluidez (MFI).....	51
2.5.8 Viscosidade intrínseca e massa molar numérico média.....	53
2.5.9 Ensaio de tração.....	55
2.5.10 Temperatura de distorção ao calor (HDT).....	57

2.5.11 Ensaio de resistência à chama (UL 94).....	58
CAPÍTULO III.....	60
MATERIAIS E MÉTODOS.....	60
3.1 MATERIAIS.....	60
3.1.1 PBT reciclado.....	60
3.1.2 Argilas montmorilonitas (MMT).....	60
3.1.3 Antioxidante.....	61
3.1.4 Planejamento fatorial de experimentos e formulação do nanocompósito	61
3.2 TECNOLOGIA DE PROCESSAMENTO	63
3.2.1 Mistura por extrusão.....	63
3.2.2 Moldagem por injeção.....	65
3.3 CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS.....	65
3.3.1 Caracterização físico-química das matérias-primas.....	65
3.3.2 Análises térmicas.....	66
3.3.2.1 Análise termogravimétrica (TGA).....	66
3.3.2.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	66
3.3.2.3 Ensaio de resistência à chama UL 94HB.....	67
3.3.3 Análise viscosimétrica e reológica	68
3.3.3.1 Viscosidade intrínseca.....	68
3.3.3.2 Índice de fluidez.....	68
3.3.3.3. Reometria capilar.....	69
3.3.4 Caracterização estrutural e morfológica.....	69
3.3.4.1 Difração de Raios-X (XRD).....	69
3.3.4.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	69

3.3.5 Ensaio termo-mecânica e mecânica.....	70
3.3.5.1 Temperatura de deformação ao calor (HDT).....	70
3.3.5.2 Análise termo dinâmico-mecânica (DMTA).....	70
3.3.5.3 Ensaio de tração uniaxial	71
3.3.5.4 Ensaio de impacto Izod com entalhe.....	72
 CAPÍTULO IV.....	73
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	73
4.1 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DOS MATERIAIS.....	73
4.1.1 Umidade residual dos materiais.....	73
4.1.2 Densidade da resina PBT reciclado.....	74
4.1.3 Espectrometria no infravermelho (FTIR) da resina PBT.....	74
4.1.4 Caracterização granulométrica.....	75
4.2 ANÁLISES VISCOSIMÉTRICAS E REOLÓGICAS	76
4.2.1 Medidas de índice de fluidez.....	76
4.2.2 Medidas de viscosidade intrínseca.....	77
4.2.3 Reometria capilar dos PBT reciclado, PBT virgem e PBTr/MMT.....	78
4.3 ANÁLISES DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS	81
4.3.1 Análise termogravimétrica (TGA).....	81
4.3.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	86
4.3.3 Teste de resistência à chama UL 94 HB	89
4.4 ANÁLISES ESTRUTURAIS E MORFOLÓGICAS DOS COMPOSTOS.....	91
4.4.1 Análise de Difração de Raios-X (DRX).....	91
4.4.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	93
4.5 ANÁLISES TERMO-MECÂNICA E MECÂNICA.....	103

4.5.1 Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA).....	103
4.5.2 Temperatura de deflexão térmica (HDT).....	106
4.5.3 Ensaio de tração e flexão.....	107
4.5.4 Ensaio de impacto Izod.....	113
4.6 CORRELAÇÃO ENTRE AS PROPRIEDADES FÍSICAS, PROCESSAMENTO E A ESTRUTURA DOS NANOCOMPÓSITOS DE PBT RECICLADO.....	114
CONCLUSÕES.....	117
TRABALHOS FUTUROS.....	119
BIBLIOGRAFIA.....	120
ANEXOS.....	130

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1: Escala de comprimentos de 1m a 1nm.....	6
Figura 2.2: Uma visão multidisciplinar da nanotecnologia.....	7
Figura 2.3: Métodos de preparação de nanocompósitos.....	8
Figura 2.4: Estruturas dos nanocompósitos.....	11
Figura 2.5: Imagens de (a): DRX, (b) TEM, para três diferentes tipos de estruturas.....	13
Figura 2.6: Fórmula química da Montmorilonita (MMT).....	15
Figura 2.7: Estrutura molecular da montmorilonita filossilicatos 2:1.....	16
Figura 2.8: Esquema de troca de íons em argilas através da modificação superficial.....	17
Figura 2.9: Gráfico de seleção de Cloisite baseado nas características hidrofóbicas polímero/monômero.....	18
Figura 2.10: O ciclo da reciclagem de polímeros.....	19
Figura 2.11: Estrutura química da resina PBT.....	22
Figura 2.12: Força de cisalhamento aplicada sobre um fluido.....	23
Figura 2.13: Curva típica de viscosidade versus taxa de cisalhamento para um polímero fundido a uma dada temperatura.....	25
Figura 2.14: Representação do modelo de Maxwell.....	26
Figura 2.15: Esquema de um reômetro capilar.....	27
Figura 2.16: Esquema da rosca de uma extrusora de rosca simples.....	30
Figura 2.17: Parafuso Arquimedeano.....	31
Figura 2.18: Esquema das zonas da rosca de uma extrusora.....	32
Figura 2.19: Classificação da extrusora de dupla-rosca.....	33
Figura 2.20: Unidades da máquina injetora.....	37
Figura 2.21: Etapas de ciclo de processo de injeção.....	38
Figura 2.22: Componentes básicos da análise de FTIR.....	40

Figura 2.23: Princípio do funcionamento do XRD.....	41
Figura 2.24: Esquema de funcionamento do MET.....	42
Figura 2.25: Ensaio dinâmico-mecânico em material viscoelástico em diferentes modos: (a) oscilação forçada e (b) oscilação livre.....	44
Figura 2.26: Representação da deformação sofrida por amostra viscoelástica quando submetida a uma tensão senoidal em um ensaio do tipo tração.....	44
Figura 2.27: Esquema do equipamento genérico de DSC.....	48
Figura 2.28: Forno do DSC com amostra e a referência.....	49
Figura 2.29: Gráfico de TGA e sua derivada DTG.....	50
Figura 2.30: Desenho detalhado de um equipamento da análise termogravimétrico.....	51
Figura 2.31: Plastômetro para medir o índice de fluidez.....	52
Figura 2.32: Gráfico $\eta_{\text{esp.red}}$ e $\eta_{\text{iner.}}$ em função de C para obter a $[\eta]$	54
Figura 2.33: Corpo de prova submetido a um ensaio de tração.....	56
Figura 2.34: Tensão versus deformação para polímeros (a) Frágeis, (b) plásticos, (c) elastômeros.....	57
Figura 2.35: Esquema do equipamento para o teste de temperatura de deflexão térmica (HDT).....	57
Figura 2.36: Dimensões do corpo de prova para HDT.....	58
Figura 2.37: Aparelhagem para o ensaio de queima vertical UL 94 V.....	59
Figura 2.38: Aparelhagem para o ensaio de queima horizontal UL 94 HB.....	59
Figura 3.1: PBT reciclado (primaria) de cor preta fornecido pela Click Automotiva.....	60
Figura 3.2: Estrutura química (a) Cloisite 20A, (b) Cloisite 25A.....	61
Figura 3.3: Perfil da rosca dupla com sequência de elementos de condução (EC) e mistura (EM). a) EC: Transporte e plastificação; b) EM: Mistura (discos a 90°); c) EC: Transporte d) EC: Dosagem.....	63
Figura 3.4: Perfil de temperatura no processamento por extrusão.....	64
Figura 3.5: Equipamento de ensaios de HDT do Laboratório de DEMa-UFSscar.....	70

Figura 3.6: Equipamento para ensaios de DMTA do Laboratório de DEMa-UFSscar (a) e DMTA ferramenta (b).....	71
Figura 3.7: Máquina universal Kratos para ensaios de tração.....	71
Figura 3.8: Aparelho para ensaio de impacto Izod.....	72
Figura 4.1: Curva de umidade residual (%) do PBT reciclado em função do tempo de secagem em estufa a 120°C.....	73
Figura 4.2: Umidade relativa (%) das MMTs: Cloisite 20A e Cloisite 25A a 105°C a 24 horas.....	74
Figura 4.3: Espectros no infravermelho do PBT reciclado e do PBT de referência.....	75
Figura 4.4: Granulometria do PBT reciclado.....	76
Figura 4.5: Curva reológica da tensão em função da taxa de cisalhamento dos compostos de PBT virgem, PBT reciclado e PBTr/MMT.....	78
Figura 4.6: Curvas da viscosidade de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento, (a) de 10 a 5000 s ⁻¹ e (b) de 100 a 5000 s ⁻¹ , dos compostos de PBT virgem, PBT reciclado e PBT/MMT.....	79
Figura 4.7: Variação da viscosidade com o tempo de residência para os compostos de PBT virgem, PBT reciclado e PBT/MMT a taxa de cisalhamento de 400 s ⁻¹	80
Figura 4.8: Análises termogravimétricas: (a) PBT virgem, (b) PBT reciclado, em ambiente inerte até 500°C e ao ar até 800°C.....	82
Figura 4.9: Análises termogravimétricas: curva da perda de massa em função da temperatura para os nanocompósitos (a): PBTr/20A/150, (b) PBTr/25A/150.....	83
Figura 4.10: Comparação entre as curvas da perda de massa em função da temperatura para os PBT reciclado e seus nanocompósitos com Cloisite 20A ou Cloisite 25A.....	84
Figura 4.11: Análises termogravimétricas: curva da perda de massa em função da temperatura para as argilas (a) Cloisite 20A (b) Cloisite 25A.....	85
Figura 4.12: Curvas de DSC do primeiro aquecimento em função da temperatura para amostras: PBTr, PBTr/25A e PBTr/ 20A processados a 90 e 150 rpm.....	86

Figura 4.13: Curvas de DSC no resfriamento em função da temperatura para amostras: PBTr, PBTr/25A e PBTr/20A a 90 e 150 rpm.....	87
Figura 4.14: Curvas de DSC do segundo aquecimento em função da temperatura para amostras: PBTr, PBTr/25A e PBTr/20A processadas a 90 e 150 rpm.....	88
Figura 4.15: Fotografias dos ensaios de flamabilidade UL 94 HB (a) e (c) no final e no início da queima da amostra PBTr/25A/90, (b) queima final para a PBTr/90 e (d) início da queima para a PBTr/150.....	90
Figura 4.16: Velocidade de queima linear, na horizontal (UL 94 HB), dos compostos de PBT virgem, reciclado e nanocompósitos, processados a 90 e 150 rpm.....	91
Figura 4.17: Difratoograma de Cloiste 20A e nanocomposito PBTr/20A a 90 e 150 rpm..	92
Figura 4.18: Difratoograma de Cloiste 25A e nanocomposito PBTr/25A a 90 e 150 rpm...	93
Figura 4.19: Fotomicrografias de PBT/MMT com escala de 200 nm (x 35 k); (a) e (b) Cloisite 25A a 90 rpm e 150 rpm, respectivamente; (c) e (d) Cloisite 20A a 90 rpm e 150 rpm, respectivamente.....	94
Figura 4.20: Fotomicrografias de PBT/MMT com escala de 100 nm (x 125k); (a) e (b) Cloisite 25A a 90 rpm e 150 rpm, respectivamente; (c) e (d) Cloisite 20A a 90 rpm e 150 rpm, respectivamente.....	96
Figura 4.21: Fotomicrografias de PBT/MMT, escala de 50 nm (x200k); (a) e (b) Cloisite 25A, 90 rpm e 150 rpm, respectivamente; (c) e (d) Cloisite 20A, 90 e 150 rpm, respectivamente.....	97
Figura 4.22: Fotomicrografias de PBT/MMT com escala de 200 nm (x 35 k); (a) e (b) Cloisite 25A a 150 rpm e 90 rpm, respectivamente; (c) e (d) Cloisite 20A a 150 rpm e 90 rpm, respectivamente.....	99
Figura 4.23: Fotomicrografias de PBT/MMT com escala de 100 nm (x 125k); (a) e (b) Cloisite 25A a 150 rpm e 90 rpm, respectivamente; (c) e (d) Cloisite 20A a 150 rpm e 90 rpm, respectivamente.....	100
Figura 4.24: Fotomicrografias de PBT/MMT, escala de 50 nm (x200k); (a) e (b) Cloisite 25A, 90 rpm e 150 rpm, respectivamente; (c) e (d) Cloisite 20A, 90 e 150 rpm, respectivamente.....	102

Figura 4.25: Curvas de DMTA para o módulo de armazenamento (E') em função da temperatura de (a): -20 a $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ e (b): 50 a 70°C para os nanocompósitos de PBT reciclado, PBT reciclado e virgem.....	104
Figura 4.26: Curvas das análises DMTA para a $\tan(\delta)$ em função da temperatura (a): 0 a 140°C e (b): 50 a 70°C dos nanocompósitos de PBT reciclado e PBT virgem.....	105
Figura 4.27: Temperatura de deflexão térmica (HDT) para os nanocompósitos de PBT reciclado, PBT reciclado e PBT virgem.....	107
Figura 4.28: Comportamento de Modulo de flexão.....	112

LISTA DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1: Parâmetros da preparação de nanocomopósitos a base de PBT/MMT via extrusão.....	34
Tabela 2.2: Modos vibracionais da montmorilonita (MMT).....	40
Tabela 3.1: Características do Cloisite 20A e Cloisite 25A.....	61
Tabela 3.2: Planejamento experimental com fatorial de 2^2	62
Tabela 3.3: Formulação para o preparo do nanocompósito.....	62
Tabela 3.4: Parâmetros no processo de moldagem por injeção.....	65
Tabela 4.1: Índice de fluidez das diferentes classes de grânulos de PBT reciclado.....	76
Tabela 4.2: Viscosidade intrínseca e massa molar média numérica do PBT reciclado.....	77
Tabela 4.3: Parâmetros reológicos dos compostos de PBT virgem, PBT reciclado e PBT/MMT.....	80
Tabela 4.4: Parâmetros do DSC (Transições térmicas e grau de cristalinidade) para PBTr e PBTr/25A, PBTr/20A processados a 90 e 150 rpm.....	89
Tabela 4.5: Temperaturas de transição vítrea (T_g) dos PBT virgem, reciclado e nanocompósitos de PBT, medidas nas análises DMTA (via módulo E' e $\tan\delta$).....	106
Tabela 4.6: Temperatura de deflexão térmica (HDT) para o PBT virgem, comparada às especificações de fabricantes.....	107
Tabela 4.7: Módulo de elasticidade sob tração (E), tensão e alongamento no limite de escoamento, tensão sb e alongamento e b na ruptura das amostras de PBT virgem, PBT reciclado a 90 e 150 rpm e os nanocompósitos de PBT reciclado (Cloisite 20A e 25A), obtidos por Saboya [95].....	108
Tabela 4.8: Resultados dos ensaios de tração do PBT virgem, PBT reciclado a 90 e 150 rpm e os nanocompósitos de PBT reciclado (Cloisite 20A e 25A), realizados em laboratório industrial.....	110

Tabela 4.9: Resultados encontrados na literatura de ensaios de tração para PBT virgem..	111
Tabela 4.10: Resultados encontrados na literatura de módulo de flexão para PBT virgem	112
Tabela 4.11: Valores de resistência ao impacto de PBT.....	113

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

ΔH :	Variação de entalpia.
ϵ :	Deformação ou estiramento.
σ :	Tensão.
η :	Viscosidade.
$[\eta]$:	Viscosidade intrínseca.
A:	Área.
ASTM:	American Society of Test Method.
C:	Capacidade calórica.
CTC:	Capacidade de troca de cátions.
D:	Diâmetro.
DMTA:	Análise térmica dinâmico-mecânica.
DRX:	Difração de raios-x.
DSC:	Calorimetria exploratória diferencial.
DTG:	Derivada do termogravimétrico.
E:	Módulo elástico.
E':	Módulo de armazenamento.
E'':	Módulo de perda.
IF:	Índice de fluidez.
HDT:	Temperatura de deflexão térmica.
F:	Força.
L/D:	Relação comprimento/diâmetro da rosca da extrusora.
M:	Massa molar.
Mn:	Massa molar numérico média.
MMT:	Montmorilonita.
N:	Velocidade de rotação.
n :	Índice de comportamento.
Tan δ :	E'/E''.
TEM:	Microscopia eletrônica de transmissão.
P:	Pressão.
phr:	“Per hundred resin”.

PA:	Poliamida.
PC:	Policarbonato.
PBT:	Poli(tereftalato de butileno).
PET:	Poli(tereftalato de etileno).
PMMA:	Poli(metacrilato de metila).
PP:	Polipropileno.
PS:	Poliestireno.
PVC:	Poli(cloreto de vinila).
Q:	Vazão.
rpm:	Rotações por minuto
R:	Radio.
U:	Velocidade média.
UL:	<i>Underwriters Laboratories.</i>
t:	Tempo.
T:	Temperatura.
T _c :	Temperatura de cristalização.
TGA:	Análise termogravimétrico.
T _g :	Temperatura de transição vítrea.
T _m :	Temperatura de fusão.
V:	Volume total.
W:	Distância de filete da rosca.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Poli(tereftalato de butileno), PBT, é um termoplástico de engenharia, que mostra um elevado módulo, alta resistência mecânica, bom isolamento elétrico e resistência química, sendo comumente utilizado na indústria automotiva e eletro-eletrônica [1]. Devido à sua alta taxa de cristalinidade o PBT apresenta moldagem rápidas nos ciclos de moldagem e graças a sua morfologia semi-cristalina é possível ser usado a temperaturas ao redor de 120°C em ensaio (HDT a 0,45 MPa) [2]. É comum também usar o PBT em misturas ou blendas PBT com outros termoplásticos de engenharia, como as blendas PBT/ABS para alcançar parâmetros específicos [2,3]

Novos materiais poliméricos estão sendo desenvolvidos, com propriedades superiores aos já existentes. Além disso, a própria forma de produção desses materiais tenderá a sofrer transformações profundas. Argilas como a montmorilonita (MMT) podem ser usadas para a produção de nanocompósitos. Em termos econômicos, o impacto dessa iniciativa será expressivo, pois as indústrias de materiais poliméricos movimentam bilhões de dólares por ano e representam um dos setores mais importantes da economia global [4].

Compósitos poliméricos reforçados com materiais inorgânicos especiais são de grande interesse devido a suas aplicações em indústrias automobilísticas, indústrias dos setores elétricos e eletrônicos. O emprego de compósitos reforçados com materiais inorgânicos não apenas podem oferecer uma alternativa para melhorar as propriedades físicas dos materiais, as propriedades mecânicas, resistência térmica e resistência a agentes químicos, mas também pode fornecer materiais de alto desempenho a um custo viável [5,6].

Um dos mais promissores sistemas de compósitos são os compostos baseados em polímeros orgânicos e argilominerais inorgânicos consistindo de silicatos. Em geral, os materiais inorgânicos não apresentam uma boa interação com polímeros orgânicos, o que é desejável para obter um bom estado de dispersão no sistema e otimização de desempenho. Em função da característica dos sistemas polímeros orgânicos/materiais inorgânicos como argila, tem-se buscado uma solução para este problema através de tratamentos prévios de superfícies das argilas com modificadores orgânicos. Tratamentos prévios da superfície das

argilas com sais quaternários de amônio são comuns para sanar ou minimizar esta deficiência [7].

Nos próximos anos, os nanocompósitos tendem a substituir gradativamente materiais tradicionais, tais como: metais, ligas metálicas, blendas poliméricas e plásticos reforçados, nas mais diversas aplicações. Tal predição explica-se pela combinação de propriedades termomecânicas superiores, leveza, facilidade de reciclagem e melhor aparência, o que, por sua vez, possibilitará a produção de peças com superfícies mais lisas e maior brilho. Os processos metalúrgicos para a obtenção dos materiais metálicos requerem elevada demanda energética, além disso, tal gama de materiais é pesada e mais suscetível ao disparo de processos corrosivos. As blendas poliméricas, por sua vez, são dificilmente recicladas devido à complicada separação das espécies presentes; enquanto que as resinas melhoradas com outros materiais (fibra de vidro e carbonato de cálcio) são caracterizadas pela adição de concentrações elevadas destes agentes de reforço para a obtenção de melhorias discretas, o que leva à obtenção de materiais bastante pesados e ainda pouco resistentes [8,9,10].

Os nanocompósitos poliméricos, especialmente nanocompósitos polímero-argila como a montmorilonita (MMT) tem atraído um crescente interesse, tanto na indústria quanto nos meios acadêmicos por que se deve normalmente a sua capacidade de melhorar extraordinariamente as propriedades dos materiais com pequenas quantidades de carga mineral quando comparadas ao polímero virgem, compósitos convencionais ou micro e macrocompósitos [8,9]. Essas melhoras incluem elevados módulo de elasticidade [11], resistência ao calor [12], diminuição da permeabilidade a gases [13] e flamabilidade [14], e aumento da biodegradabilidade de polímeros biodegradáveis [15]. O sucesso na obtenção de tal desempenho consiste na habilidade em esfoliar e dispersar, individualmente, as camadas de silicato, com alto fator de forma, dentro da matriz polimérica [16]

Nanocompósitos polímero-argila podem ser preparados principalmente por três métodos distintos: intercalação em solução, intercalação por polimerização *in-situ* e intercalação por fusão [17]. A intercalação por fusão do polímero é bem aceita e estudada devido a sua versatilidade, sua compatibilidade com técnicas atuais de processamento de polímero e seu caráter não agressivo ao meio ambiente devido à ausência de solvente. A técnica de intercalação a partir do estado fundido é geralmente utilizada no processamento

de nanocompósitos de termoplásticos de engenharia [18,19,20], mas poucos dados têm sido publicados, sobre a intercalação por fusão de termoplásticos de engenharia reciclados.

Um problema relevante ao se realizar a mistura mecânica no estado fundido de híbridos de PBT é a probabilidade de degradação da matriz polimérica. Uma das causas desse fenômeno foi identificada nas reações de decomposição dos cátions alquil-amônios nas montmorilonitas modificadas organicamente que podem ocorrer a temperaturas de processo acima de 200°C. Por esta razão, no processamento por fusão do PBT reciclado, um bom balanço entre temperaturas de processo, velocidades de rotação, tempo de residência e afinidade química entre a argila e o polímero, são necessários para minimizar a degradação e para melhorar a dispersão das lamelas de argila na matriz polimérica [12,19].

Acierno e colaboradores [20] estudaram nanocompósitos de PBT pelo método de fusão a duas velocidades de rotação (90 e 150 rpm) e dois tipos de montmorilonita organicamente modificadas comerciais (Cloisite 25A e Nanofil 919), em quantidades diferentes de argilas. Encontraram uma morfologia de estrutura intercalada e esfoliada para todos os híbridos, sendo uma maior esfoliação com o aumento da velocidade de rotação na extrusora para quantidades menores de argila. Os nanocompósitos de PBT mostraram um aumento de módulos e uma redução de ductilidade comparada ao PBT puro. Menciona-se que alguns voláteis foram liberados das argilas organicamente modificadas durante a preparação do composto, indicando que as modificações orgânicas das argilas não estão ainda otimizadas para poliésteres. Na sequência a essa pesquisa de nanocompósitos de PBT, Scatteia e colaboradores [19], utilizaram quatro tipos de argilas montmorilonita organicamente modificadas comerciais, diferindo principalmente pelos tratamentos orgânicos utilizados nas modificações. Entre estas argilas comerciais, a Nanofil 919 e a Dellite 43B apresentaram melhor grau de esfoliação na matriz polimérica porque seus modificadores orgânicos possuem grupos fenila que permitindo interações específicas com os anéis aromáticos das cadeias de PBT. Quanto às condições de processo em extrusora dupla-rosca, verificaram que as nanoargilas com melhor afinidade química com o PBT apresentavam melhoria na dispersão da argila em escala nanométrica em função do maior tempo de residência e menores velocidades de rotação. Ao contrário, quando não há uma interação favorecida da argila com PBT, observaram que uma maior taxa de cisalhamento é necessária, aumento da velocidade de extrusão, para desfazer as tactóides das argilas em partículas menores.

A utilização de plásticos reciclados em peças automotivas, não é muito comum, o que poderia induzir a riscos técnicos industriais, devido principalmente à falta de conhecimento das propriedades do material reciclado [21]. Alguns fabricantes demonstraram que o uso de plástico reciclado em peças estruturais é possível sem a perda de suas propriedades, mas parece que poucos exigem dos seus fornecedores o uso de uma determinada quantidade desse material. Isso pode ser primeiramente explicado pela imagem pobre que os projetistas e expertos têm destes materiais. Por outro lado, indústrias de reciclagem precisam de produtos com maior valor agregado para conseguir lucro, mas no momento não estão devidamente adequadas para desenvolver tais materiais. Isto é, essas indústrias não têm capacidades técnicas e econômicas suficientes para suprir certa quantidade de material por um determinado preço, durante um projeto automotivo inteiro. É salientado por Maude e colaboradores [21] que a colaboração entre fornecedores e indústrias de reciclagem poderia produzir um material reciclado que atenda às necessidades do mercado, assim as indústrias de reciclagem poderiam ser mais estáveis. É importante que o plástico reciclado deva ser integrado no processo de projeto da mesma forma que os materiais virgens. Assim, o material reciclado será considerado como um outro material, exigindo que as indústrias de reciclagem e fornecedores atendam as especificações automotivas. Os métodos pelos quais podem ser recuperado a partir de resíduos de plásticos de modo geral são divididos em quatro categorias: primária e secundária (reciclagem mecânica), terciária (reciclagem química) e quaternária (térmica ou valorização energética). A reciclagem primária envolve o processo de material resíduo limpo e sem frações de outros tipos de plásticos, isto é o material é proveniente de descarte no seu processo de transformação em produtos acabados, semi-acabados ou matéria prima. Uma importante subclasse de reciclagem primária é a reciclagem de ciclo fechado na qual o polímero de um tipo de produto é coletado e reciclado no mesmo produto.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho tem como finalidade de revalorizar um termoplástico de engenharia de reciclagem primária, da indústria automotiva, com apoio da nanotecnologia, obtendo-se nanocompósitos com material reciclado que apresentem as propriedades desejadas ou superiores do composto virgem, não reforçado, combinando questões econômicas e ambientais. A saber:

i) Preparar nanocompósitos de engenharia de PBT reciclado reforçado com 5% de nanoargilas montmorilonita organicamente modificadas comerciais (MMT): Cloisite 20A e 25A, para verificar seu grau de dispersão (intercalação ou esfoliação) na matriz de PBT reciclado via processamento por fusão em extrusora dupla rosca co-rotacional, a duas velocidades: 90 e 150 rpm.

ii) Caracterizaras propriedades morfológicas e reológicas dos nanocompósitos de PBT reciclado e MMT após o processamento por extrusão e suas propriedades mecânicas e termo-mecânicas após a moldagem por injeção.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 NANOTECNOLOGIA

O prefixo "nano" vem do grego e significa "anão". Um nanômetro (nm) equivale à bilionésima parte de um metro (10^{-9} m). Para se ter uma idéia de tamanho, um fio de cabelo humano tem 80000 nm de diâmetro e uma célula sanguínea de glóbulo vermelho tem aproximadamente 7000 nm de diâmetro. A Figura 2.1 mostra a escala de comprimento de 1 m a 0,1 nm. A seção de 100nm à 1nm é estendida. A escala de interesse do "mundo nanométrico" é de 100 nm até à escala atômica, aproximadamente 0,2 nm [22].

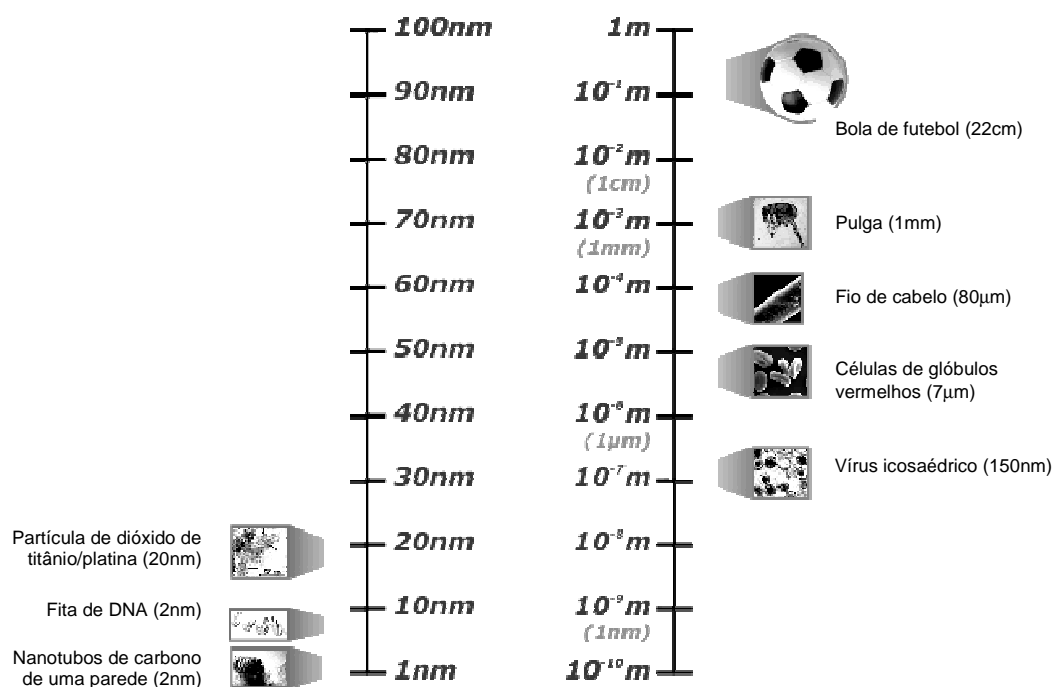


Figura 2.1: Escala de comprimentos de 1m a 1nm [23]

Os primeiros conceitos de nanotecnologia foram introduzidos pelo físico americano Richard Feynman em 1959 em sua famosa palestra *There's plenty of room at the bottom*. A nanotecnologia é a tecnologia à escala molecular que engloba todo tipo de desenvolvimento

tecnológico dentro da escala nanométrica, geralmente entre 0,1 e 100 nanômetros. O termo "Nanotecnologia" foi criado em 1974 por Norio Taniguchi, um pesquisador da universidade de Tóquio e foram usados para descrever a habilidade de se criar materiais precisos na escala nanométrica. [24]

A nanotecnologia pode ser vista de uma maneira multidisciplinar e tem obtido colaborações de cientistas de várias diferentes áreas. Com a possibilidade de manipular a matéria de uma maneira diferente, um enorme gama de benefícios pode ser criado em diversas áreas, tais como o desenvolver novos materiais, novos medicamentos, a despoluir água e ar, melhorar a tecnologia de informação e comunicação, desenvolver novos produtos eletrônicos, criar chips de computadores mais rápidos, produzirem materiais mais resistentes e leves, etc.

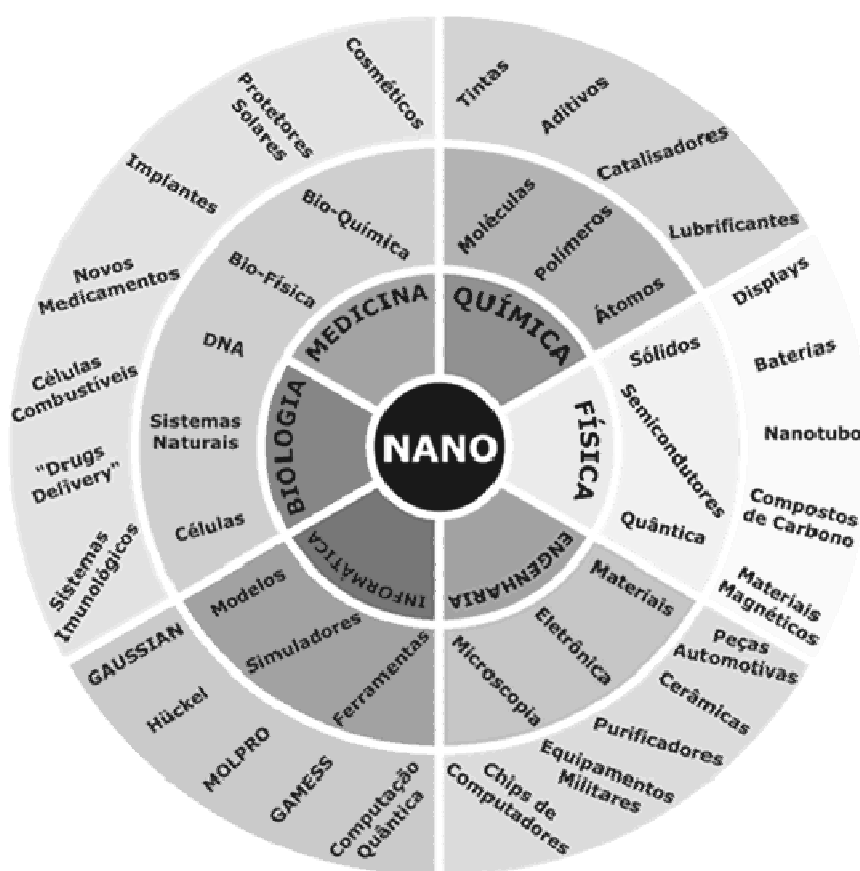


Figura 2.2: Uma visão multidisciplinar da nanotecnologia [23]

2.1.1 Nanocompósitos

Um dos focos da nanotecnologia é a obtenção de nanocompósitos. Esta nova classe de materiais representa um dos últimos passos revolucionários em tecnologia de polímeros [25]. Os nanocompósitos poliméricos representam uma classe de compósitos em que as cargas presentes na matriz do polímero encontram-se dispersas em dimensões nanométricas. Nesta escala, mesmo em pequenas quantidades, a presença destas cargas promove melhorias nas propriedades mecânicas, térmicas, e físico-químicas dos polímeros, em comparação aos polímeros puros e aos tradicionais compósitos poliméricos [26].

2.1.1.1 Métodos de preparação

A produção de nanocompósitos de polímero-argila pode ser realizada basicamente de três formas: através de polimerização *in situ*, em solução e através de preparação no estado fundido ou *melt blending*, (Figura 2.3)[27,28,29]

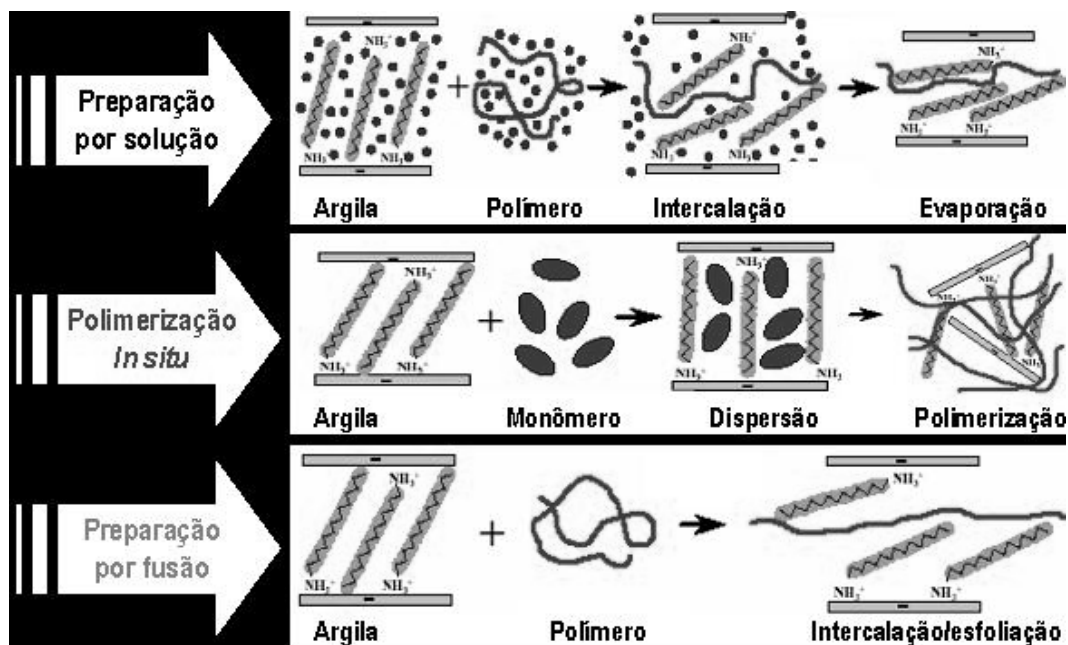


Figura 2.3: Métodos de preparação de nanocompósitos [30]

i) *Polimerização In Situ*: Foi o primeiro método utilizado para sintetizar nanocompósitos polímero-argila, é empregado, em geral, quando se deseja reforçar materiais termofixos

[28]. Consiste na dispersão da argila no monômero até seu entumescimento, iniciando posteriormente a reação de polimerização com a introdução do agente de cura. Tal técnica baseia-se na polaridade do monômero, cujas moléculas são atraídas pela superfície. A polimerização *in situ* foi desenvolvida pela Toyota para a criação de nylon-6 reforçado com argila, o primeiro exemplo de nanocompósitos poliméricos aplicado na indústria automotiva.

ii) *Preparação em solução.* É baseado em um solvente no qual o polímero é solúvel ou dispersável e os silicatos lamelares são intumescidos. O silicato lamelar é primeiro intumescido com o solvente; então o polímero é misturado na dispersão de silicatos lamelares, dissolvendo-se ou dispersando-se, difundindo suas cadeias poliméricas entre as camadas de argila. Quando o solvente é removido, as estruturas intercaladas são mantidas, resultando em nanocompósitos. Após esta etapa, o solvente é evaporado mantendo as estruturas intercalares. Esse método normalmente usa solventes orgânicos e argilas organofílicas.

iii) *Intercalação por fusão:* Normalmente envolve o cisalhamento de uma mistura de polímero e silicatos lamelares. A mistura de polímeros e silicatos lamelares, que normalmente são organicamente modificados - é feita em uma temperatura acima do ponto de amolecimento do polímero. Esse método foi inicialmente explorado por [31] e oferece as seguintes vantagens desde o ponto de vista ambiental: não requer o uso de solventes orgânicos e é compatível com processos industriais, como a extrusão e a moldagem por injeção.

2.1.1.2 Propriedades dos nanocompósitos

A formação de nanocompósitos delaminados ou esfoliados promovem modificações drásticas nas propriedades mecânicas, físicas e químicas da matriz, pois esse sistema é homogêneo e as interações polímero-argila são maximizadas devido à maior exposição da superfície das camadas ao polímero. As explicações para o reforçamento provocado pela argila organofílica são baseadas nas propriedades interfaciais e nas mobilidades restrita das cadeias polimérica em contato com as lamelas [28].

Os nanocompósitos, com teor na ordem de 2 a 10%, podem apresentar melhorias significativas nas propriedades em relação às propriedades dos polímeros virgens. Estas vantagens de adição de menor teor de argila apresentam implicações significantes, pois níveis mais baixos de reforço contribuem para a produção de componentes mais leves que é um fator desejável em muitas aplicações, especialmente em transporte onde a eficiência de uso de combustível é bastante importante [32].

As melhorias nas propriedades de resistência mecânica à tração, compressão, resistência à fratura e no módulo elástico tem sido relacionadas com a dispersão, o grau de delaminação ou esfoliação e o fator de forma da argila, a densidade de carga lamelar e as interações polímero-argila [28]. Entretanto, a resistência à fratura dos nanocompósitos pode sofrer reduções drásticas devido à diminuição da deformação plástica da matriz polimérica restrita pelas camadas inorgânicas.

A permeabilidade dos nanocompósitos também sofre reduções substanciais em relação à matriz pura devido a dois fatores: elevado fator de forma das camadas da argila, aumentando a tortuosidade do caminho percorrido pelo penetrante no material, e a restrição imposta à mobilidade das cadeias poliméricas pelas lamelas [29].

Boesel [27] mostrou que o nanocompósito PET com argila organofílica, apresentou uma redução de 25% na permeabilidade ao vapor de água, em relação ao PET puro.

Outras propriedades interessantes normalmente apresentadas pelo nanocompósitos de polímero-argila incluem aumento da estabilidade térmica, resistência a solventes e a habilidade para promover retardância à propagação da chama em níveis muito baixos de reforço. A formação de uma camada de cinzas a partir da degradação dos polímeros durante a combustão é responsável pela melhoria destas propriedades [32,29]. Zhu [33] e Gilman [34], mostraram uma melhoria nas propriedades de retardante à chama de nanocompósitos de polímeros a base de PMMA, PS e PP.

2.1.1.3 Estrutura de nanocompósitos

Dependendo da natureza dos componentes usados (camadas de silicato, cátion orgânico e matriz polimérica) e dependendo da intensidade das interações interfaciais entre a matriz

polimérica e as camadas de silicato (modificadas ou não), a dispersão das partículas de argila na matriz polimérica pode resultar na formação de três tipos gerais de materiais compósitos [35,36,37] como é mostrada na Figura 2.3.

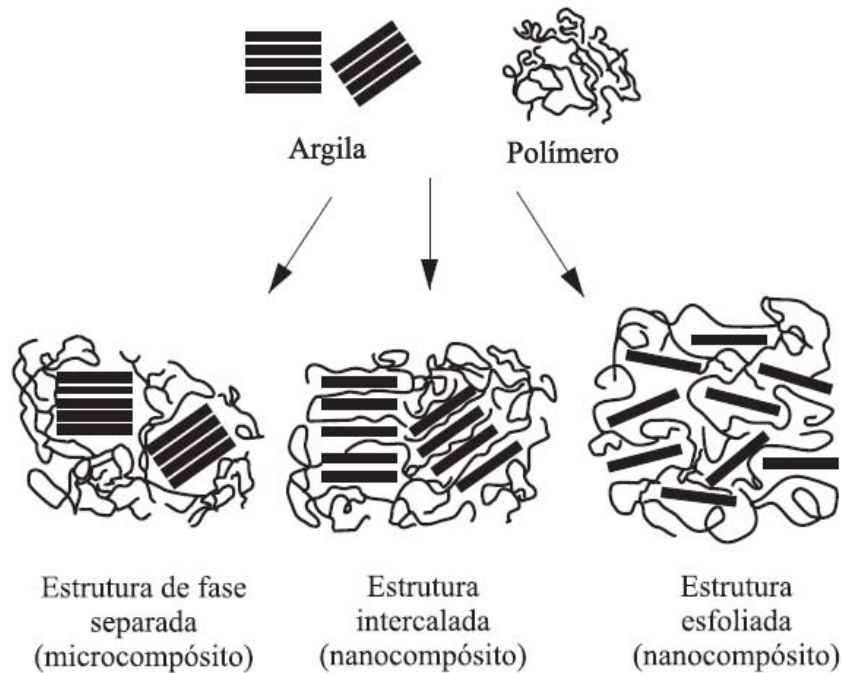


Figura 2.4: Esquema de três distintas estruturas de nanocompósitos, adaptado [37]

i) Microcompósito de fase separada: Se o polímero não for capaz de intercalar entre as camadas de argila, a estrutura será semelhante à de um microcompósito de fase separada e a argila terá o comportamento de uma carga convencional, proporcionando pouca ou nenhuma melhora de propriedades. Nestes materiais, a argila em forma de tactóides existe no seu estado agregado original com nenhuma intercalação da matriz polimérica dentro da argila.

ii) Nanocompósito intercalado: Em um nanocompósito do tipo intercalado, normalmente a intercalação na argila ocorre em poucas camadas moleculares de polímero. No sistema intercalado, o polímero expande as galerias das camadas de silicato, mas preserva o empilhamento organizado das camadas, enquanto que em um sistema esfoliado as camadas de silicato são dispersas na matriz polimérica como camadas individuais [36]. A intercalação surge quando poucas cadeias poliméricas intercalam entre as lamelas da argila

organofílica aumentando a separação basal das mesmas sem destruir o empilhamento natural da argila, mantido por ligações Van de Waals fracas de longo alcance. Nesse caso uma estrutura multicamadas com elevado grau de ordem é obtido, na qual as camadas alternadas de polímero e argila possuem uma distância repetitiva de alguns monômeros [28,30].

iii) Nanocompósito esfoliado: Em um nanocompósito esfoliado, as camadas individuais de argila de 10 Å de espessura são separadas numa matriz polimérica contínua por distâncias médias. Geralmente, o teor de argila de um compósito esfoliado, necessário para melhorar satisfatoriamente as propriedades desejadas, é bastante inferior ao teor de argila utilizado em um nanocompósito intercalado. Conseqüentemente, um nanocompósito esfoliado tem uma estrutura monolítica com propriedades relacionadas primariamente àquelas do polímero puro [35]. A estrutura esfoliada pode apresentar de forma ordenada, onde as camadas de silicatos estão mais ou menos em uma direção, ou desordenada, onde eles podem ser dispersos aleatoriamente. A argila está completa e uniformemente dispersa em uma matriz polimérica, maximizando as interações polímero-argila, proporcionando melhorias nas propriedades físicas e mecânicas. Nanocompósitos esfoliados mostram maior homogeneidade do que nanocompósitos intercalados e as estruturas esfoliadas possuem propriedades superiores às intercaladas [36]. Existe uma estrutura parcialmente esfoliada e intercalada onde há camadas esfoliadas e agregadas aleatoriamente distribuídos na matriz polimérica [38].

As estruturas dos nanocompósitos têm sido caracterizadas principalmente pelas técnicas de Difração de raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) ver Figura 2.5. A análise por MET dá informação qualitativa da amostra como um todo permitindo uma compreensão qualitativa da estrutura interna, distribuição parcial de várias fases, e uma visão do defeito estrutural através da visualização direta, enquanto que picos de baixo ângulo em DRX permitem uma qualificação de mudanças no espaçamento interlamelar. A dispersão de partículas de argila na matriz polimérica resulta na formação de três tipos de compósitos: compósitos convencionais, nanocompósitos intercalado e floculado, esfoliado ou delaminado [37].

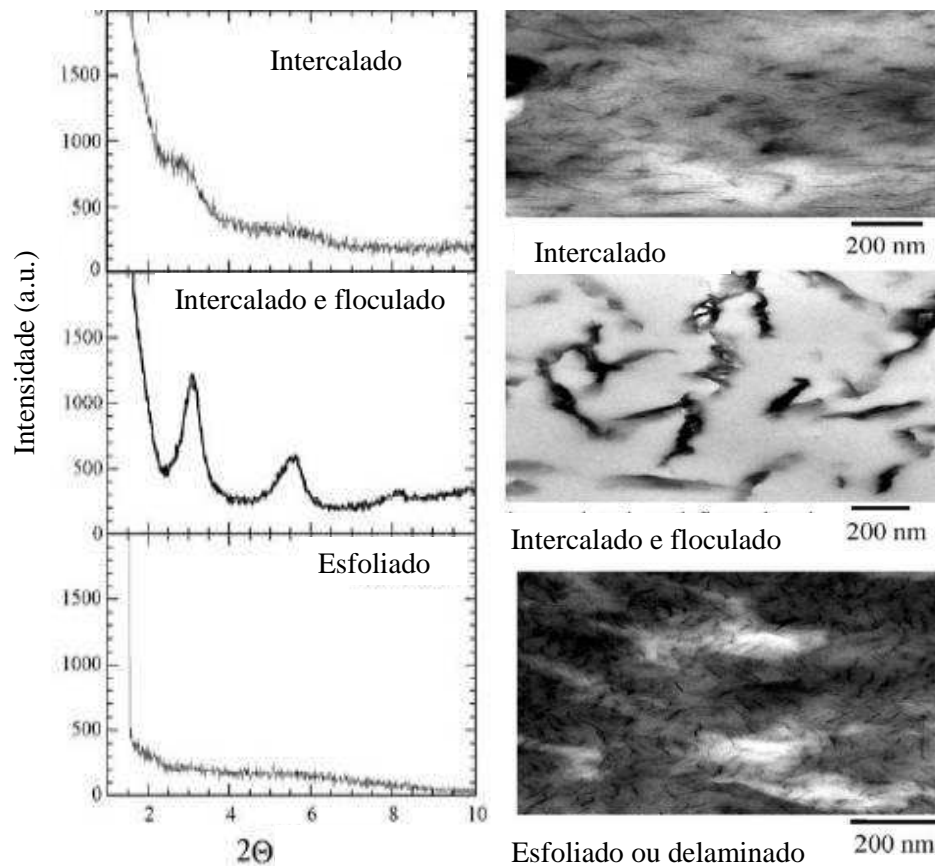


Figura 2.5: Imagens de (a): DRX, (b) TEM, para três diferentes tipos de estruturas [37]

2.1.2 Argila montmorilonita (MMT)

As argilas são materiais naturais, terrosos, de granulação fina (partículas com diâmetro inferior a $2\ \mu\text{m}$) e formadas quimicamente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. São constituídas por partículas cristalinas extremamente pequenas de um número restrito de minerais conhecidos como argilominerais; uma argila qualquer pode ser composta por um único argilomineral ou por uma mistura de vários deles. Além deles, as argilas podem conter ainda materiais orgânicos, sais solúveis, partículas de quartzo, pirita, calcita, outros minerais residuais e minerais amorfos [39].

Os argilominerais são formados principalmente por aluminossilicatos hidratados, o magnésio, o ferro e outros íons metálicos podem substituir o alumínio em várias proporções. Essas substituições resultam em uma grande diversidade de composições

químicas gerando várias classes de silicatos laminados. Metais alcalinos e alcalinos terrosos também estão presentes como constituintes essenciais. O hidrogênio está normalmente presente nos grupos hidroxila e na água, ambos como parte da estrutura [40].

Os argilominerais podem possuir um reticulado de estruturas fibrosas ou em camadas (lamelar). A maior parte se enquadra no segundo caso e são, por isso, chamados de filossilicatos. Cada camada é composta por uma ou mais folhas tetraedrais de sílica e octaedrais de hidróxido de alumínio e a quantidade de folhas por camadas divide os argilominerais em dois grupos: difórmos (camada 1:1), triformos (camadas 2:1). Assim a distância interplanar basal (distância entre uma camada e outra) será função do grupo a que pertence o argilomineral.

Os argilominerais podem ser divididos quanto ao grau de ocupação na folha octaédrica; à possibilidade de as camadas basais se expandirem pela introdução de moléculas polares, aumentando a distância interplanar basal; e ao tipo de arranjo ao longo dos eixos cristalográficos. De acordo com essas divisões os argilominerais podem ser classificados nos seguintes grupos principais: caulinitas, esmectitas, vermiculitas, micas hidratadas, cloritas [39].

Um importante argilomineral do grupo esmectítico é a montmorilonita, principal constituinte da argila bentonita, é uma escolha muito usual de nanocompósitos devido às suas pequenas partículas, que facilitam a difusão do polímero nas partículas. Esta argila tem sua origem da erosão de cinza vulcânica e na sua forma original é denominada como bentonita e apresenta resíduos de quartzo, feldspato, zircônio e outros minerais que são normalmente encontrados em rochas vulcânicas, sendo necessário um processo de purificação como uma primeira etapa para a preparação do nanocomopósito [41].

A montmorilonita é um argilomineral dioctaédrico no qual um em cada seis alumínio octaédricos é substituído por magnésio e é o principal constituinte das bentonitas (argilas formadas principalmente por esmectitas). De acordo com o tipo de cátion trocável, essas argilas podem ser divididas em bentonitas que incham o que aumenta em até vinte vezes o volume da argila seca quando imersa em água; cátion trocável predominante é o sódio e bentonitas que não incham que cujo cátion trocável

predominante é o cálcio ou o magnésio; podem ser tratadas por ácidos inorgânicos tornando-se argilas ativadas para descoramento de óleos minerais, animais e vegetais [42]. A Figura 2.6 mostra a fórmula química da montmorilonita.

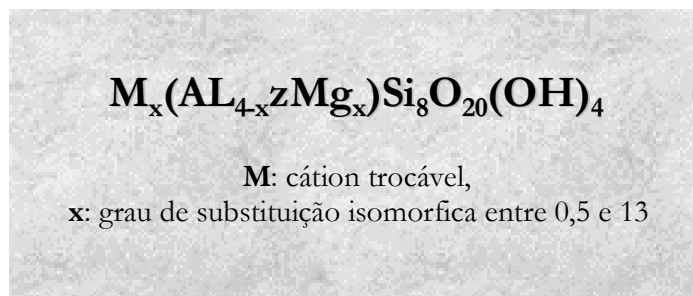


Figura 2.6: Fórmula química da Montmorilonita (MMT) [37]

A montmorilonita possui uma alta capacidade de intumescimento, que são essenciais para uma intercalação eficiente do polímero, além de resistência a solvente, das temperaturas na polimerização e das temperaturas e atrito do processo de extrusão [37,41].

A montmorilonita pertence ao grupo estrutural dos filossilicatos 2:1 que é composta por uma estrutura em camadas, onde cada camada é constituída de duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina, que se mantêm unidas por átomos de oxigênio comuns a ambas folhas (Figura 2.7). As camadas de silicato apresentam dimensões laterais que podem variar de 300 Å a vários microns, uma espessura de aproximadamente 1,0 nm e um espaçamento interlamelar, ou seja, a distância interplanar basal (d_{001}), que pode ser de 1,0 nanômetro para o silicato em camadas na forma anidra e de 1,4 nanômetro para o silicato em camadas na forma hidratada. As camadas se empilham devido às atrações de Van der Waals, e entre elas existem lacunas denominadas galerias ou camadas intermediárias. Os espaçamentos entre as camadas (galerias) são ocupados por cátions trocáveis, tipicamente Na^+ e/ou Ca^{2+} , os quais balanceiam a deficiência de carga resultante da substituição isomórfica parcial de Al^{3+} por íons metálicos de menor valência, como por exemplo Fe^{2+} . A troca iônica dos cátions entre as camadas por cátions orgânicos, particularmente íons

alquilamônio, permite a modificação das superfícies e aumenta o espaçamento intercamada para intercalação do polímero.

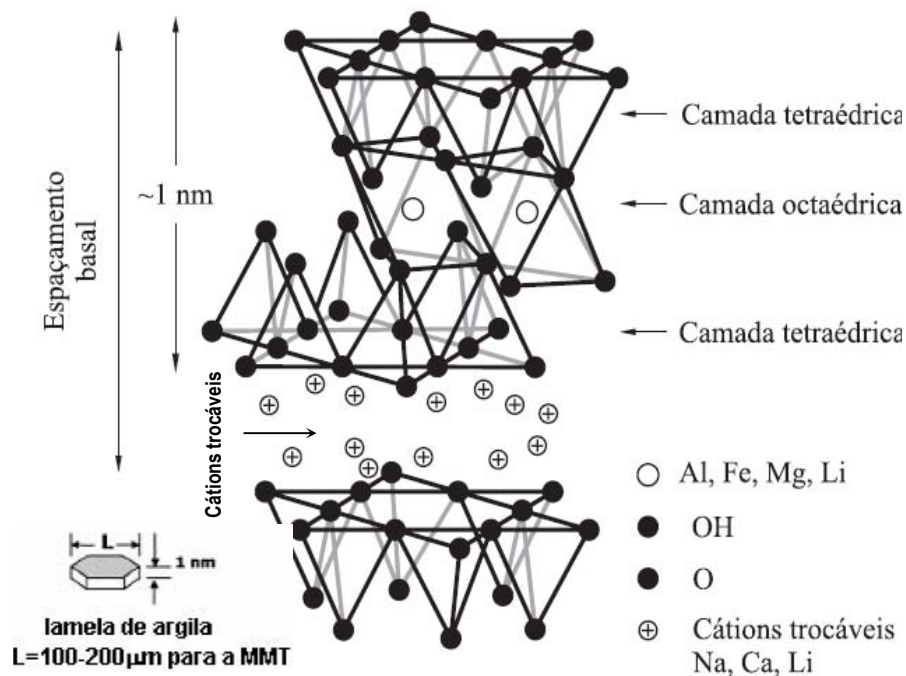


Figura 2.7: Estrutura molecular da montmorilonita filossilicatos 2:1 [37]

A montmorilonita em seu estado natural tem caráter hidrofílico e os polímeros organofílicos, o que impede uma boa dispersão da argila na matriz polimérica. A compatibilização entre as superfícies da argila e do polímero pode ser feita através da modificação superficial da argila com surfactantes catiônicos, como alquilamônio ou alquilfosfônio, onde ocorre a substituição dos cátions trocáveis, geralmente Na^+ (por ser monovalente sua troca é mais fácil do que os cátions divalentes e os trivalentes) por cátions de sais quaternários de amônio de cadeias longas contendo acima de 12 carbonos, que proporcionam a expansão entre as galerias facilitando assim a incorporação das cadeias poliméricas [39]. A Figura 2.8 ilustra o processo de troca de cátions de uma argila natural a argilas organicamente modificadas (argila organofílica).

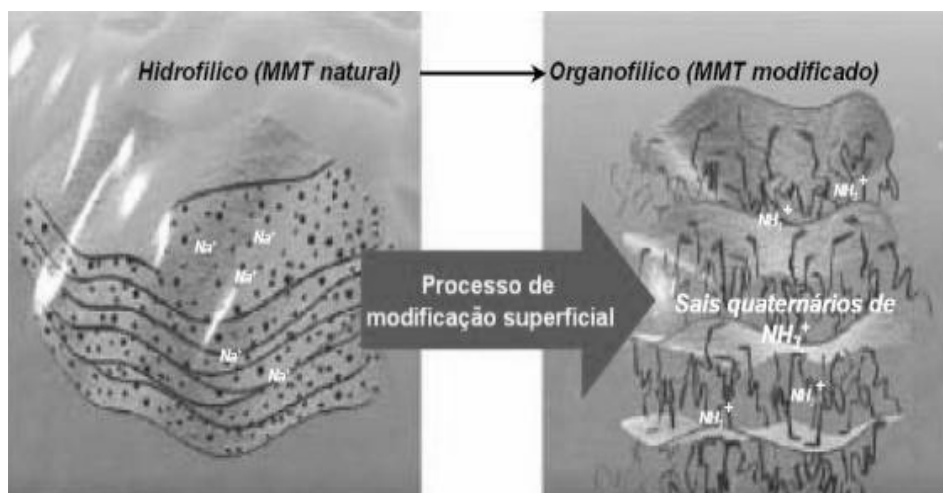


Figura 2.8: Esquema de troca de íons em argilas através da modificação superficial [43]

2.1.2.1 Montmorilonita Cloisite

As nanoargilas são produtos em rápido desenvolvimento para o mercado de nanomateriais. As partículas de nanoargilas são uma ocorrência natural, na forma de lamelas, como no caso da esmectita. O desafio é tê-las dispersas adequadamente na matriz polimérica. Termoplásticos, termofixos e elastoméricos estão sendo desenvolvidos com este tipo de argila organicamente modificada [44].

As nanoargilas da marca Cloisite, são aditivos para polímeros produzidos pela *Southern Clay Products* (EUA) que consiste em camadas de lamelas de silicato de Al, Mg, modificados organicamente em escala nanométrica. Estas lamelas de silicato têm dimensões de 1 nm de espessura e 70-150 nanômetros de comprimento. A superfície das plaquetas é modificada quimicamente com substâncias orgânicas para permitir a adequada dispersão e promover miscibilidade com os sistemas termoplásticos para melhorar suas propriedades físicas. Os aditivos Cloisite tem características de melhorar as propriedades de módulos de flexão e tração e de barreiras ao oxigênio para sistemas termoplásticos [45].

Os benefícios tecnológicos da Cloisite resultam devido à elevada área superficial da argila montmorilonita, maior que $750\text{m}^2/\text{g}$. Na forma seca da Cloisite, ocorre a formação de agregados de placas de montmorilonita e, desse modo, somente uma pequena área

superficial da montmorilonita é exposta. Dois termos são usados para descrever esta condição: dispersão e esfoliação, e ambos são necessários para trazer benefícios de desempenho ao material.

As características dos diferentes tipos ou graus de Cloisite comercializados podem ser verificadas na Figura 2.9, onde se verifica a mudança nas propriedades hidrofóbicas.

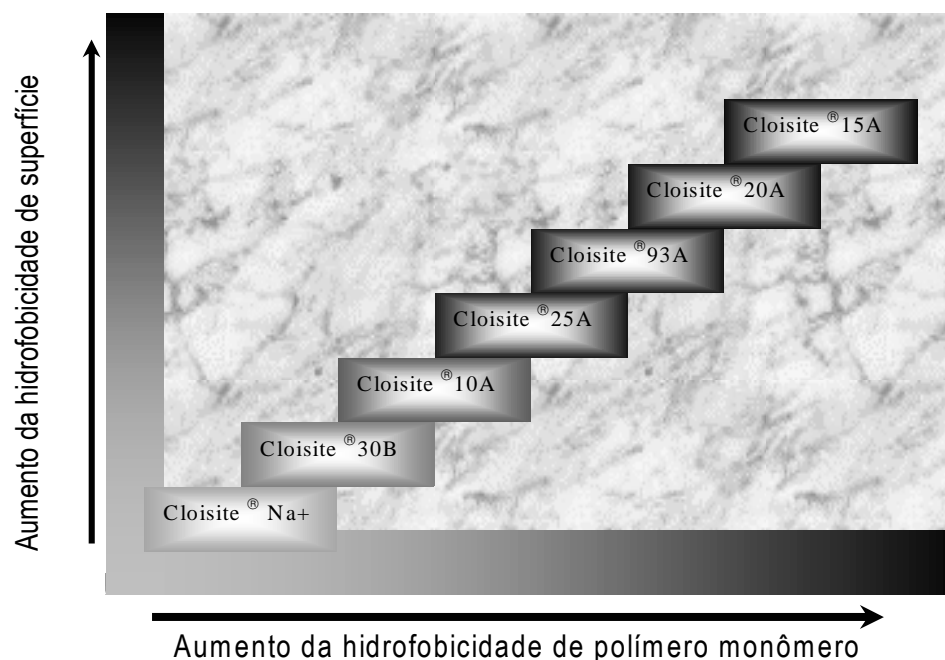


Figura 2.9: Gráfico de seleção de Cloisite baseado nas características hidrofóbicas polímero/monômero [45]

Os tipos Cloisite 20A e tipos Cloisite 25A possuem a mesma espécie de agente modificador, sal de amônio quaternário, mas o tipo Cloisite 20A apresenta este agente modificador na forma 2M2HT ou dimetil, di-composto graxo hydrogenado, amônio quaternário, enquanto o tipo Cloisite 25A apresenta o 2MHTL8 ou dimetil, composto graxo hydrogenado, 2-etilhexil amônio quaternário, ambos com capacidade de troca iônica de 95 meq/100g argila de agente modificador. As características e as estruturas moleculares dos agentes modificadores da Cloisite 20A e Cloisite 25A são apresentados na Tabela 3.1 e Figura 3.2 respectivamente.

2.2 RECICLAGEM DE POLÍMEROS

A reciclagem (Figura 2.10) é definida como processo de reaproveitamento dos resíduos sólidos. Em que os seus componentes são separados, transformados e recuperados, envolvendo economia de matérias-primas e energia, combate ao desperdício, redução da poluição ambiental e valorização dos resíduos, com mudança de concepção em relação aos mesmos [46].

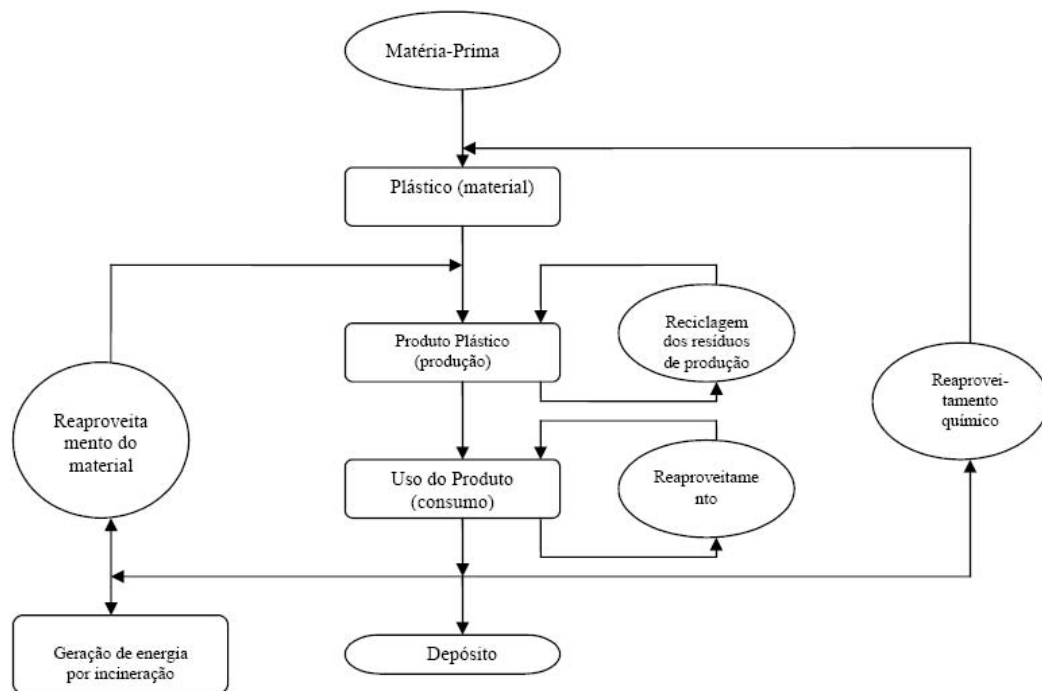


Figura 2.10: O ciclo da reciclagem de polímeros [46]

2.2.1 Reciclagem e meio ambiente

Em uma economia globalizada, na qual o ambiente competitivo é cada vez mais acirrado, as empresas necessitam de vantagens diferenciais para permanecerem no mercado. Assim, o mercado passou a ser mais exigente e privilegia a escolha de produtos de companhias que utilizem tecnologias de produção e métodos de gerenciamento que preservem o meio ambiente. A entrada em vigor do conjunto de normas ambientais ISO 14.000 (*International Standarduzation Organization*) veio fortalecer ainda mais essa

preocupação com o meio ambiente. Deve-se ressaltar que, em paralelo à preocupação ecológica, existe todo o aspecto financeiro, pois, em futuro breve, a falta de preocupação com o aspecto ambiental pode trazer prejuízos vultosos para as companhias.

A reciclagem é considerada uma das alternativas mais importantes dentro do conceito de desenvolvimento sustentável definido pela Organização das Nações Unidas (ONU). O processo deve ser utilizado em dois casos: i) quando a recuperação dos resíduos seja tecnicamente e economicamente viável, bem como higienicamente utilizável; ii) quando as características de cada material sejam respeitadas. O sucesso da reciclagem está diretamente ligado a: fornecimento de matéria-prima, tecnologia de reciclagem e mercado diferenciado [47].

2.2.2 Classificação de reciclagem

Em 1990, a *American Society for Testing and Materials* (ASTM) publicou um guia padrão sob designação ASTM D 5033-90 que classifica a reciclagem de polímeros em quatro categorias: reciclagens primárias, secundárias, terciárias e quaternárias.

i) *Reciclagem primária*: A reciclagem primária, geralmente é coletada na própria indústria dos rejeitos, os quais podem estar na forma de aparas, rebarbas e peças defeituosas. Ocorre a conversão por métodos de processamento padrão em produtos com características equivalentes à aquelas dos produtos originais feitos com material virgem.

ii) *Reciclagem secundária*: Na reciclagem secundária, comumente chamada de reciclagem mecânica, os materiais descartados pelo consumidor após o uso, são preparados para a transformação em produtos finais que, invariavelmente, são peças para aplicação menos nobres que aquelas das peças originais ou que tenham menor exigência do que o material original. Isso se deve à contaminação do material pós-consumo e perda de suas propriedades.

iii) *Reciclagem terciária*: Também chamada de reciclagem química, se baseia na quebra química do material, submetendo-se o mesmo a reagentes e/ou condições de reação que possibilitem sua degradação. Esse procedimento visa transformar o material, em produto de menor peso molecular, que após nova polimerização fornece novos materiais considerados

de primeira qualidade. Essa reciclagem é um processo tecnológico de produção de insumos químicos ou combustíveis a partir de sobras ou resíduo plástico.

iv) Reciclagem quaternária: A reciclagem quaternária se diz a respeito à incineração do material, geralmente associada a dispositivos que permitam o aproveitamento do calor gerado para a transformação em outros tipos de energia. É muito utilizado em países desenvolvidos, como o Japão, Suécia e os Estados Unidos, para a geração de energia e para diminuir o espaço físico dos resíduos urbanos.

A reciclagem de polímeros no Brasil cresce em média 15% ao ano desde o início da década 70, e calcula-se a existência de cerca de 700 empresas recuperando, cada uma, de 50 a 100 ton/mês de granulados. Furtado [48] mostra que é interessante que o material reciclado seja utilizado em aplicações de longa vida útil, como pavimentação, construção civil, plasticultura, indústrias automobilísticas e eletrônicas, fabricação de embalagens para produtos químicos industriais e/ou domésticos.

2.2.3 Poli(tereftalato de butileno) reciclado

Quimicamente o Poli(tereftalato de butileno) (PBT) não têm as limitações de reciclagem de outros poliésteres termoplásticos que exigem recristalização. A reutilização pode fazer-se com os critérios habituais, e de acordo com as exigências para as peças produzidas com incorporação de reciclado [49].

A Reciclagem de autopeças mostra a evolução da reciclagem dos plásticos automotivos como ABS, PA, PC, PE, PMMA, PP, PBT etc. Os fabricantes de automóveis vêm trabalhando em conjunto com seus fornecedores, produtores de materiais, com as indústrias de reciclagem em novos projetos de automóveis mais recicláveis e para tornar o processo de reciclagem economicamente mais competitivo [50]

2.2.3.1 Estrutura e Propriedades do PBT

PBT é produzido por um processo de policondensação do dimetil ester do ácido tereftálico com o 1,4- butanodiol.

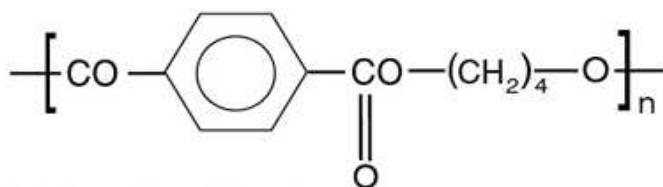


Figura 2.11: Estrutura química da resina PBT

A unidade de repetição (Figura 2.11) da cadeia molecular do PBT é formada por duas metades distintas e diferentes quimicamente. A primeira, mais complicada, é responsável pelas fortes ligações intermoleculares, enquanto que a segunda, mais simples, é responsável pela flexibilidade e mobilidade da cadeia molecular, que por sua vez é responsável pela cristalinidade do PBT. O PBT possui uma temperatura de fusão cristalina (T_m) de 223°C, densidade de 1,30g/cm³, possui baixa temperatura de deflexão térmica (HDT) (54°C a 1,82 MPa), boa resistência à tração, tenacidade e baixa absorção de umidade. A superfície de peças moldadas com este material exibe alta dureza e baixo coeficiente de fricção, estático e dinâmico [27,51,52]

A natureza semi-cristalina deste material faz com que ele seja resistente à maioria dos compostos químicos. A maioria dos compostos orgânicos (hidrocarbonetos, hidrocarbonetos halogenados, álcoois, cetonas, ésteres, gasolina e óleos) apresenta pouco efeito sobre o PBT em temperaturas moderadas. Ácidos diluídos e bases fracas também têm pouco efeito sobre o PBT na temperatura ambiente [51]. O PBT exibe ótimas propriedades dielétricas, que não se alteram praticamente com a temperatura e a umidade do ambiente. Estes valores para as propriedades dielétricas fazem com que o PBT seja um dos termoplásticos mais importantes da indústria eletro-eletrônica e na indústria automobilística que aproveita sobremaneira estas propriedades em peças na cavidade do motor, onde a temperatura elevada associada a uma atmosfera rica em elementos agressivos apresenta alto potencial para degradar os materiais [51,53].

2.3 REOLOGIA DE FLUIDOS POLIMÉRICOS

Reologia é a ciência que estuda o fluxo e a deformação da matéria; ela analisa as respostas de deformação ou tensões de um material provocadas pela aplicação de uma

tensão ou uma deformação. Os materiais poliméricos, sólidos, fundidos ou em solução, apresentam características viscoelásticas que são inerente aos materiais de elevado peso molecular. O elevado peso molecular dos polímeros faz com estes adquiram inúmeras conformações, o que leva ao emaranhamento e desemaranhamento entre as cadeias. Esse emaranhamento é um processo dinâmico, já que as macromoléculas estão em contínuo movimento [54,55,56]

Isaac Newton, em 1687, definiu a viscosidade de um fluido como a resistência ao deslizamento de suas moléculas devido à fricção interna e, quanto maior o grau de fricção interna de um fluido, maior é a sua viscosidade. Em sua abordagem matemática, Newton utilizou o modelo de duas placas de áreas A , separadas por uma distância (y), movimentadas através da aplicação de uma força F , como mostra a Figura 2.12. De acordo com esse modelo, a força requerida por unidade de área (F/A) para manter uma diferença de velocidade entre as placas (dv/dx) é diretamente proporcional ao gradiente de velocidade através do líquido (Equação 2.1). Assim, o coeficiente de proporcionalidade é igual à viscosidade (η). A força por unidade de área é conhecida como tensão de cisalhamento (s^{-1}) e o gradiente de velocidade é conhecido como taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) [54].

$$\frac{F}{A} = \eta \frac{dv}{dx} \quad (2.1)$$

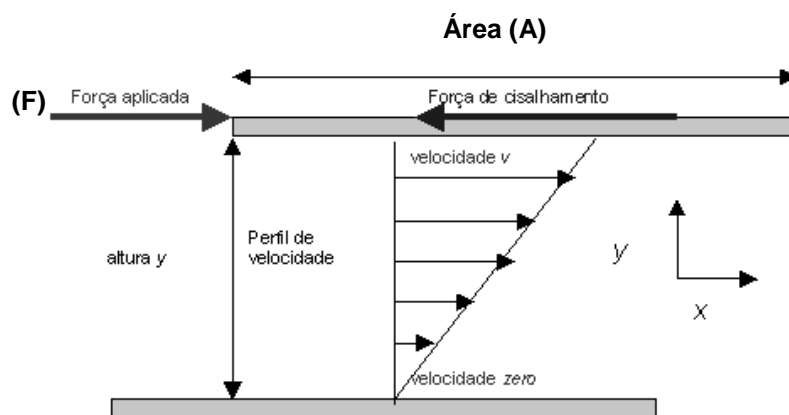


Figura 2.12: Força de cisalhamento aplicada sobre um fluido [54]

2.3.1 Equações reológicas constitutivas

As relações entre as componentes de tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento chamam-se equações reológicas constitutivas dos polímeros [54,55]

2.3.1.1 Fluidos Newtonianos

A Lei de Newton da Viscosidade diz que a relação entre a tensão de cisalhamento e o gradiente local de velocidade é definido através de uma relação linear, sendo a constante de proporcionalidade, a viscosidade do fluido. Assim, todos os fluidos que seguem este comportamento são denominados fluidos newtonianos.

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (2.2)$$

onde: τ é tensão o de cisalhamento, $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento, η é a viscosidade Newtoniana

2.3.1.2 Fluidos da lei das potências

Estes fluidos podem ser descritos pelo Modelo de Ostwald-de-Waele ou Modelo da lei das potências (*Power Law*), representado pela Equação 2.3.

$$\tau = \eta(\dot{\gamma})^n \quad (2.3)$$

onde n é o índice de comportamento

A viscosidade, tanto Newtoniana como não-Newtoniana, quantifica a resistência ao escoamento do material. Quanto maior essa viscosidade, maior será a sua resistência ao escoamento. Na Figura 2.13 pode-se observar a variação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento para estes fluidos, cuja viscosidade decresce à medida que a taxa de cisalhamento aumenta. Este é o comportamento típico dos polímeros. Também é possível observar que, em alguns processos de transformação de polímeros, como moldagem por compressão e calandragem, as taxas de cisalhamento são baixas, enquanto em outros, como extrusão e moldagem por injeção, as taxas de cisalhamento são altas.

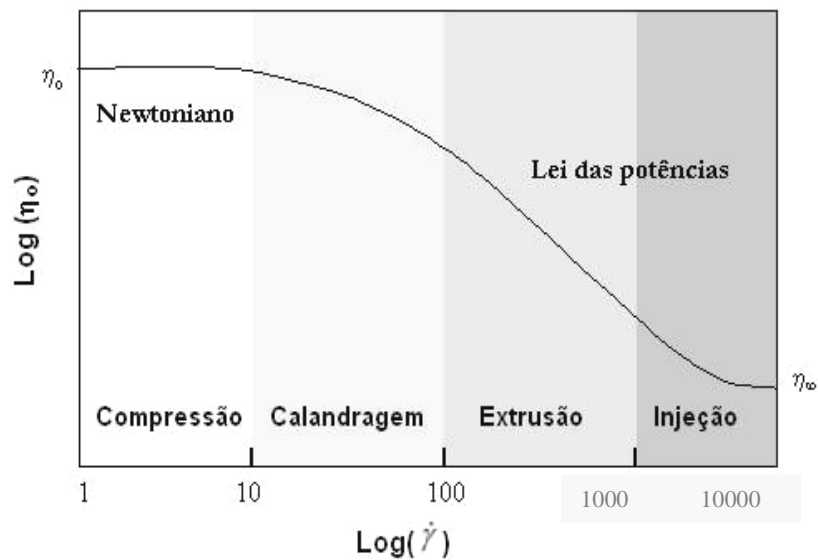


Figura 2.13: Curva típica de viscosidade versus taxa de cisalhamento para um polímero fundido a uma dada temperatura [55]

Se a viscosidade do polímero aumenta com a taxa de deformação, ele apresentará, então, um comportamento chamado dilatante. Se a viscosidade diminui com a taxa de cisalhamento, ele terá um comportamento pseudoplástico. Em ambos os casos, a viscosidade pode ser representada pela seguinte relação:

$$\eta = m(\dot{\gamma})^{n-1} \quad (2.4)$$

Essa equação é conhecida como lei das potências da viscosidade [55].

2.3.1.3 Fluido de Maxwell

A equação reológica de Maxwell expressa a primeira tentativa de descrever o efeito da viscoelasticidade de um determinado material. Esse modelo incorpora a idéia de um fluido que apresenta características tanto de um sólido elástico Hookeano, como de um fluido viscoso Newtoniano. Neste caso, o sólido elástico Hookeano é representado por uma mola e o fluido viscoso Newtoniano é representado por um amortecedor (Figura 2.14).

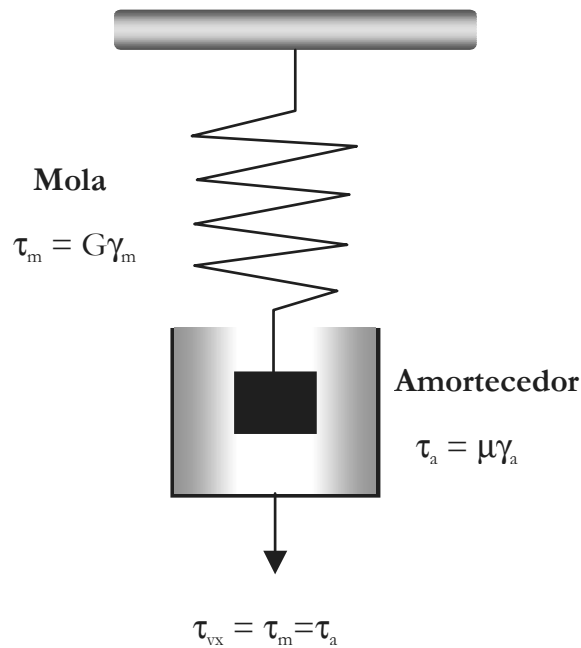


Figura 2.14: Representação do modelo de Maxwell [55]

2.3.2 Reometria capilar

O ensaio de reometria capilar é uma das técnicas mais utilizadas no estudo de propriedades reológicas de polímeros fundidos. A reometria capilar é uma técnica consagrada para a análise reológica de materiais poliméricos sob altas taxas de cisalhamento, sendo muito utilizada para pesquisa e desenvolvimento de polímeros que sofram altas taxas de cisalhamento nas etapas de processamento [56,57].

2.3.2.1 Princípio teórico

O fluxo que ocorre em um capilar é devido à imposição de um gradiente de pressão. A Figura 2.15 mostra um esquema de um reômetro capilar. O polímero que está em repouso no reservatório, ou barril, é empurrada por um pistão através de um tubo capilar de raio R_c e comprimento L_c .

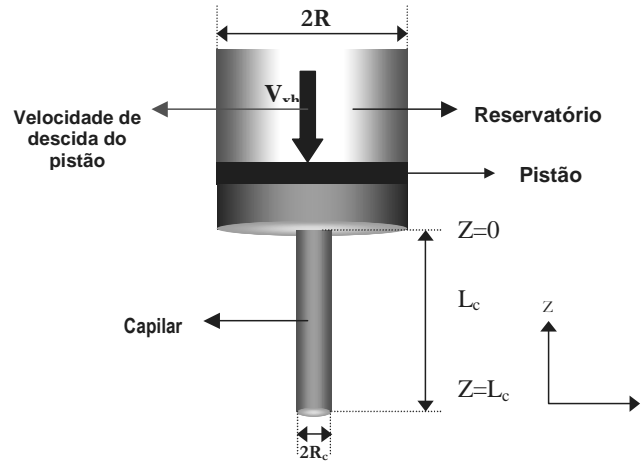


Figura 2.15: Esquema de um reômetro capilar [55]

Neste capilar, pode-se considerar que o fluxo está em regime permanente na parede.

$$\tau_w = \frac{\Delta P R_c}{2L_c} \quad (2.5)$$

τ_w está relacionado à pressão P , ao longo do comprimento do capilar, pela seguinte relação:

A queda de pressão ΔP é dada pela seguinte expressão

$$\Delta P = P(z=0) - P(z=L_c) = P_B - P_{LC} \quad (2.6)$$

onde P_B é a pressão no barril ou reservatório

P_{LC} é a pressão na saída do capilar

Para um fluido Newtoniano, o perfil de velocidade é parabólico e dado pela seguinte relação.

$$v = 2U \left[1 - \left(\frac{r}{R_c} \right)^2 \right] \quad (2.7)$$

onde $U = (Q/R^2)$ é a velocidade média

O valor absoluto da taxa de cisalhamento na parede, pode ser obtidos a partir da Equação 2.7

$$\dot{\gamma}_w = \frac{dv}{dr} \Big|_{r=R} = \frac{4U}{R_c} = \frac{4Q}{\pi R_c^3} \quad (2.8)$$

Definindo a viscosidade η por

$$\eta = \frac{\tau_w}{\dot{\gamma}_w} \quad (2.9)$$

Combinando com as Equações 2.5 e 2.8, tem-se:

$$\eta = \Delta P \left(\frac{\pi R_c^4}{8 L_c Q} \right) \quad (2.10)$$

Assim, se o fluido for Newtoniano, a sua viscosidade pode ser calculada, desde que se conheça a pressão, a vazão e as dimensões do capilar.

Para fluidos não-Newtonianos, se a viscosidade segue a lei das potências, então, a taxa de cisalhamento na parede será dada por:

$$\dot{\gamma}_w = \frac{3n+1}{4n} \frac{4Q}{\pi R_c^3} \quad (2.11)$$

Assim, a equação reológica de estado de um polímero que segue a lei das potências, a equação ficará:

$$\frac{\Delta P R_c}{2 L_c} = m \left(\frac{3n+1}{4n} \right)^n \left(\frac{4Q}{\pi R_c^3} \right)^n \quad (2.12)$$

Se fizermos um gráfico de $\log(\Delta P R_c / 2 L_c)$ versus $\log(4Q / \pi R_c^3)$ obteremos uma linha reta, cuja interseção e inclinação permitirão calcular m e n respectivamente.

2.3.2.2 Correção de Rabinowitsch

Quando se realiza experimentos em reômetros capilares, utilizando fluidos não-Newtonianos, a taxa de cisalhamento na parede é expressa por equação de Rabinowitsch [55]

$$\dot{\gamma}_{w,corrigida} = \frac{4Q}{\pi R_c^3} \frac{3+b}{4} \quad (2.13)$$

O termo $(3+b)/4$, é conhecida como correção de Rabinowitsch.

$$\text{Onde: } b = \frac{d \ln \left(\frac{4Q}{\pi R_c^3} \right)}{d \ln \left(\frac{\Delta P R_c}{2L_c} \right)} \quad (2.14)$$

2.4 TECNOLOGIA DE TRANSFORMAÇÃO DE POLÍMEROS

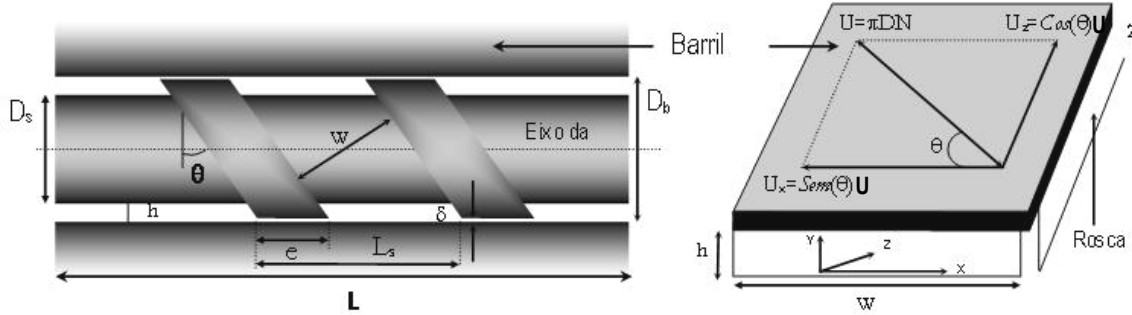
O processo de transformação de termoplásticos (polímeros que amolecem com a temperatura) passa normalmente por etapas que envolvem o aquecimento do material seguido de conformação mecânica. Vários métodos são usados na produção de peças plásticas como extrusão, moldagem por injeção, moldagem por sopro, calandragem, rotomoldagem, entre outros. Em seguida serão descritos dois desses métodos: processamento por extrusão e moldagem por injeção.

2.4.1 Processamento por extrusão

A extrusão é um processo contínuo, que consiste na obtenção de produtos conformados por meio da passagem do material fundido através de uma matriz, formando, após sua solidificação, um produto de seção transversal constante. O processo é realizado a partir da fusão e homogeneização do material a uma dada vazão, processo e temperatura [55,57].

No processo de extrusão, o polímero fundido deve ser conformado pela matriz a uma vazão (Q) e queda de pressão (ΔP) constante. Dependendo da geometria e dimensões do parafuso, da velocidade de rotação do parafuso (N). Em uma extrusora de rosca simples, a rosca gira em seu eixo, mas para efeitos de cálculo matemáticos e deduções, fixa-se a rosca, deixando-a parada, e o cilindro ou barril gira. Isso não altera em nada a

funcionalidade do sistema mudando apenas o ponto de referência. Assim, o barril movimenta-se a uma velocidade (U), $U = \pi DN$ (Figura 2.16) [55,57,58].



Distância entre filete (W), espessura do filete (e), diâmetro do filete (D_s), ângulo entre o filete e o eixo perpendicular ao eixo do parafuso (θ), comprimento da rosca (L), comprimento da rosca desenrolada (Z)

Figura 2.16: Esquema da rosca de uma extrusora de rosca simples [57].

As componentes na direção x e na direção z dessa velocidade seriam:

$$U_x = \pi DN (\cos \theta) = U (\cos \theta) \quad (2.15)$$

$$U_z = \pi DN (\sin \theta) = U (\sin \theta) \quad (2.16)$$

A extrusora deve ter um funil adequado ou específico para alimentar tipos diferentes de matéria-prima, bem como canhão ou cilindro e rosca adequados para gerar pressão, plastificação e transferência de calor. O diâmetro da rosca está relacionado com a capacidade volumétrica da extrusora, e o comprimento da rosca relaciona-se com a quantidade de calor gerado pelo trabalho interno de atrito e a transferência de calor do cilindro aquecido. A velocidade de rotação da rosca relaciona-se com o tempo de residência e capacidade da extrusora. A relação L/D é a razão entre o comprimento (L) do cilindro e os eu diâmetro nominal (D). Esta relação influi a capacidade de homogeneização, mistura e transferência de calor [57,58]. A taxa de cisalhamento do polímero fundido em um dado tipo de extrusora é função da velocidade de rotação, do diâmetro e perfil da rosca.

O controle do perfil da temperatura ao longo do canhão ou cilindro e da matriz da extrusora, e o controle da velocidade de rotação da rosca permitem que o material

extrudado seja fabricado com dimensões constantes e propriedades mecânicas estabilizadas [58].

O resfriamento do polímero pode-se dar por imersão em água ou por ventilação. No caso de polímeros que sofrem hidrólise, como os poliesters (PET, PBT) recomenda-se o resfriamento a ar forçado ou por evaporação via aspersão de água (*spray*). O formato final do material extrudado depende da seção transversal da matriz. Para a produção de granulados ou *pellets* de um composto polimérico utiliza-se uma matriz com furos vazados que moldam filamentos contínuos (“espaguete”) e depois cortados em pedaços em um granulador.

2.4.1.1 As roscas da extrusora

Uma extrusora consiste essencialmente de um cilindro em cujo interior gira um parafuso de Arquimedes (roscas sem fim) (Figura 2.17) O movimento do parafuso promove o transporte do material, preenchendo o espaço dos sulcos entre os filetes, levando-o até a extremidade do cilindro. Durante esse deslocamento o material é progressivamente aquecido, plastificado e comprimido, sendo forçado através do orifício de uma matriz montada no cabeçote existente na extremidade do cilindro. O aquecimento é promovido ao longo do cilindro e no cabeçote, normalmente por resistências elétricas ou, eventualmente, por vapor ou óleo que circula por dutos que circundam o cilindro e o bocal. O material assim amolecido e conformado é submetido a resfriamento na saída da extrusora [59, 60].

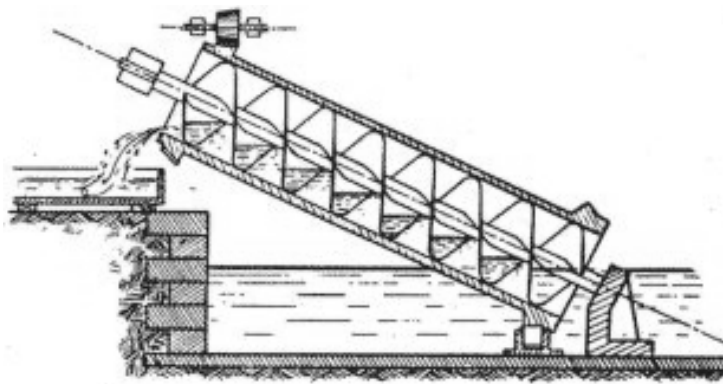


Figura 2.17: Parafuso Arquimedeano [61]

A folga radial entre os filetes do parafuso e o cilindro deve ser mínima para evitar o retorno do material plastificado [62]. Para extrusão de termoplásticos, o parafuso possui roscas com passo constante e profundidade do canal variável ao longo da rosca. A rosca é a parte mais importante de uma extrusora, pois dependendo de seu perfil (número de tamanho dos filetes, profundidade do canal, L/D, etc.) é possível minimizar efeitos que podem afetar as propriedades finais do extrudado [63].

A rosca possui três seções geometricamente diferentes: zona de alimentação, zona de compressão e zona de pressurização e dosagem (Figura 2.18). A zona de alimentação está próxima à abertura, funil de carga, e geralmente possui os canais da rosca profundos. O material, ainda se encontra na forma granular e possui uma densidade aparente reduzida. A temperatura na zona de alimentação deve ser baixa para se evitar a fusão do material na alimentação. A segunda zona funcional de uma extrusora é a zona de compressão, onde o polímero começa a fundir. A plastificação ocorre face ao suprimento de calor do cilindro e ao trabalho mecânico oriundo da rotação do parafuso. A zona de dosagem tem a função de controlar a vazão da máquina, gerar a pressão requerida para a extrusão e promover uma mistura eficiente do material. Nela, o parafuso apresenta sulcos rasos [62].

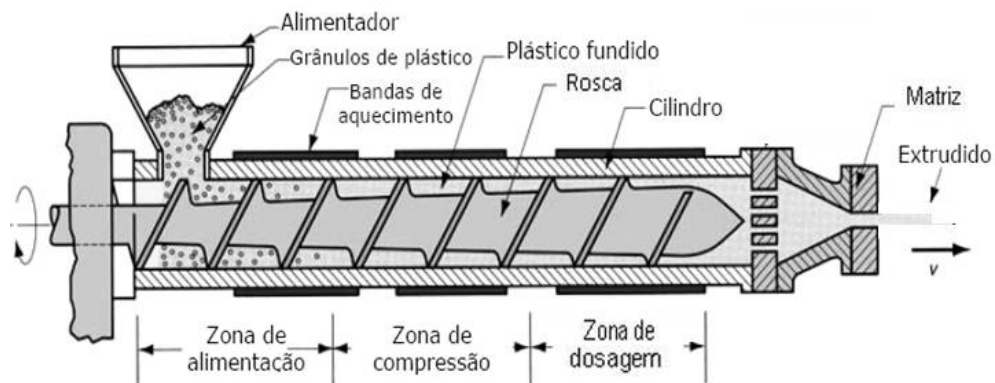


Figura 2.18: Esquema das zonas da rosca de uma extrusora [62]

O perfil de temperatura, o desenho da rosca e a velocidade de rotação são variáveis que devem ser ajustadas de acordo com os polímeros a serem processados. A otimização destes parâmetros pode diminuir a degradação térmica por cisalhamento e aumentar a produtividade [63].

As extrusoras podem ser constituídas de uma ou duas roscas [62]. As extrusoras de uma rosca (mono-roasca ou rosca simples) apresentam as vantagens de possuir baixo custo de instalação e manutenção do equipamento e operação simples. As extrusoras com rosca simples podem possuir dois estágios com uma zona de degasagem para eliminação de voláteis ou umidade. Pode-se também alterar o projeto da rosca convencional e colocar duplo filete ou misturadores para melhorar a homogeneização térmica [58,63].

As extrusoras de duas roscas (dupla rosca) podem ser usadas para desenvolver tarefas mais complexas como homogeneização, dispersão de pigmentos e aditivos, mistura reativa, concentração, polimerização, entre outros. Extrusoras dupla rosca adquiriram certa preferência devido a suas características de desempenho, vazões elevadas com baixa taxa de cisalhamento comparadas com as extrusoras com roscas simples. Todavia, possuem a desvantagem de seu elevado custo, devido aos dois parafusos e à seção não circular do cilindro [62].

As extrusoras duplas roscas podem ser classificadas quanto ao sentido de rotação das roscas como co-rotatória ou contra-rotatória, e as roscas podem ser completamente, parcialmente ou não interpenetrante (Figura 2.19). As roscas co-rotacionais possuem rotação na mesma direção, o material é transportado de uma rosca para outra resultando em uma boa dispersão, a alta velocidade se tem uma alta taxa de cisalhamento radial [64].







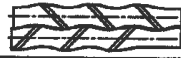





			CONTRA-ROTACIONAL 	CO-ROTACIONAL 
INTERPENETRANTE	COMPLETAMENTE INTERPENETRANTE	SENTIDO DO COMPRIMENTO E TRANSVERSAL FECHADO		2 TEORICAMENTE NÃO POSSÍVEL
		SENTIDO DO COMPRIMENTO ABERTO E TRANSVERSAL FECHADO	TEORICAMENTE NÃO POSSÍVEL	
		SENTIDO DO COMPRIMENTO E TRANSVERSAL ABERTO	TEORICAMENTE POSSÍVEL MAS PRATICAMENTE NÃO REALIZADO	
	PARCIALMENTE INTERPENETRANTE	SENTIDO DO COMPRIMENTO ABERTO E TRANSVERSAL FECHADO		TEORICAMENTE NÃO POSSÍVEL
		SENTIDO DO COMPRIMENTO E TRANSVERSAL ABERTO		
				
NÃO INTERPENETRANTE	NÃO INTERPENETRANTE	SENTIDO DO COMPRIMENTO E TRANSVERSAL ABERTO		

Figura 2.19: Classificação da extrusora de dupla-rosca [64]

2.4.1.2 Extrusão de nanocompósitos de PBT

Acierno e colaboradores [20,65,19,66] prepararam nanocompósitos de PBT (virgem) via processamento por fusão a diferentes tipos e teores de montmorilonitas organicamente modificadas: Cloisite 20A, 25A e 30B, Nanofil 919, Dellite 43B, MMTNa-BHET Bis(hidroxietil tereftalato); utilizando uma extrusora (Haake Rehocord 9000) com dupla rosca cônica (L = 100 mm). O perfil térmico da extrusora foi de 210 (funil), 230, 230, 228°C. O efeito da estrutura destas organoargilas na morfologia e na reologia destes nanocompósitos foi estudado, observando-se uma esfoliação parcial (caracterizada via DRX e MET) e melhoria das propriedades mecânicas nos nanocompósitos com nanoargilas com melhor afinidade química com a matriz de PBT. A Tabela 2.1 apresenta um resumo das condições de processamento e formulação empregadas nesses estudos.

Tabela 2.1: Parâmetros da preparação de nanocomopósitos a base de PBT/MMT via extrusão.

Autores	Nanocompósitos	MMT (% em massa)	Velocidade de Rotação e Rosca	Secagem (pré-extrusão)
[20]	PBT/MMT Closite 25A, Nanofil 919	1 a 9	90 e 150 rpm DRC*	PBT/MMT: 90°C/24h.
[65]	PBT/MMT Closite 25A, Closite Na, Cloisite 30B, Nanofil 919, Dellite 43B	3, 6, 9	90 rpm DRC*	PBT/MMT: 90°C/18h.
[19]	PBT/MMT Closite 25A, Cloisite 30B, Nanofil 919, Dellite 43B	6, 9	100 e 150 rpm DRC*	PBT/MMT: 90°C/18h.
[66]	PBT/MMT Closite 25A, BHET-MMTNa, Somasif MEE	6	150 rpm DRC*	PBT/MMT: 90°C/24h.
* Dupla Rosca Co-rotante				

2.4.2 Moldagem por injeção

O processo de moldagem por injeção consiste essencialmente no amolecimento do material num cilindro aquecido e sua conseqüente injeção em alta pressão para o interior de um molde relativamente frio, onde endurece e toma a forma final. O artigo moldado é então expelido do molde por meio dos pinos ejetores, ar comprimido, prato de arranque ou outros

equipamentos auxiliares. Comparando-se com a extrusão, a moldagem por injeção apresenta-se como um processo cíclico. Um ciclo completo consiste das operações seguintes [62,67]: dosagem do material plástico granulado no cilindro de injeção, fusão do material até a consistência de injeção, injeção do material plástico fundido no molde fechado, resfriamento do material plástico até a solidificação, extração do produto com o molde aberto.

2.4.2.1 Condições de moldagem por injeção

A moldagem só pode ser satisfatória se houver observância correta da influência das seguintes variáveis que influem sobre a moldagem por injeção [52, 57]:

i) *Limpeza do cilindro*: Devido à alta viscosidade da maioria dos termoplásticos de engenharia, eles arrastam qualquer depósito de plástico deixado por injeções anteriores. Se o cilindro/rosca da injetora não estiver completamente limpo, poderão surgir problemas como delaminação, degradação da resina, pontos pretos e manchas no moldado. Após a limpeza da máquina, com os materiais citados anteriormente, deve-se retirar do cilindro o material de limpeza, utilizando o material que será injetado. Pode-se utilizar material 100% moído. As primeiras peças moldadas devem ser separadas, pois geralmente são contaminadas com excesso de desmoldante, óleo e material de limpeza do cilindro.

ii) *Pressão de injeção*: A pressão de injeção é a pressão necessária para promover o preenchimento plástico fundido. A intensidade da pressão de injeção depende de alguns fatores:

- ✓ *Tipo de material*: quanto maior a viscosidade do material, mais difícil se torna o preenchimento da cavidade, portanto a pressão necessária para fazer o material fluir e preencher a cavidade será maior.
- ✓ *Temperatura do molde*: quanto maior a temperatura do molde, menor será a perda de temperatura do material durante o preenchimento da cavidade, diminuindo assim o aumento da viscosidade do material. Dessa forma, é possível utilizar pressão de injeção menor quando se utiliza temperatura apropriada no molde.

- ✓ *Tipo de molde ou de máquina:* Em geral, deve-se procurar o uso do mínimo de pressão, para a obtenção de artigos moldados, livres de defeitos internos e superficiais. Um excesso de pressão provoca, em geral, escape de material pelas juntas.

iii) Temperatura do cilindro: Cada resina em particular possui um perfil médio de temperatura característico, o qual pode apresentar variações em função do tempo de residência do material no cilindro, complexidade da peça e projeto do molde.

A temperatura é responsável pela plastificação correta ou não de material, e a temperatura do material depende não só da temperatura do cilindro, como também da velocidade com que o material passa através dele. Um aquecimento uniforme do material depende, em suma, de um correto controle da temperatura do cilindro de aquecimento e do controle rigoroso do tempo e duração do ciclo.

iv) Tempo do ciclo/velocidade de injeção: O tempo do ciclo deve ser o mínimo do ponto de vista econômico, porém deve estar também nos limites estabelecidos para a boa qualidade do objeto moldado. A velocidade de injeção pode ser traduzida como o tempo de preenchimento da cavidade do molde pelo material fundido. Portanto, quanto maior a velocidade de injeção menor será o tempo de preenchimento da cavidade. Para se processar os materiais de engenharia é recomendada, a utilização de velocidade de injeção média à rápida, pois dessa forma pode-se evitar o congelamento prematuro do material e conseqüentemente falha da peça. A velocidade de injeção é governada fundamentalmente pela viscosidade do material (logo, pela temperatura interna), pela pressão do prato e pelo mínimo de restrições oferecidas ao fluxo de material ao longo de seu caminho.

v) Temperatura do molde: As resinas de engenharia requerem que o molde seja aquecido. O bom controle da temperatura na ferramenta é determinante sobre aspectos como acabamento da peça, tensões internas, contração e estabilidade dimensional. Para se obter controle de temperatura eficiente no molde é necessário que os canais de aquecimento sejam projetados de forma a distribuir uniformemente o calor por todo o molde.

Uma temperatura constante do molde, abaixo do ponto de amolecimento do material, é o objetivo do produtor, e isto, em geral é obtido por circulação de um fluido em temperatura constante através dos canais do molde.

2.4.2.2 Unidades e ciclo de injeção

A injetora é composta por (Figura 2.20): a) um sistema capaz de homogeneizar e injetar o polímero fundido: roscas recíprocas acionada por sistemas mecânicos, elétricos, pneumáticos e ou hidráulicos; canhão, que contém em seu interior as roscas recíprocas; mantas elétricas capazes de aquecer o canhão e, por conseguinte, transmitir calor ao polímero; b) molde: capaz de dar a forma à massa polimérica, sendo essa injetada no interior do molde sob alta pressão e com velocidade controlada; o mesmo molde é capaz de gerar o resfriamento do produto de forma adequada através de fluídos que circulam no seu interior e, finalmente, este possui um mecanismo capaz de executar a ejeção da peça acabada ao se abrir [57,62]

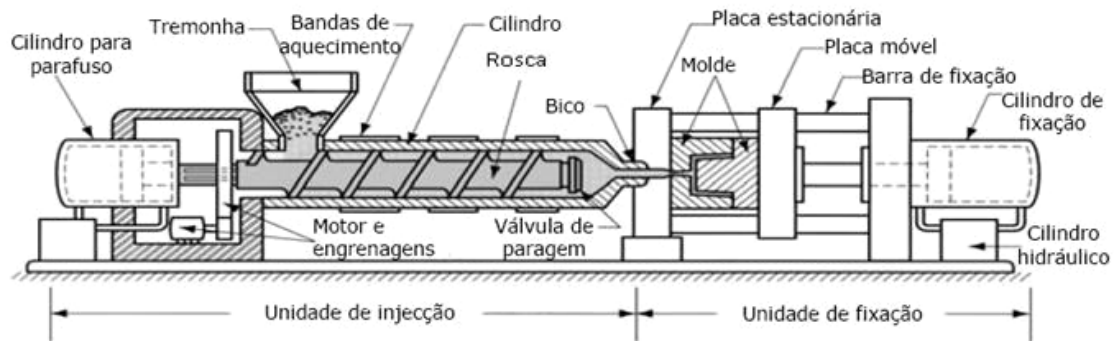


Figura 2.20: Unidades da máquina injetora [62]

A injeção não é um processo contínuo, mas sim intermitente, seguindo um ciclo conhecido como ciclo de injeção. Quando o parafuso gira, o material sólido proveniente do funil é arrastado contra a parede interna do cilindro de aquecimento. Assim, a força de atrito criada aquece e empurra o material pelo canal, em direção à ponta do parafuso. Com o aquecimento por atrito e o calor proveniente das resistências elétricas que envolvem a parede externa do cilindro, aos poucos o material é plastificado, até que, próximo à ponta do parafuso, não reste mais partículas sólidas [57,62,67]

Uma vez dosado, o material é injetado, ou seja, transportado para a cavidade do molde fechado. O parafuso avança, como se fosse o êmbolo de uma seringa, criando a pressão

necessária para que o material consiga passar pelo canal do bico de injeção, canal de alimentação do molde e ponto de entrada da cavidade e preencher a cavidade. Como as paredes do molde possuem canais para circulação de água ou óleo, gradualmente a peça moldada e o material que fica no canal de injeção são resfriados. Após o preenchimento, ocorre o recalque: o parafuso é mantido avançado até que o ponto de entrada do material na cavidade seja solidificado. O resfriamento da peça injetada prossegue, e aos poucos a cavidade e o canal de alimentação solidificam-se por completo (Figura 2.21).

Uma vez solidificada é resfriada até uma temperatura em que não seja mais deformada, a peça está pronta para ser extraída. Realiza-se, o ciclo seco, que consiste das etapas de abertura do molde, extração (desgrudar a peça do molde) e fechamento. Terminado o ciclo, o material dosado é injetado, repetindo-se o ciclo até que se atinja a produção desejada.

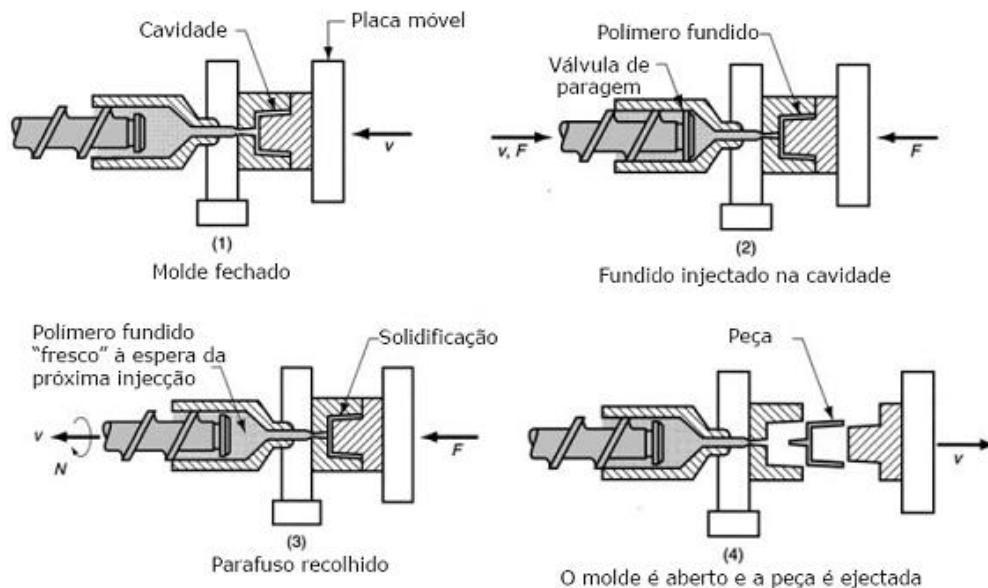


Figura 2.21: Etapas de ciclo de processo de injeção [62]

Às vezes, é necessário que o bico de injeção mantenha-se afastado do molde de injeção durante o resfriamento e as etapas do ciclo seco (abertura, extração e fechamento). Para isso, após o recalque a unidade de injeção é recuada e novamente avançada imediatamente

antes da etapa de injeção do ciclo seguinte. Materiais cuja viscosidade seja muito baixa vazam da unidade injetora quando esta está recuada. Por isso, alguns bicos têm uma válvula, aberta apenas durante a injeção e o recalque [62].

2.5 TECNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Algumas das técnicas utilizadas para caracterização de nanocompósitos são: Espectroscopia no infravermelho (FTIR), difração de raios-X (XRD), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), espectroscopia de infravermelho da transformada de Fourier (FTIR), análise térmica gravimétrica (TGA), calorimetria diferencial de varredura (DSC), análise termo dinâmico-mecânica (DMTA).

2.5.1 Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho (FTIR) fornece informações sobre a natureza química e estrutura molecular de materiais orgânicos, moléculas poliatômicas inorgânicas e componentes metálicos. Moléculas homo nucleares diatômicas (O_2 , N_2 , e H_2) não absorvem na região do infravermelho, pois não há nenhum modo de vibração ou de rotação que produza um momento dipolar [68]. O FTIR é uma radiação eletromagnética que fornece uma impressão digital da amostra. A técnica permite analisar substâncias em qualquer estado físico. As bandas de absorção no espectro são causadas por movimentos de rotação, vibração ou rotação-vibração acoplados das moléculas ou cristais. Como cada composto é uma combinação única de átomos, dois compostos distintos nunca apresentam o mesmo espectro [69,70].

O princípio de funcionamento do equipamento é a partir de feixes de ondas eletromagnéticas incidentes sobre uma amostra, que absorve energia em determinados comprimentos de onda. Nas moléculas, os átomos ou grupos atômicos estão em contínuo movimento, uns em relação aos outros. Quando elas são sujeitas a radiação com energia semelhante à correspondente a essas vibrações (radiação infravermelha), as moléculas podem alterar os seus estados de vibração, absorvendo a radiação correspondente à diferença de energia entre o estado inicial e o estado excitado detectada pelo espectrômetro.

Assim, através da comparação dos valores de energia da radiação infravermelha é possível identificar as moléculas ou os tipos de moléculas presentes nas amostras [71].

O princípio do funcionamento é basicamente simples, conforme mostrado na Figura 2.22.

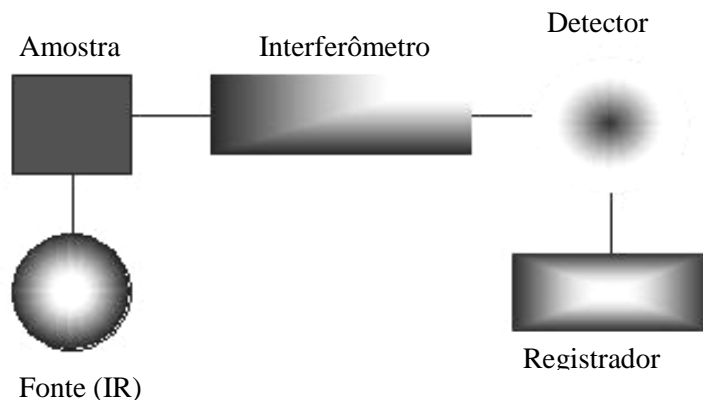


Figura 2.22: Componentes básicos da análise de FTIR [71]

Tabela 2.2: Modos vibracionais da montmorilonita (MMT) [72]

Posição da banda (cm^{-1})	Comprimento da banda
36334	Estiramento O-H
3433	Hidrogênio ligado à água H-O-H
1635	Deformação H-O-H
1115, 1087, 1034, 1005.	Estiramento Si-O
918, 888, 847.	Deformação O-H-Ligado ao Cátion
778	Deformação perpendicular ao eixo óptico Si-O
671	Deformação paralela ao eixo óptico Si-O

2.5.2 Difração de Raios-X (XRD)

Esta técnica consiste na incidência de um feixe de raios-x, de comprimento de onda λ sobre a amostra. Ele é difratado pelos planos cristalográficos (d) da amostra em diversos ângulos (2θ), satisfazendo a equação de Bragg (Equação 2.17). O princípio de funcionamento pode ser visto na Figura 2.23.

$$n\lambda = 2d(\sin \theta) \quad (2.17)$$

onde: n é o número inteiro positivo; λ é o comprimento de onda dos raios-X; d é a distância entre camadas adjacentes de átomos; θ é o ângulo entre o raio incidente e os planos de difração.

A intercalação e esfoliação modificam as dimensões dos espaços entre as camadas de silicato, um aumento na distância das camadas indica que o nanocompósito foi formado. A redução no ângulo de difração corresponde a um aumento na distância das camadas de silicato [73]. Geralmente, os picos de difração observados na região ($2\theta=3^\circ$ a 9°) indicam uma estrutura de espaçamento- d (espaçamento basal) intercalado-ordenado ou esfoliado-ordenado. Se os nanocompósitos apresentam estruturas desordenadas, nenhum pico é observado na DRX devido à perda na estrutura das camadas ou aos grandes espaçamentos.

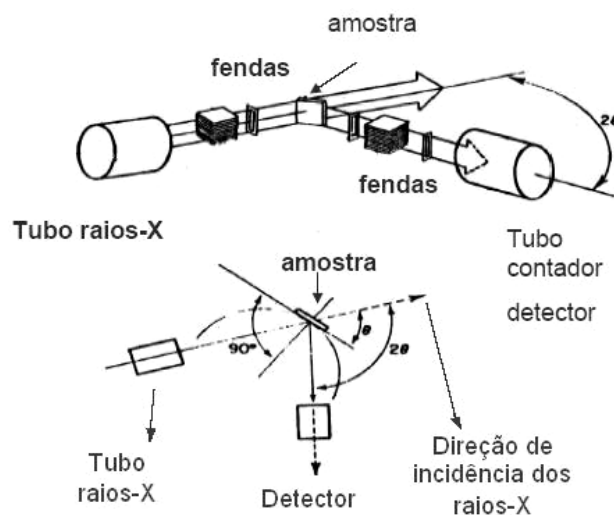


Figura 2.23: Princípio do funcionamento do XRD [74]

2.5.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

O fator dominante que motivou os primeiros investigadores na área da microscopia eletrônica de transmissão (MET) residiu no fato que teoricamente seria possível observar detalhes à escala atômica, dado que os elétrons têm dimensões inferiores aos átomos. O princípio básico desta técnica de análise baseia-se na transformação da intensidade eletrônica em intensidade luminosa num alvo, sendo posteriormente registrada ou gravada

fotograficamente. Hoje em dia, a difração eletrônica é uma parte indispensável na tecnologia MET e a mais útil na ciência dos materiais. [75].

O MET consiste em acelerar elétrons em um canhão e dirigi-los para a amostra por lentes condensadoras (Figura 2.24). A formação de imagem é através do foco de elétrons transmitidos pela amostra, imagem eletrônica aumentada, e desse modo, transmite para um sistema de conversão de imagem que a registra na forma de micrografia. Esta técnica permite analisar de forma qualitativa a estrutura interna, a distribuição espacial de várias fases e defeitos estruturais através da visualização direta e complementa resultados obtidos por difração de raios-x, permitindo identificar a morfologia exata do nanocompósito. Quando nanocompósitos são formados, as interseções das camadas de silicato são vistas como linhas escuras que são as seções longitudinais das camadas de silicato, medindo em torno de 1 nm de espessura [76].

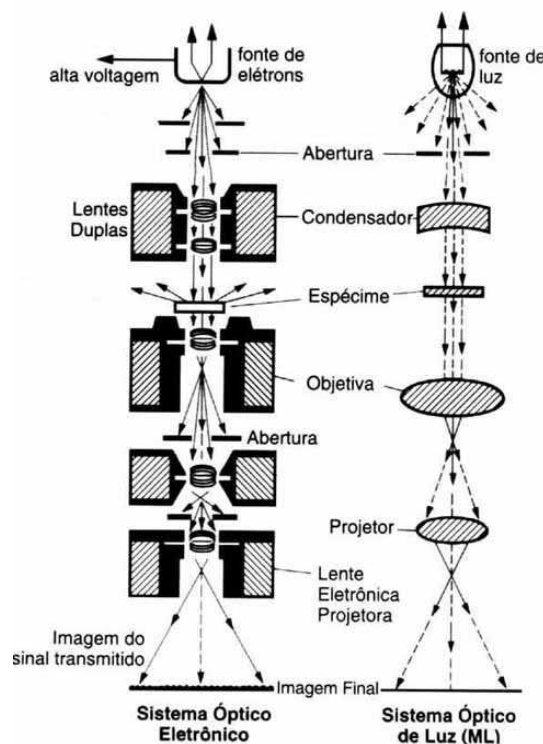


Figura 2.24: Esquema de funcionamento do MET [75]

De acordo com a característica dualidade onda-partícula dos elétrons e tendo em conta que as correntes eletrônicas num feixe de MET são da ordem dos 0,1-1 μA , que

corresponde a 10^{12} elétrons a passarem no plano da amostra por segundo, e que abaixo dos 100 keV estes elétrons viajam a cerca de metade da velocidade da luz ($\sim 0,5c$), estando assim separados por 0,15 mm, dificilmente teremos mais do que um elétron dentro da amostra num determinado instante.

Segundo as equações de Broglie para a dualidade onda-partícula do elétron podemos relacionar o momento linear (p) com o λ através da constante de Planck:

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (2.18)$$

O momento é fornecido ao acelerarmos o elétron através de um potencial V , ficando com uma energia cinética eV . Pela conservação da energia temos:

$$eV = \frac{m_o v^2}{2} \quad (2.19)$$

onde: m_o é a massa do elétrons em repouso e v a velocidade.

Da Equação. 2.18 e sabendo que $p=m_ov$ obtemos λ em função do potencial:

$$\lambda = \frac{h}{(2m_o eV)^{\frac{1}{2}}} \quad (2.20)$$

2.5.4 Análise termo dinâmico-mecânica (DMTA)

A análise termo dinâmico-mecânico mede o módulo do material, razão entre tensão aplicada e deformação ocorrida, em função da temperatura. Fornece informações a respeito do comportamento viscoelástico do sistema, desmembrando o módulo em duas componentes: Módulo de armazenamento (E') e o módulo de perda (E''). Além disso, também fornece informações sobre o amortecimento da amostra, através da razão entre os módulos de perda e armazenamento, E'/E'' , denominado $\tan \delta$. O pico da $\tan \delta$ é importante para medir a T_g do composto analisado.

A análise dinâmico-mecânica pode ser conduzida no modo de oscilação forçada (Figura 2.25a) ou no modo de oscilação livre (Figura 2.25b). No modo de oscilação forçada uma determinada amplitude é imposta ao material, variando-se a temperatura ou a

freqüência do experimento e mantendo-se a amplitude constante durante todo o ensaio [77,78].

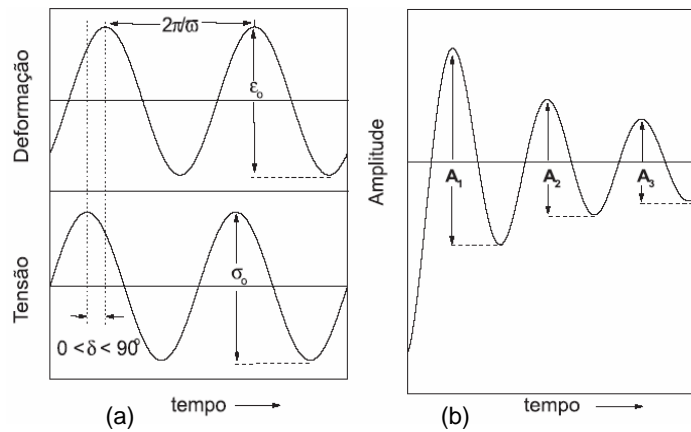


Figura 2.25: Ensaio dinâmico-mecânico em material viscoelástico em diferentes modos: (a) oscilação forçada e (b) oscilação livre [77]

Na Figura 2.26 encontra-se uma representação esquemática do que ocorre com uma amostra quando submetida a uma tensão oscilatória no modo de tração. À medida que a roldana gira, a amostra presa a ela é estirada e comprimida uniaxialmente e de forma oscilatória [78].

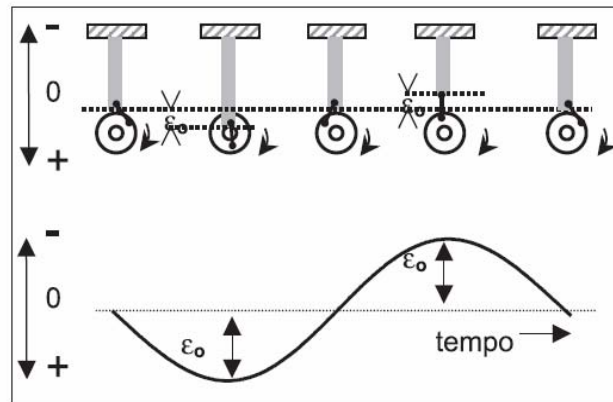


Figura 2.26: Representação da deformação sofrida por amostra viscoelástica quando submetida a uma tensão senoidal em um ensaio do tipo tração [77]

Se uma amostra é submetida a uma tensão senoidal (σ), tem a seguinte Equação:

$$\sigma(t) = \sigma_o \sin(\omega t) \quad (2.21)$$

A resposta é senoidal (ϵ)

$$\epsilon(t) = \epsilon_o \sin(\omega t + \delta) \quad (2.22)$$

onde ω é a frequência angular da tensão oscilatória à qual a amostra é submetida, t - tempo, δ - ângulo de defasagem ou atraso entre a tensão e a deformação máxima, e σ_o e ϵ_o são as amplitudes da tensão e da deformação, respectivamente, como mostrado na Figura 2.25a, escrevendo a Equação (2.22) obtém-se:

$$\epsilon(t) = \epsilon_o \sin(\omega t) \cos(\delta) + \epsilon_o \cos(\omega t) \sin(\delta) \quad (2.23)$$

Para materiais perfeitamente elásticos a tensão aplicada e a deformação gerada na amostra estão em fase, e o ângulo de defasagem, δ , será zero. Neste caso, a Equação (2.23) se reduz a:

$$\epsilon(t) = \epsilon_o \sin(\omega t) \quad (2.24)$$

A tensão aplicada e a deformação variam em função do $\sin(\omega t)$ [79]

Para materiais completamente viscosos apresentarão ângulo máximo de defasagem (90°) entre a tensão aplicada e a deformação gerada, e a Equação (2.23) se reduzirá a:

$$\epsilon(t) = \epsilon_o \cos(\omega t) \quad (2.25)$$

A deformação representa completamente fora de fase em relação à tensão aplicada, variando em função de $\cos(\omega t)$ quando a amostra é submetida a uma tensão senoidal, que é o caso de uma amostra contendo apenas a componente viscosa. Um material que responde desta forma ao estímulo é classificado como viscoso [79].

Para materiais viscoelásticos o valor de δ estará entre 0 e 90° , descrevendo o comportamento intermediário ao elástico e ao viscoso e a relação entre a tensão ou deformação aplicada e a resposta do material é aquela representada na Figura 2.25a.

Tomando-se as Equações (2.21) e (2.22), define-se o módulo de armazenamento, E' ou G' como sendo a razão entre a amplitude da componente da tensão em fase com a deformação pela amplitude da deformação:

$$E' = \left(\frac{\sigma_o}{\varepsilon_o} \right) \cos(\delta) = E^* \cos(\delta), G' = \left(\frac{\sigma_o}{\varepsilon_o} \right) \cos(\delta) = G^* \cos(\delta) \quad (2.26)$$

onde E' o módulo de elasticidade obtido em experimentos nos quais a amostra é submetida a estímulos unidirecionais (tração e compressão) e G' o módulo de cisalhamento elástico.

O módulo de armazenamento é uma medida da energia mecânica que o material é capaz de armazenar, em determinadas condições experimentais, na forma de energia potencial ou elástica [80].

A razão entre a amplitude da componente da tensão fora de fase em relação à deformação pela amplitude da deformação é definida como módulo de perda, E'' ou G'' .

$$E'' = \left(\frac{\sigma_o}{\varepsilon_o} \right) \sin(\delta) = E^* \sin(\delta), G'' = \left(\frac{\sigma_o}{\varepsilon_o} \right) \sin(\delta) = G^* \sin(\delta) \quad (2.27)$$

O módulo de perda é diretamente proporcional ao calor dissipado (H) por ciclo, de acordo com a equação:

$$H = \pi G'' \varepsilon_m \quad (2.28)$$

onde ε_m é o valor máximo da deformação durante o ciclo [77].

Essa dissipação de calor é atribuída, por exemplo, ao movimento de longos segmentos da cadeia principal, como ocorre na transição vítrea ou a relaxações de segmentos laterais resultantes [77,80].

Os módulos dinâmicos de Young, E^* , e de cisalhamento, G^* , podem ser expressos em notação de números complexos em suas componentes:

$$E^* = E' + iE'', G^* = G' + iG'' \quad (2.29)$$

Dividindo-se a Equação (2.27) pela Equação (2.26) tem-se:

$$\frac{E''}{E'} = \frac{E^* \sin(\delta)}{E^* \cos(\delta)} = \tan(\delta) \quad (2.30)$$

onde $\tan(\delta)$ é denominada de fator de perda. Essa mesma relação é válida para os parâmetros obtidos em ensaios de cisalhamento, G^* , G' e G'' .

2.5.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

O DSC (*Diferencial Scanning Calorimetry*) é a técnica dominante para investigação termo-analítica de materiais. De modo simplificado, ela mede a diferença de energia entre a substância a ser analisada e um material de referência (material inerte) quando ambos estão sujeitos a um programa controlado de temperatura. A magnitude do sinal medido está diretamente relacionada com a capacidade calorífica dos compostos em análise. Uma curva de DSC fornece a variação de entalpia em função do tempo ou temperatura [81]. Como, em geral, uma transição vítrea envolve um pequeno fluxo de calor, as variações detectadas de capacidade calorífica ou de entalpia são pequenas e, por isto, em muitos casos, a determinação é bastante imprecisa. Este comportamento é bastante diferente daquele observado para uma transição de fase de primeira ordem, como é o caso do processo de fusão.

Quando um material muda de um estado para outro (por exemplo, do sólido para o líquido), é necessário que o material receba energia (este processo é chamado de endotérmico). Ao contrário, para a cristalização de um líquido é necessário que o material forneça energia (sendo este um processo exotérmico). O DSC é um instrumento que mede a energia absorvida ou liberada por um material durante a transição de fase [82].

Para uma melhor compreensão da técnica de DSC é interessante obter algumas informações a respeito do funcionamento do equipamento. O DSC emprega um forno (Figura 2.27) para o aquecimento da amostra a ser investigada (que será chamada daqui em diante simplesmente de amostra) e para o aquecimento de uma amostra de referência (sendo esta chamada de referência). A amostra e a referência são colocadas em cadinhos (a uma quantidade de 5 a 10mg) e inseridas no interior do forno (Figura 2.28). A variação da temperatura é feita por meio de resistências (controlando a velocidade de aquecimento e resfriamento do forno). Reinitzer & Monatsch, (1888), citado por Duarte [83] menciona que as temperaturas da amostra (T_A) e da referência (T_R) são detectadas por meio de sensores localizados abaixo de cada cadinho (Figura 2.28), crescendo de forma linear no

ciclo de aquecimento e comparadas ($\Delta T = T_A - T_R$), onde ΔT é constante (a não ser que ocorra uma transição de fase). Quando uma amostra sofre uma transição de fase, a temperatura desta permanece constante enquanto que a temperatura da referência continua aumentando. Como resultado, ocorre um aumento de ΔT registrado pelo calorímetro como um pico sobre uma linha de base. Ao completar a transição de fase, ocorre um fluxo de calor entre a base metálica e a amostra tal que o estado de equilíbrio é reassumido e ΔT volta a um valor constante. Este valor de ΔT é então convertido (através de calibração) para uma diferença de potência ΔP . A curva de DSC tem ΔP no eixo da ordenada e a temperatura ou velocidade de aquecimento (resfriamento) no eixo da abscissa.

Os picos endotérmicos no ciclo de aquecimento (amostra está recebendo energia) são representados no termograma por picos negativos. Por outro lado, no ciclo de resfriamento a amostra libera energia, e os picos obtidos via DSC são exotérmicos, observando-se picos positivos no termograma.

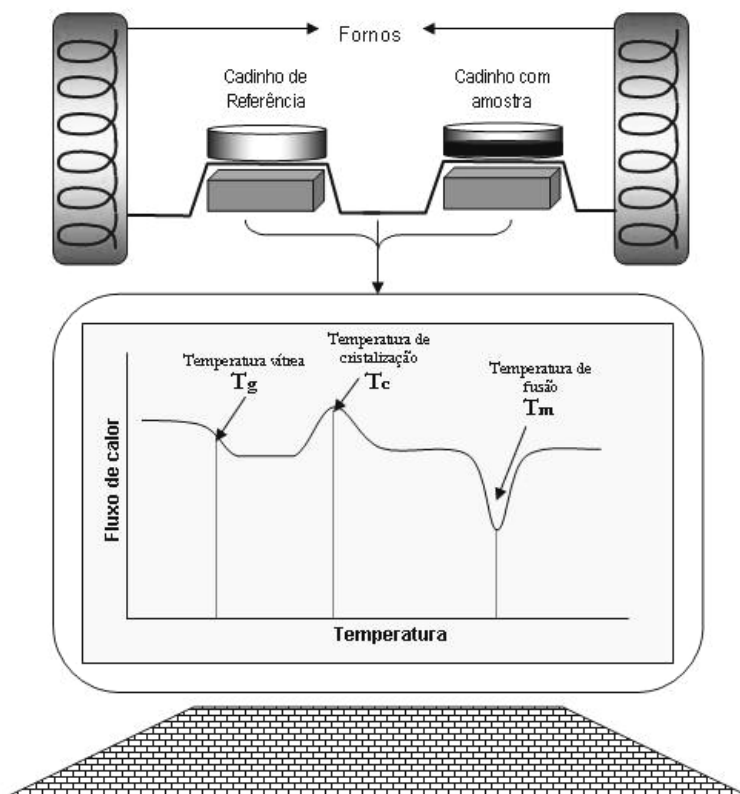


Figura 2.27: Esquema do equipamento genérico de DSC

A capacidade calorífica a pressão constante, C_p , é dada por:

$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p \quad (2.31)$$

onde Q é a quantidade de calor e T a temperatura, e que a variação de quantidade de calor pelo tempo t é igual à variação de potência ΔP fornecida ou recebida pelo sistema, temos que:

$$\Delta P = \left(\frac{\Delta Q}{\Delta t} \right) \quad (2.32)$$

$$\Delta P \left(\frac{1}{v_a} \right) = \left(\frac{\Delta Q}{\Delta t} \right) \left(\frac{\Delta t}{\Delta T} \right) = C_p \quad (2.33)$$

onde v_a é a velocidade de aquecimento (ou resfriamento) em °C/unidade de tempo. Assim a variação de entalpia, ΔH , pode ser calculada pela área dos picos observados diretamente nos diagramas de DSC, tal que:

$$\Delta H = \int_{T_i}^{T_f} C_p(T) dT = \int_{T_i}^{T_f} \left(\frac{\Delta P}{v_a} \right) dT \quad (2.34)$$

onde T_i e T_f são as temperaturas inicial e final da transição de fase.

A área dos picos é proporcional à massa do composto estudado. Assim, a variação de entalpia deve ser normalizada pela massa.

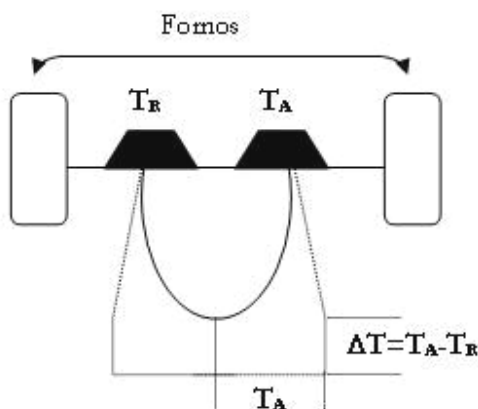


Figura 2.28: Forno do DSC com amostra e a referência [83]

2.5.6 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica é a técnica na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programação controlada e consiste em verificar a variação da massa de uma pequena amostra em uma atmosfera controlada, enquanto que a temperatura varia a uma taxa linear. A amostra pode ser aquecida ou resfriada, a uma determinada velocidade ou pode ser mantida a uma temperatura fixa, sendo mais comum em sistemas poliméricos o programa de aquecimento a velocidade na faixa de 5 a 10°C/min. A TGA é comumente empregado, em polímeros, tipicamente curvas TGA e sua derivada (DTG) são apresentadas na Figura 2.29.

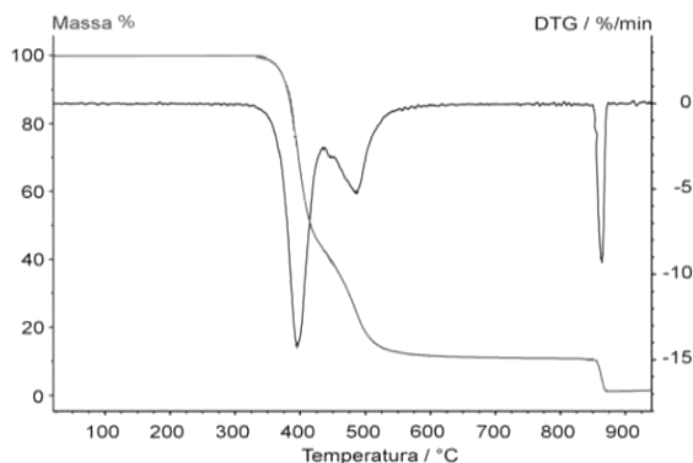


Figura 2.29: Gráfico de TGA e sua derivada DTG

A ordenada é apresentada usualmente em percentual de massa wt%, ao invés da massa total, proporcionando assim uma fácil comparação entre várias curvas em uma base normalizada. É preciso deixar claro que existem mudanças significativas, particularmente na temperatura da amostra, que podem refletir na curva TGA quando a massa inicial é significativamente variada entre experimentos. Ocasionalmente o peso e a temperatura serão exibidos em função do tempo. Isto permite a verificação aproximada da taxa de aquecimento, mas é menos conveniente para propósitos de comparação com outras curvas [84].

Dentre as inúmeras aplicações existentes da termogravimetria destacam-se: calcinação e torrefação de minerais; corrosão de materiais em várias atmosferas; curvas de adsorção e desadsorção; decomposição de materiais explosivos; degradação térmica oxidativa de substâncias poliméricas; decomposição térmica ou pirólise de materiais orgânicos, inorgânicos e biológicos; determinação da umidade, volatilidade, e composição de cinzas, etc [84,85].

O equipamento utilizado na análise termogravimétrica é basicamente constituído por uma microbalança, um forno, termopares e um sistema de fluxo de gás. A Figura 2.30 apresenta um desenho detalhado deste instrumento. O aquecimento pode ser feito sob fluxo de gás inerte ou como uso de oxigênio. Quando é usado o gás inerte ocorre degradação não-oxidativa da amostra, enquanto com o uso de ar ou oxigênio a degradação é oxidativa [84].

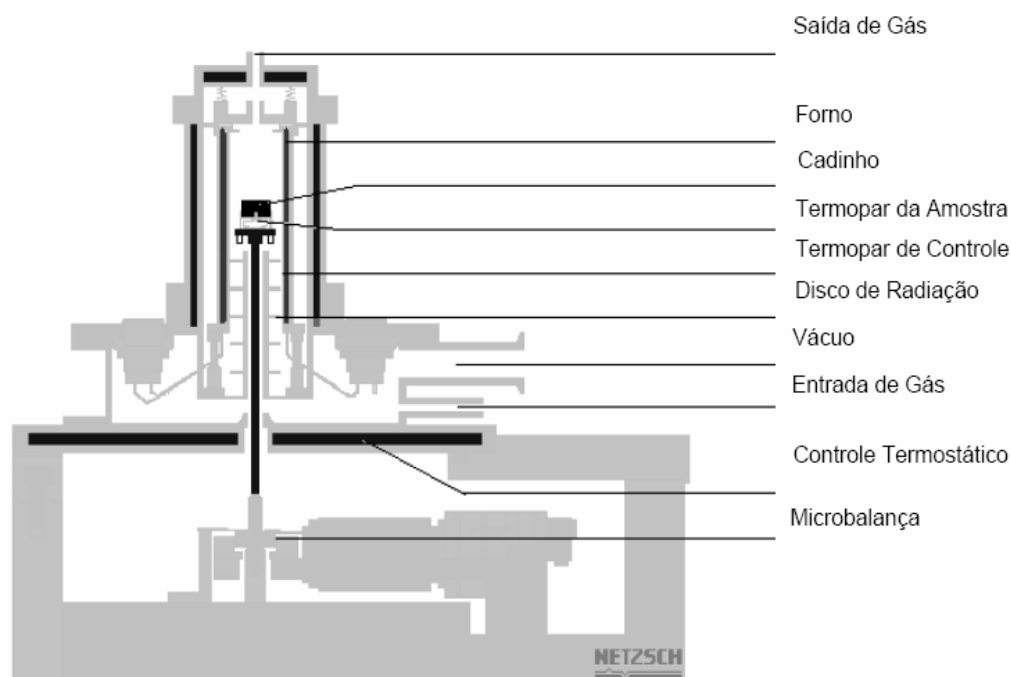


Figura 2.30: Desenho detalhado de um equipamento da análise termogravimétrico [84]

2.5.7 Medidas de índice de fluidez (MFI)

Conforme a Norma ASTM D-1238, o índice de fluidez é definido como o fluxo de material polimérico a passar através de um orifício padronizado por 10 minutos a uma

determinada temperatura (acima da temperatura de fusão) e pressão. A propriedade medida por este teste é basicamente a viscosidade do polímero fundido. Em geral materiais que são mais resistentes ao fluxo são os de maior peso molecular e ou aqueles que são mais reticulados, o índice de fluidez é inversamente proporcional à massa molar do polímero. Portanto, através do índice de fluidez, é possível avaliar qualitativamente o peso molecular de um polímero. Dessa forma, essa não é uma propriedade intrínseca do polímero, mas um parâmetro empírico, que depende das condições de teste e das propriedades físicas do polímero.

O procedimento é realizado em um plastômero (Figura 2.31). Primeiro é verificado a temperatura desejada e estabilizada e haste aquecida, em seguida o dosador é preenchido com o material de teste, logo a haste é retida, colocando um funil no bocal do cilindro de prova é transferido lentamente o conteúdo do dosador. Em seguida se recoloca a haste de teste e se coloca o calço de espera e peso de teste. Depois de estabilizada novamente a temperatura, se retira o calço de espera para dar início à extrusão.

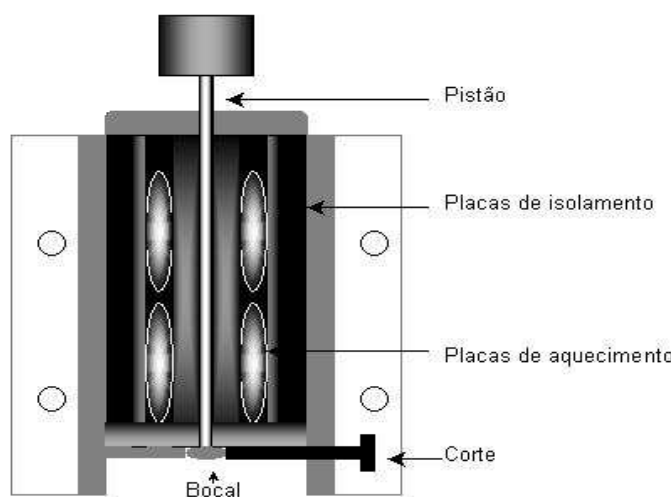


Figura 2.31: Plastômetro para medir o índice de fluidez.

O primeiro ensaio é feito com corte manual para a determinação da massa específica do material fundido. A amostra que se recolhe corresponde à massa que escoou no volume total do plastômetro ($V=3,409 \text{ cm}^3$).

No segundo ensaio é realizado com corte automático a cada 10 segundos. Para iniciar o sistema de corte automático, se aciona o controle ZERO do “timer”. Recolhe-se as amostras obtidas, as quais são pesadas após o resfriamento.

Através do programa MI do computador é determinado o Índice de fluidez, levado em consideração: $D_{matriz}=2,095$ mm e $L_{matriz}=8,00$ mm.

O índice de fluidez pode ser calculado pela quantidade de massa polimérica que escoar através de um capilar em um determinado espaço de tempo:

$$IF\left(\frac{g}{10\text{ min}}\right) = \sum_{i=1}^n \frac{m_i}{i} \quad (2.35)$$

2.5.8 Viscosidade intrínseca ($[\eta]$) e massa molar numérico média (\bar{M}_n)

Medidas de viscosidade de soluções de polímeros são importantes na caracterização de macromoléculas. Cada cadeia polimérica em uma solução contribui para a viscosidade total da mesma. Numa solução bastante diluída, a contribuição de diferentes cadeias é aditiva e viscosidade da solução η aumenta, acima da viscosidade η do solvente, linearmente com a concentração C do polímero [86]

Apresenta-se o conjunto de equações para obtenção da viscosidade intrínseca [86,87]:

Viscosidade Relativa (adimensional): Resulta da relação entre o tempo de escoamento do solvente puro e da solução polímero/solvente.

$$\eta_r = \frac{\tau}{\tau_0} \cong \frac{t}{t_0} \quad (2.36)$$

Viscosidade Específica (adimensional): De posse da viscosidade relativa, chega-se na viscosidade específica aplicando-se a Equação 2.7.

$$\eta_{esp} = \eta_r - 1 = \frac{(t - t_0)}{t_0} \quad (2.37)$$

Viscosidade Reduzida (dL/g): É obtida da relação entre a viscosidade específica e a concentração da solução polimérica.

$$\eta_{red} = \frac{\tau_{esp}}{C} \quad (2.38)$$

Viscosidade Inerente (dL/g): É obtida da relação entre o logaritmo natural de viscosidade relativa e a concentração da solução polimérica

$$\eta_{iner} = \frac{\ln \tau_r}{C} \quad (2.39)$$

A viscosidade intrínseca

$$[\eta] = (\tau_{esp}/C)_{c=0} = [(\ln \tau_r)/C]_{c=0} \quad (2.40)$$

A viscosidade intrínseca é a inclinação inicial em um gráfico de viscosidade relativa em função da concentração do polímero. Como a viscosidade relativa é adimensional, a unidade da viscosidade intrínseca é a da concentração recíproca. Colocando-se em um gráfico $\eta_{esp.red}$ vs C e η_{iner} x C e extrapolando-se para uma concentração igual a zero obtemos o valor da viscosidade intrínseca $[\eta]$ (Figura 2.32).

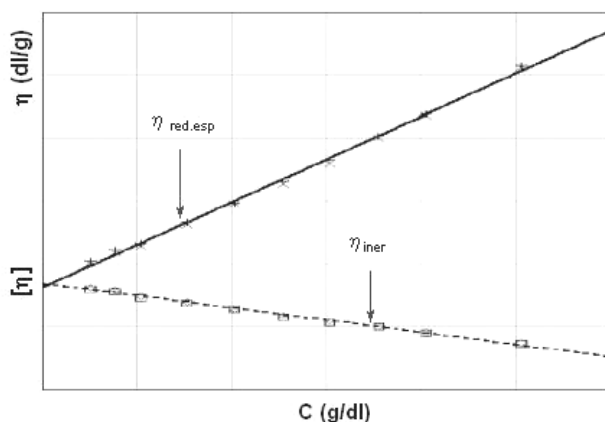


Figura 2.32: Gráfico $\eta_{esp.red}$ e η_{iner} . Em função de C para obter a viscosidade intrínseca $[\eta]$ [87]

A massa molar (M) de um polímero pode ser determinada pela equação de Mark-Houwink:

$$[\eta] = KM^a \quad (2.41)$$

onde K e a são constantes

A relação entre a massa molar numérica média (\overline{Mn}) e viscosidade intrínseca $[\eta]$ pode ser determinada por a correlação de Borman [88]:

$$[\eta] = (1,166)10^{-4} (\overline{Mn})^{0,871} \quad (2.42)$$

2.5.9 Ensaio de tração

Um dos ensaios mecânicos de tensão-deformação mais comuns é executado sob tração. Os ensaios de tração consistem basicamente em submeter a amostra a uma deformação e velocidade constante. A amostra é deformada, geralmente até sua fratura, mediante uma carga de tração gradativamente crescente que é aplicada uniaxialmente ao longo do eixo mais comprido de um corpo de prova [89]

Algumas variáveis externas exercem forte influência sobre os resultados nos ensaios de tração: a temperatura, o tempo ou (velocidade de deformação), a forma e as dimensões dos corpos de prova são alguns fatores que precisam ser controlados, e normalmente são estipulados por normas.

Segundo ASTM D638 indica que as duas extremidades devem ser fixadas nas garras de máquina de ensaio de forma que a garra móvel deforme o corpo de prova com velocidade constante (entre 0,1 e 100 mm/min), até a ruptura. São registradas a forças e a deformação, de forma que se possam calcular os seguintes valores:

A tensão (σ), em qualquer região da curva é calculada através da razão entre carga ou força (F) e a área transversal do corpo de prova. A tensão é definida como nominal quando a área utilizada para o cálculo da tensão é a área inicial (A_o):

$$\sigma = \frac{F}{A_o} \quad (2.43)$$

O módulo de elasticidade é medido pela razão entre a tensão e a deformação, dentro do limite elástico, em que a deformação é totalmente reversível e proporcional à tensão:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{\frac{\Delta F}{A}}{\frac{\Delta x}{L}} \quad (2.44)$$

onde, σ é a tensão, ϵ é a deformação, ΔF é a força aplicada longitudinalmente ao corpo de prova, A é a área de secção transversal do corpo de prova, L é o incremento no comprimento do corpo de prova.

O alongamento é dado por:

$$\epsilon = \frac{L - L_o}{L_o} = \frac{\Delta L}{L_o} \quad (2.44)$$

onde L_o é a distância inicial entre duas marcas paralelas ou distância inicial entre as garras; $\Delta L = L - L_o$, onde L é a distância entre as marcas após a deformação.

Alguns parâmetros podem ser obtidos das curvas de tensão-deformação e são úteis para quantificar a resistência mecânica dos polímeros: o módulo de Young indica a elasticidade do material e é definido o coeficiente angular no início da curva-deformação, onde a tensão varia linearmente com a deformação (região Hookeana); tensão e deformação no ponto de escoamento (é o primeiro ponto de máxima da curva) indicam em que condições as cadeias poliméricas começam a escoar; tensão e deformação no ponto de ruptura que indicam até onde a amostra suporta o esforço [90]

No ensaio de tração o corpo de prova é submetido a um esforço longitudinal (Figura 2.33). As extremidades recebem garras do equipamento de medição:

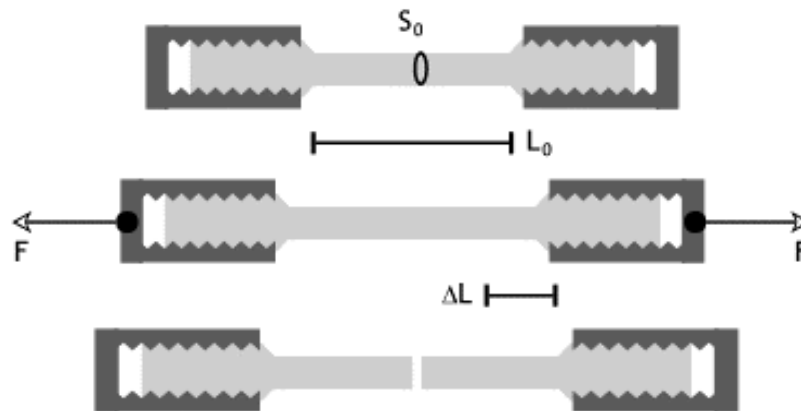


Figura: 2.33: Corpo de prova submetido a um ensaio de tração

A partir das medidas de força e os respectivos alongamentos, se constrói a curva tensão-deformação, como mostra a Figura 2.3.4, para diferentes classes de polímeros.

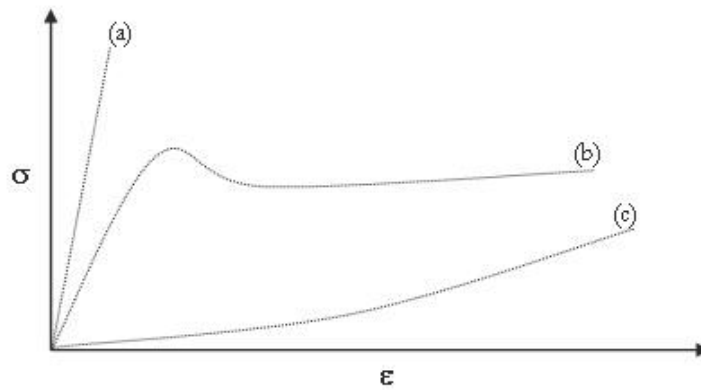


Figura 2.34: Tensão versus deformação para polímeros (a) Frágeis, (b) plásticos, (c) elastômeros [90]

2.5.10 Temperatura de distorção ao calor (HDT)

A temperatura de deflexão térmica (HDT) é a temperatura no qual um corpo de prova sofre uma determinada deflexão quando submetido a uma determinada carga em um meio fluído de uma constante taxa de aumento de temperatura [89]

O equipamento utilizado no ensaio é mostrado na Figura. 2.3.5

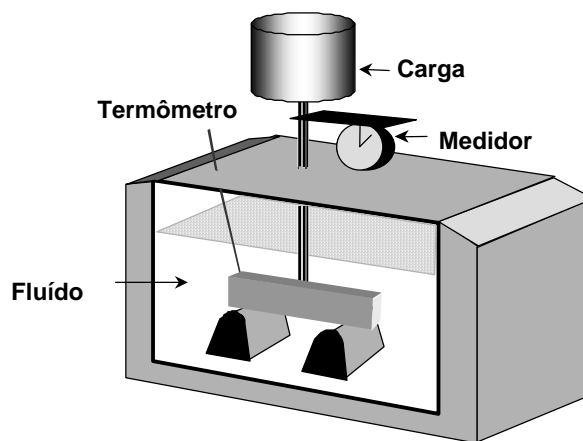


Figura 2.3.5: Esquema do equipamento para o teste de temperatura de deflexão térmica (HDT)

Segundo a norma ASTM D648 a dimensões do corpo de prova para fazer o teste de HDT são: $a = 127 \text{ mm}$, $b = 12,7 \text{ mm}$, $c = 3 - 13 \text{ mm}$ (Figura 2.36), a tensão de 1,82 MPa ou 0,45 MPa.

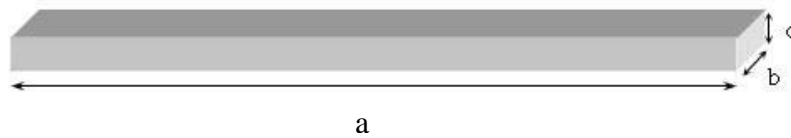


Figura 2.36: Dimensões do corpo de prova para HDT

As considerações para o ensaio de temperatura de deflexão térmica (HDT) são:

- ✓ Líquido de teste: óleo de silicone, parafinas e óleo mineral.
- ✓ Esperar 5 minutos antes de zerar o aparelho devido a fluência que ocorre no corpo de prova à temperatura ambiente.
- ✓ Condicionar os corpos de prova antes de realizar a teste ($23 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $50 \pm 5\%$ UR, mínimo 40 h)
- ✓ A diferença na leitura do HDT entre corpos de prova de uma mesma amostra não deverá ser superior a 2°C para materiais amorfos e não deverá ser superior a 5°C para materiais semicristalinos.

2.5.11 Ensaios de resistência à chama (UL 94)

Para a avaliação da flamabilidade das diferentes materiais poliméricos, são realizados os ensaios de queima UL 94: vertical (V) e horizontal (HB) [91].

Um esquema simplificado para o teste UL 94 vertical é mostrado na Figura 2.37. Esse teste avalia a capacidade do material de propagar a chama na mesma direção em que se propagam os produtos de pirólise, a direção vertical. Por esse motivo, esse é um teste bastante rigoroso, pois as condições de queima são propositadamente favoráveis. O

material é caracterizado através de três classificações: V0, V1 e V2, sendo a V0 mais rigorosa, exigindo que a chama seja extinta em tempo igual ou inferior a 50 segundos.

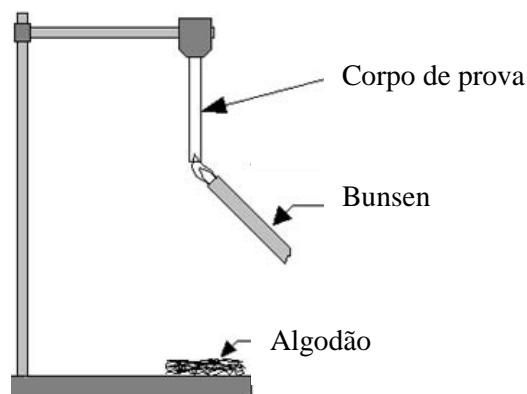


Figura 2.37: Aparelhagem simplificada de queima vertical UL 94 V [91]

O ensaio UL 94 horizontal determina a velocidade de propagação da chama ao longo do corpo de prova.

Este ensaio consiste em colocar um corpo de prova em posição horizontal, como é mostrado na Figura 2.38, e aplicar a chama de bico de *Bunsen* a sua extremidade livre durante um tempo de 30 s. Mede-se o tempo que tarda a chama em percorrer a distância entre as duas marcas situadas a 25 e 100 mm da extremidade livre do corpo de prova. Obtém-se a classificação UL 94HB quando a velocidade de propagação da chama, não supera os 38 mm/min, ou se a chama se extinguir antes de alcançar a marca situada a 100 mm.

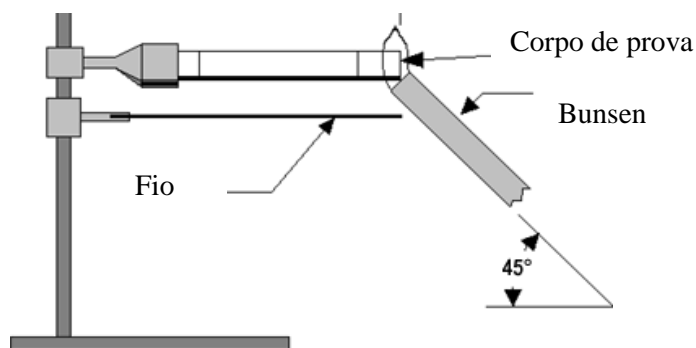


Figura 2.38: Aparelhagem simplificada de queima horizontal UL 94 HB [91]

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

3.1.1 PBT reciclado

O poli(tereftalato de butileno) (PBT) reciclado (reciclagem primária) de cor preta, de diferentes tamanhos de *pellets* (1mm a 10mm), foi fornecido gentilmente pela *Click Automotiva*, indústria de autopeças transformadora de termoplásticos para produzir tampas de reservatórios de combustível. Esta matéria-prima não apresenta nenhuma propriedade de especificação.



Figura 3.1: PBT reciclado (primaria) de cor preta fornecido pela Click Automotiva

3.1.2 Argilas montmorilonitas (MMT)

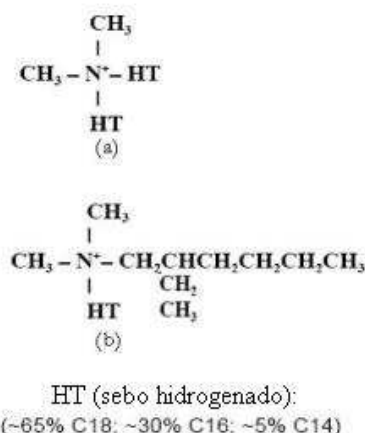
As argilas montmorilonita (MMT) organicamente modificadas, Cloisite 20A e Cloisite 25A, foram cedidas pela empresa *Southern Clay Products*. Ambas são as bases de montmorilonita modificada com sais de amônio quaternários distintos (Tabela 3.1 e Figura 3.2)

Tabela 3.1: Características das nanoargilas Cloisite 20A e Cloisite 25A [45]

Características	Nome Comercial	
	Cloisite20A	Cloisite25A
Modificador Orgânico	2M2HT*	2MHTL8**
Capacidade de troca iônica	90 meq/100g de argila	95 meq/100g de argila
Espaçamento (d)	24,2 Å	18,6 Å
Gravidade específica	1,77 g/cm ³	1,87 g/cm ³
Anion	Cloreto	Metil sulfato
Umidade (%)	<2%	<2%
Perda de massa em ignição (%)	38%	34%
Densidade sem compactação	0,12 g/cm ³	0,19 g/cm ³
Densidade com compactação	0,22 g/cm ³	0,33 g/cm ³
Tamanho típico das partículas secas (micron/volume)	10%<2µm, 50%<6µm, 50%<13µm	10%<2µm, 50%<6µm, 50%<13µm

* Modificador orgânico 2M2HT indica um sal quaternário de amônia com dois substituintes metila (2M) e duas caudas alquila (2HT- gorduras hidrogenadas).

** Modificador orgânico indica um sal quaternário de amônia com dois substituintes metila (2M), uma cauda alquila (HT- gordura hidrogena) e um substituinte 2-etil hexila (L8).

**Figura 3.2:** Estrutura química (a) Cloisite 20A, (b) Cloisite 25A [45]

3.1.3 Antioxidante

O antioxidante utilizado foi adequado às características do material polimérico, Irganox 245, o qual foi fornecido pela empresa Ciba Especialidades Químicas.

3.1.4 Planejamento fatorial de experimentos e formulação do nanocompósito

Foi realizado um planejamento experimental, para analisar as influências dos parâmetros na preparação e caracterização do nanocompósito, utilizando um fatorial de 2²

(tipo de nanoargila e velocidade da rosca ou velocidade de rotação, Anexo A). No tratamento estatístico foi utilizado o programa *Software Statistic 5,0 e Minitab solution* a 90 e 95% de nível de confiança. A análise fatorial foi realizada, para estudar os efeitos dos fatores: tipo de argila e rotação da rosca da extrusora, nas variáveis de resposta módulo de elasticidade, resistência à tração e alongamento à ruptura. Como o fator tipo de argila é uma variável discreta, foi utilizada uma correlação entre o número de carbonos dos modificadores orgânicos destas argilas, para transformar o fator tipo de argila numa variável contínua. Assim foi possível construir um modelo matemático para explicar o comportamento das variáveis de resposta acima em função destes dois fatores. Como a Cloisite 20A apresenta duas ramificações com gorduras hidrogenadas com o seguinte número de carbonos: ~65% C18; ~30% C16; ~5% C14, esta nanoargila possui então, em média, duas ramificações com 17,2 carbonos. O fator tipo de argila para a Cloisite 20A assumido na análise fatorial foi de $(1=17,2/17,2)$. Assumiu-se o mesmo raciocínio para a Cloisite 25A e como esta nanoargila possui uma ramificação de 17,2 carbonos e outra de 8 carbonos, seu fator tipo de argila obtido foi de $(0,465=8/17,2)$.

Tabela 3.2: Planejamento experimental com fatorial de 2^2

Fatores	Níveis	
	-1	+1
A: Cloisite (MMT) (*)	20A (1,0)	25A (0,465)
B: Velocidade de rotação (RPM)	90	150

* Relação de ramificações de carbono

Foram preparados nanocompósitos a 5% de massa para os dois tipos de nanoargilas MMT conforme mostrado na Tabela 3.3

Tabela 3.3: Formulação para o preparo do nanocompósito

Materiais	Concentração	
	phr	%
PBT reciclado	100	94,5
Cloisite (MMT)	5,30	5
Antioxidante	0,53	0,5

3.2 TECNOLOGIA DE PROCESSAMENTO

3.2.1 Mistura por extrusão

O processo de extrusão da resina PBT reciclada foi realizado no Laboratório de Processamento de Polímeros do Instituto de Química da Unicamp, utilizou-se uma extrusora de rosca dupla APV MPC/V 30 DE ($D = 30$ mm, $L/D = 13$) co-rotacional, interprenetante. Foi empregada na mistura do composto treze discos de malaxagem com ângulos de 90° , entre os discos para favorecer o contra fluxo, montados na seção de mistura das roscas, conforme a Figura 3.3, formando a configuração KB90/13/8 (onde, K: *kneading* B: *block*, ângulo de 90° , 13 discos de malaxagem com comprimento total de 8 mm).

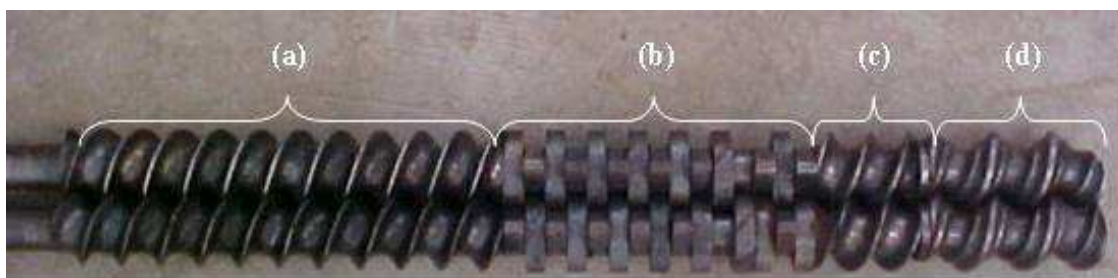


Figura 3.3: Perfil da rosca dupla com seqüência de elementos de condução (EC) e mistura (EM). a) EC: Transporte e plastificação; b) EM: Mistura (discos a 90°); c) EC: Transporte (d) EC: Dosagem.

Três amostras distintas foram preparadas para posterior processamento por extrusão. A primeira era composta apenas de PBT reciclado e antioxidante (0,5% em massa), enquanto que a segunda foi preparada a partir do material polimérico, da argila Cloisite 20A (5% em massa) e do antioxidante também na proporção de 0,5% em massa (Tabela 3.3). A terceira das misturas foi obtida obedecendo às mesmas proporções da segunda, somente com a substituição da argila Cloisite20A pela Cloisite25A. Para a mistura adequada dos componentes, cada amostra foi colocada num aglutinador, permanecendo sob agitação por 1 minuto.

A extrusão do polímero PBT reciclado puro e dos nanocompósitos PBT/MMT foram conduzidos com a adoção de duas velocidades de rotação da rosca (90 e 150rpm),

estabelecido o seguinte perfil de temperatura: 220°C/230°C/240°C/235°C da alimentação a matriz (Figura 3.4).

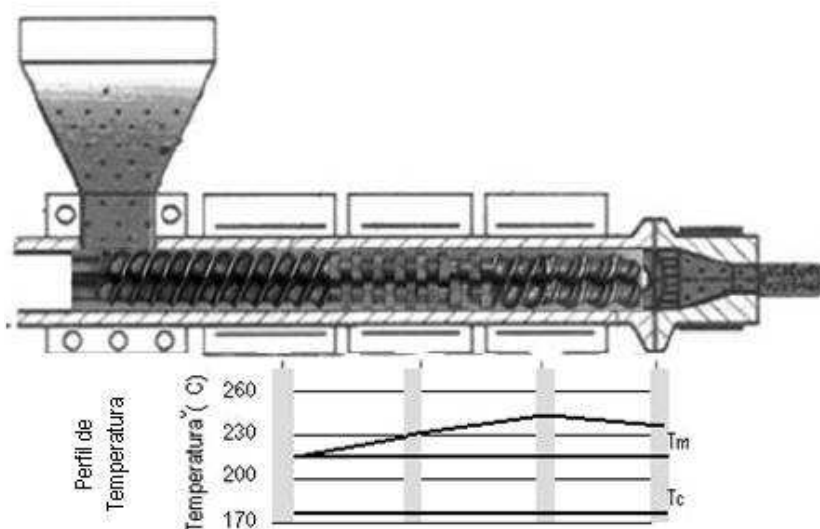


Figura 3.4: Perfil de temperatura no processamento por extrusão

Durante o processamento, a alimentação foi controlada a fim de manter o torque próximo a 50%, embora não se tenha realizado nenhum estudo a respeito do efeito do torque na esfoliação da argila e nas características do material de interesse. Seria recomendável realizá-lo como já foi feito neste laboratório (FEQ/DTP) para a resina PET e fibra de vidro, trabalho cujos resultados revelaram que o torque ideal, neste caso, é 60%. Embora as duas resinas sejam bastante semelhantes, preferiu-se manter o torque em 50% devido às particularidades do agente reforçante e a necessidade de evitar degradação por cisalhamento, visto que a resina é reciclada.

O resfriamento do material na saída da matriz da extrusora foi feito por ventilação forçada, pois a imersão em água do extrudado poderia levar as cadeias poliméricas do poliéster à hidrólise e assim ocasionar a perda das características alcançadas com o processamento. Os "espaguetes" foram recolhidos manualmente, armazenados em sacos plásticos fechados e, finalmente, granulados nos dias seguintes.

A granulação foi feita de duas maneiras para obter os comprimentos dos *pellets*: corte manual (5-6 mm) utilizando uma tesoura, e granulado (3-4 mm) utilizando o

granulador da extrusora. Para verificar se ocorreu a degradação do material foi feita o índice de fluidez para cada tipo do granulado.

3.2.2 Moldagem por injeção

A injeção dos corpos de prova foi realizada no laboratório de processamento de polímeros do DEMa na UFSCar, utilizando um equipamento da marca ARBURG 270V/ALLROUNDER. Os parâmetros do processo de injeção adotados de acordo com as características do material estudado esta na Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Parâmetros no processo de moldagem por injeção

Parâmetros	Valores e unidades
Velocidade de injeção	20cm ³ /s
Temperatura do molde	80°C
Temperatura do cilindro	220-230-240-240-250°C
Velocidade de rotação da rosca	60 rpm
Contrapressão	600bar
Pressão de comutação	920bar
Pressão máxima	1400bar
Volume de material	32cm ³
Dosagem	29cm ³
Tempo de ciclo de moldagem	60 s

3.3 CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS

3.3.1 Caracterização físico-química das matérias-primas

Para verificar se o PBT reciclado continha cargas minerais, foi determinada a densidade pelo método de picnometria, a temperatura ambiente 25°C.

Para evitar a degradação por hidrólise das cadeias poliméricas conforme já mencionado, as argilas (MMT) e o PBT reciclado foram secos a 105°C por 24h e a 120°C por 6h, respectivamente. A umidade residual (%) foi calculada através da Equação 3.1:

$$\%(umidade.residual) = \left(\frac{m_{inicial} - m_{final}}{m_{final}} \right) 100 \quad (3.1)$$

O PBT reciclado foi caracterizado por espectrometria no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). O espectro foi obtido com a utilização de um filme de PBT prensado a 230°C e com espessura de 0,015mm. Esta caracterização foi realizada no Laboratório de polímeros do IMA-UFRJ.

Foi realizada uma seleção da granulometria do PBT reciclado por que foi fornecido em fragmentos de moagem com diferentes tamanhos. O objetivo era de melhorar o desempenho do processo de extrusão e conseqüentemente o grau de esfoliação que dependem da uniformidade dos grãos da resina. Foram prepostos alguns métodos que permitissem a obtenção de *pellets* menores e uniformes sem que ocorresse degradação do material com a granulação. Estudou-se o uso de um moinho de facas com duas lâminas distintas, moinho de dois rolos (calandra) e por peneiragem utilizando peneiras com malhas de diâmetros de 2,83 mm, 4,06 mm e 5,66 mm.

3.3.2 Análises térmicas

3.3.2.1 Análise termogravimétrica (TGA).

Esta análise foi usada para determinar eventuais resíduos e a umidade inicial do PBT reciclado antes do processamento e determinar eventuais resíduos e a umidade inicial do PBT reciclado após o processamento. A análise termogravimétrica equipamento *TA Instrument 2100* do Laboratório de polímeros do DTP-FEQ, foi feita no intervalo de 30 °C a 800 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

3.3.2.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Foi realizada para determinar as temperaturas de transição térmica e o índice de cristalinidade dos materiais. As temperaturas de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão cristalina (T_m) e cristalização (T_c), bem como o índice de cristalinidade foi calculado a partir do pico endotérmico de fusão.

Foi utilizado o equipamento DSC modelo 2920 da *TA Instrument* do Laboratório de análises Térmicas do DTP da FEQ, a leitura dos dados foi registrada por um

microcomputador. Foi conduzido em cadinhos de alumínio aberto, sob atmosfera de gás nitrogênio, alimentado a 20mL/min nas seguintes condições:

- i) Primeiro aquecimento da amostra de 30°C a 300°C, com uma taxa de aquecimento controlado de 10°C/min;
- ii) Isoterma a 300°C por 3 minutos para eliminar a historia térmica;
- iii) Resfriamento das amostras de 300°C até 30°C, com uma taxa de resfriamento controlado de 10°C/min;
- iv) Segundo aquecimento de 30°C até 300°C, com a mesma taxa de aquecimento controlada.

A T_m foi calculada considerando as curva do primeiro aquecimento e do segundo aquecimento. A T_c considerada foi à temperatura do pico de cristalização no resfriamento.

O grau de cristalinidade das amostras foi calculado a partir do pico endotérmico de fusão, através da seguinte relação:

$$\% X_c = \left(\frac{\Delta H_f}{\Delta H_{100\%}} \right) 100 \quad (3.2)$$

onde: X_c é a % de cristalinidade, ΔH_f é a entalpia de fusão da amostra e $\Delta H_{100\%}$ é a entalpia de fusão do polímero 100% cristalino, no caso do PBT é 142 J/g [92]

3.3.2.3 Ensaios de resistência à chama UL 94HB

Os ensaios de flamabilidade UL 94 HB foram feitos no Laboratório de materiais da Geoplastics. Os corpos de prova utilizados para este ensaio foram barras de forma prismáticas injetadas. Pequenas rebarbas dos corpos de prova foram removidas com uma lixa, por que poderiam influir sobre a velocidade da propagação da chama. Este ensaio consistiu em colocar um corpo de prova em posição horizontal, aplicar-se a chama de bico de *Bunsen* a sua extremidade livre durante um tempo de 30s. Mediu-se o tempo que tarda a chama em percorrer a distância entre as duas marcas situadas a 25 e 100 mm da extremidade livre do corpo de prova. Foram utilizadas 3 corpos de prova por amostra.

Obtém-se a classificação UL 94HB quando a velocidade de propagação da chama, não supera os 38 mm/min.

3.3.3 Análise viscosimétrica e reológica

3.3.3.1 Viscosidade intrínseca

Foi realizada a viscosidade intrínseca do PBT virgem, PBT reciclado e PBT reciclado após o processamento por extrusão, para verificar se o material apresenta a degradação. Para determinar a $[\eta]$ empregou-se a norma ASTM 4603, em solução de fenol/1,1,2,2-tetracloroetano (60/40 % em massa) a 30°C, em um viscosímetro *Cannon Ubbelohde*. As quantidades de polímero empregadas, foram 15 mL de solução e massa de polímero 0,0750 g.

A relação entre a massa molar numérica média (M_n) e viscosidade intrínseca $[\eta]$ foi adotada a correlação determinada por Borman [88]:

$$[\eta] = (1,166)10^{-4} (M_n)^{0,871} \quad (3.2)$$

3.3.3.2 Índice de fluidez

Foram conduzidos ensaios de índice de fluidez, na presença de antioxidante para os diferentes tamanhos de grânulos de PBT reciclado com o objetivo de avaliar a degradação do material em função da granulação. Também foi realizado o índice de fluidez após o processamento de extrusão dos dois tipos de grânulos para verificar e comparar a degradação após o processamento e o tipo de granulação. Para este teste foi utilizado um plastômetro modelo MI-3 da DSM do Laboratório de Graduação da FEQ, com corte automático do corpo de prova, temperatura fixa a 250°C e carga de 2,160 kg, conforme a norma ASTM D1238-94. Foi utilizado para a análise de índice de fluidez um plastômetro modelo MI-3 da DSM com corte automático do corpo de prova, temperatura fixada a 250°C e carga de 2,160 kg, para todos os ensaios foram utilizados 3 medidas por amostra, conforme a norma ASTM D1238-94.

3.3.3.3. Reometria capilar

Os ensaios de reometria capilar foram realizados em um Reômetro Capilar Kayness, matriz Z394-20 (diâmetro: 1,0mm e comprimento de 20,0mm), segundo a norma ASTM D3835-93 no Laboratório de Materiais da GEPlastic, foram realizadas nas taxas de cisalhamento de 10 a 5000 s^{-1} , temperatura de 235°C. As misturas foram pré-aquecidas por 3 min e, em seguida, submetidas ao cisalhamento e tempo de residência. A força correspondente às diferentes velocidades de ensaios foi aferida e utilizada para determinação da tensão de cisalhamento e da taxa cisalhamento. A viscosidade das amostras foi obtida pela Equação 2.4 e corrigida por Rabinowitsch e ensaios de tempo de residência (Viscosidade versus tempo, a uma taxa de cisalhamento de 400 s^{-1}).

3.3.4 Caracterização Estrutural e Morfológica

3.3.4.1 Difração de Raios-X (XRD)

A difração de raios-x foi utilizada para análise estrutural dos compostos de PBT reciclado com nanoargila e identificação dos espaçamentos interlamelares. Foram preparados filmes por compactação e prensado a 235°C, e logo foram analisados num difratômetro modelo Dmax 2200 da Rigaku no Laboratório de análise da FEM, operado no intervalo de 2θ : 0,5° a 10° a uma velocidade de 0,5°/min, utilizando a radiação $K\alpha$ do Cu, com filtro $K\beta$ de Ni, foi utilizado uma tensão de 40kV e corrente de 30mA.

3.3.4.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Na preparação das amostras para as análises morfológicas dos nanocompósitos, utilizou-se um crio-ultramicrotomo da marca RMC modelo MT7000, com o emprego de uma faca de diamante da marca Diatome tipo CryoHisto 45°, resfriada com nitrogênio líquido até a temperatura de corte estabelecida, -70°C. Para a execução dos cortes, a velocidade de corte adotada foi 0,3 mm/s e espessura de corte fixada em 25nm. As amostras crio-ultramicrotomadas foram observadas por meio de um microscópio eletrônico de transmissão, um equipamento da Philips modelo CM120 com uma tensão de 120 kV.

Foi realizada a análise morfológica de materiais processados após mistura por extrusão e moldagem por injeção, para visualizar a dispersão das camadas de argila MMT e estimar seu tamanho e forma.

3.3.5 Ensaios termo-mecânica e mecânica

3.3.5.1 Temperatura de distorção ao calor (HDT)

O ensaio de HDT ensaio foi realizado no Laboratório de Materiais do DEMa (UFSCar) segundo a norma ASTM D648 e foi realizado com uma carga de 1,82 MPa. Foram utilizados 2 corpos de prova por amostra. O aquecimento foi realizado a uma taxa de 2°C/min em óleo de silicone, estabilizado com antioxidante, as dimensões do corpo de prova foram: altura de 12,8 mm, espessura de 3 mm, comprimento L entre pontos de apoio de 100 mm, especificando-se uma deflexão de 0,25mm.



Figura 3.5: Equipamento de ensaios de HDT do Laboratório de DEMa-UFSCar

3.3.5.2 Análise termo dinâmico-mecânica (DMTA)

A análise por DMTA foi realizada em um equipamento *Rheometric Scientific*, em modo de flexão, no intervalo de temperatura de 20°C até 120°C, a uma taxa de aquecimento de 2°/min, com amplitude de deformação de 0,2 mm e frequência de 1 Hz. Foram utilizados 2 corpos de prova por amostra.

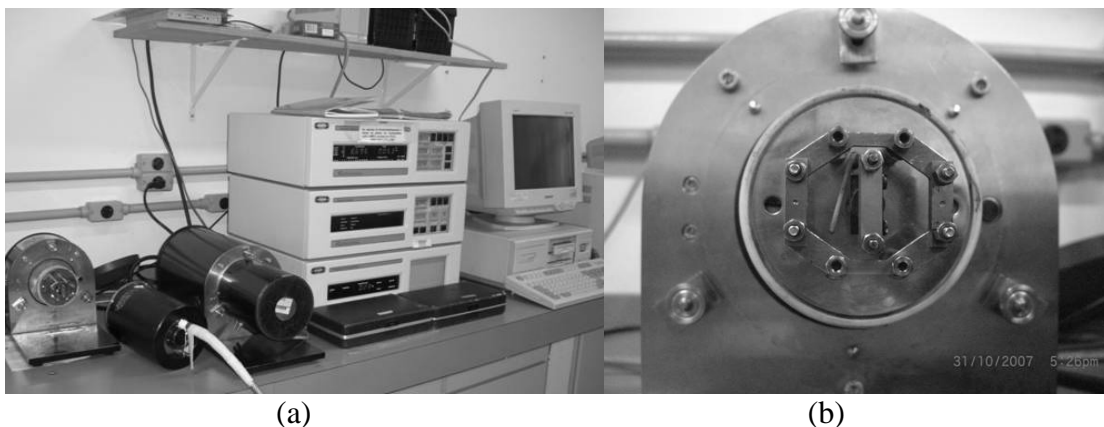


Figura 3.6: Equipamento para ensaios de DMTA do Laboratório de DEMa-UFSscar (a) e DMTA ferramenta (b)

3.3.5.3 Ensaios de tração uniaxial

Os ensaios de tração foram realizados segundo a norma ASTM D638 numa máquina universal de ensaios KRATOS, os parâmetros analisados nos ensaios de tração para os grupos controle e estudo foram: força no limite de resistência máxima em N, tensão no limite de resistência máxima em MPa, tensão no limite de escoamento em MPa, deformação relativa em percentual e o módulo de elasticidade em GPa. As condições de operação do equipamento foram: célula de carga de 2000kgf, velocidade de deslocamento de 50 mm/min, pré-carga de 10,0N, a uma temperatura de 23°C e umidade relativa: 50%. Foram utilizados 5 corpos de prova por amostra.



Figura 3.7: Máquina universal Kratos para ensaios de tração

3.3.5.4 Ensaios de impacto Izod com entalhe

Os ensaios de impacto foram realizados segundo a norma ASTM D 256, (Izod com entalhe), em corpos de prova com dimensões de 63,5 x 12,7 x 3,2 mm. Acondicionado após o entalhe a 23°C e 50% UR. Foi usado o equipamento de impacto IZOD: marca CEAST modelo RESIL, entalhadeira: marca CEAST modelo NOTCHVIS e martelo de 2 J do Laboratório do Núcleo de Reologia e Processamento de Polímeros, DEMa - USFCar. Foram utilizados 3 corpos de prova por amostra.



Figura 3.8: Típico aparelho para ensaio de impacto Izod

CAPITULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DOS MATERIAIS

4.1.1 Umidade residual dos materiais

O PBT em geral, precisa de cuidados especiais para evitar a degradação durante o seu processamento. Por se tratar de um poliéster, pequenas quantidades de água no polímero podem ocasionar, nas temperaturas de processo, uma degradação hidrolítica com cisão das cadeias poliméricas, diminuindo a massa molecular e sua viscosidade.

Neste trabalho, foi realizada a secagem do PBT reciclado, em estufa a 120°C com circulação de ar para determinação da umidade residual conforme gráfico mostrado na Figura 4.1.

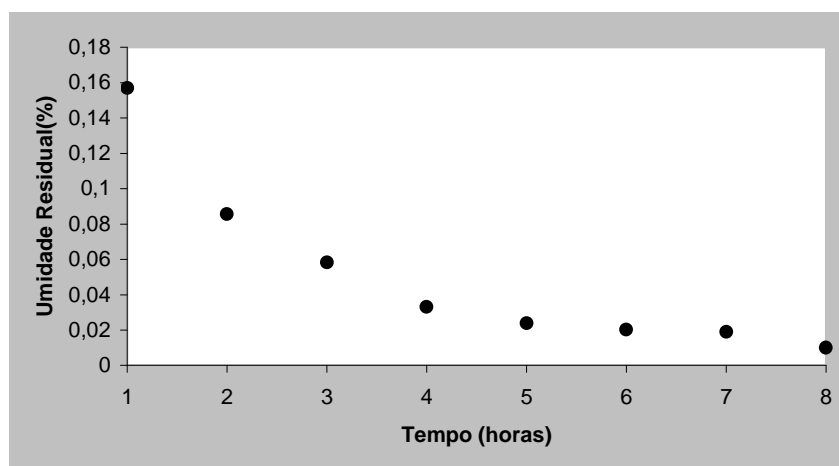


Figura 4.1: Curva de umidade residual (%) do PBT reciclado em função do tempo de secagem em estufa a 120°C

Após 6 horas de secagem a umidade residual do PBT reciclado está abaixo de 0,02%. Valor dentro dos limites especificados pelos fabricantes de resinas PBT, nesse caso conforme especificado pela *Ticona Engineering Polymers* [53]. Definiu-se, portanto que a

secagem do PBT reciclado em cada procedimento experimental deste estudo foi feita a 120°C por 6 horas.

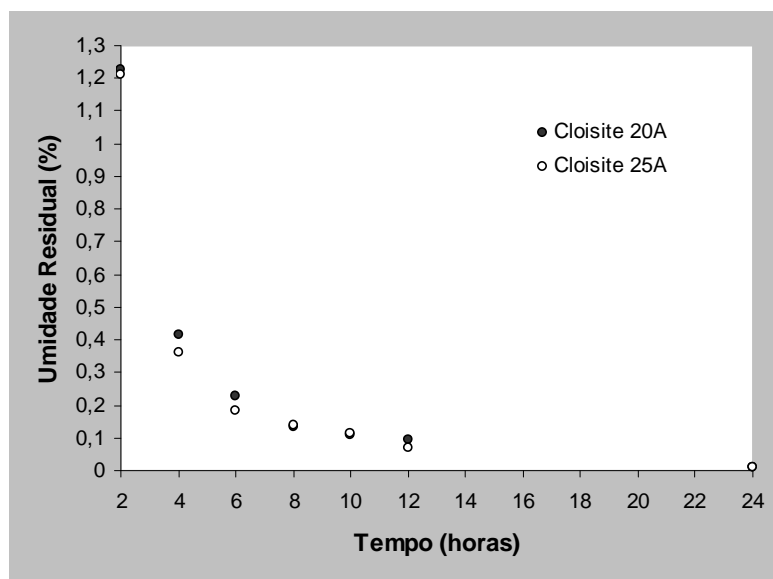


Figura 4.2: Cinética da umidade relativa (%) das MMTs: Cloisite 20A e Cloisite 25A a 105°C a 24 horas

A Figura 4.2 mostra o comportamento cinético da umidade residual das argilas MMT organicamente modificadas usadas neste estudo. Após 20 horas, aproximadamente a umidade residual está abaixo de 0,02%. Desta maneira optou-se pela secagem das argilas MMT a uma temperatura de 105°C por 20 horas.

4.1.2 Densidade da resina PBT reciclado

A densidade do PBT reciclado, determinada por picnometria, foi de $1,295 \pm 0,02$ g/cm³, o fabricante da *Ticona* [53] informa que a densidade de PBT sem cargas é de 1,31g/cm³.

4.1.3 Espectrometria no infravermelho (FTIR) da resina PBT

A Figura 4.3 mostra o espectro de FTIR do PBT reciclado e de um PBT virgem usado como referência e do mesmo fabricante (*Ticona-Celanex*). O polímero apresenta as

mesmas bandas de absorção no infravermelho característico ao poliéster de referência: 2.960 cm^{-1} relativa à vibração por estiramento do grupo C-H, 1.710 cm^{-1} estiramento do grupo C=O, 1.270 cm^{-1} do estiramento C-O-C, 1.100 cm^{-1} das ligações C-H e 725 cm^{-1} do anel aromático conjugado á carbonila [93]. Analisando-se a correlação entre as intensidades das bandas de absorção dos grupos C=O e C-O para o PBT reciclado (1,25) e comparando com as do PBT de referência (1,24), verifica-se que essas indicações que o PBT reciclado não apresenta degradação significativa, utilizando a técnica FTIR.

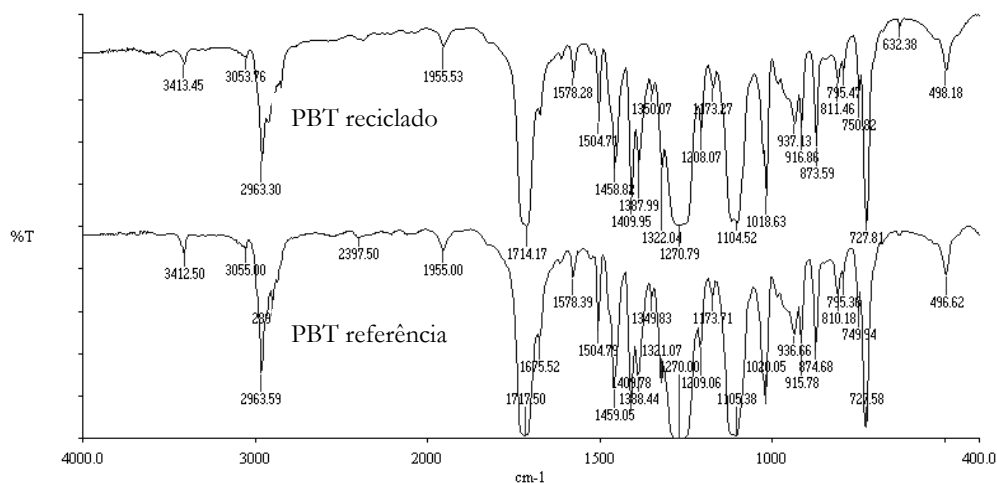


Figura 4.3: Espectros no infravermelho do PBT reciclado e do PBT de referência

4.1.4 Caracterização granulométrica

Foi feita uma seleção dos grânulos de PBT reciclado para uniformizar sua granulometria com a retirada dos grânulos acima de 5,66 mm de diâmetro e dos finos abaixo de 2,86 mm de diâmetro. A fração de partículas finas são indesejáveis no processamento por extrusão, porque podem fundir antes das partículas grossas e tendem a degradar termicamente e influir nas propriedades mecânicas. Por outro lado, as grossas podem atrasar o processo de plastificação na extrusora e pode ocorrer também degradação.

Na Figura 4.4 observa-se que 45% dos grãos apresentaram diâmetros médios compreendidos entre 4,06 e 5,66mm e 31% entre 2,83 e 4,06mm. Totalizando 24%, o restante dos grãos constitui a porção mais fina (<2,83mm) e a porção mais grossa obtida

(>5,66mm). Para o processo de extrusão, foram escolhidos os fragmentos de PBT reciclado entre 2,83 e 5,66 mm, sendo as demais frações descartadas.

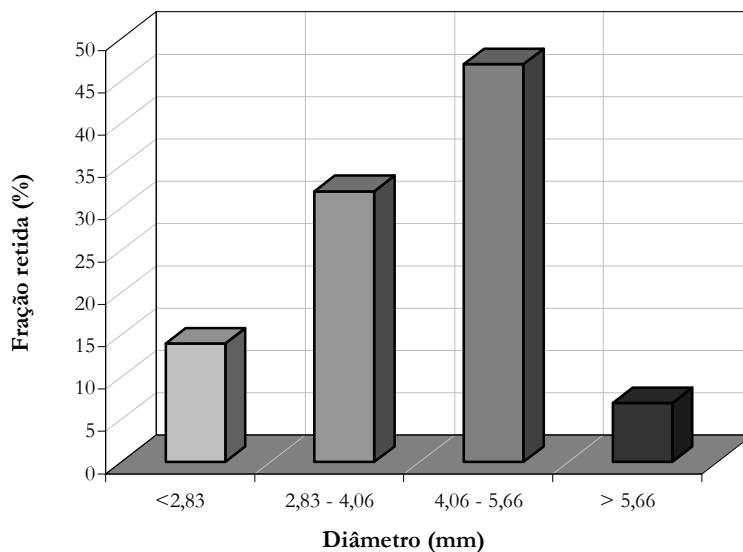


Figura 4.4: Granulometria do PBT reciclado

4.2 ANÁLISES VISCOSIMÉTRICAS E REOLÓGICAS

4.2.1 Medidas de índice de fluidez

Os resultados de medidas de índice de fluidez (MFI) das frações de PBT reciclado podem ser observados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Índice de fluidez das diferentes classes de grânulos de PBT reciclado

Utilizando moinhos de lâminas				
Diâmetros	< 6,0 mm	6,0 mm	8,0 mm	> 8,0 mm
MFI (g/10min)	24,6±0,65	22,7±0,9	23,3±1,6	22,6±1,0
Utilizando peneiras				
Diâmetros	(2,83 – 4,06) mm	(2,83 – 5,66) mm	(4,06 – 5,66) mm	
MFI (g/10min)	22,1±0,1	21,5±0,2	22,0±0,3	

Os resultados de medidas de índice de fluidez (MFI) dos diferentes grânulos de PBT reciclado utilizando moinhos de lâminas e peneiras não mostraram diferenças significativas (ANOVA 95% de confiança, Anexo B).

Após o processo de extrusão para as duas velocidades de rotação adotadas neste trabalho (90 e 150 rpm) o índice de fluidez aumentou para $29,4 \pm 0,8$ g/10min para o PBT reciclado a 150 rpm e $27,1 \pm 1,2$ g/10min para o PBT reciclado a 90 rpm, provavelmente devido a uma degradação não tão significativa. Indicando, assim que os cuidados com a secagem do composto e as velocidades de rotação adotadas foram adequados.

4.2.2 Medidas de viscosidade intrínseca $[\eta]$

As medidas de Viscosidade Intrínseca e as massas molares numérico média (\bar{M}_n) dos PBT reciclados e do virgem, com antioxidante, são apresentadas na Tabela 4.2. O PBT reciclado foi analisado antes e depois do processo de extrusão, nas velocidades de rotação a 90 e 150 rpm.

Tabela 4.2: Viscosidade intrínseca e massa molar média numérica do PBT reciclado

Amostras	η (dL/g)	\bar{M}_n (g/mol)
PBT virgem	$0,91 \pm 0,02$	29.526
PBT reciclado	$0,93 \pm 0,01$	30.175
PBT reciclado/90rpm	$0,88 \pm 0,01$	28.321
PBT reciclado/150rpm	$0,87 \pm 0,01$	27.951

Observa-se que há um pequeno aumento de massa molar comparado ao virgem, talvez devido a uma degradação por reticulação. Mas a massa molar diminui quando o PBT reciclado é novamente processado na extrusora de dupla rosca, como resultado para o PBT reciclado tem-se 30.175 g/mol e 27.951 g/mol, antes e depois do processamento por extrusão a 150 rpm respectivamente. Não há diferenças significativas na massa molar dos PBT reciclados nas duas velocidades de rotação de 90 e 150 rpm.

4.2.3 Reometria capilar dos PBT reciclado, PBT virgem e PBTr/MMT

A Figura 4.5 apresenta curvas reológicas da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento dos compostos de PBTr, PBTr a 90 e 150 rpm e dos nanocompósitos de PBTr/MMT (Closite 20A e 25A) a 90 e 150 rpm, medidas com o fundido a 235°C.

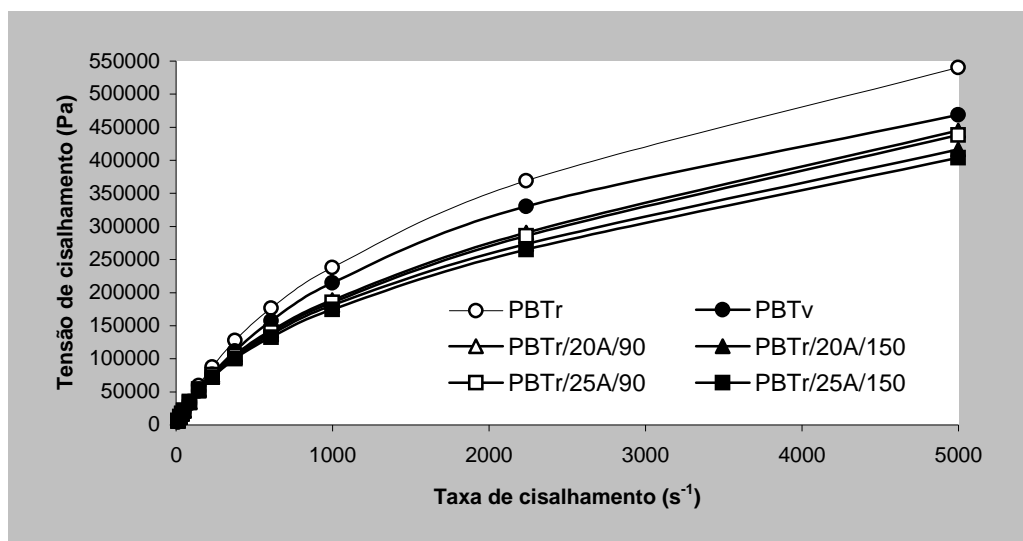
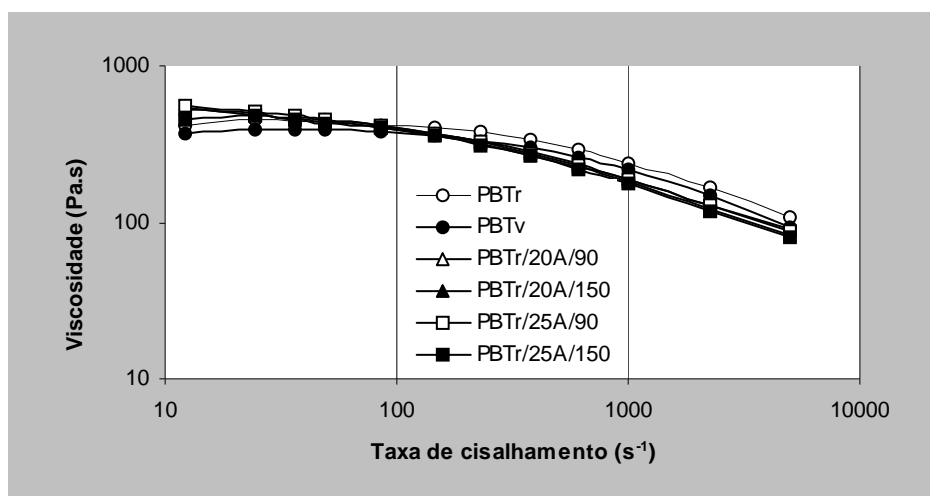


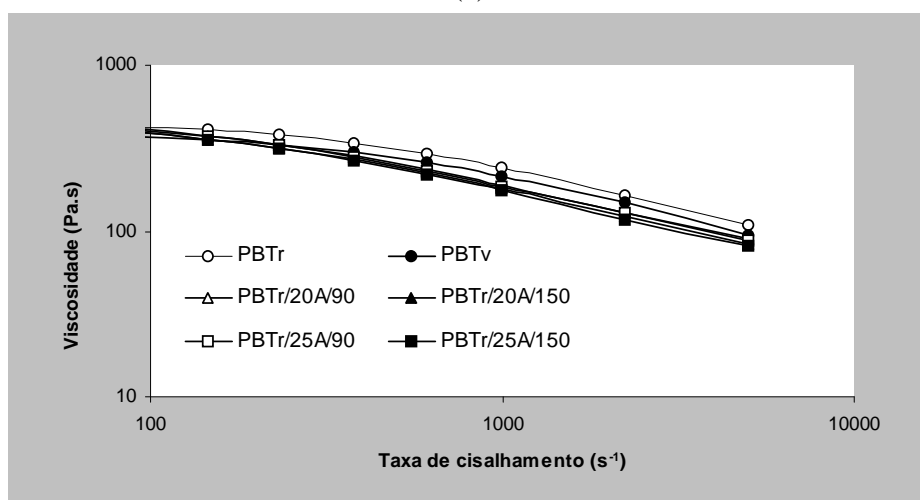
Figura 4.5: Curva reológica da tensão em função da taxa de cisalhamento dos compostos de PBT virgem, PBT reciclado e PBTr/MMT.

A Figura 4.6(a) mostra as curvas das viscosidades sob cisalhamento corrigidas (correções de Rabinowitsch), em função da taxa de cisalhamento para todos os compostos de PBT estudados. Ao comparar os resultados entre os compostos a base de PBT reciclado, é possível verificar que a baixas taxas de cisalhamento (na região de comportamento Newtoniano do fluido $< 100 \text{ s}^{-1}$) a viscosidade do PBT reciclado e sem cargas é inferior ao dos PBT reciclado e com MMT, mas ao aumentar a taxa de cisalhamento (região não-Newtoniano) há uma inversão, isto é, a viscosidade dos nanocompósitos de PBTr é inferior ao do PBTr. Provavelmente, há um efeito lubrificante das lamelas de argila sob altas taxas de cisalhamento. Com relação às viscosidades dos PBT reciclado e virgem verifica-se uma viscosidade pouco maior para o reciclado, mantendo a mesma relação seja a baixas ou altas taxas de cisalhamento. Este pequeno aumento poderia estar relacionado a uma provável degradação incipiente no PBT reciclado. Na Figura 4.6-b é destacado o comportamento

não-Newtoniano dos compostos a base de PBT e a correlação com o modelo da Lei de Potências, entre as taxas de cisalhamento de 100 e 5.000 s^{-1} .



(a)



(b)

Figura 4.6: Curvas da viscosidade de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento, (a) de 10 a 5000 s^{-1} e (b) de 100 a 5000 s^{-1} , dos compostos de PBT virgem, PBT reciclado e PBT/MMT.

A Tabela 4.3 mostra os parâmetros reológicos para todos os compostos estudados determinados de acordo com a lei de potências da Figura 4.6(b). Isto é, do índice de potência (n) que indica o grau de pseudoplasticidade e depende especificamente das características do composto polimérico, e o índice de consistência (m), que é a tensão de

cisalhamento para a taxa de cisalhamento de $1,0 \text{ s}^{-1}$, dependente de fatores externos como temperatura e pressão. Os resultados foram obtidos por reometria capilar na temperatura de 235°C , conforme detalhes descritos na seção metodologia.

Tabela 4.3: Parâmetros reológicos dos compostos de PBT virgem, PBT reciclado e PBT/MMT.

Compostos	Índice de pseudoplasticidade (n)	Índice de consistência (m) (Pa.s^n)	Correlação com a lei das potências (R^2)
PBTv	0,584	2825,3	0,992
PBTr	0,583	2505,1	0,990
PBTr/20A/90	0,569	2764,1	0,993
PBTr/20A/150	0,555	2881,5	0,996
PBTr/25A/90	0,563	2913,1	0,996
PBTr/25A/150	0,539	3051,5	0,992

Observa-se na Tabela 4.3 que os índices de potências não são significativamente distintos, mas há uma tendência dos compostos de PBTr/MMT processados a 150 rpm (alta taxa de cisalhamento) apresentarem uma pseudoplasticidade pouco superior quando comparada aos PBT sem cargas, seja virgem como reciclado.

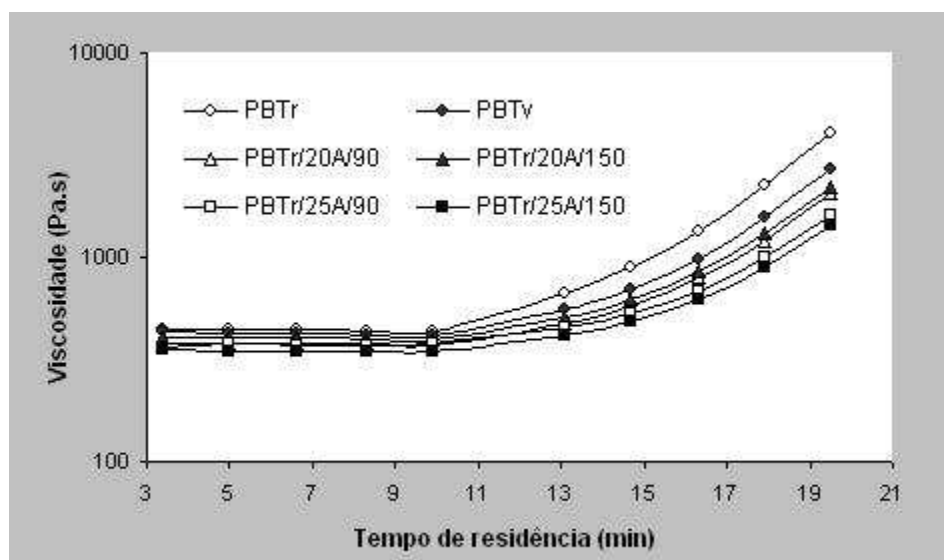


Figura 4.7: Variação da viscosidade com o tempo de residência para os compostos de PBT virgem, PBT reciclado e PBT/MMT a taxa de cisalhamento de 400 s^{-1} .

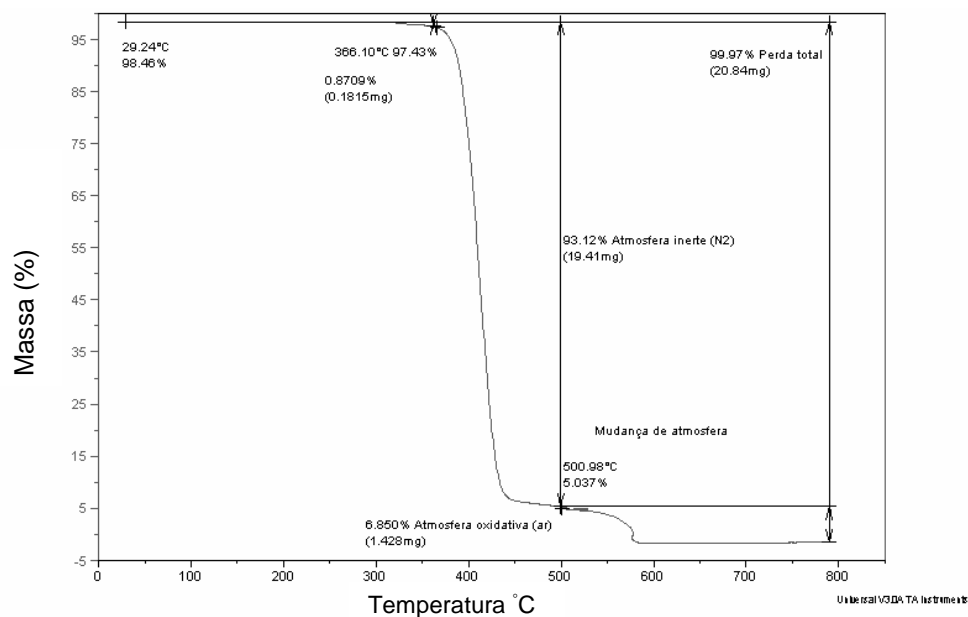
A Figura 4.7 mostra a viscosidade em função do tempo de residência dos compostos a base de PBT no reômetro capilar. Observa-se que até 10 minutos não há mudança significativa nos valores da viscosidade para todos os compostos. A partir de 11 minutos, a viscosidade aumenta significativamente provavelmente devido a uma degradação termo-oxidativa do PBT, que leva a uma reticulação das cadeias de comprimento reduzido pela degradação, produzindo um sistema de alta viscosidade. Verifica-se que os nanocompósitos a base de PBT reciclado apresentam menor incremento da viscosidade, o que estaria indicando uma ação estabilizante da montmorilonita, com menor incremento para o composto de PBTr com Cloisite 25A e processado a 90 e 150 rpm.

4.3 ANÁLISES DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS

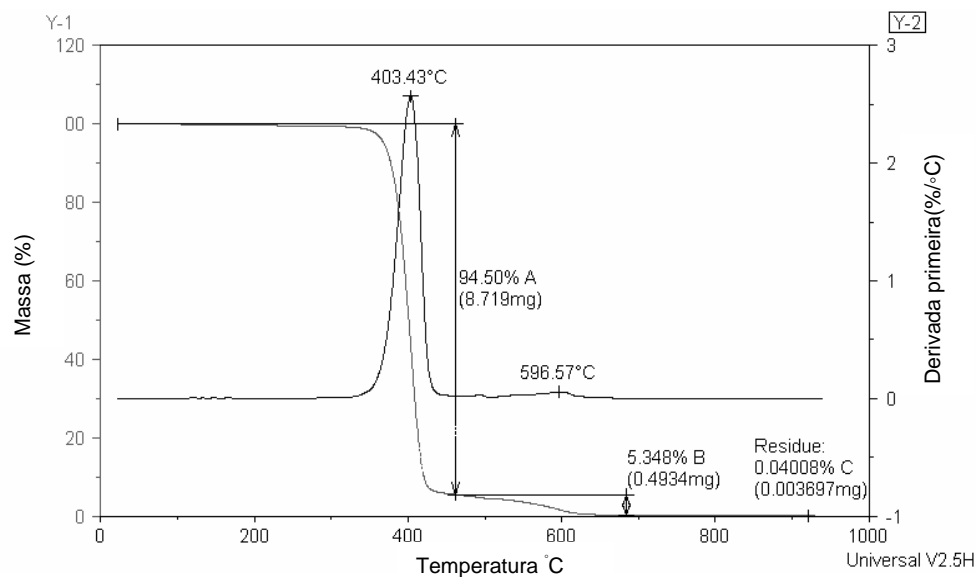
4.3.1 Análise termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas do PBT virgem (sem carga mineral de reforço) e do PBT reciclado são mostradas na Figura 4.8, em ambiente inerte até 500°C e oxidativo até o final da análise (800°C).

As análises termogravimétricas do PBT virgem e do PBT reciclado são apresentadas na Figura 4.8(a) e (b). O comportamento da perda de massa em função da temperatura é semelhante para os dois PBT, virgem e reciclado. A amostra de PBT reciclado, Figura 4.8(b), tem uma perda de massa de 94,5% aproximadamente a 400°C e o PBT virgem, Figura 4.8(a), tem uma perda de massa de 97,5% a 370°C. Ambas as amostras de PBT, virgem e reciclado, apresentam teor de resíduo de aproximadamente 5 % a 500°C. A 800°C o PBT virgem e o reciclado apresentam perda total de massa (teor de resíduo < 0,04%), indicando que o composto de PBT reciclado não possui carga mineral em sua composição.



(a)

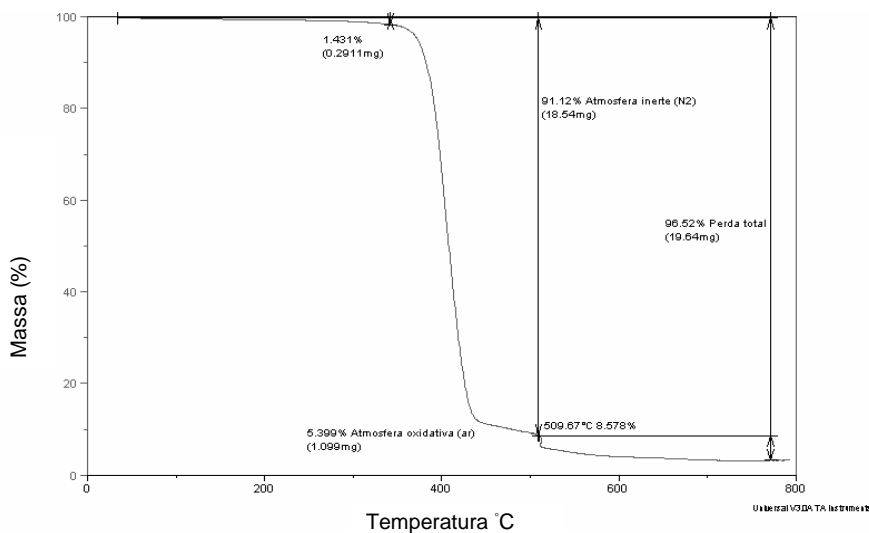


(b)

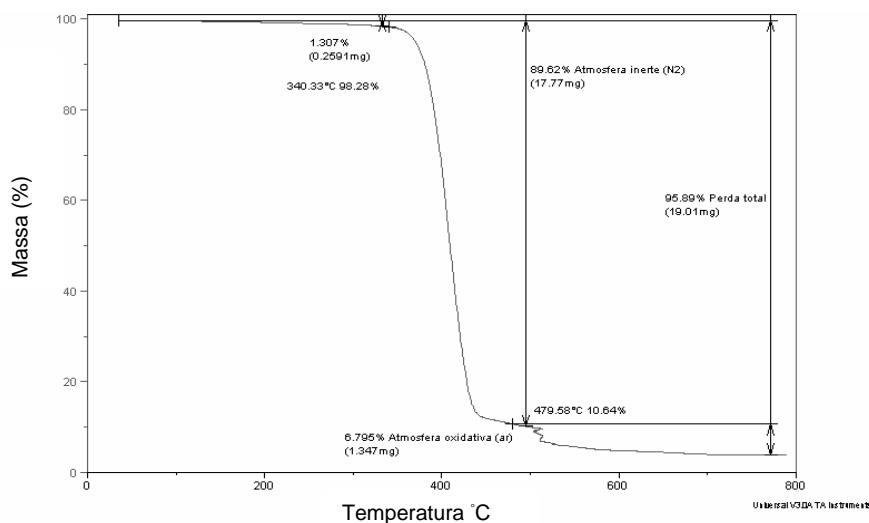
Figura 4.8: Análises termogravimétricas: (a) PBT virgem, (b) PBT reciclado, em ambiente inerte até 500°C e ao ar até 800°C.

Observa-se na Figura 4.9 (a) e (b) a quantidade residual de argila MMT adicionada para cada nanocompósito. Os nanocompósitos apresentam a 800°C um resíduo de massa de 3,5% e 4,1% para PBTr/20A e PBTr/25A, respectivamente, relativa à fase inorgânica da argila. Estes valores estão um pouco acima dos valores nominais de MMT adicionada nos

compostos de PBT reciclado, 3,0% para a Cloisite 20A e 3,3% para a Cloisite 25A. Estes foram determinados considerando os 5% de MMT organicamente modificada adicionada aos compostos e pelos TGA dessas argilas, mostrados na Figura 4.11, em que se determinou uma quantidade de material inorgânico de 60,3% para a Cloisite 20A e 65,3% para a Cloisite 25A.



(a)



(b)

Figura 4.9: Análises termogravimétricas: curva da perda de massa em função da temperatura para os nanocompósitos (a): PBTr/20A/150, (b) PBTr/25A/150

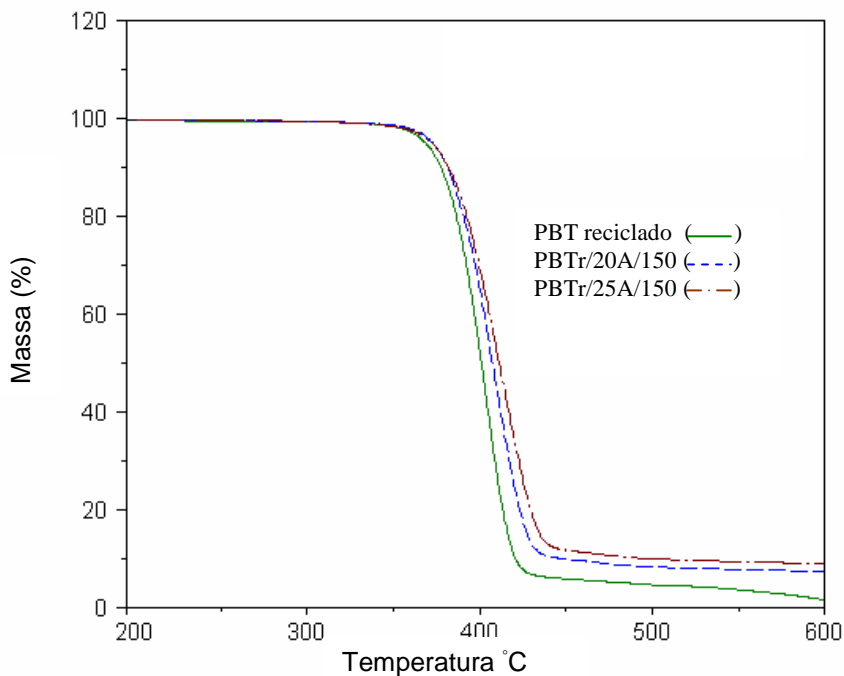
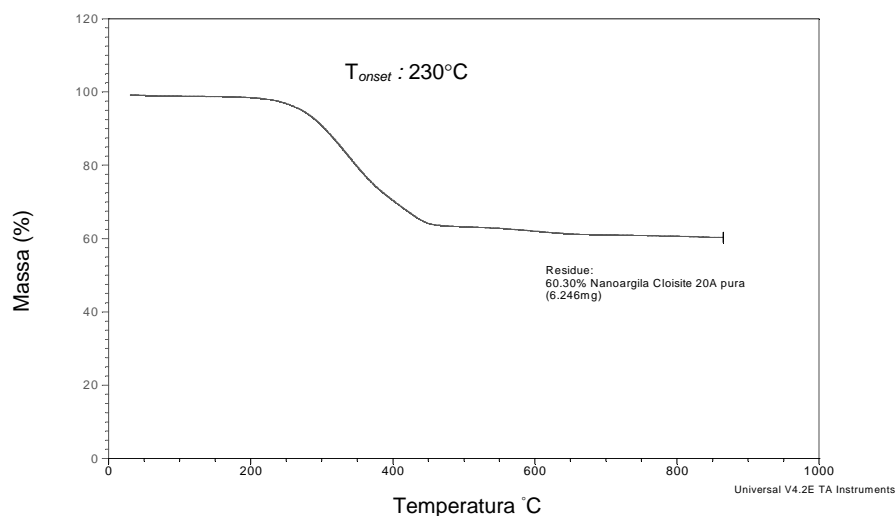
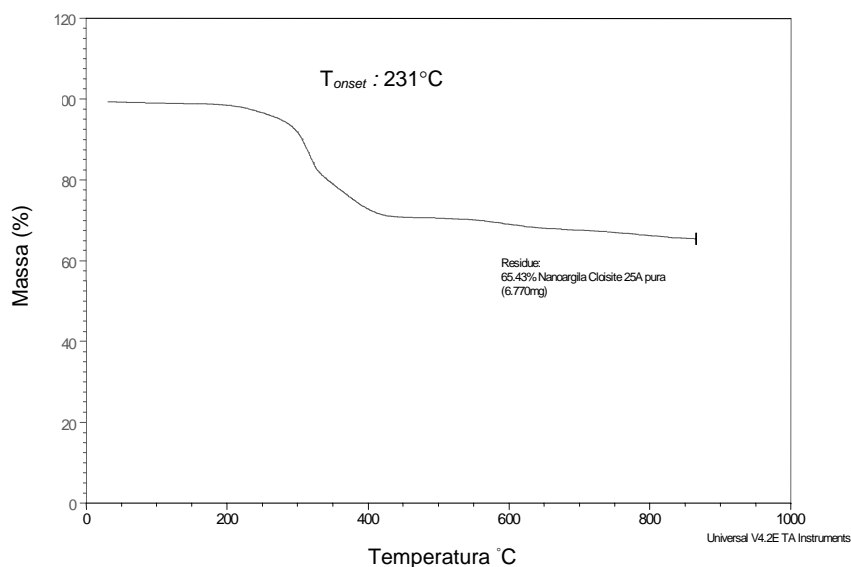


Figura 4.10: Comparação entre as curvas da perda de massa em função da temperatura para os PBT reciclado e seus nanocompósitos com Cloisite 20A ou Cloisite 25A

A Figura 4.10 apresenta as curvas de análise termogravimétrica do PBTr, PBTr/MMT Cloisite 20A e PBTr/MMT Cloisite 25A, processados a 150 rpm. Observa-se que o PBT reciclado, apresenta estabilidade térmica inferior aos seus nanocompósitos. Entre os nanocompósitos, a estabilidade térmica melhora com a presença da montmorilonita organicamente modificada Cloisite 25A.



(a)



(b)

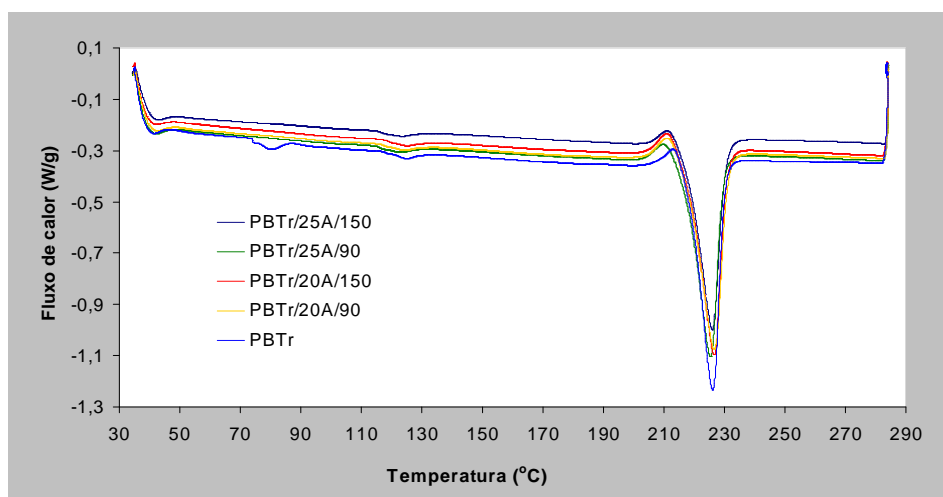
Figura 4.11: Análises termogravimétricas: curva da perda de massa em função da temperatura para as argilas (a) Cloisite 20A (b) Cloisite 25A.

As análises TGA mostram que o limite da estabilidade térmica das argilas organicamente modificadas é de aproximadamente 230°C, quando começa a perda de massa das fases orgânicas das argilas Cloisite 20A e 25A. Nos processos de extrusão e injeção dos compostos de PBT reciclado as temperaturas máximas do perfil térmico foram estabelecidas em 240°C e 250°C, respectivamente, nessas condições a perda de massa do modificador orgânico seria inferior a 2,5%.

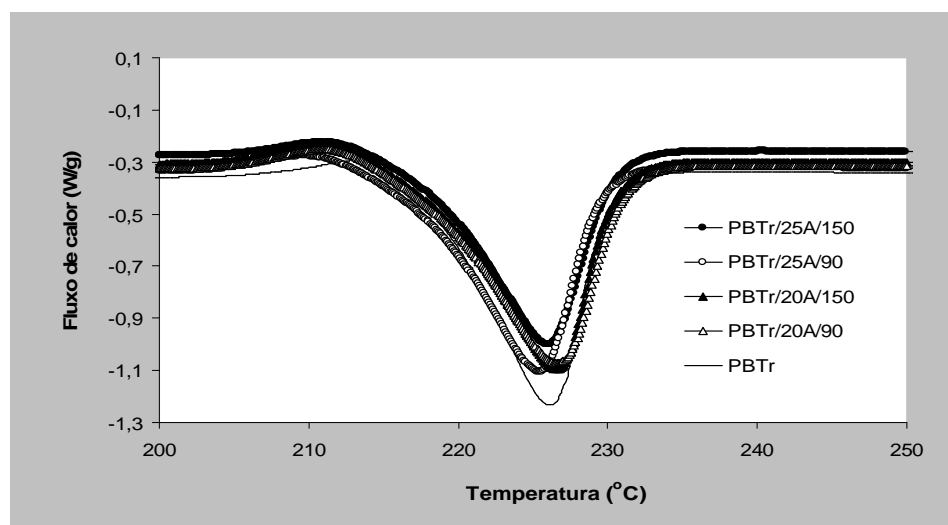
4.3.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Nas Figuras 4.12 a 4.14 estão os termogramas de aquecimento, resfriamento e reaquecimento do PBT reciclado e os quatros sistemas de nanocompósitos. O comportamento de todas as curvas foi bastante similar, havendo apenas variações não significantes nas posições e intensidades dos picos.

A Figura 4.12(a) mostra a curva do primeiro aquecimento, o PBTr e os quatro sistemas de nanocompósitos apresentaram temperaturas de fusão (T_m) similares.



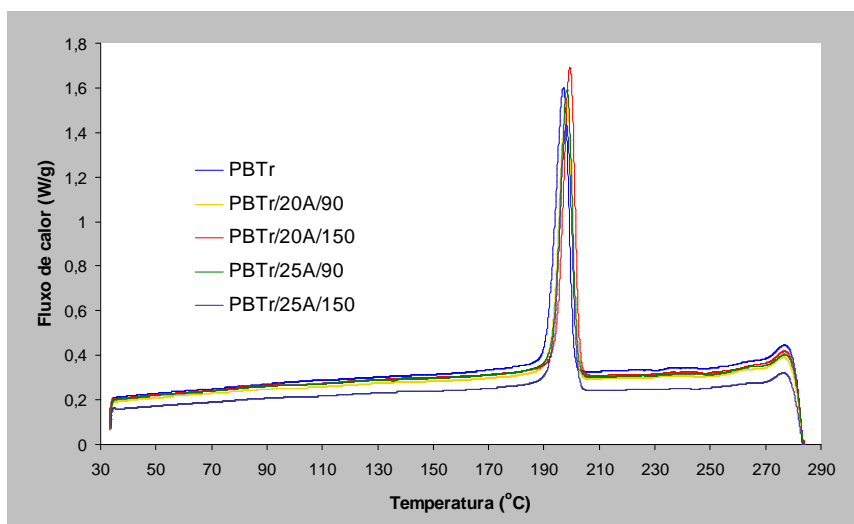
(a)



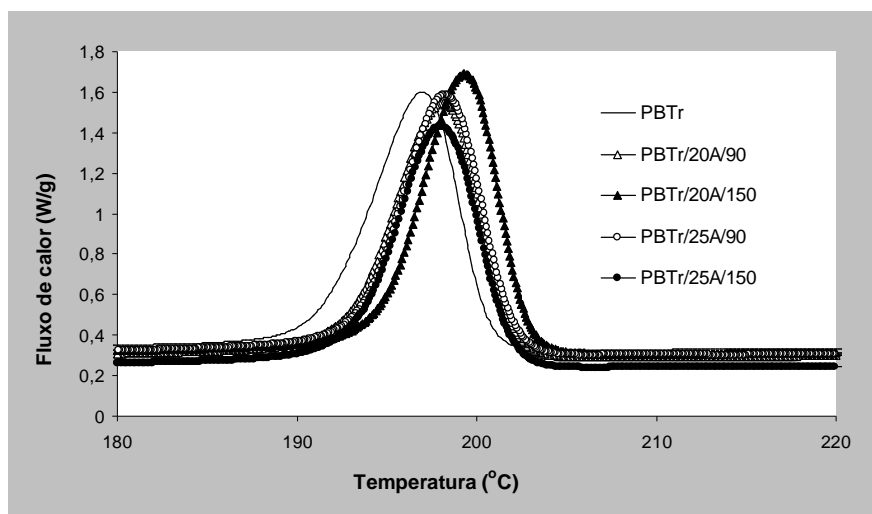
(b)

Figura 4.12: Curvas de DSC do primeiro aquecimento em função da temperatura para amostras: PBTr, PBTr/25A e PBTr/ 20A processados a 90 e 150 rpm

A Figura 4.13 mostra a curva do resfriamento do PBT reciclado e dos quatro sistemas de nanocompósitos, apresentam um pico exotérmico por amostra correspondente à cristalização. Observa-se um discreto aumento de temperatura de cristalização para os quatro sistemas de nanocompósito indicando um efeito nucleante razoável em relação ao PBT reciclado. A Tabela 4.4 apresenta as temperaturas de cristalização (T_c) dos nanocompósitos, aqueles contendo o Cloisite 25A apresentam um pequeno aumento em relação os nanocompósitos utilizando Cloisite 20A.



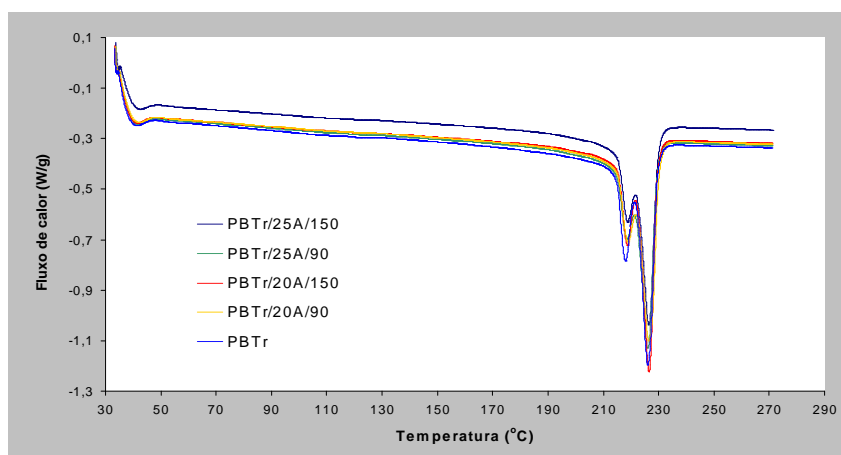
(a)



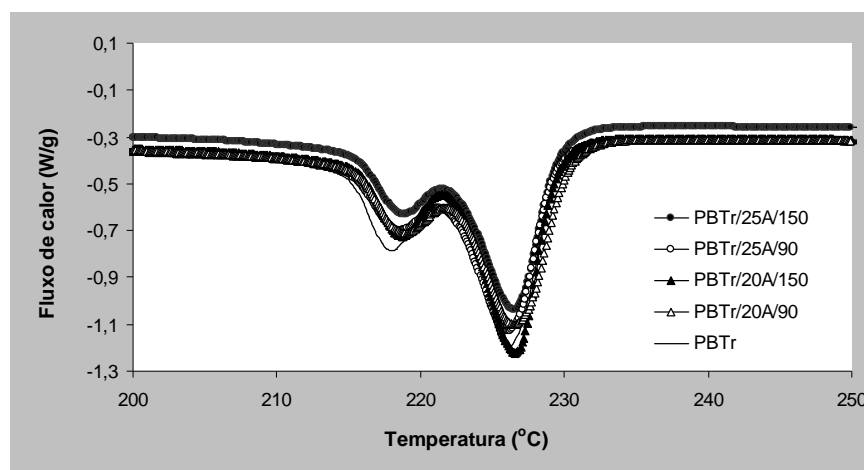
(b)

Figura 4.13: Curvas de DSC no resfriamento em função da temperatura para amostras: PBT, PBT/25A e PBT/20A a 90 e 150 rpm.

A Figura 4.14: (a) e (b) mostra a curva do segundo aquecimento, eliminando as histórias térmicas e cisalhamentos dos processamentos anteriores. Observa-se que as temperaturas de fusão dos nanocompósitos são semelhantes com dois picos de fusão, um de pequena intensidade aproximadamente a 217°C e outro a 227°C . A forma dos picos de fusão semelhantes ao do PBT reciclado poderia indicar que a argila não teve efeito significativo no crescimento ou tamanhos dos cristais de PBT. Mas, no caso da Cloisite 25A, é mais evidente uma menor intensidade dos picos de fusão, determinando-se uma pequena diminuição no grau de cristalinidade do PBT em relação aos demais nanocompósitos. Isto seria provavelmente um efeitos menos nucleante desse tipo de argila, talvez por ser menos organofílica do que Cloisite 20A ou com melhor afinidade química ao PBT.



(a)



(b)

Figura 4.14: Curvas de DSC do segundo aquecimento em função da temperatura para amostras: PBTr, PBTr/25A e PBTr/20A processadas a 90 e 150 rpm

No segundo aquecimento os resultados mostrados na Tabela 4.4 indicam um discreto aumento da cristalinidade, como seria esperado. Os dois tipos diferentes de picos de fusão surgem de duas distintas organizações espaciais das cadeias de PBT, que poderia estar em estado físico diferente da interfase cristal-fundido amorfo [94].

A maioria das propriedades físicas, mecânicas e termomecânicas dos polímeros semicristalinos dependem muito do grau de cristalinidade e da morfologia das regiões cristalinas, que está relacionada com a organização das longas cadeias poliméricas em uma escala nanométrica [95]. Quanto maior a cristalinidade, mais elevadas são as propriedades de densidade, rigidez, estabilidade dimensional, resistência química, resistência à abrasão, temperatura de fusão (T_m), temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de utilização, etc. Por outro lado, reduzem-se as propriedades de resistência ao impacto, elongação na ruptura, claridade óptica, etc.

Tabela 4.4: Parâmetros do DSC (Transições térmicas e grau de cristalinidade χ_c) para PBTr e PBTr/25A, PBTr/20A processados a 90 e 150 rpm.

Amostras	1 ^{ro} Aquecimento		Resfriamento	2 ^{do} Aquecimento	
	T_m (°C)	χ_c (%)	T_c (°C)	T_m (°C)	χ_c (%)
PBTr	226,5	30,7	196,3	225,4	27,1
PBTr/20A/90	225,4	30,6	197,1	224,3	30,1
PBTr/20A/150	227,9	30,0	197,0	225,7	29,2
PBTr/25A/90	226,5	28,3	198,5	225,7	28,4
PBTr/25A/150	226,5	27,2	197,3	227,2	30,0

4.3.3 Teste resistência à chama UL 94 HB

A Figura 4.15 mostra as fotos dos corpos de prova durante o teste de flamabilidade na horizontal, conforme UL 94 HB, para o PBT reciclado e para os seus nanocompósitos processados por extrusão a 90 rpm e 150 rpm. Observa-se que nos compostos PBTr/90 e PBTr/150, Figuras 4.15: (a) e (b) respectivamente, ocorreu um gotejamento contínuo de material incandescente durante o intervalo de ensaio, todavia sem queima total dos corpos de prova, recebendo classificação HB pela norma. Na Figura 4.15: (c) e (d) para o nanocompósito PBTr/25A/150 e os demais nanocompósitos (PBTr/20A/90 e 150 e PBTr/25A/90) mostraram que não ocorreu gotejamento, a queima total dos corpos de prova, na classificação HB. Esse comportamento é confirmado por meio dos resultados de

velocidades de queima linear (mm/min) para as amostras estudadas (Figura 4.16). A velocidade de propagação de chama não supera os 38 mm/min, todos obtiveram a classificação UL94-HB.

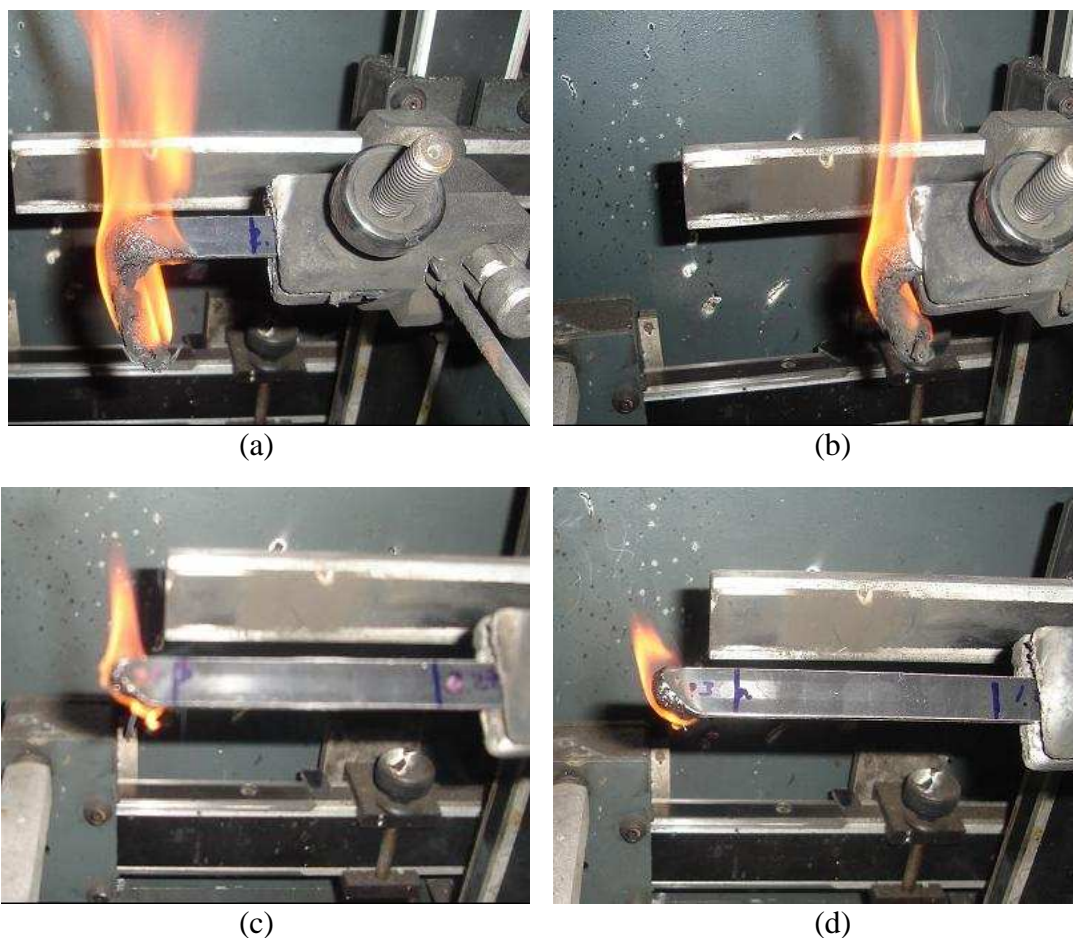


Figura 4.15: Fotografias dos ensaios de flamabilidade UL 94 HB (a) e (c) no final e no início da queima da amostra PBTr/25A/90, (b) queima final para a PBTr/90 e (d) início da queima para a PBTr/150.

Comparando os nanocompósitos PBTr/25A a 90 e 150 rpm observa-se um atraso no processo de queima total dos corpos de prova, em relação à PBTr/20A a 90 e 150 rpm. A queima total dos nanocompósitos de PBT reciclado comparando ao PBT na matriz não seria ainda adequada ou que as propriedades intrínsecas desses tipos de argilas organicamente modificadas não são adequadas para o PBT. Mesmo assim, o não

gotejamento é uma característica importante desses materiais, porque pode evitar que o fogo se alastre pelo ambiente.

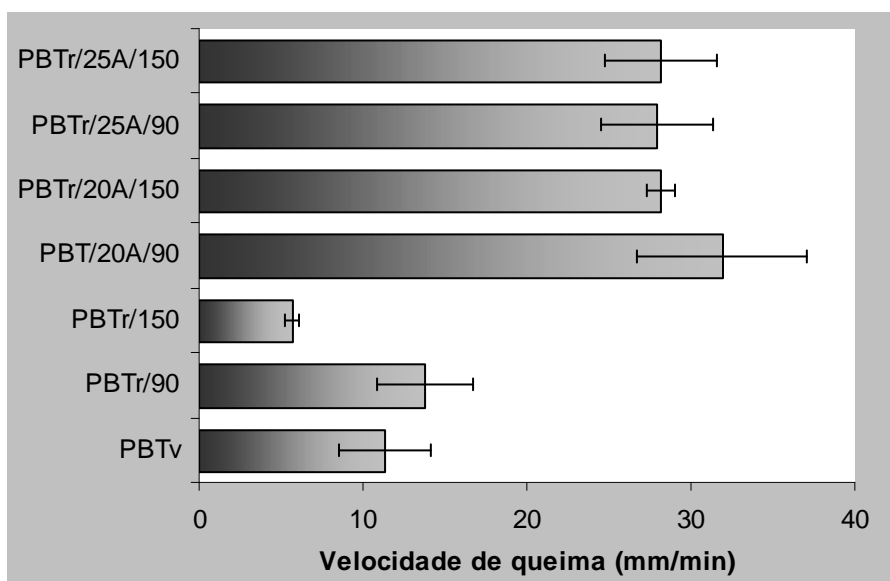


Figura 4.16: Velocidade de queima linear, na horizontal (UL 94 HB), dos compostos de PBT virgem, reciclado e nanocompósitos, processados a 90 e 150 rpm.

4.4 ANÁLISES ESTRUTURAIS E MORFOLÓGICAS DOS COMPOSTOS A BASE DE PBT

4.4.1 Análise de Difração de Raios-X (DRX)

A dispersão ou mudanças estruturais da argila MMT em PBT reciclado foi estudada por análises de XRD. As Figuras 4.17 e 4.18 mostram a dispersão e intensidades para as duas classes de argilas MMT e nanocompósitos de PBT reciclado a duas velocidades de rotação (rpm). Os picos de difração característicos do Cloisite 20A e 25A aparecem em $2\theta = 3,5^\circ$ (distância basal $d_{001} = 25,2 \text{ \AA}$) e $2\theta = 4,6^\circ$ ($d_{001} = 19,2 \text{ \AA}$), respectivamente.

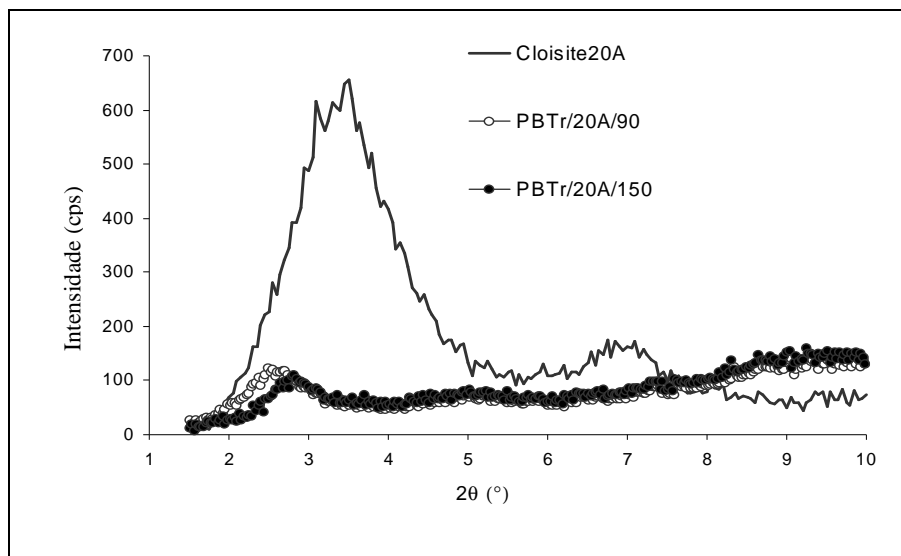


Figura 4.17: Difratograma de Cloisite 20A e nanocompósito PBTr/20A a 90 e 150 rpm

O PBT reciclado e nanocompósitos com Cloisite 25A a 150 rpm (Figura 4.18) mostram o pico de difração dessa argila quase desaparecendo e deslocada para $2\theta = 2,55^\circ$ ($d_{001} = 34,6 \text{ \AA}$). Mudança semelhante de $2\theta = 2,52^\circ$ ($d_{001} = 35,0 \text{ \AA}$) foi constatada para o mesmo nanocompósito a velocidade de rotação 90 rpm. Embora, as condições de transformação não apresentaram diferenças significativas em ângulo de difração 2θ , a maior velocidade de rotação apresentou um menor pico de intensidade, em comparação com a menor velocidade de rotação. Este aumento de espaçamento deste silicato poderia indicar que a argila organofílica está dispersa em uma escala nanométrica na matriz de PBT reciclado. No entanto, os espectros de XRD (Figura 4.17) de Cloisite 20A e nanocompósitos de PBT reciclado não apresentaram a mesma tendência que o Cloisite 25A, cujo pico de difração ainda é evidente, mesmo deslocado para $2\theta = 2,55^\circ$ ($d_{001} = 34,6 \text{ \AA}$) e $2\theta = 2,76^\circ$ ($d_{001} = 32,0 \text{ \AA}$) para 90 rpm e 150 rpm, respectivamente. Isto poderia ser devido a uma aglomeração de pequenas partes de silicato na matriz do PBT reciclado. As diferenças na estrutura molecular dos dois modificadores orgânicos, Cloisite 25A sendo menos organofílico do que 20A resultou um grau de afinidade química maior entre polímeros e silicato. Portanto, poderia ser sugerido que a argila organicamente modificada Cloisite 25A apresentou uma estrutura parcialmente esfoliada ou intercalada na matriz do PBT reciclado, enquanto Cloisite 20A apresenta uma estrutura de intercalação. A análise

de XRD é muito útil para medir as distâncias basais de nanocompósitos de polímero-argila, mas não poderia ser conclusiva para verificar as estruturas esfoliadas de argila devido à ausência de picos característicos da argila. Portanto, análises de MET foram realizadas para conhecer a morfologia dos nanocompósitos de PBT reciclado.

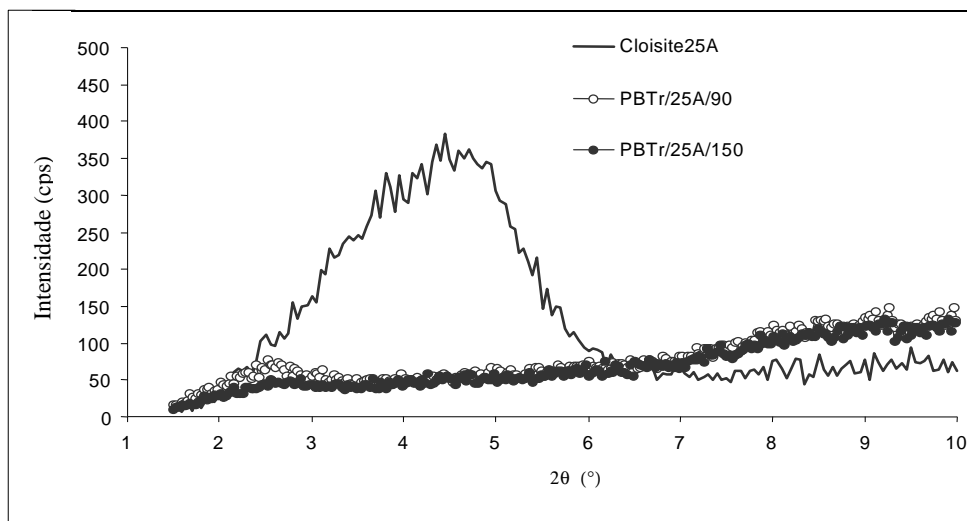


Figura 4.18: Difratograma de Cloisite 25A e nanocompósito PBTr/25A a 90 e 150 rpm

4.4.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Nas Figuras 4.19 a 4.21 são apresentadas seqüências de fotomicrografias MET dos nanocompósitos de PBTr/MMT a diferentes aumentos (35 k, 125 k e 200 k) para os dois tipos de argilas estudados (Cloisite 20 A e 25 A) e duas velocidades de rotação (90 e 150 rpm). As imagens das Figuras 4.19: (a) e (b), dos nanocompósitos de PBTr/25A, parecem indicar que há alguma diferença na dispersão das argilas na matriz de PBT quanto à velocidade de rotação. Isto é, com menor velocidade de rotação (90 rpm) o tempo de residência na extrusora é maior, e isso parece favorecer a dispersão das argilas do que um aumento de velocidade de rotação (150 rpm). Mas, o mesmo não parece ocorrer para os nanocompósitos com Cloisite 20A, Figuras 4.19: (c) e (d), sugerindo que não há diferenças significantes nessas duas velocidades de rotação. Scatteia e colaboradores [19] relatam que argilas com melhor afinidade química com a matriz polimérica (PBT) apresentam melhor dispersão na escala nanométrica quando há um maior tempo de residência, isto é menor velocidade ou taxa de cisalhamento. Esse foi um motivo para que no presente trabalho,

fossem usados discos de malaxagem na posição angular de 90° , favorecendo o contra-fluxo e, conseqüentemente, aumentar o tempo de residência. Todavia, para argilas com menor interação com o polímero, Scatteia e colaboradores [19] sugerem usar uma maior taxa de cisalhamento para dispersar as argilas.

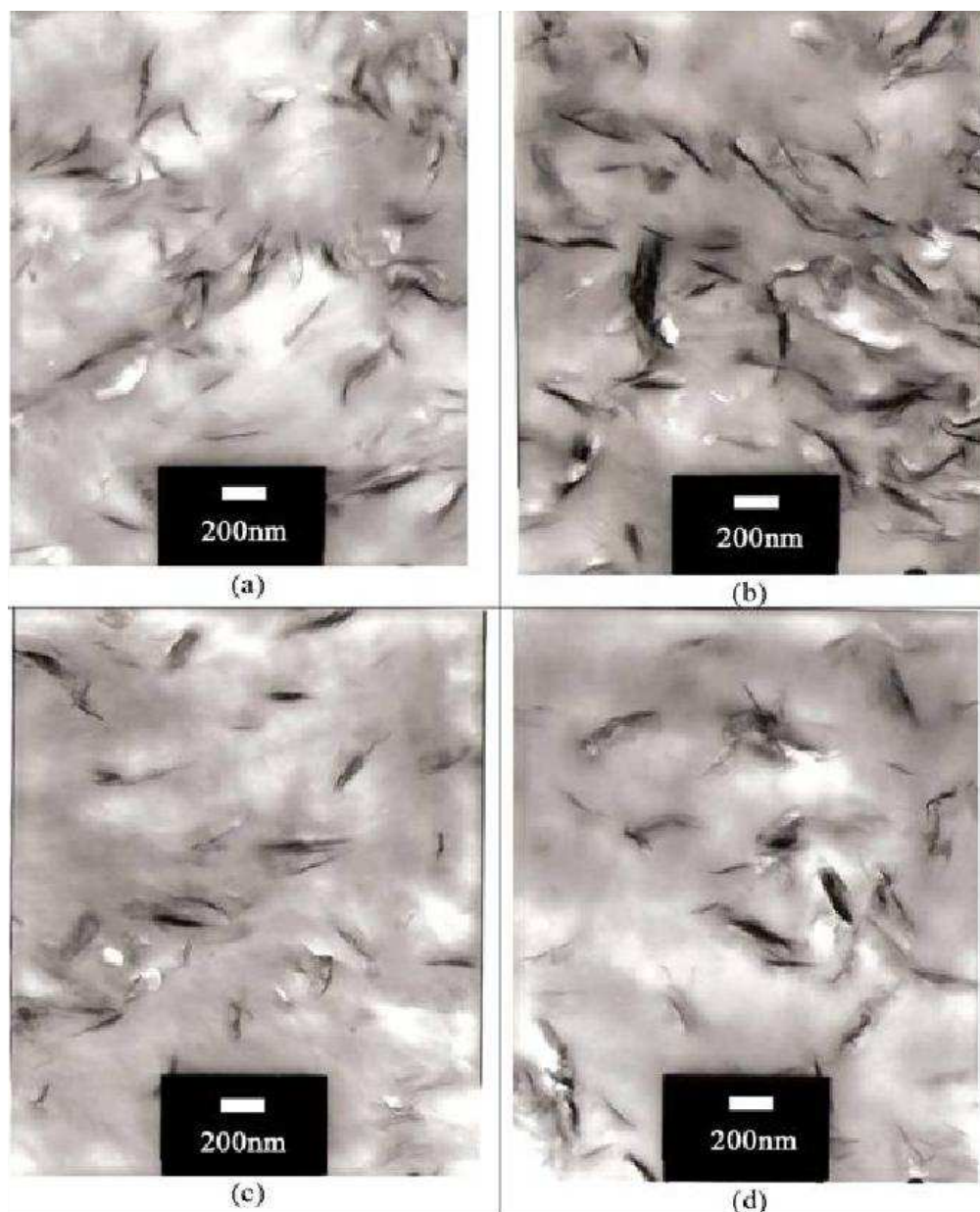


Figura 4.19: Fotomicrografias de PBT/MMT com escala de 200 nm (x 35 k); (a) e (b) Cloisite 25A a 90 rpm e 150 rpm, respectivamente; (c) e (d) Cloisite 20A a 90 rpm e 150 rpm, respectivamente.

As imagens das Figuras 4.20 e 4.21 na escala 100 nm e 50 nm, mostram que os nanocompósitos PBT/MMT com Cloisite 25A apresentam uma melhor dispersão do que com a argila Cloisite 20A. Aumentando a ampliação na escala de 50 nm conforme é mostrada na Figura 4.21: (a) e (b) apresentam muitas camadas individuais e finas empilhadas multicamadas e uniformemente dispersas na matriz do PBT reciclado. Parece também que a esfoliação da argila esta relacionada à maior velocidade de rotação (150 rpm) do que a menor rotação (90 rpm), estando de acordo com os resultados de DRX (Figura 4.18). Para nanocompósitos de PBT reciclado utilizando Cloisite 20A a morfologia da Figuras 4.20: (c) e (d) e Figuras 4.21: (c) e (d) mostram alguns empilhamentos e algumas aglomerações das argilas, nas duas velocidades de rotação. A partir destes resultados, verifica-se que a taxa de cisalhamento não tem um efeito significativo na esfoliação/intercalação. Portanto, poder-se-ia sugerir que existe uma esfoliação parcial ou inicial para o nanocompósito Cloisite 25A, e intercalação com Cloisite 20A, independentemente da taxa de cisalhamento ou tempo de residência.

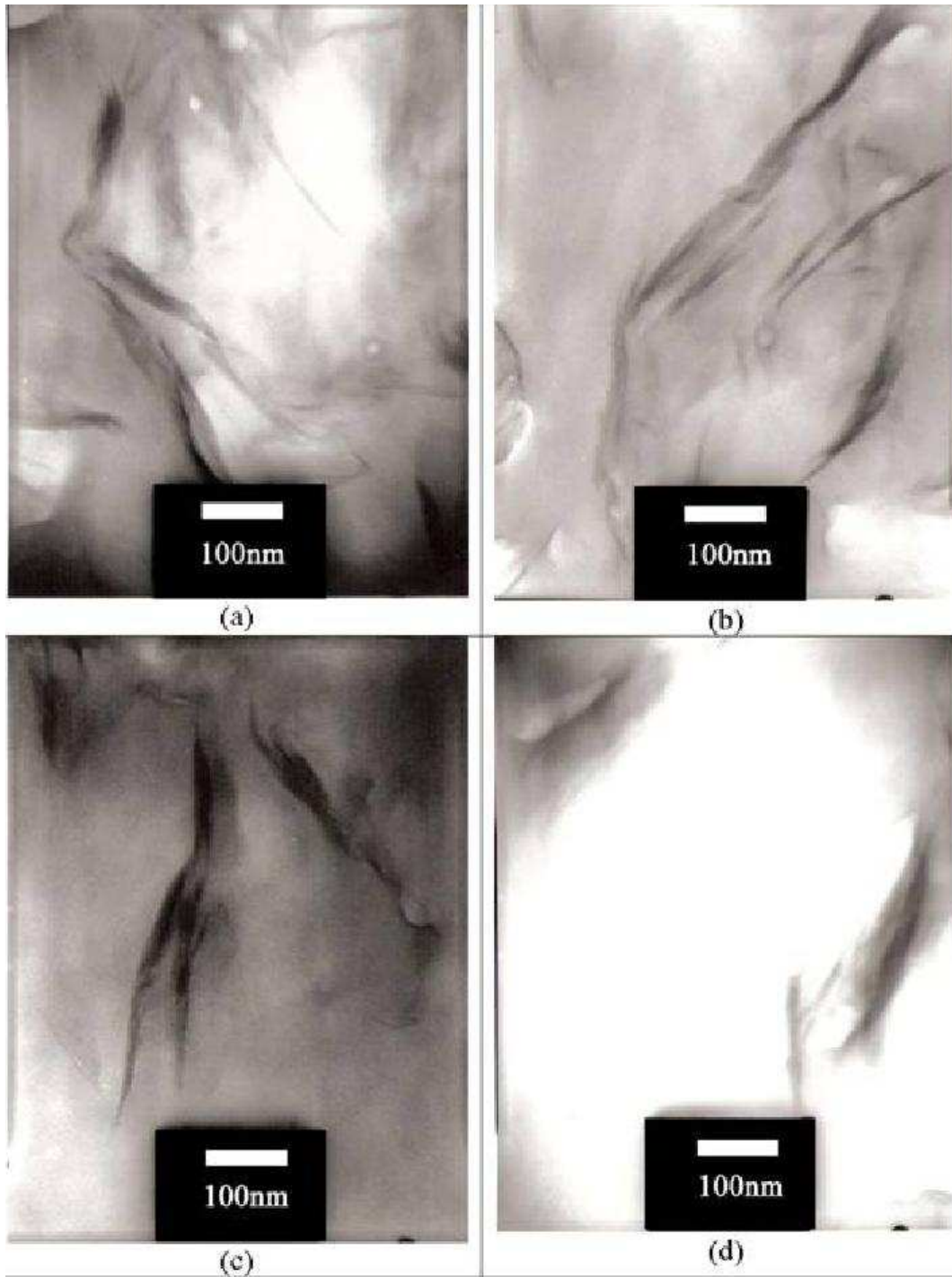


Figura 4.20: Fotomicrografias de PBT/MMT com escala de 100 nm (x 125k); (a) e (b) Cloisite 25A a 90 rpm e 150 rpm, respectivamente; (c) e (d) Cloisite 20A a 90 rpm e 150 rpm, respectivamente

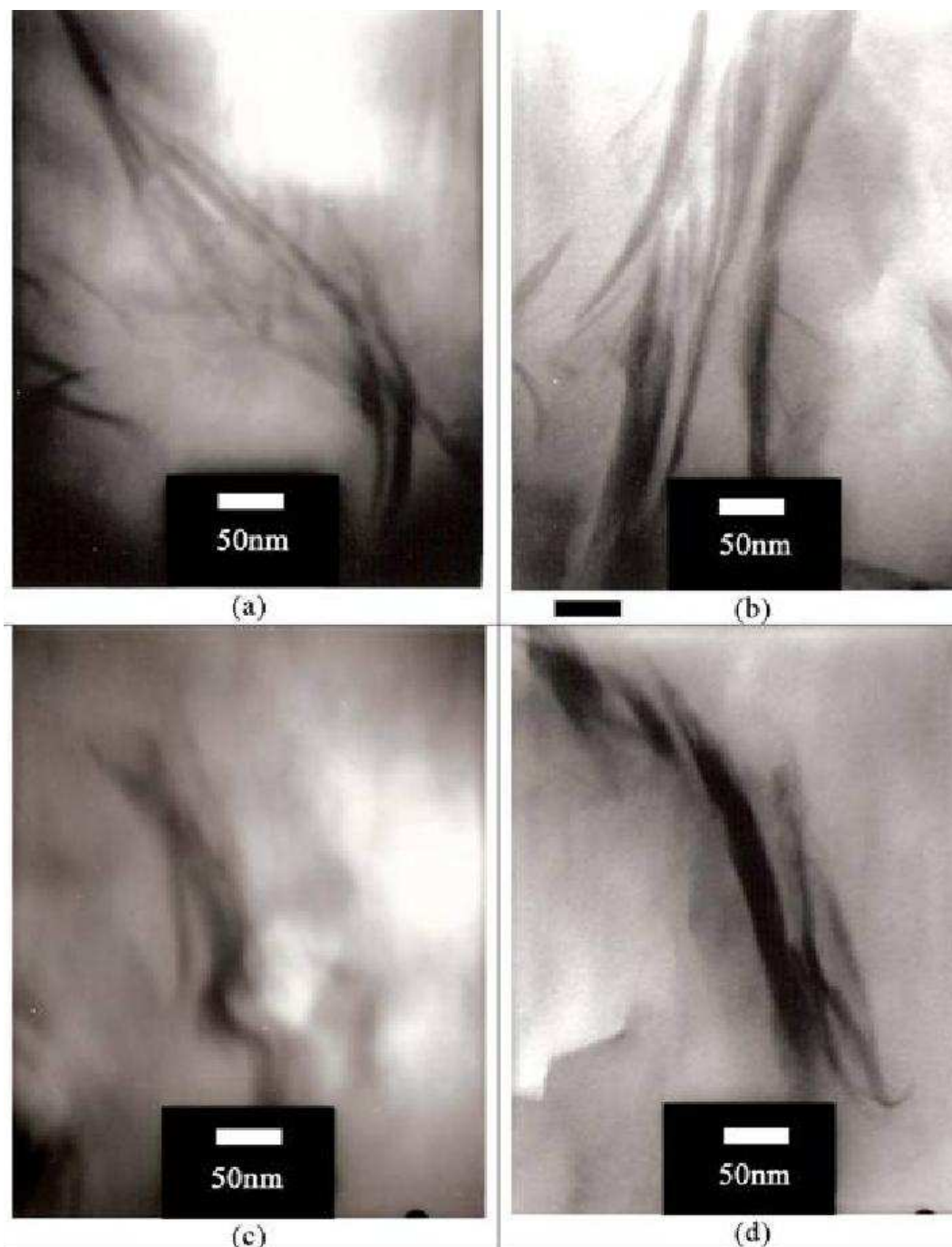


Figura 4.21: Fotomicrografias de PBT/MMT, escala de 50 nm (x200k); (a) e (b) Cloisite 25A, 90 rpm e 150 rpm, respectivamente; (c) e (d) Cloisite 20A, 90 e 150 rpm, respectivamente.

Essa tendência no grau de intercalação/esfoliação do silicato na matriz polimérica mostrada nos resultados das análises de morfologia pode ser entendida como sendo o

resultado de um balanço de duas forças principais: a tensão transferida pelo polímero fundido às lamelas de argila, que desagregam as partículas de argila em tactóides de lamelas, e à difusão das cadeias poliméricas dentro das galerias da organoargila, que conduz a um “descolamento” das camadas individuais dos tactóides de argila [19]. A afinidade química entre o silicato modificado da Cloisite 25A e a matriz de PBT, estaria contribuindo à intercalação das cadeias poliméricas por difusão direta e beneficiando-se pelo processamento adicional. O modificador orgânico da Cloisite 25 A, com uma ramificação longa de sebo hidrogenado (com ~65% C18, ~30% C16, ~5% C14), tem um caráter menos organofílico do que a Cloisite 20 A, que possui o dobro de ramificações longas de sebo hidrogenado.

Análises de MET foram também feitos após a moldagem por injeção dos nanocompósitos de PBT reciclado. Nas Figuras 4.22 a 4.24 são apresentadas seqüências de fotomicrografias MET dos compostos de PBTr/MMT com diferentes aumentos (35 k, 125 k e 200 k) para os dois tipos de argilas estudados (Cloisite 20 A e 25 A) e duas velocidades de rotação (90 e 150 rpm). As imagens mostram que para todos os nanocompósitos PBT/MMT com Cloisite 20A e 25A a 90 e 150 rpm apresentam melhor dispersão após injeção dos corpos de prova.

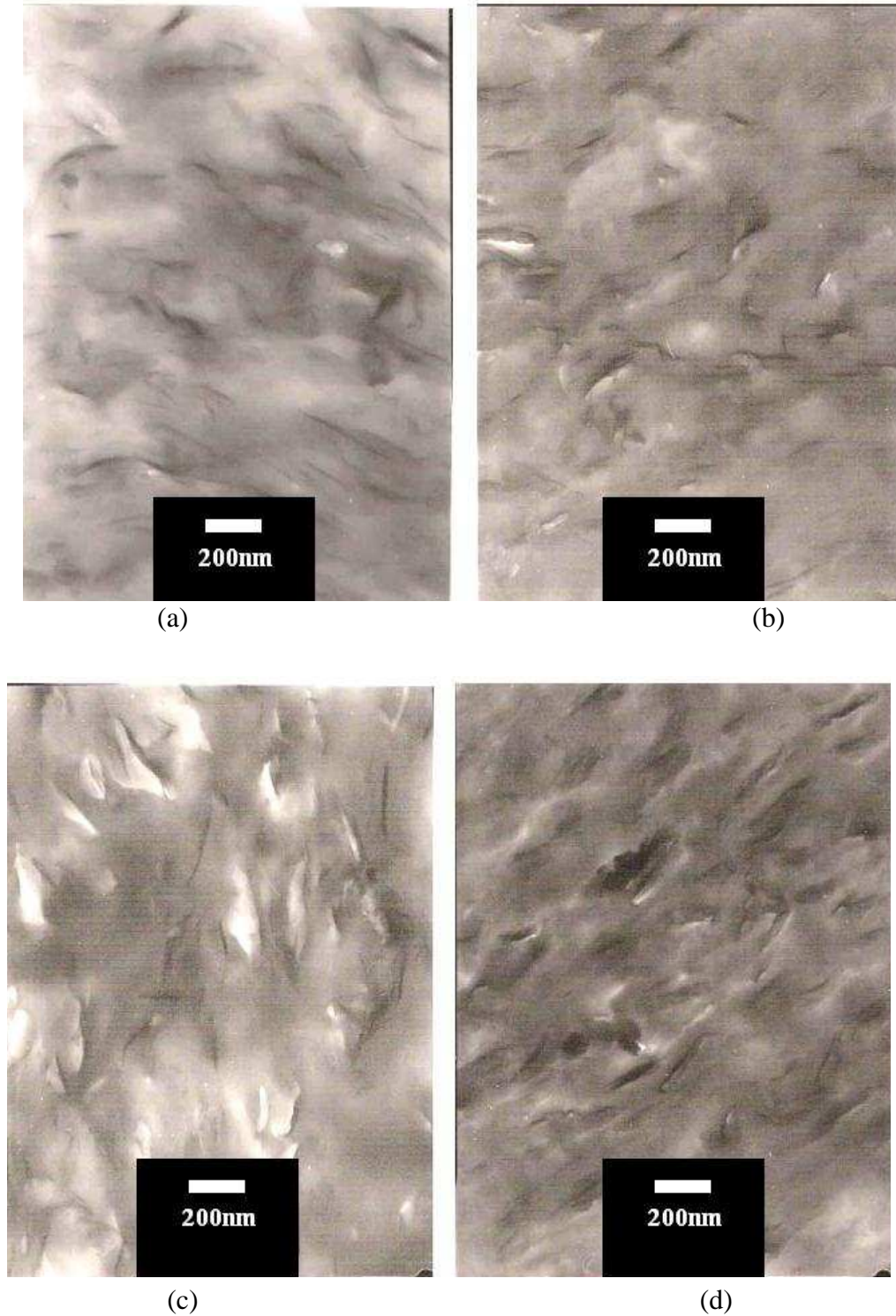


Figura 4.22: Fotomicrografias de PBT/MMT após moldagem por injeção com escala de 200 nm (x 35 k); (a) e (b) Cloisite 25A a 150 rpm e 90 rpm, respectivamente; (c) e (d) Cloisite 20A a 150 rpm e 90 rpm, respectivamente.

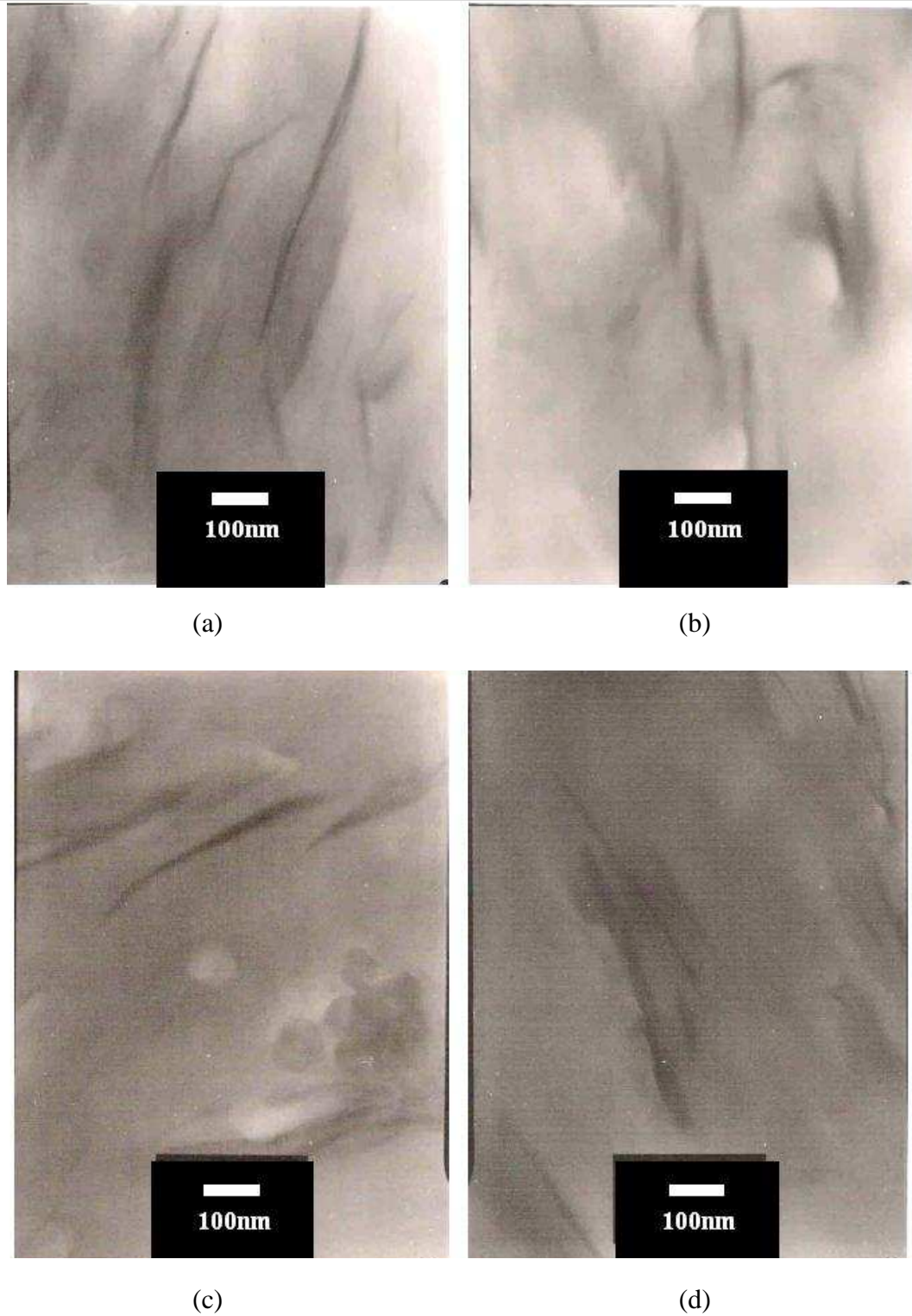


Figura 4.23: Fotomicrografias de PBT/MMT após moldagem por injeção com escala de 100 nm (x 125k); (a) e (b) Cloisite 25A a 150 rpm e 90 rpm, respectivamente; (c) e (d) Cloisite 20A a 150 rpm e 90 rpm, respectivamente.

A Figura 4.24 mostra as microografias na escala de 50 nm. É observada a mesma tendência verificados nas imagens de MET no processo de extrusão, indicando que o processo de extrusão de dupla rosca foi o principal fator para produzir uma estrutura de intercalação/esfoliação. No entanto, imagens após moldagem por injeção parecem indicar uma melhoria na dispersão. Este efeito pode ser devido às elevadas taxas ou tensões de cisalhamento na moldagem por injeção que poderia beneficiar a dispersão da MMT na matriz do PBT reciclado. Esta suposição poderia ser baseada na comparação entre as morfologias para o nanocompósito com Cloisite 20A mostradas nas figuras 4.24-d (pós injeção) e 4.21-d (pós extrusão), na maior velocidade de extrusão (150 rpm).

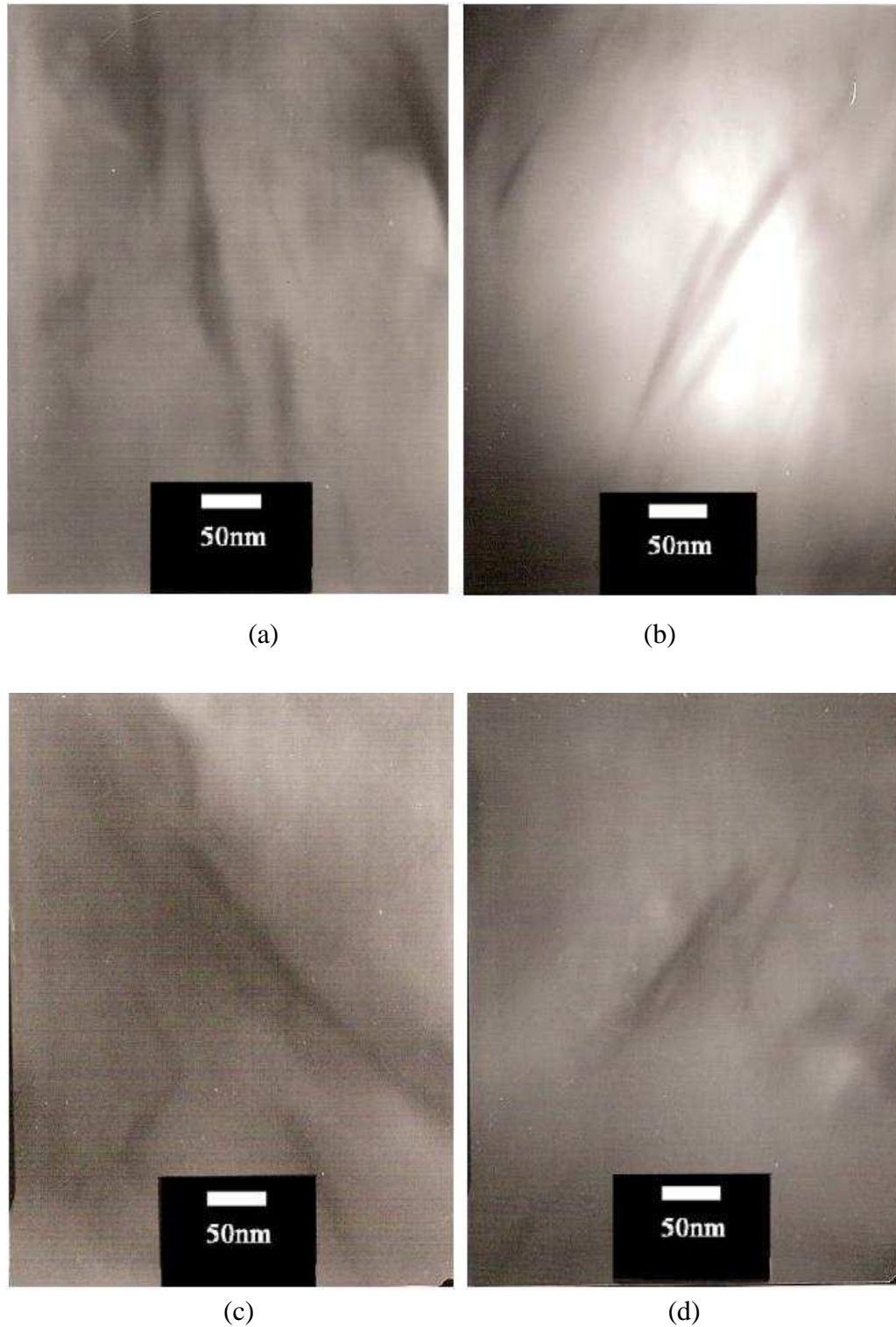


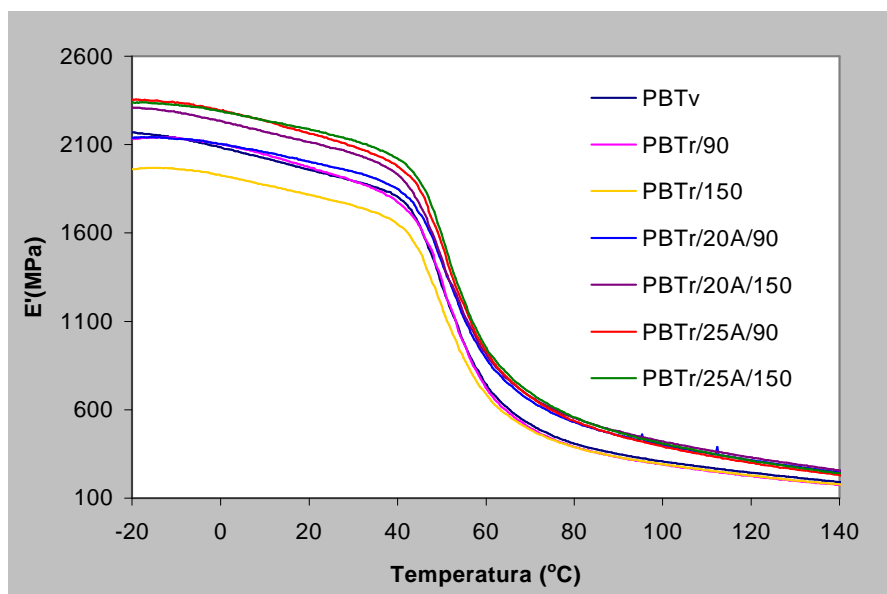
Figura 4.24: Fotomicrografias de PBT/MMT após a moldagem por injeção, escala de 50 nm (x200k); (a) e (b) Cloisite 25A, 90 rpm e 150 rpm, respectivamente; (c) e (d) Cloisite 20A, 90 e 150 rpm, respectivamente.

4.5 ANÁLISES TERMO-MECÂNICA E MECÂNICA

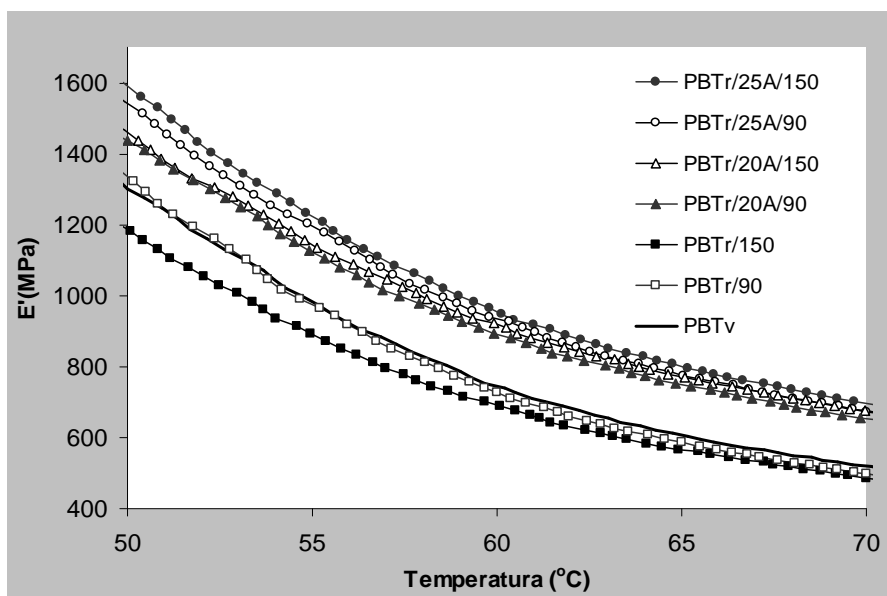
4.5.1 Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA)

Na Figura 4.25 são mostradas as curvas de variação do módulo de armazenamento (E') com a temperatura para os diferentes compostos estudados, no ensaio de DMTA utilizando ferramentas de flexão (3 pontos). Para os nanocompósitos foi observado um aumento significativo do módulo de armazenamento (E'). Entretanto o módulo da amostra de PBT virgem foi intermediário e o PBT reciclado abaixo do PBT virgem nos compostos estudados. Atribuí-se esse comportamento de aumento de E' à delaminação ou esfoliação parcial e intercalação da argila MMT organicamente modificada no PBT reciclado.

Comparando-se os quatro sistemas de nanocompósitos, observa-se que utilizando a MMT Cloisite 25A, os módulos de armazenamento (E') foram superiores à aqueles dos nanocompósitos com Cloisite 20A, entre 0 e 90 °C. Embora as taxas de cisalhamento usadas não sejam significativas para alterar E' usando a Cloisite 25A, parece que no caso dos nanocompósitos com Cloisite 20A a taxa de cisalhamento no nível alto (150 rpm) é um fator significativo para aumentar o módulo E' , comparado ao nível inferior (90 rpm). É interessante notar que o módulo E' do PBT reciclado (sem nanoargila) processado a 150 rpm apresenta o menor valor em toda região de temperaturas de análise. Provavelmente, poderia ser alguma degradação do PBT reciclado durante a extrusão nessa alta taxa de cisalhamento. Este comportamento não é observado com os nanocompósitos, isto são os maiores valores de E' são encontrados para as condições de processo a 150 rpm. Isto poderia indicar um efeito estabilizante ou uma melhor dispersão e distribuição das nanoargilas nas propriedades dos nanocompósitos.



(a)

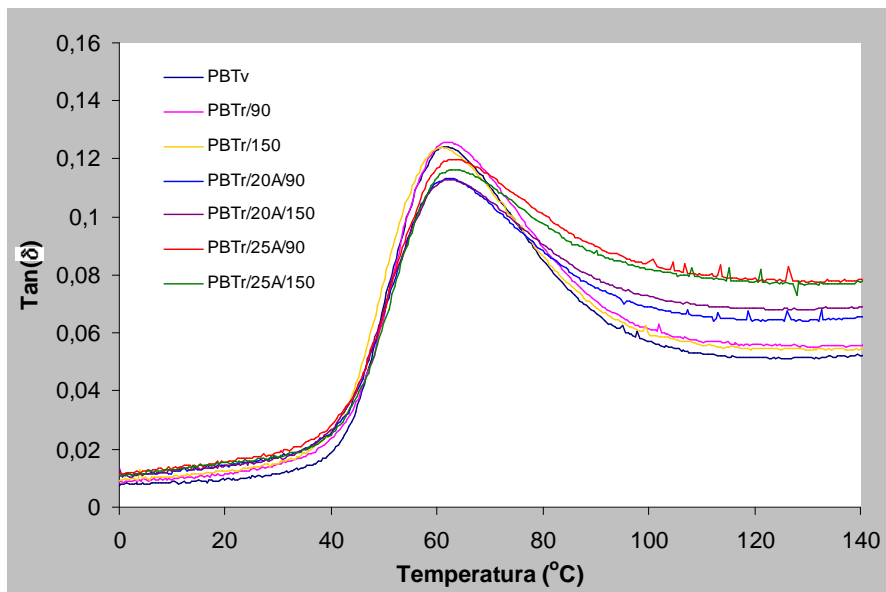


(b)

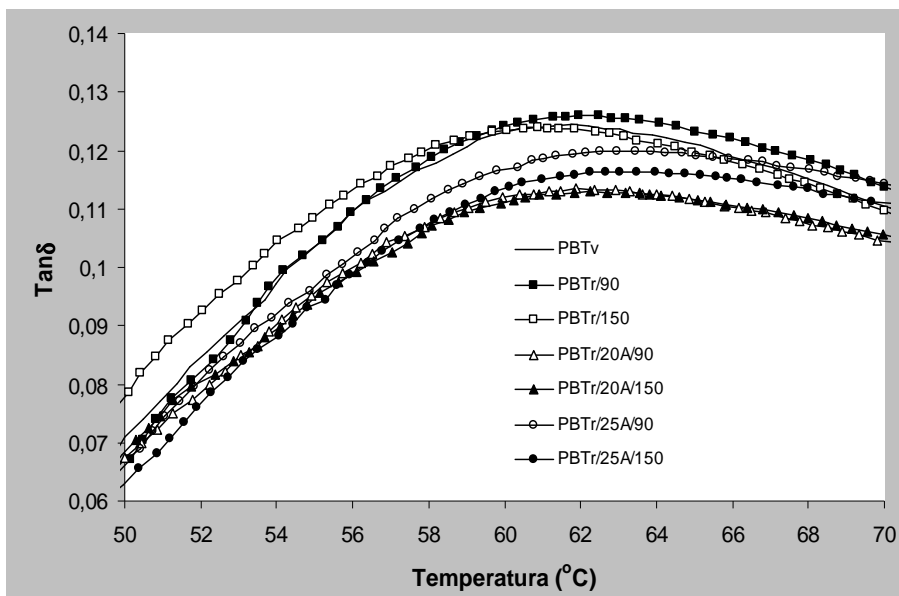
Figura 4.25: Curvas das análises DMTA para o módulo de armazenamento (E') em função da temperatura de (a): -20 a 140 °C e (b): 50 a 70 °C para os nanocompósitos de PBT reciclado, PBT reciclado e virgem.

Os valores de transição vítrea (T_g) podem ser definidos por três modos: i) tangente de perdas ($\tan\delta$) é máxima; ii) módulo de perda (E'') é máximo; iii) ponto de inflexão na qual ocorre uma queda significativa do módulo de armazenamento (E') [77]. A Figura 4.26

mostra as curvas de $(\tan\delta)$ em função da temperatura, relacionando o valor máximo da $(\tan\delta)$ com a temperatura de transição vítrea (T_g), que é apresentada na Tabela 4.5. Estes valores de T_g são similares aos dados da literatura.



(a)



(b)

Figura 4.26: Curvas das análises DMTA para a $\tan(\delta)$ em função da temperatura (a): 0 a 140 °C e (b): 50 a 70 °C dos nanocompósitos de PBT reciclado, PBT reciclado e PBT virgem.

Tabela 4.5: Temperaturas de transição vítrea (T_g) dos PBT virgem, reciclado e nanocompósitos de PBT, medidas nas análises DMTA (via módulo E' e $\tan \delta$).

Amostras	E' T_g (°C)	$\tan(\delta)$ T_g (°C)
PBTv	60,1	61,9
PBTr//90	60,2	62,8
PBTr/150	60,2	61,8
PBTr/20A/90	62,4	62,1
PBTr/20A/150	62,5	62,7
PBTr/25A/90	62,7	62,9
PBTr/25A/150	62,9	63,5

Na Tabela 4.5 pode-se observar que as T_g dos nanocompósitos de PBT reciclado, obtidas pelos métodos do módulo E' ou da $\tan \delta$ apresentam uma tendência de aumento, embora não significativa, quando comparadas aos PBT reciclado e virgem.

4.5.2 Temperatura de deflexão térmica (HDT)

A Figura 4.27 mostra os dados obtidos para a temperatura de deflexão térmica dos compostos a base de PBT virgem, reciclado e para os nanocompósitos (PBTr/MMT. O PBTv e PBT reciclado apresentam HDT entre 34 e 55 °C já para os nanocompósitos de PBTr/20A, 90 e 150 rpm na faixa de 58 a 60 °C e para o PBTr/25A, 90 e 150 rpm na faixa de 58 e 59°C respectivamente. Os resultados do tratamento estatístico (ANOVA 95% de confiança) e os efeitos individuais dos fatores de Cloisite e velocidade de rotação, bem como suas interações do HDT são mostrados no Anexo C. Os resultados mostraram que não existe uma diferença significativa entre os dois tipos de Cloisite e velocidades de rotação e a interação. Embora a análise estatística não indica diferenças significativas nas HDT entre os nanocompósitos, pode-se notar ainda que existe um discreto efeito estabilizantes das nanoargilas. Provavelmente, um teor de nanoargila maior e com um modificador orgânico de compatibilidade com a resina, poderia aumentar o HDT de modo significativo.

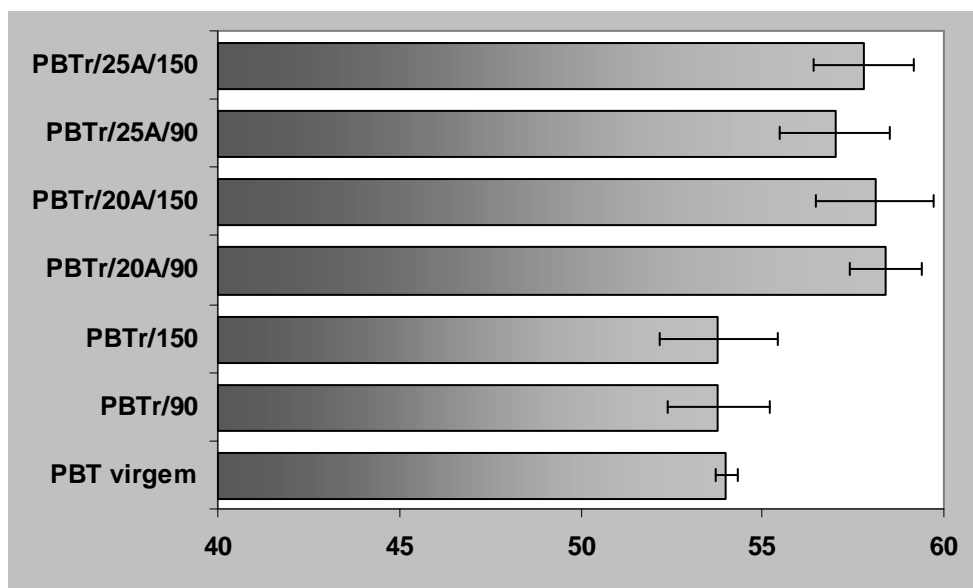


Figura 4.27: Temperatura de deflexão térmica (HDT) para os nanocompósitos de PBT reciclado, PBT reciclado e PBT virgem.

Os valores de HDT medidos para o PBT virgem são semelhantes aos encontrados na literatura técnica de alguns fabricantes dessa resina, conforme a Tabela 4.6.

Tabela 4.6: Temperatura de deflexão térmica (HDT) para o PBT virgem, comparada às especificações de fabricantes.

Composto	HDT(°C)
GEplastics [52](PBT-Valox)	54-55
Ticona [53] (PBT-Celanex)	55
Medido neste trabalho (PBT-Celanex)	54±1,3

4.5.3 Ensaio de tração e flexão

Na Tabela 4.7 são apresentadas as propriedades mecânicas de tração (realizados no laboratório do IMA/UFRJ por Saboya [96]) para os quatro sistemas de nanocompósito de PBT reciclado e Cloisite 20A e Cloisite 25A, a duas velocidades de rotação de 90 e 150 rpm. Como referência, foi incluído no ensaio de tração o PBT virgem e PBT reciclado a 90 e 150 rpm.

Tabela 4.7: Módulo de elasticidade sob tração (E), tensão σ_y e alongamento ϵ_y no limite de escoamento, tensão σ_b e alongamento ϵ_b na ruptura das amostras de PBT virgem, PBT reciclado a 90 e 150 rpm e os nanocompósitos de PBT reciclado (Cloisite 20A e 25A), obtidos por Saboya [96].

Compostos*	E (GPa)	σ_y (MPa)	ϵ_y (%)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)
PBT virgem	2,21±0,02	53,73±0,6	3,7±0,5	21,8±2,9	35,8±5,2
PBTr a 90 rpm	2,23±0,02	55,87±0,6	5,1±1,5	46,19±1,2	10,7±0,8
PBTr a 150rpm	2,24±0,02	55,69±0,5	4,0±0,2	45,53±1,5	11,0±0,6
PBTr/20A/90rpm	2,46±0,08	52,01±0,2	3,7±0,2	45,99±1,2	8,1±0,6
PBTr/20A/150rpm	2,60±0,02	54,12±0,2	3,3±0,1	51,67±0,6	4,5±0,4
PBTr/25A/90rpm	2,67±0,03	53,52±0,7	3,3±0,1	51,62±1,1	4,4±0,2
PBTr/ 25A/150rpm	2,71±0,05	53,89±0,7	3,3±0,1	53,42±1,2	4,0±0,2

*5 corpos de prova por ensaio

Os resultados do tratamento estatístico (ANOVA com 90 e 95% de confiança) para a variável de resposta "módulo de elasticidade sob tração" em função dos fatores tipo de argila Cloisite e velocidades de rotação da rosca, bem como modelo matemático dessa correlação são mostrados no Anexo D. A análise estatística indica que existem diferenças significativas entre os dois tipos de Cloisite e entre as velocidades de rotação, mas não é significativa a interação entre estes fatores a 95% de confiança. O tipo de argila foi transformado em variável quantitativa, assumindo o número de átomos de Carbono nas ramificações do modificador orgânico, como uma referência ao seu caráter organofílico. Isto é, foi atribuído o índice 1,0 para a argila Cloisite 20 A, porque esta tem 17,2 Carbonos em cada uma das duas ramificações de sebo hidrogenado ($17,2 \text{ C} / 17,2 \text{ C} = 1,0$), ver Figura 3.2. A argila Cloisite 25A tem uma ramificação com 8 Carbonos e uma de sebo hidrogenado com 17,2 Carbonos, assim foi atribuído o índice 0,465 ($8 \text{ C} / 17,2 \text{ C} = 0,465$). A Figura D3, do anexo, mostra a curva de contorno da resposta "módulo de elasticidade" obtida com o modelo matemático, indicando que o módulo aumenta significativamente quando a argila Cloisite 25A é usada no nanocompósito (menor caráter organofílico do que a Cloisite 20A), não sendo muito significativa a velocidade de rotação usada. Todavia, no caso da Cloisite 20A o aumento da velocidade de rotação da rosca para 150 rpm (maior velocidade de rotação ou menor tempo de residência) favorece o aumento do módulo de elasticidade do nanocompósito.

A Tabela 4.7 mostra os resultados do módulo de elasticidade ou de Young do nanocompósito de PBT reciclado com Cloisite 20A ou Cloisite 25A nas duas velocidades de rotação. O PBT reciclado com Cloisite 25A apresenta o maior módulo, em torno de 2,7 GPa, seja na velocidade de rotação de 90 ou 150 rpm, comparando ao módulo de 2,2 GPa para o PBT reciclado ou PBT virgem, usados como referência. Diferenças menores são verificados no módulo do PBTr com a Cloisite 20A, 2,46 GPa na velocidade de 90 rpm e 2,60 GPa a 150 rpm. Como evidenciado pelo modelo matemático, parece que ao aumentar a velocidade de rotação no processamento do nanocompósito com menor afinidade química entre a MMT organicamente modificada e o PBT há uma tendência ao aumento do seu módulo de elasticidade. Scatteia e colaboradores [19] também verificaram que um aumento da velocidade de cisalhamento favorece a dispersão de nanoargilas com menor afinidade química no nanocompósito. As imagens de MET dos nanocompósitos, após a moldagem por injeção (Figura 4.24), mostram que há certa melhoria na dispersão de Cloisite 20A na condição de processo de 150 rpm comparada à de 90 rpm. Os melhores resultados do módulo de elasticidade, sob tração, dos nanocompósitos de PBT reciclado com Cloisite 25A estão associados à obtenção de uma estrutura intercalada-esfoliada observada nas imagens de MET. Os resultados também estão de acordo com as análises DMTA, Figura 4.25, quando maiores módulos elásticos sob flexão (E') foram medidos para os nanocompósitos usando a Cloisite 25A, corroborando o efeito de reforço da estrutura esfoliada dessa argila na matriz polimérica, Acierno e colaboradores [20] relatam que para nanocompósitos de PBT virgem a 6 wt% de Cloisite 25A, os módulos sob tração foram de 2,4 GPa e 2,8 GPa a 90 rpm e 150 rpm, respectivamente (o PBT virgem apresenta o módulo cerca de 2 GPa). Portanto, nota-se que os nanocompósitos com PBT/MMT, seja com matriz virgem ou reciclada, são materiais interessantes com relação a tensões de tração.

Os Alongamentos na Ruptura dos nanocompósitos de PBT reciclado foram significativamente reduzidos comparados ao PBT virgem e reciclado, como é esperado no caso de reforço de termoplásticos de alto módulo [2]. Os resultados do tratamento estatístico (ANOVA com 90 e 95% de confiança) e os efeitos individuais dos fatores de Cloisite e velocidade de rotação, bem como suas interações e o modelo matemático para alongamento na ruptura são mostrados no Anexo E. Os resultados mostraram que existe

uma diferença significativa entre os dois tipos de Cloisite e velocidade de rotação e as interações.

As informações técnicas do composto virgem PBT, Ticona - Celanex 2002 [53], especificam um alongamento na ruptura (50mm/min) maior que 50%, o que é superior ao valor obtido neste trabalho $35,8\% \pm 5$ (Tabela 4.7). Por outro lado, as tensões na ruptura do nanocompósito de PBT reciclado entre 46 e 53 MPa e dos reciclados PBT (46 MPa) foram superiores aos valores do PBT virgem (21 MPa), que apresentou uma significativa deformação plástica. Foi observado que todos os nanocompósitos de PBT reciclados apresentaram uma maior rigidez e, portanto, menos dúcteis que o PBT virgem, e os alongamentos no ponto de escoamento mostraram alterações significativas.

Ensaio de resistência à tração destes nanocompósitos realizados no Laboratório da GEplastics são mostradas na Tabela 4.8. Os resultados do tratamento estatístico (ANOVA com 90 e 95% de confiança) e os efeitos individuais dos fatores de Cloisite e velocidade de rotação, bem como suas interações e o modelo matemático para alongamento na ruptura são mostrados no Anexo F. Os resultados mostraram que existe uma diferença significativa entre os dois tipos de Cloisite e velocidade de rotação e as interações. Observa-se que o tipo do Argila Cloisite é um fator significativo para melhorar a resistência à tração na ruptura e escoamento do composto de PBT reciclado, seja usando a velocidade de rotação de 90 ou 150 rpm, ainda que estatisticamente distintos, as medidas de resistência a tração dos nanocompósitos variam de um mínimo de 53,4 MPa a um máximo de 56,4 MPa para todas as quatro condições, isto é uma variação de 8% apenas.

Tabela 4.8: Resultados dos ensaios de tração do PBT virgem, PBT reciclado a 90 e 150 rpm e os nanocompósitos de PBT reciclado (Cloisite 20A e 25A), realizados em Lab. Ind.

Compostos*	Propriedades			
	σ_y (MPa)	ϵ_y (%)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)
PBT virgem	49,4 \pm 0,5	14,6 \pm 0,6	58,2 \pm 0,2	44,4 \pm 9,4
PBT reciclado a 90rpm	49,4 \pm 0,7	14,6 \pm 0,6	58,2 \pm 0,2	21,4 \pm 1,2
PBT reciclado a 150rpm	52,2 \pm 1,6	12,4 \pm 1,2	52,7 \pm 1,5	21,5 \pm 2,1
PBTr/20A/90rpm	56,0 \pm 0,5	7,6 \pm 0,1	56,4 \pm 0,2	14,0 \pm 2,6
PBTr/20A/150rpm	53,8 \pm 0,7	7,5 \pm 0,1	53,9 \pm 0,7	11,3 \pm 1,4
PBTr/25A/90rpm	53,9 \pm 1,7	7,3 \pm 0,3	54,0 \pm 0,6	9,8 \pm 1,8
PBTr/ 25A/150rpm	53,2 \pm 0,9	7,4 \pm 0,3	53,4 \pm 0,9	12,7 \pm 0,1

* 5 corpos de prova por ensaio

Foram feitos ensaios de tração com PBT virgem Celanex 2002 (PBT da Ticona) e obteve-se uma resistência a tração de $58,0 \pm 0,2$ MPa, este valor está muito próximo ao de 60 MPa dado pelo fabricante e a literatura (Tabela 4.9). Portanto, a resistência de tração à ruptura do PBT reciclado com nanoargila a 90 rpm, é praticamente do mesmo valor do PBT virgem. Isto indica que o nanocompósito de PBT reciclado pode substituir a PBT virgem, com apenas 5% em massa de nanoargila, sem necessitar de adição de PBT virgem na formulação. Os valores das propriedades de tração medidos para o PBT virgem são semelhantes aos encontrados na literatura técnica de alguns fabricantes dessa resina, conforme a Tabela 4.9.

Tabela 4.9: Resultados encontrados na literatura sobre ensaios de tração para PBT virgem

Autores	Propriedades				
	E (GPa)	σ_y (MPa)	ϵ_y (%)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)
[2]	2,0	-	-	52	250
[20]	$2,70 \pm 0,1$	-	-	$89,9 \pm 1,16$	-
[52]	-	-	-	48-55	100-300
[53]	2,6	-	4	60	>50
[66]	$2,0^c$	53^c	$5,5^c$	60^c	373^c
	$2,1^d$	43^d	$1,1^d$	42^d	287^d
[97]	1,37	-	3	41	-
[98]	$2,18 \pm 0,2^a$	-	-	$44,0 \pm 4,2^a$	$132,0 \pm 5,0^a$
	$2,14 \pm 0,2^b$	-	-	$55,2 \pm 4,8^b$	$190,0 \pm 15,2^b$

^aPBT ($\eta = 0,74 \text{ dLg}^{-1}$), ^bPBT ($\eta = 1,48 \text{ dLg}^{-1}$), ^cPBT (90 rpm), ^dPBT (150 rpm)

Os resultados obtidos tanto no laboratório da universidade do IMA e no laboratório de indústria da GE Plastics, observados nas Tabelas: 4.7 e 4.8 respectivamente, mostram que existe uma diferença nos valores das propriedades de tração, que pode ser atribuído às velocidades de deslocamento: 25 mm/min para laboratório da universidade (IMA) e 50mm/min para laboratório da indústria (GePlastics) ou processo de análise.

Resultados dos ensaios de flexão foram obtidos na tese de Saboya [96]. A Figura 4.28 mostra os valores dos ensaios de flexão para os nanocompósitos com um aumento significativo no módulo de flexão utilizando Cloisite 20A ou Cloisite 25A com cinco corpos de prova por ensaio. Análise estatística de 95% de confiança mostrou que existe uma diferença significativa entre os dois tipos de argilas MMT organicamente modificados,

sendo que o nanocompósito com Cloisite 25A apresenta valor mais elevado de módulo de flexão, em torno de 2,9 GPa, em comparação com 2,4 GPa encontrado para PBT reciclados ou virgem. O módulo de flexão (2,82 GPa) determinado para o nanocompósito com Cloisite 20A a 150 rpm foi ligeiramente superior a 90 rpm (2,74 GPa) e próximo do nanocompósitos com Cloisite 25A (2,85 a 2,90 GPa). Portanto não há uma diferença significativa para as velocidades de rotação (rpm). Estes resultados estão de acordo com as análises morfológicas (XRD e MET), que mostra a obtenção de uma estrutura de esfoliação parcial como verificado para o nanocompósitos de PBT reciclado utilizando Cloisite 25 A e de uma estrutura intercalada usando Cloisite 20A.

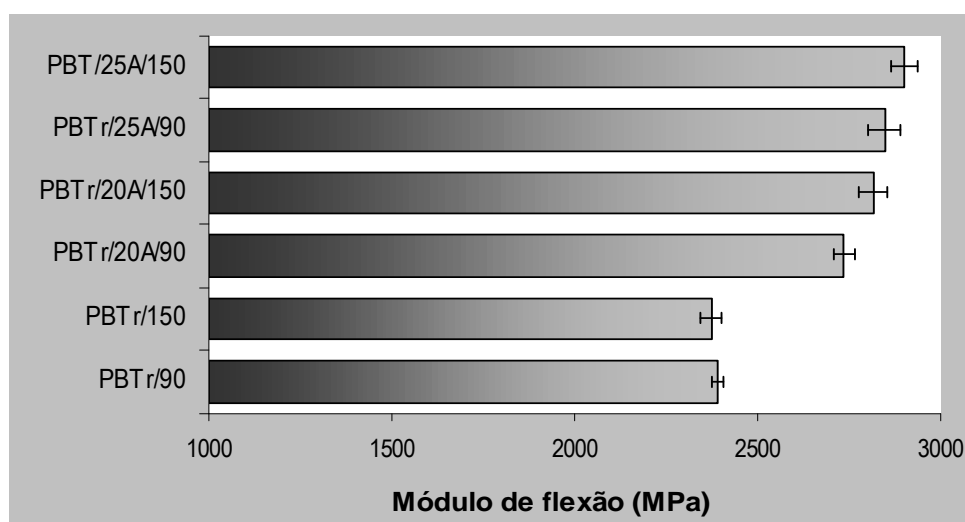


Figura 4.28: Comportamento de Modulo de flexão [96]

Os valores das propriedades de módulo de flexão medidos para o PBT virgem são semelhantes aos encontrados na literatura técnica de alguns fabricantes dessa resina, conforme a Tabela 4.10.

Tabela 4.10: Resultados encontrados na literatura para o módulo de flexão de PBT virgem.

Autores ou Especificação	Módulo de flexão (MPa)	Tensão de flexão (MPa)
Federici [2]	-	85
GEplastics (PBT-valox) [52]	2210-2410	81-90
Ticona (PBT-celanex) [53]	2500	80
Saboya [96] IMA (PBT-celanex)	2434±29	81,5±0,5

4.5.4 Ensaio de impacto Izod

A Figura 4.29 apresenta as propriedades de resistência ao impacto para os quatro sistemas de nanocompósitos de PBT reciclado e Cloisite 20A e Cloisite 25A, a duas velocidades de rotação de 90 e 150 rpm. Como referência, foi incluído o ensaio de impacto dos PBT virgem e PBT reciclado processados a velocidades de rotação de 90 e 150 rpm. Os resultados do tratamento estatístico (ANOVA 95% de confiança) e os efeitos individuais dos fatores de Cloisite e velocidade de rotação, bem como suas interações do HDT são mostrados no Anexo G. Os resultados mostraram que não existe uma diferença significativa entre os dois tipos de Cloisite e velocidade de rotação e a interação desses fatores.

Tabela 4.11: Valores de resistência ao impacto de PBT

Compostos	J/m
PBT virgem	45,8±1,9
PBTr/ 90	35,0±0,0
PBTr/150	37,5±0,0
PBTr/20A90	37,1±2,6
PBTr/20A150	34,6±3,8
PBTr/25A90	34,6±4,7
PBTr/25A150	33,3±0,7

O PBT é um termoplástico muito sensível a pequenos riscos, como o entalhe feito no corpo de prova para impacto. A Tabela 4.11 mostra que os compostos de PBTr/MMT apresentaram valores menores de resistência ao impacto comparados aos PBT sem cargas, virgem ou reciclado. Isto poderia indicar que as lamelas de argila dispersas na matriz de PBT, seriam domínios de ordem nanométrica que concentram tensões sob impacto e fragilizam a matriz polimérica.

Paiva e colaboradores [99] trabalharam com nanocompósitos de polipropileno (PP) com nanoargila: (PP-g-AM) da Atofina e a argila montmorilonita Cloisite 20A, relataram que a formação de nanocompósitos não proporcionou melhorias na propriedade de resistência ao impacto do polipropileno.

Yao e colaboradores [100] relatam que à presença de agente compatibilizante e argila organofílica pode aumentar a resistência ao impacto do material. Mas, a argila poderia absorver a energia do impacto e reduzir a propagação de microfissuras.

4.6 CORRELAÇÃO ENTRE AS PROPRIEDADES FÍSICAS, PROCESSAMENTO E A ESTRUTURA DOS NANOCOMPÓSITOS DE PBT RECICLADO.

Algumas das principais propriedades físicas dos nanocompósitos de PBT reciclado (com 5% em massa de argila organicamente modificada) apresentaram uma significativa melhoria em relação ao PBT reciclado e mesmo do PBT virgem, como: módulo de elasticidade sob esforço de tração (2,7 GPa contra 2,2 GPa do virgem), tensão de ruptura sob tração (53 MPa contra 21 MPa do virgem), módulo de elasticidade sob flexão em 3 pontos (2,9 GPa contra 2,4 GPa do virgem), módulo de elasticidade em condições dinâmico-mecânicas em função da temperatura (1,6 GPa a 50°C contra 1,3 GPa do virgem). Nanocompósitos de PBT reciclado poderiam substituir o PBT virgem, com apenas 5% em massa de nanoargila, ainda que apresentem tenacidade reduzida.

Deve-se considerar que os PBT reciclados estudados, com pigmentação preta, tem baixa tenacidade comparado ao PBT virgem, pigmentação branca. Isto poderia ser uma influência do pigmento preto, provavelmente negro de fumo e seus efeitos de granulometria e dispersão na matriz; ainda que, em pigmentação, os teores são relativamente baixos. Por outro lado, nas medidas de viscosidade intrínseca do PBT reciclado obteve-se $0,93 \pm 0,01$ dL/g e para o PBT virgem $0,91 \pm 0,02$ dL/g, diferenças estatisticamente não significativas, mas que indicam um aumento da massa molar do reciclado, provavelmente degradação por reticulação das cadeias. Aumento de viscosidade, também, é verificado nas medidas reológicas, quando a viscosidade do fundido para o PBT reciclado foi pouco superior à do PBT virgem, para todas as taxas de cisalhamento. Seriam estes fatores responsáveis pela perda de tenacidade do PBT virgem? Quanto aos PBT reciclados, após o reproprocessamento na extrusora de rosca-dupla, foi observada uma discreta diminuição da viscosidade intrínseca: $0,88 \pm 0,01$ dL/g e $0,87 \pm 0,01$ dL/g, respectivamente para 90 rpm e 150 rpm.

A temperatura de deflexão ao calor (HDT) entre os nanocompósitos de PBT reciclado não apresentou diferenças significativas, em torno de 59°C, embora tenha melhorado em relação ao PBT virgem ou reciclado (53°C), não permitem aumentar a classe térmica destes materiais. Talvez, a cristalinidade apresentada por estes nanocompósitos não seja suficiente (inferior a 30%) para promover uma melhoria na HDT no teor usado de 5% em massa de nanoargila. Na tentativa de obter altos graus de cristalinidade, na moldagem

por injeção dos corpos de prova, foram estabelecidas condições de processamento para favorecer a cristalização do PBT, como: temperatura do molde a 80°C e ciclo de moldagem de 60 s. Provavelmente, outras condições de processo devem ser investigadas para elevar o grau de cristalinidade do PBT, aumentando a temperatura do molde (por exemplo a 95°C) e/ou o tempo de ciclo. A temperatura de recristalização dos nanocompósitos de PBT reciclado, medida por DSC, foi de cerca 197°C. O efeito nucleante na cristalização do PBT poderia também ser estudado com outro tipo de modificador orgânico da argila, isto é, com melhor afinidade química ao PBT. A resistência ao impacto dos nanocompósitos de PBT reciclado, cerca 35 J/m seja para a Cloisite 20A como para a Cloisite 25A, não foi tão satisfatória comparada com a do PBT virgem (46 J/m), provavelmente devido ao material particulado gerar concentrações de tensões localizadas, reduzindo a resistência ao impacto do PBT. Este termoplástico, em geral, tem baixa resistência ao impacto com entalhe no corpo de prova.

A velocidade de propagação de chama não supera os 38 mm/min para todos os compostos estudados: PBT virgem, reciclado e nanocompósitos; assim, todos obtiveram a classificação UL94-HB. O PBT virgem e os reciclados processados a 90 e 150 rpm registraram gotejamento de material incandescente constante, mas sem queima total do corpo de prova. Os nanocompósitos de PBTr/MMT registraram queima total do corpo de prova, sem gotejamento de chama, possivelmente devido à rápida propagação da chama.

Entre os nanocompósitos estudados os melhores resultados foram obtidos com a argila montmorilonita organicamente modificada Cloisite 25A, com menor característica organofílica do que a Cloisite 20A. O processo por intercalação do fundido, em extrusora de rosca-dupla, foi adequado para preparar os nanocompósitos. A morfologia, analisada via MET, das partículas de Cloisite 25A nos nanocompósitos consiste de muitas simples camadas e finas multicamadas empilhadas e uniformemente dispersas na matriz do PBT reciclado. Há alguma evidência para a Cloisite 20A, a formação de empilhamentos espessos de partículas de argila e alguns aglomerados, nas duas taxas de cisalhamento investigadas.

Parece que os dois níveis de velocidade de rotação utilizados, 90 rpm e 150 rpm, não tiveram um efeito significativo na dispersão/esfoliação da argila, quando analisados por DRX e MET. Todavia, observa-se uma tendência de melhoria nas propriedades mecânicas

quando o nanocompósito é processado a 150 rpm. Análises por reometria capilar, DSC e DMTA identificaram diferenças no comportamento do nanocompósito de PBT reciclado com a Cloisite 25A em relação à Cloisite 20A, não tão definidas nas análises de MET. Provavelmente, uma maior velocidade de rotação (inferida a 150 rpm) favorece a dispersão/esfoliação da argila no composto de PBT reciclado do que um maior tempo de residência (inferida a 90 rpm) na extrusora.

CONCLUSÕES

Nanocompósitos de PBT reciclado, de origem primária, com 5% em massa de montmorilonita organicamente modificada (Cloisite 20A e Cloisite 25A) foram obtidos via processo por intercalação do fundido em extrusora de rosca-dupla co-rotacional. Os elementos de mistura utilizados, na rosca-dupla, com configuração KB90/13/8 mostraram-se adequados na preparação dos nanocompósitos por favorecer o contra-fluxo e aumentar o tempo de residência do fundido. Verificou-se uma parcial esfoliação da argila Cloisite 25A, de melhor afinidade química com a matriz polimérica do que a Cloisite 20A. As duas taxas de cisalhamento, ou velocidades de rotação a 90 e 150 rpm, investigadas não mostraram diferenças significativas neste processo de dispersão.

A morfologia dos nanocompósitos utilizando a argila Cloisite 25A, parcialmente esfoliada, é formada por simples camadas e finas multicamadas, uniformemente dispersas na matriz do PBT reciclado. A Cloisite 20A apresentou morfologia intercalada, com uma formação de espessos empilhamentos de partículas de argila e alguns aglomerados.

As propriedades mecânicas dos nanocompósitos de PBT reciclado apresentaram uma significativa melhoria em relação ao PBT reciclado e mesmo ao PBT virgem, em especial os módulos de elasticidade sob tração e sob flexão.

As análises realizadas com os nanocompósitos de PBT reciclado para sua caracterização estrutural (DRX), morfológica (MET), térmica (DSC, TGA), dinâmico-mecânica (DMTA) e reológica (Reometria Capilar) revelaram que a montmorilonita organicamente modificada Cloisite 25A, comparada com a Cloisite 20A, apresenta:

- i) melhor dispersão na matriz de PBT, apresentando lamelas parcialmente esfoliadas, comparando com a estrutura intercalada da Cloisite 20A;
- ii) melhoria na estabilidade térmica do composto no estado fundido;
- iii) alteração do grau de cristalinidade da matriz de PBT, embora as T_m e T_c se mantenham constantes nos nanocompósitos;

iv) as T_g dos nanocompósitos apresentam uma tendência de aumento, embora não significativa;

v) aumento discreto da pseudoplasticidade do composto nas taxas de cisalhamento relativas aos processos de extrusão e moldagem por injeção.

O uso de argilas organicamente modificadas, comerciais, poderia ser muito interessante para reforçar PBT reciclado, quando rigidez é requerida ao material. Modificadores orgânicos com características estruturais aromáticas, semelhantes ao PBT, seriam até mais vantajosos. Nanocompósitos de termoplásticos de engenharia reciclados podem agregar valor técnico-econômico e atender questões ambientais na fabricação de produtos e componentes, como no caso deste PBT reciclado de origem primária nos principais setores industriais em que é aplicado: eletro-eletrônica, automotiva, eletrodomésticos.

TRABALHOS FUTUROS

Realizar um estudo a diferentes torques no processo por extrusão de MMT organicamente modificadas e Poli(tereftalato de butileno) reciclado.

Usar uma montmorilonita organicamente modificada com grupos aromáticos para obter melhor afinidade com a matriz de PBT para aumentar a esfoliação e dispersão da argila na matriz polimérica

Preparar um *masterbatch* no processo de extrusão, para melhorar as dispersões do MMT na matriz polimérica.

Realizar estudos sistemáticos na escolha de outras configurações para os discos de malaxagem no processo de extrusão com rosca-dupla.

Realizar ensaio de reológicos dinâmicos com varredura de frequência para verificar o tipo de estrutura de dispersão (esfoliado ou intercalado) dos nanocompósitos.

BIBLIOGRAFIA

- 1 JADHAV, J.Y.; KANTOR, S.W. *Thermoplastic polyesters in: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. John Wiley & Sons, 2° ed., 12, pp.217-256, 1985.
- 2 FEDERICI C., GIANNOTTA, G., *Polimeri Termoplastici*. Tecinche Nuove Ed., Milano, 1991.
- 3 ITO, E.N.; PESSAN, L.A. HAGE, E.J.; COVAS, J.A. Análise do desenvolvimento morfológico da blenda polimérica PBT/ABS durante as etapas de mistura por extrusão e moldagem por injeção. *Polímeros* vol.14 no.2 São Carlos Apr./June 2004.
- 4 LUO, J.L., DANIEL, I.M. Characterization and modeling of mechanical behavior of polymer/clay nanocomposites. *Composites Science and Technology*, v.63, p.1067-1616, 2003.
- 5 YANG, F. AND NELSON, G.L. *Flame Retardant or Not: Fire Performance of Polystyrene/Silica Nanocomposites Prepared via Extrusion* In: The Fourteenth Annual BCC Conference on Flame Retardancy, 2003, Proceedings, 2003.
- 6 WANG, K.H; CHOI, M.H.; KOO, C.M.; CHOI, Y.S.; CHUNG, I.J. Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clay nanocomposites. *Polymer*, v. 42, p. 9819-9826, 2001.
- 7 FORNES, T.D.; PAUL, D.R. Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories. *Polymer*, 44. P.4993, 2003.
- 8 WYPYCH, G. Handbook of Fillers, 2nd.ed. *Plastic Design Library*, N. York, 1999.
- 9 GARCÍA-LÓPEZ, D., PICAZO, O.; MERINO, J.C.; PASTOR, J.M. Polypropylene-clay Nanocomposites: Effect of Compatibilizing Agents on Clay Dispersion. *European Polymer Journal*, 39, 945-950, 2003.

-
- 10 ZANATA, F. Nanocompósitos a base de Poli(tereftalato de butileno) reciclado e argilas organofílicas. Relatório Final PIBIC / UNICAMP, Agosto, 2007.
- 11 BISWAS. M.; SINHA, RAY, S. Recent progress in synthesis and evaluation of polymer–montmorillonite nanocomposites. *Adv. Polym. Sci.*, 155, 167–221, 2001.
- 12 GIANNELIS, E.P. Polymer- layered silicate nanocomposites: synthesis, properties and applications. *Appl. Organomet. Chem.*, 12, 675–80, 1998.
- 13 XU, R.; MANIAS, E.; SNYDER, A.J.; RUNT, J. New biomedical poly(urethane urea)-layered silicate nanocomposites. *Macromolecules*, 34, 337–9, 2001.
- 14 GILMAN, J.W.; JACKSON, C.L.; MORGAN, A.B.; HARRIS, JR.R.; MANIAS, E.; GIANNELIS E.P.; WUTHENOW, M.; HILTON, D.; PHILLIPS, S.H. Flammability properties of polymer-layered silicate nanocomposites Propylene and polystyrene nanocomposites. *Chem. Mater.*;12, 1866–73, 2000.
- 15 SINHA, R.S.; YAMADA, K.; OKAMOTO, M.; UEDA, K. New polylactide/layered silicate nanocomposite: a novel biodegradable material. *Nano Lett.*, 2, 1093–6., 2002.
- 16 LAN, T.; KAVIRATNA, P. D. & PINNAVAIA, T. J. Mechanism of Clay Tactoid Exfoliation in Epoxy-Clay Nanocomposites. *Chemistry of Materials*, 7, p. 2144 –2150, 1995.
- 17 AMIYA, R.T.; ENGIN, B.; STEPHEN, KUKUREKA, N.; MACKNIGHT, J. Poly(butylene terephthalate) Nanocomposites Prepared by in-Situ Polymerization. *Macromolecules*, 36, 8593-8595, 2003.
- 18 CHANG, Y.W.; KIM, S.; KYUNG, Y. Poly(butylene terephthalate)–clay nanocomposites prepared by melt intercalation: morphology and thermo mechanical properties. *Polymer International*, Volume 54, Number 2, p.348-353(6), 2005.

-
- 19 SCATTEIA, L.; SACARFATO, P.; ACIERNO, D. Processing, rheology and struture of melt compounded PBT-Clay nanocomposites having different chemical composition. *e Polymers*, 023, 2006.
- 20 ACIERNO, D.; SCARFATO, P.; AMENDOLA, E.; NOCERINO, G.; COSTA, G. Preparation and characterization of PBT nanocomposites compounded with different montmorillonites. *Polymer Engineering and Science*, 44(6), 1012-1018, 2004.
- 21 MAUDE, C.; BERTOLUCI, G.; FROELICH, D.; VIOT, F. in: PROCEEDINGS OF 13TH. CIRP INT. CONF, *on Life Cycle Eng.*, 311-316, 2006.
- 22 ROCO, M.C.; BAINBRIDSE W.S. *Societal Implications of Nanoscience and Nanotechnology*. Edited by Kluwer Academic Publishers, 2001.
- 23 NANOTECH. *Introdução à Nanotecnologia*. Acessado em 05/05/2007: http://www.ica.ele.puc-rio.br/nanotech/nano_introducao.asp
- 24 DREXLER, E.; PETERSON, C.; PERGAMIT, G. Unbounding the Future: *The Nanotechnology Revolution*, William Morrow and Company, Inc. New York, 1991
- 25 NAM, P.; H.A. Hierarchical structure and properties of intercalated polypropylene/clay nanocomposites. *Polymer*, v. 42, p. 9633-9640, 2001.
- 26 ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering*, v. 28, p. 1-36, 2000.
- 27 BOESEL, L.F. *Nanocompósitos de Poli (Tereftalato de Etileno e Argila)*. São Carlos, Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar, Dissertação de Mestrado, 2001.
- 28 KORNMAN, X. *Synthesis and characterization of thermoset-caly nanocomposites: Introduction*. Lulea Tekniska Univeresitet, 2000.
- 29 BEALL, G.W. *Intercalates and exfoliates formed with oligomers and polymers and composite*. International Corporation, Patent number: 5877248, 1999.

-
- 30 KORNMAN, X.; LINDBERG, H. & BERLUND, L. A. Synthesis of epoxy–clay nanocomposites. Influence of the nature of the curing agent on structure. *Polymer*, 42, p. 4493, 2001.
- 31 GIANNELIS, E. Polymer Layered Silicate Nanocomposites. *Adv. Mater.*, 8(1): 29-35, 1996.
- 32 FORNES, T.D.; PAUL, D.R. Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories. *Polymer*, 44. P.4993, 2003.
- 33 ZHU, J. Thermal Satability and flame retardancy of poly (methyl methacrylate) – clay nanocompósites. *Polymer Degradation and Stability*, v.77, p.253-258, 2002.
- 34 GILMAN, J.W., Flammability and thermal satability studies of polymer-layered silicate (clay) nancomposites. *Apply. Clay Sci.*, v. 15, p.31-49, 1999.
- 35 LAN, T.; KAVIRATNA, P.D.; PINNAVAIA, T.J., Mechanism of Clay Tactoid Exfoliation in Epoxy-Clay Nanocomposites. *Chemistry of Materials*, 7, p. 2144 –2150, 1995.
- 36 KRISHNAMOORTI, R.; YUREKLY, K. Rheolohy of polymer layered silicate nanocomposites. *Current Opnion, Colloid & interfase Science*, v.6, p.464-470, 2000.
- 37 RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/Layered Silicate Nanocompósites: A Review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, 28, 1539-1641, 2003.
- 38 LUO, J.L.; DANIEL, I.M. Characterization and modeling of mechanical behavior of polymer/clay nanocomposites. *Composites Science and Technology*, v.63, p.1067-1616, 2003.
- 39 SANTOS, P. S. *Ciência e Tecnologia de Argilas*. Ed. Edgard Blucher, São Paulo,1989.
- 40 BERGAYA, F.; LAGALY, G. Surface modification of clay minerals. *Applied Clay Science*, 19, p 1-3, 2001.

- 41 BALJINDER, K.K. *Nanocomposites*. Faculty of Technology, Bolton Institute, Bolton, fire retardants materials, HORROCKS, A.R., PRINCE, D., WOODHEAD Publishing, 2001
- 42 DIAZ, F.R.; ABREU, L.D.V.; SANTOS, P.S. Preparação e propriedades reológicas de argilas esmectíticas organofílicas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 37, Curitiba, p.988-995, 1993.
- 43 FISCHER, H. Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications. *Materials Science and Engineering*, p.1-10, 2003.
- 44 PETRIE, E.M. *Nanomaterials in adhesives and Sealant*, Special Chem. Adhesive & Sealant em: www.specialchem.com, acessado em 20/08 de 2007.
- 45 SOUTHERN CLAY PRODUCTS. *Whi Cloisite in*: www.nanoclay.com/# acessado em 20/08 de 2006.
- 46 PNUD. *Educação Ambiental na Escola e na Comunidade*. Brasília: Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento/ONU, 1998.
- 47 PACHECO, E.B.; HEMAIS, C.A. Mercado para Produtos Reciclados à Base de ET/HDPE/Ionômero. *Polímeros*, vol.9 n.4, 1999.
- 48 FURTADO, M.R. Aplicações novas prometem dobrar o uso de reciclados. *Revista plástico moderno*, São Paulo, n.26, p.8-20, 1996.
- 49 GUIMARÃES, A. *O PBT-Valox* em: www.agi.pt/frames/produto.asp. Acessado em 28/08 de 2007.
- 50 GOMES, D.E.B.; MEDINA, H.V. Estudo sobre a reciclagem na indústria automotiva e sua inserção em um ambiente virtual de ensino. In: *XI Jornada de iniciação científica*, RJ, CETEM, 2001.
- 51 HAMMOND, P.T. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier Ltd. 2001

- 52 GE PLASTICS. *Resina de Poli(tereftalato de Butileno)*em: www.geoplastics.com, acessado em 23/08 de 2007.
- 53 TICONA ENGINEERING POLYMER. *Celanex PBT*. em: www.ticona.com, acessado em 23/08 de 2007
- 54 BARNES, H. A., HUTTON, J. F., WALTERS, K. *An introduction to rheology*. 1. ed. New York: Elsevier, p.199, 1989.
- 55 BRETAS, R.E.S.; DAVILA, M.D. *Reologia de Polímeros Fundidos*. Edufscar, São Carlos, 2000.
- 56 MACOSKO, C.W. *Rheology Principles, Measurements and Applications*. Wiley-VCH, New York (1994).
- 57 MANRICH, S. *Processamento de termoplásticos*. Editora: Artliber, 2005
- 58 CHARRIER, J.M. *Processing Techniques: Extrusion, in Polymeric Materials and Processing: plastics, elastomer and composites*, Oxford University Presss, p.380-399, 1990.
- 59 PLASTIVIDA. *Associação Brasileira da Indústria Química*. em www.plastivida.org.br, acessado em 07/08 de 2004.
- 60 GRIFF, A.L. *Plastics extrusion Operating manual*. Edison Tech, Services, Bethesda, EUA, 1995.
- 61 EMARP. *Parafuso de Arquimedes*. em: <http://www.emarp.pt/home.html> acessado em 30/11 de 2007.
- 62 BLASS, A. *Processamento de Polímeros*. Ed. Universidade Federal de Santa. Catarina, Florianópolis, 2ª. Ed., 1988.
- 63 STEVENS, M. J.; COVAS, J. A. *Extruder Principles and Operation*. 2ª ed., Ed. Chapman & Hall, 1995.

-
- 64 GRISKEY, R.G. *Polymer Process: Extrusion in Polymer process Engineering*, Chapman & Hall, p.278-310, 1995.
- 65 SARFATO, P.; SCATTEIA, L. COSTA, G. ACIERNO, D. Effect of the Organoclay Structure on Morphology and Rheological Response of PBT Nanocomposites. *Macromol. Symp*, 228, 125-137, 2005.
- 66 ACIERNO, D.; AMENDOLA, E.; CALLEGARO, G.; NAPOLITANO, G. Innovative Poly(Butylene Terephthalate) Based Nanocomposites: a Preliminary Investigation. *Macromol. Symp*, 247, 120–128, 2007
- 67 ORÉFICE, R. *Processamento de polímeros*. Laboratório de Engenharia de Polímeros e compósitos, Labcom, UFMG, 2007
- 68 SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C. *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. Rios de Janeiro: LTC, p.460, 2000.
- 69 KAWANO, Y. *Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho*. In: Sebastião V. Canevarolo Jr. (Org.). *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. 1ª ed. São Paulo: Artliber Editora Ltda., p. 17-39, 2004.
- 70 JOHNSTON, E.E., RATNER, B.D. Surface characterization of plasma deposited organic thin films. *Journal of Electron Spectroscopy*, v. 81, p. 303-314, 1996.
- 71 CHEREMISINOFF, N.P., *Polymer Characterization*. Laboratory Techniques and Analysis, Williams Andrew, p.17-27, 1996.
- 72 KATTI, K. and KATTI, D. Effect of Clay-Water Interactions On Swelling In Montmorillonite Clay. In: ASCE ENGINEERING MECHANICS CONFERENCE, July 16-18, University of Washington Seattle, 2003.
- 73 BALJINDER, K.K. *Nanocompósitos, Faculty of Technology*. Bolton Institute, Bolton, fire retardant materials, HORROCKS, A.R., PRINCE, D., WOODHEAD Publishing, 2001.

-
- 74 RICHARD, R.; CHARLES, A. *Encyclopedia of material characterization*. surface, interface, thin film, Ed. Brundle, p.57-99, 1992.
- 75 WILLIAMS D.B.; CARTER. C.B., in: *Transmission Electron Microscopy*. Plenum Press, New York, p.5, 1996.
- 76 KAWASUMI, M.; HASEGAWA, N.; KATO, M.; USUKI, A.; OKADA, A., Preparation and Mechanical Properties of Polypropylene-Clay Hybrids. *Macromolecules*, 30 (20), 6333 -6338, 1997.
- 77 NIELSEN, L. W. *Mechanical Properties of Polymers and Composites*. Marcel Dekker, INC.: New York, vol. 1 e 2, 1974.
- 78 MCCRUM, N.G.; BUCKLEY, C.P.; BUCKNALL, C.B. *Principles of Polymer Engineering*. 2nd ed., Oxford University Press Inc.: New York, cap.4, 1997.
- 79 MENARD, P. K. *Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction*, CRC Press LLC: New York, 1999.
- 80 WETTON, R. E. *Developments in Polymer Characterization*. Dawkins, J. V., ed.; Elsevier Applied Sci. Publishers: London, p.179, 1986.
- 81 MCKENNA, G.B. *Comprehensive Polymer Science*, vol. 2, Allen, G.; Bevington, J. C., eds, Pergamon Press: Oxford, p. 311, 1989.
- 82 COLLINGS, P.J.; HIRD, M. *Introduction to Liquid Crystals (Chemistry and Physics)*. Taylor and Francis, London (1997).
- 83 DUARTE, E.L. *Estudo de Fases Termotrópicas por Microscopia Óptica, Medidas de Densidade, Entálpicas e Espalhamento de Raios X*. Dissertação (Mestrado em Física), Instituto de Física Universidade de São Paulo, 2000.
- 84 WENDHAUSEN, P. A. *Análise térmica de materiais*. Engenharia de materiais e caracterização de materiais, UFSC, 2002.

- 85 TURI, E.A. *Thermal Characterization of Polymeric Materials*. Academic Press, 2^a. Ed., volume 1, California USA, 1997.
- 86 SOLOMON, O.F.; CIUTA, I.Z. Détermination de la viscosité intrinsèque de solutions de polymères par une simple détermination de la viscosité. *J Appl Polym Sci* VI, p. 683–686, 1962.
- 87 QUIMICA. *Físico-Química Experimental II*. Determinação da Viscosidade Intrínseca e da Massa Molar de um Polímero - apostila, UFSC, 2007.
- 88 BORMAN, W.F.H., Molecular Weight-Viscosity Relationships for Poly (1 4-butylene Terephthalate). *Journal of Applied Polymer Science*, 22, p. 2119-2126, 1978.
- 89 MANO, ELOISA B. *Polímeros como materiais de engenharia*. Ed.Edgard Blücher, S.Paulo, 1991.
- 90 BOYER, H. *Atlas of stress-strain curves*. In: ASM INTERNATIONAL, 2ND PRINTING, Materials Park, 1990.
- 91 UL 94. *Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances*. Fire Testing Technology Ltd, 2007.
- 92 KIM, J., NICHOLS, M.E., ROBERTSON, R.E. The Annealing and Thermal Analysis of Poly(butylene terephthalate). *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, v. 32, 887-899 (1994).
- 93 RAO, C.N.R. *Chemical applications of infrared spectroscopy*. Imprenta New York: Academic, 683p, 1963.
- 94 RIGHETTI, M.C. Structural reorganization in poly(buthylene terephthalate) during fusion. *Macromolecules*, v.37, pp.9027, 2004.

- 95 CANEVAROLO, S.V. *Técnica de caracterização de polímeros*. São Paulo: Artliber, p. 17-39, 2003.
- 96 SABOYA, D. *Nanocompósitos de PBT reciclado e argilas orgnofílicas: propriedades mecânicas*. Dissertação de mestrado, (Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas, 2007.
- 97 CHANG, J.H.; MUN, K.M. Synthesis and characterization of poly(butylene terephthalate) nanocomposite fibers: Thermo-mechanical properties and morphology. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 100, 2 , p.1247 – 1254, 2006.
- 98 CHANG, Y.W.; KIM, S.; KYUNG, Y. Poly(butylene terephthalate)–clay nanocomposites prepared by melt intercalation: morphology and thermomechanical properties. *Polymer International*, Volume 54, Number 2, p.348-353(6), 2005.
- 99 PAIVA, L. B.; MORALES, A.R.; GUIMARÃES, T.R. Mechanical properties of polypropylene and organophilic montmorillonite nanocomposites. *Polímeros*, v.16 n.2 São Carlos abr./jun, 2006.
- 100 YAO, H; ZHU, J.; WILKIE, C.A. Crown ether-modified clays and their polystyrene nanocomposites. *Polym. Eng. and Sci.*, v.42, n.9, p.1808-1814, 2002.

ANEXOS

ANEXO A

Tabela A1: Valores dos ensaios mecânicos

Nanocompósito (amostras)	Níveis		LAB. UNIV. [96]			LAB. IND.		
			Modulo de Young (MPa)	Resistência a tração (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Resistência a tração (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Resistência ao impacto (J/m)
20A/90	-1	-1	2319	44,52	8,667	55,68	13,03	36,3
20A/90	-1	-1	2480	47,58	7,03	56,25	17,53	35
20A/90	-1	-1	2509	46,9	8,092	56,53	12,0	40
20A/90	-1	-1	2514	45,48	8,267	56,39	15,54	
20A/90	-1	-1	2477	45,49	8,615	56,34	11,6	
20A/150	-1	1	2618	52	4,216	54,32	10,91	31,3
20A/150	-1	1	2608	51,64	4,303	53,63	11,04	33,8
20A/150	-1	1	2582	52,28	4,364	53,63	9,9	38,8
20A/150	-1	1	2586	51,62	4,8	54,63	11,06	
20A/150	-1	1	2602	50,78	5,061	53,01	13,65	
25A/90	1	-1	2690	53,22	4,051	53,04	5,79	40
25A/90	1	-1	2690	52,2	4,268	54,12	9,79	32,5
25A/90	1	-1	2664	51,51	4,608	54,03	10,58	31,3
25A/90	1	-1	2627	50,62	4,382	54,64	9,83	
25A/90	1	-1	2652	50,54	4,53	54,17	11,79	
25A/150	1	1	2650	54,59	3,682	52,64	10,18	33,8
25A/150	1	1	2738	54,59	3,88	53,66	13	32,5
25A/150	1	1	2779	51,74	4,189	52,25	10,4	33,8
25A/150	1	1	2734	52,93	3,984	53,94	9,18	
25A/150	1	1	2652	53,25	4,118	54,53	9,3	

Tabela B2: Equações de variáveis não codificados

$$X_A = \frac{0,7325 - \text{Cloisite}}{0,2675}$$

$$X_B = \frac{\text{Velocidade} - 120}{30}$$

ANEXO B
TRATAMENTO ESTATÍSTICO PARA ÍNDICE DE FLUIDEZ

Tabela B1: Análise de variância (α : 0,95 de nível de confiança) de índice de fluidez do PBT reciclado (granulometria/laminas)

Efeitos de var.	SQ	Gl	MQ	F	p
Entre grupos	6,415833	3	2,138611	2,780426	0,110029
Dentro dos grupos	6,153333	8	0,769167		
Total	12,56917	11			

Tabela B2: Análise de variância (α : 0,95 de nível de confiança) de índice de fluidez do PBT reciclado (granulometria/peneiras)

Efeitos de var.	SQ	Gl	MQ	F	p
Entre grupos	0,26	2	0,13	2,785714	0,13941
Dentro dos grupos	0,28	6	0,046667		
Total	0,54	8			

ANEXO C

TRATAMENTO ESTATÍSTICO PARA HDT

Tabela C1: Coeficiente de regressão para HDT (α : 0,95)

Factor	Regr. Coefficients; Var.:HDT (C); R-sqr=,28074; Adj:0, (Hdt) 2**(2-0) design; MS Pure Error=1,76375 DV: HDT (C)					
	Regressn Coeff.	Std.Err. Pure Err	t(4)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	57,68750	0,469541	122,8593	0,000000	56,38385	58,99115
(1)Cloisite	-0,51250	0,469541	-1,0915	0,336394	-1,81615	0,79115
(2)Velocidade de rotação	0,11250	0,469541	0,2396	0,822420	-1,19115	1,41615
1 by 2	0,26250	0,469541	0,5591	0,605942	-1,04115	1,56615

Tabela C2: Análise de variância (ANOVA, α : 0,95) para HDT

Factor	ANOVA; Var.:HDT (C); R-sqr=,28074; Adj:0, (Hdt) 2**(2-0) design; MS Pure Error=1,76375 DV: HDT (C)				
	SS	df	MS	F	p
(1)Cloisite	2,101250	1	2,101250	1,191354	0,336394
(2)Velocidade de rotação	0,101250	1	0,101250	0,057406	0,822420
1 by 2	0,551250	1	0,551250	0,312544	0,605942
Pure Error	7,055000	4	1,763750		
Total SS	9,808750	7			

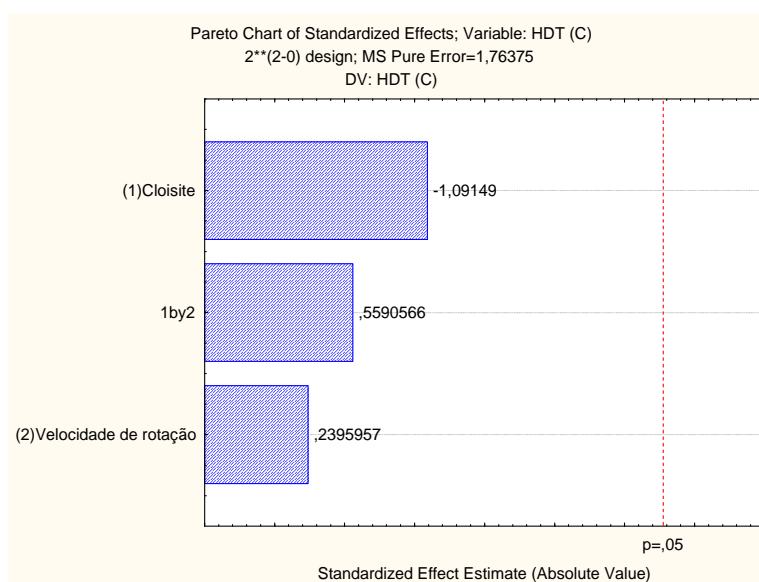


Figura C1: Comportamento da resposta para HDT (α : 0,95)

ANEXO D

TRATAMENTO ESTATÍSTICO PARA MÓDULO DE YOUNG

Tabela D1: Coeficiente de regressão para Módulo de Young (α : 0,95), Lab. Univ.[96]

Factor	Regr. Coefficients; Var.:Módulo de Young; R-sqr=,80523; Adj:,76871 (Modulo) 2**(2-0) design; MS Pure Error=2694,55 DV: Módulo de Young					
	Regressn Coeff.	Std.Err. Pure Err	t(16)	p	-95,% Cnf. Limit	+95,% Cnf. Limit
Mean/Interc.	2608,400	11,60722	224,7222	0,000000	2583,794	2633,006
(1)Cloisite	78,900	11,60722	6,7975	0,000004	54,294	103,506
(2)Velocidade de rotação	46,200	11,60722	3,9803	0,001076	21,594	70,806
1 by 2	-23,500	11,60722	-2,0246	0,059932	-48,106	1,106

Tabela D2: Análise de variância (ANOVA, α : 0,95) Lab. Univ.[96]

Factor	ANOVA; Var.:Módulo de Young; R-sqr=,80523; Adj:,76871 (Modulo) 2**(2-0) design; MS Pure Error=2694,55 DV: Módulo de Young				
	SS	df	MS	F	p
(1)Cloisite	124504,2	1	124504,2	46,20593	0,000004
(2)Velocidade de rotação	42688,8	1	42688,8	15,84265	0,001076
1 by 2	11045,0	1	11045,0	4,09901	0,059932
Pure Error	43112,8	16	2694,5		
Total SS	221350,8	19			

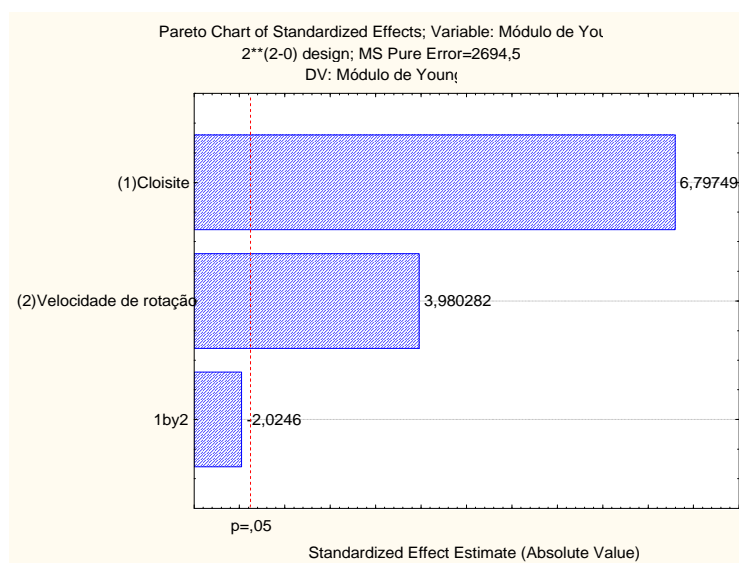


Figura D1: Comportamento da resposta para Módulo de Young (α : 0,95), Lab. Univ.[96]

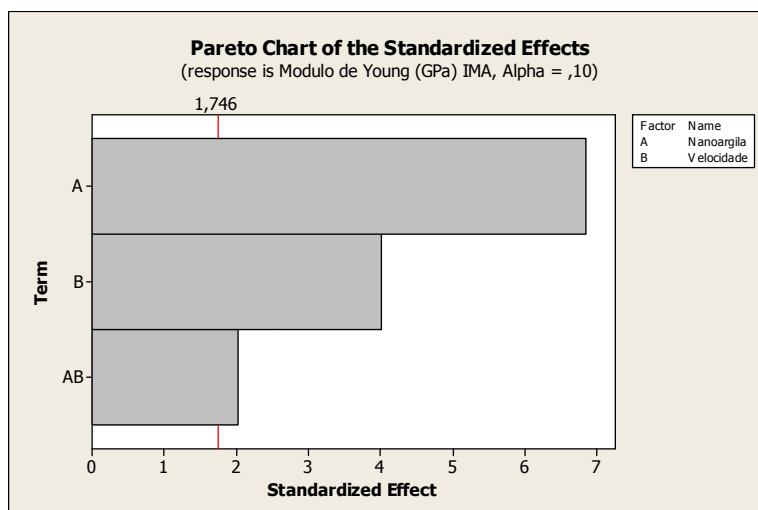


Figura D2: Comportamento da resposta para Módulo de Young (α : 0,90), Lab. Univ.[96]

Tabela D3: Estimated Effects and Coefficients for Modulo de Young (MPa) Lab. Univ.[96] (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		2608,55	11,56	225,71	0,000
Nanoargila	-158,10	-79,05	11,56	-6,84	0,000
Velocidade	92,70	46,35	11,56	4,01	0,001
Nanoargila*Velocidade	46,70	23,35	11,56	2,02	0,060

S = 51,6853 R-Sq = 80,71% R-Sq(adj) = 77,09%

Tabela D4: Analysis of Variance (α : 0,95) for Modulo de Young (MPa), Lab. Univ [96]

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	2	167945	167945	83972	31,43	0,000
2-Way Interactions	1	10904	10904	10904	4,08	0,060
Residual Error	16	42742	42742	2671		
Pure Error	16	42742	42742	2671		
Total	19	221591				

Tabela D5: Unusual Observations for Modulo de Young (MPa) [96]

Obs	StdOrder	E(GPa)	Fit	SE Fit	Residual	St Resid
1	1	2319,00	2459,80	23,11	-140,80	-3,05R

Tabela D6: Estimated Coefficients for Modulo de Young (MPa) Lab. Univ. using data in uncoded units

Term	Coef
Constant	2895,37
Nanoargila	-644,673
Velocidade	-0,58632
Nanoargila*Velocidade	2,90966

Modelo matemático

$$\text{Modulo Young (E)} = 2895,37 - 644,673A - 0,586B + 2,910AB$$

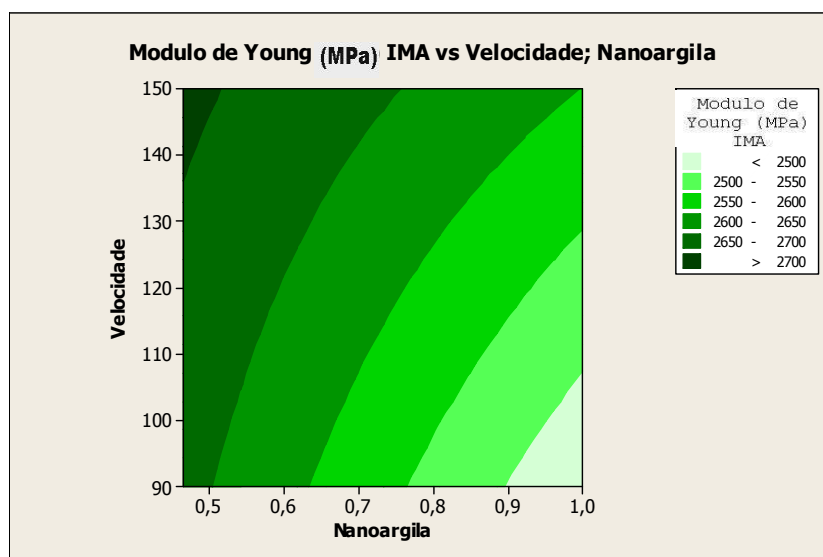


Figura D3: Gráfico do modelo matemático para Módulo de Young Lab. Univ.
[96]

ANEXO E

TRATAMENTO ESTATÍSTICO PARA A LONGAMENTO NA RUPTURA (Lab. Univ.)

Tabela E1: Coeficiente de regressão para Alongamento na ruptura
($\alpha:0,95$), Lab. Universidade [96]

Factor	Regr. Coefficients; Var.:Alongamento na ruptura (%); R-sqr=,95507; Adj:,94665 (Alongamento) 2**(2-0) design; MS Pure Error=,1650079 DV: Alongamento na ruptura (%)					
	Regressn Coeff.	Std.Err. Pure Err	t(16)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	5,25535	0,090832	57,8581	0,000000	5,06280	5,447905
(1)Cloisite	-1,08615	0,090832	-11,9578	0,000000	-1,27870	-0,893595
(2)Velocidade de rotação	-0,99565	0,090832	-10,9615	0,000000	-1,18820	-0,803095
1 by 2	0,79705	0,090832	8,7750	0,000000	0,60450	0,989605

Tabela E2: Análise de variância (ANOVA, $\alpha: 0,95$) para Alongamento na
ruptura, Lab. Universidade [96]

Factor	ANOVA; Var.:Alongamento na ruptura (%); R-sqr=,95507; Adj:,94665 (Alongamento) 2**(2-0) design; MS Pure Error=,1650079 DV: Alongamento na ruptura (%)				
	SS	df	MS	F	p
(1)Cloisite	23,59444	1	23,59444	142,9898	0,000000
(2)Velocidade de rotação	19,82638	1	19,82638	120,1542	0,000000
1 by 2	12,70577	1	12,70577	77,0010	0,000000
Pure Error	2,64013	16	0,16501		
Total SS	58,76671	19			

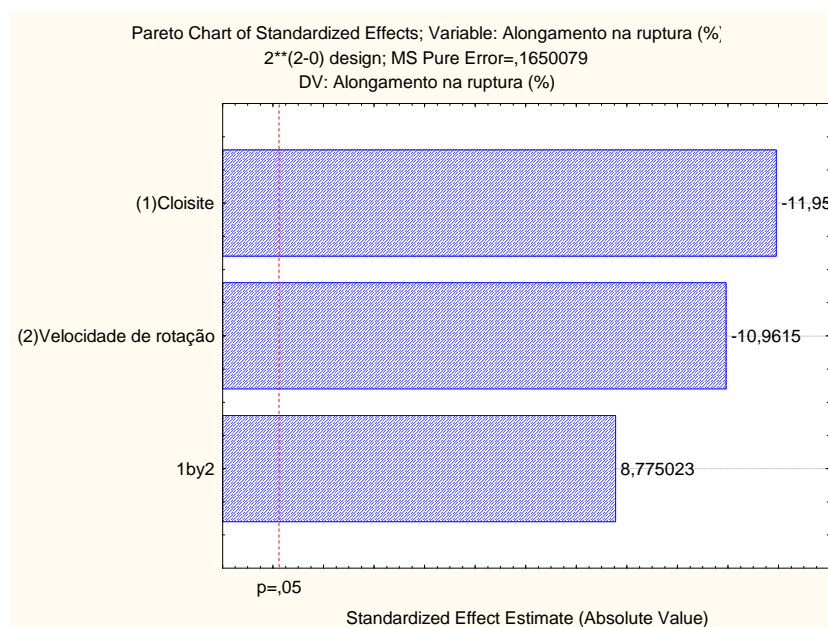


Figura E1: Comportamento da resposta para Alongamento na ruptura($\alpha:0,95$),
Lab. Univ.[96]

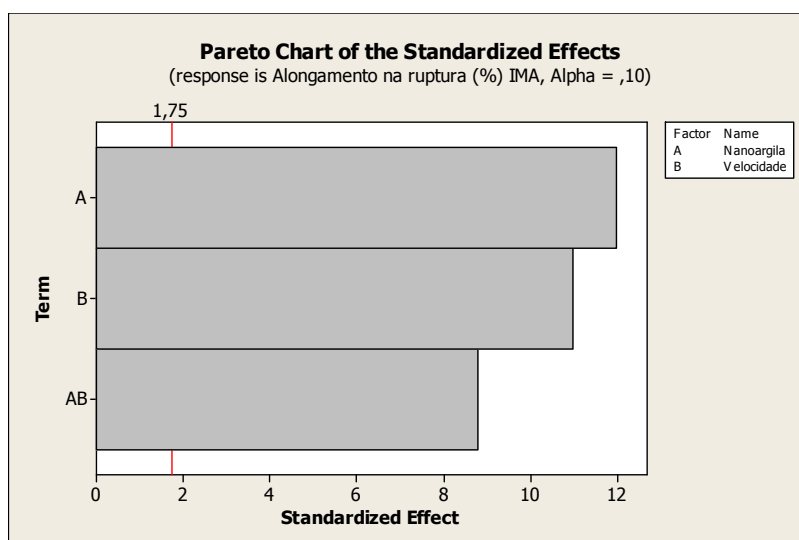


Figura E2: Comportamento da resposta para Alongamento na ruptura ($\alpha:0,90$), Lab. Univ.[96]

Tabela E3: Estimated Effects and Coefficients for Alongamento na ruptura Lab. Univ. [96]

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		5,2554	0,09083	57,86	0,000
Nanoargila	2,1723	1,0862	0,09083	11,96	0,000
Velocidade	-1,9913	-0,9957	0,09083	-10,96	0,000
Nanoargila*Velocidade	-1,5941	-0,7970	0,09083	-8,78	0,000

S = 0,406212 R-Sq = 95,51% R-Sq(adj) = 94,67%

Tabela E4: Analysis of Variance ($\alpha: 0,90$) for Alongamento na ruptura (%)Lab. Univ. [96]

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	2	43,4208	43,4208	21,7104	131,57	0,000
2-Way Interactions	1	12,7058	12,7058	12,7058	77,00	0,000
Residual Error	16	2,6401	2,6401	0,1650		
Pure Error	16	2,6401	2,6401	0,1650		
Total	19	58,7667				

Tabela E5: Unusual Observations for Alongamento na ruptura (%) Lab. Univ. [96]

Obs	StdOrder	Along(%)	Fit	SE Fit	Residual	St Resid
2	2	7,03000	8,13420	0,18166	-1,10420	-3,04R

R denotes an observation with a large standardized residual.

Tabela E6: Estimated Coefficients for Alongamento na ruptura (%) lab. Univ [96]using data in uncoded units

Term	Coef
Constant	-2,46658
Nanoargila	15,9789
Velocidade	0,0395642
Nanoargila*Velocidade	-0,0993209

Modelo matemático

$$\text{Alongamento na ruptura (\%)} = -2,46658 + 15,9789A + 0,0395B - 0,09932AB$$

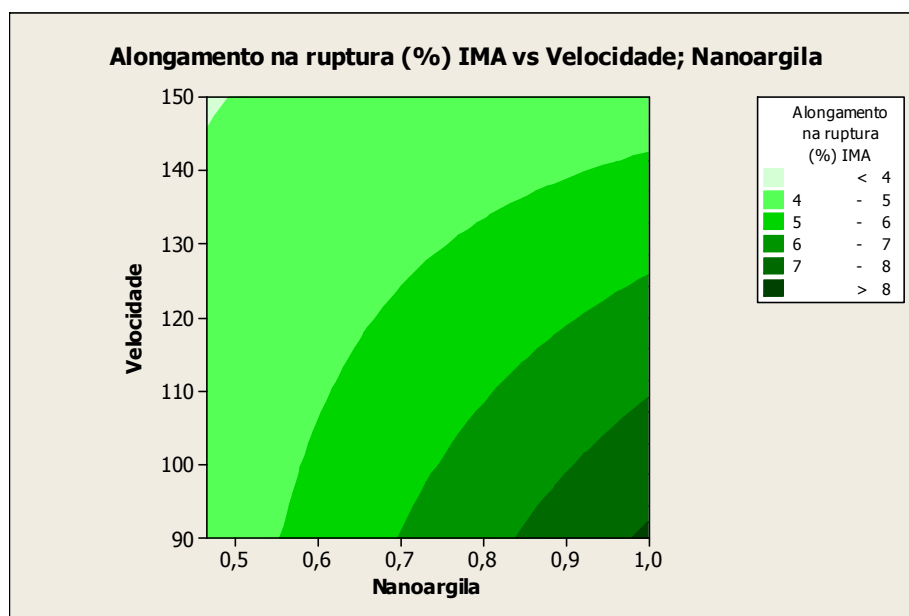


Figura E3: Gráfico do modelo matemático para Alongamento na ruptura, Lab. Univ. [96]

**TRATAMENTO ESTATÍSTICO PARA ALONGAMENTO NA RUPTURA
(Lab. Ind.)**

Tabela E7: Coeficiente de regressão para Alongamento na ruptura (%) ($\alpha: 0,95$), Lab. Ind.

Regr. Coefficients; Var.:Alongamento na ruptura (%); R-sqr=,10127; Adj:0, (Alongamento) 2**(2-0) design; MS Pure Error=6,579353 DV: Alongamento na ruptura (%)						
Factor	Regressn Coeff.	Std.Err. Pure Err	t(16)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	11,30500	0,573557	19,71033	0,000000	10,08911	12,52089
(1)Cloisite	0,50800	0,573557	0,88570	0,388896	-0,70789	1,72389
(2)Velocidade de rotação	0,47200	0,573557	0,82293	0,422641	-0,74389	1,68789
1 by 2	-0,33500	0,573557	-0,58407	0,567314	-1,55089	0,88089

Tabela E8: Análise de variância (ANOVA, $\alpha: 0,95$) para Alongamento na ruptura, Lab. Ind.

ANOVA; Var.:Alongamento na ruptura (%); R-sqr=,10127; Adj:0, (Alongamento) 2**(2-0) design; MS Pure Error=6,579353 DV: Alongamento na ruptura (%)					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)Cloisite	5,1613	1	5,161280	0,784466	0,388896
(2)Velocidade de rotação	4,4557	1	4,455680	0,677222	0,422641
1 by 2	2,2445	1	2,244500	0,341143	0,567314
Pure Error	105,2696	16	6,579353		
Total SS	117,1311	19			

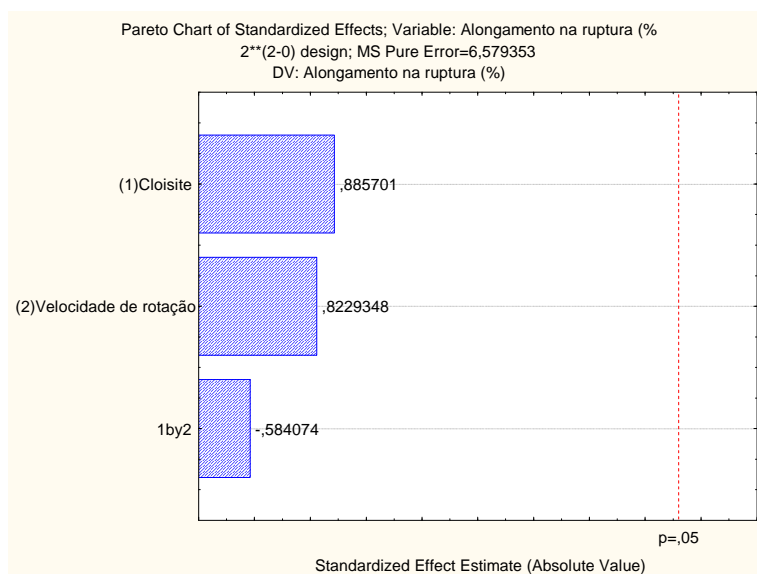


Figura E4: Comportamento da resposta para Alongamento na ruptura (α : 0,95), Lab. Ind

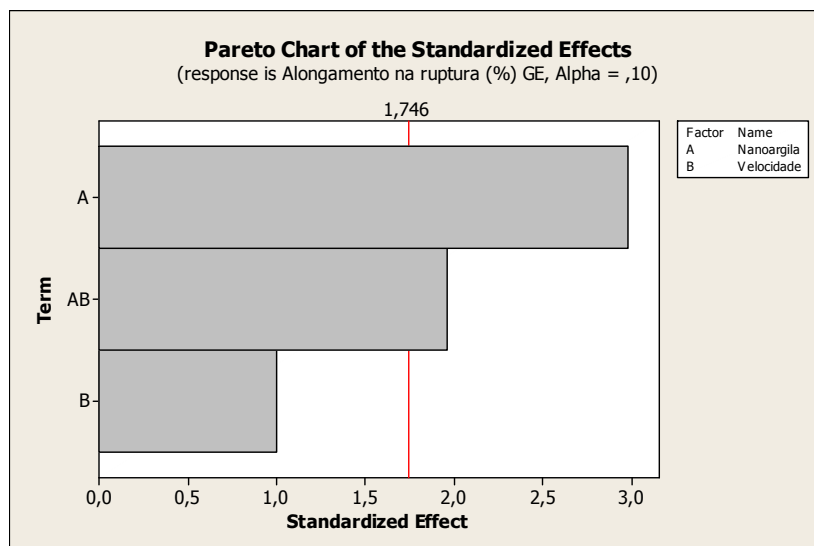


Figura E5: Comportamento da resposta (α : 0,90) para Alongamento na ruptura, Lab. Ind.

Tabela E9: Estimated Effects and Coefficients (α : 0,90) for Alongamento na ruptura (%) Lab. Ind. (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		11,3050	0,4442	25,45	0,000
Nanoargila	2,6420	1,3210	0,4442	2,97	0,009
Velocidade	-0,8860	-0,4430	0,4442	-1,00	0,333
Nanoargila*Velocidade	-1,7420	-0,8710	0,4442	-1,96	0,068
S = 1,98640 R-Sq = 46,10% R-Sq(adj) = 35,99%					

Tabela E10: Analysis of Variance ($\alpha: 0,90$) for Alongamento na ruptura (%)
GE (coded units)

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	2	38,826	38,8258	19,413	4,92	0,022
2-Way Interactions	1	15,173	15,1728	15,173	3,85	0,068
Residual Error	16	63,132	63,1325	3,946		
Pure Error	16	63,132	63,1325	3,946		
Total	19	117,131				

Tabela E11: Unusual Observations for Alongamento na ruptura (%) Lab. Ind.

Obs	StdOrder	Along(%) GE	Fit	SE Fit	Residual	St Resid
2	2	17,5300	13,9400	0,8883	3,5900	2,02R
11	11	5,7900	9,5560	0,8883	-3,7660	-2,12R

R denotes an observation with a large standardized residual.

Tabela E12: Estimated Coefficients for Alongamento na ruptura (%) Lab.
Ind. using data in uncoded units

Term	Coef
Constant	-0,08062
Nanoargila	17,9626
Velocidade	0,0647358
Nanoargila*Velocidade	-0,108536

Modelo matemático

$$\text{Alongamento na ruptura (\%)} = -0,08062 + 17,9626A + 0,0647B - 0,10856AB$$

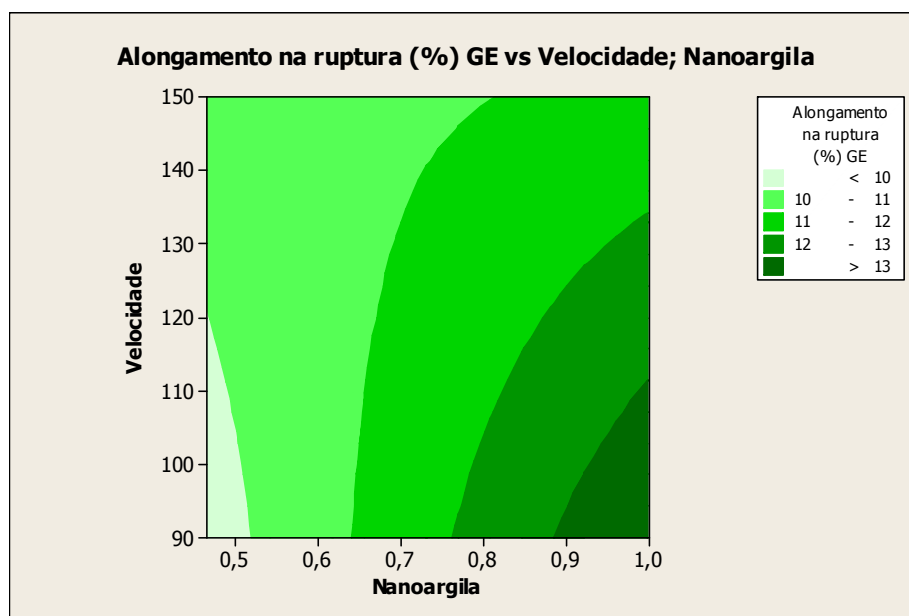


Figura E6: Gráfico do modelo matemático para Alongamento na ruptura ($\alpha:0,90$), Lab. Ind.

ANEXO F

TRATAMENTO ESTATÍSTICO PARA RESISTÊNCIA A TRAÇÃO (MPa) (Lab. Univ)

Tabela F1: Coeficiente de regressão para Resistência a tração
(MPa)($\alpha:0,95$), Lab. Univ.[96]

ANOVA; Var.:Resistência a tração (MPa); R-sqr=,89583; Adj.,87629 (Resistência) 2**(2-0) design; MS Pure Error=1,13797 DV: Resistência a tração (MPa)					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)Cloisite	68,0805	1	68,08050	59,82627	0,000001
(2)Velocidade de rotação	69,7885	1	69,78848	61,32717	0,000001
1 by 2	18,7018	1	18,70178	16,43433	0,000921
Pure Error	18,2075	16	1,13797		
Total SS	174,7783	19			

Tabela F2: Análise de variância (ANOVA, $\alpha: 0,95$) para Resistência a tração (MPa), Lab. Univ.[96]

Regr. Coefficients; Var.:Resistência a tração (MPa); R-sqr=,89583; Adj.,87629 (Resistência) 2**(2-0) design; MS Pure Error=1,13797 DV: Resistência a tração (MPa)						
Factor	Regressn Coeff.	Std.Err. Pure Err	t(16)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	50,67400	0,238534	212,4393	0,000000	50,16833	51,17967
(1)Cloisite	1,84500	0,238534	7,7347	0,000001	1,33933	2,35067
(2)Velocidade de rotação	1,86800	0,238534	7,8312	0,000001	1,36233	2,37367
1 by 2	-0,96700	0,238534	-4,0539	0,000921	-1,47267	-0,46133

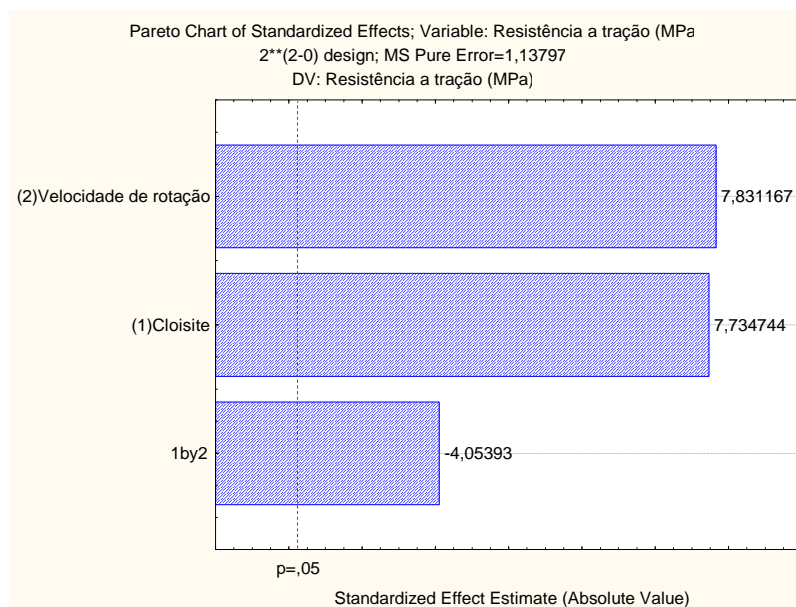


Figura F1: Comportamento da resposta para Resistência a tração
(MPa)($\alpha:0,95$), Lab. Univ.[96]

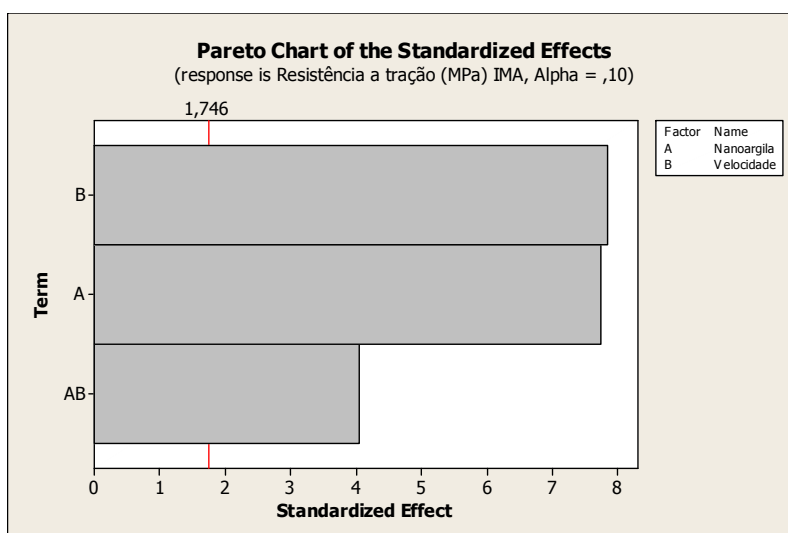


Figura F2: Comportamento da resposta para Resistência a tração (α : 0,90)
Lab. Univ. [96]

Tabela F3: Estimated Effects and Coefficients for Resistência a tração (MPa) Lab. Univ. [96] (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		50,674	0,2385	212,44	0,000
Nanoargila	-3,690	-1,845	0,2385	-7,73	0,000
Velocidade	3,736	1,868	0,2385	7,83	0,000
Nanoargila*Velocidade	1,934	0,967	0,2385	4,05	0,001

S = 1,06676 R-Sq = 89,58% R-Sq(adj) = 87,63%

Tabela F4: Analysis of Variance (α : 0,90) for Resistência a tração (MPa) Lab. Univ. [96] (coded units)

	Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	2	137,87	137,87	68,934	60,58	0,000	
2-Way Interactions	1	18,70	18,70	18,702	16,43	0,001	
Residual Error	16	18,21	18,21	1,138			
Pure Error	16	18,21	18,21	1,138			
Total	19	174,78					

Tabela F5: Estimated Coefficients for Resistência a tração (MPa) Lab. Univ. using data in uncoded units

Term	Coef
Constant	58,8460
Nanoargila	-21,3570
Velocidade	-0,0259984
Nanoargila*Velocidade	0,120498

Modelo matemático

$$\text{Resistência a tração (MPa)} = 58,8460 - 21,3570A - 0,0259B + 0,12049AB$$

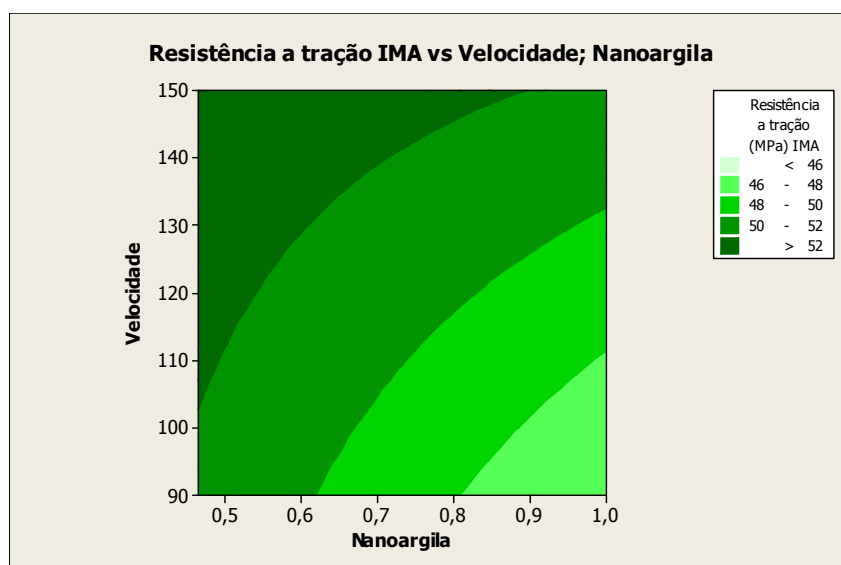


Figura F3: Gráfico do modelo matemático para Resistência a tração Lab. Univ. [96]

TRATAMENTO ESTATÍSTICO PARA RESISTÊNCIA A TRAÇÃO (MPa) (Lab. Ind.)

Tabela F6: Coeficiente de regressão para Resistência a tração (Mpa) ($\alpha: 0,95$), Lab. Ind.

Regr. Coefficients; Var.: Resistência a tração (MPa); R-sqr=,77617; Adj.,7342 (Resistência) 2**(2-0) design; MS Pure Error=,4358325 DV: Resistência a tração (MPa)						
Factor	Regressn Coeff.	Std.Err. Pure Err	t(16)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	54,37150	0,147620	368,3210	0,000000	54,05856	54,68444
(1)Cloisite	-0,66950	0,147620	-4,5353	0,000338	-0,98244	-0,35656
(2)Velocidade de rotação	-0,74750	0,147620	-5,0637	0,000115	-1,06044	-0,43456
1 by 2	0,44950	0,147620	3,0450	0,007719	0,13656	0,76244

Tabela F7: Análise de variância (ANOVA, $\alpha: 0,95$) para Resistência a tração (MPa), Lab. Ind.

ANOVA; Var.: Resistência a tração (MPa); R-sqr=,77617; Adj.,7342 (Resistência) 2**(2-0) design; MS Pure Error=,4358325 DV: Resistência a tração (MPa)					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)Cloisite	8,96460	1	8,96460	20,56892	0,000338
(2)Velocidade de rotação	11,17512	1	11,17512	25,64087	0,000115
1 by 2	4,04101	1	4,04101	9,27192	0,007719
Pure Error	6,97332	16	0,43583		
Total SS	31,15406	19			

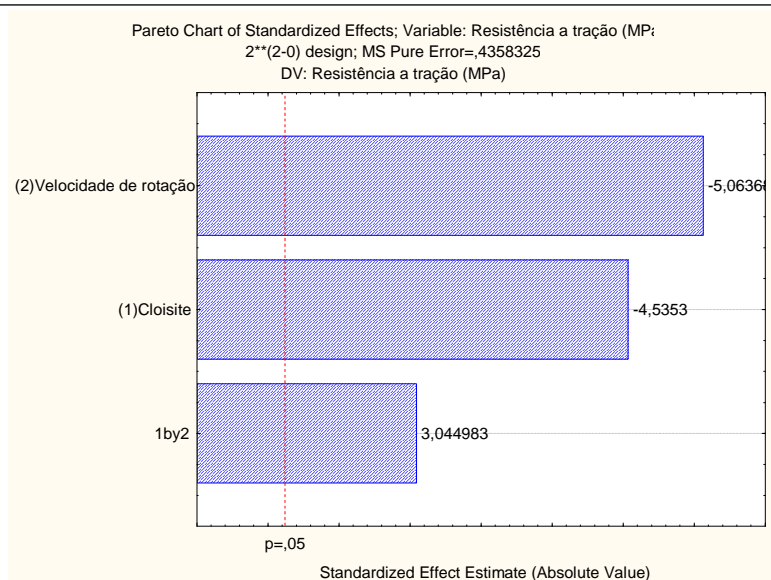


Figura F4: Comportamento de resposta para Resistência a tração (MPa) ($\alpha:0,95$), Lab. Ind.

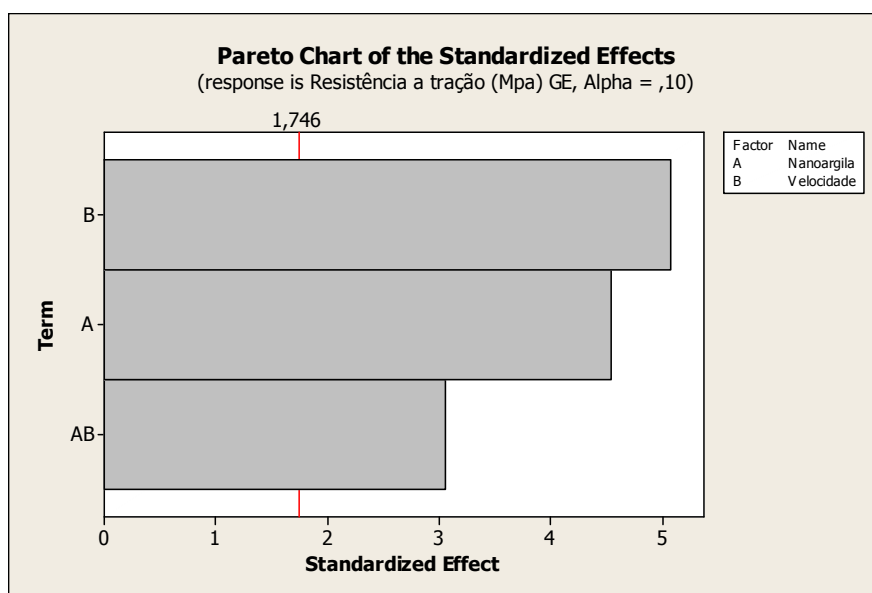


Figura F5: Comportamento da resposta para Resistência a tração) ($\alpha:0,95$), Lab. Ind.

Tabela F8: Estimated Effects and Coefficients for Resistência a tração (MPa) Lab. Ind.(coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		54,3715	0,1476	368,32	0,000
Nanoargila	1,3390	0,6695	0,1476	4,54	0,000
Velocidade	-1,4950	-0,7475	0,1476	-5,06	0,000
Nanoargila*Velocidade	-0,8990	-0,4495	0,1476	-3,04	0,008

S = 0,660176 R-Sq = 77,62% R-Sq(adj) = 73,42%

Tabela F9: Analysis of Variance $(\alpha: 0,95)$ for Resistência a tração (MPa), Lab. Ind.(coded units)

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	2	20,140	20,140	10,0699	23,10	0,000
2-Way Interactions	1	4,041	4,041	4,0410	9,27	0,008
Residual Error	16	6,973	6,973	0,4358		
Pure Error	16	6,973	6,973	0,4358		
Total	19	31,154				

Tabela F10: Estimated Coefficients for Resistência a tração (MPa) Lab. Ind. using data in uncoded units

Term	Coef
Constant	50,6047
Nanoargila	9,22430
Velocidade	0,0161125
Nanoargila*Velocidade	-0,0560125

Modelo matemático

$$\text{Resistência a tração (Mpa)} = 50,6047 + 9,22430A + 0,01611B - 0,05601AB$$

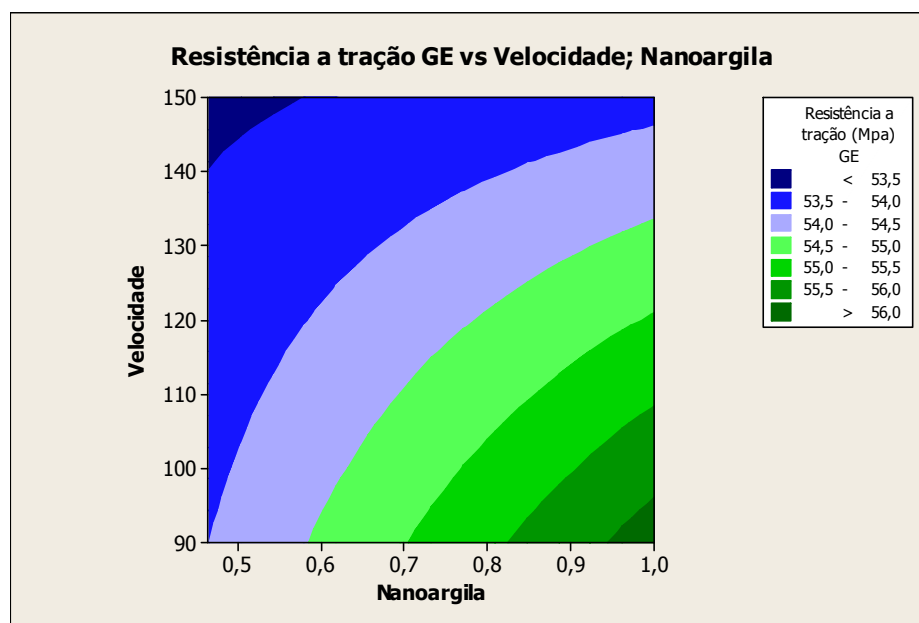


Figura F11: Gráfico do modelo matemático para Resistência a tração, Lab. Ind.

ANEXO G

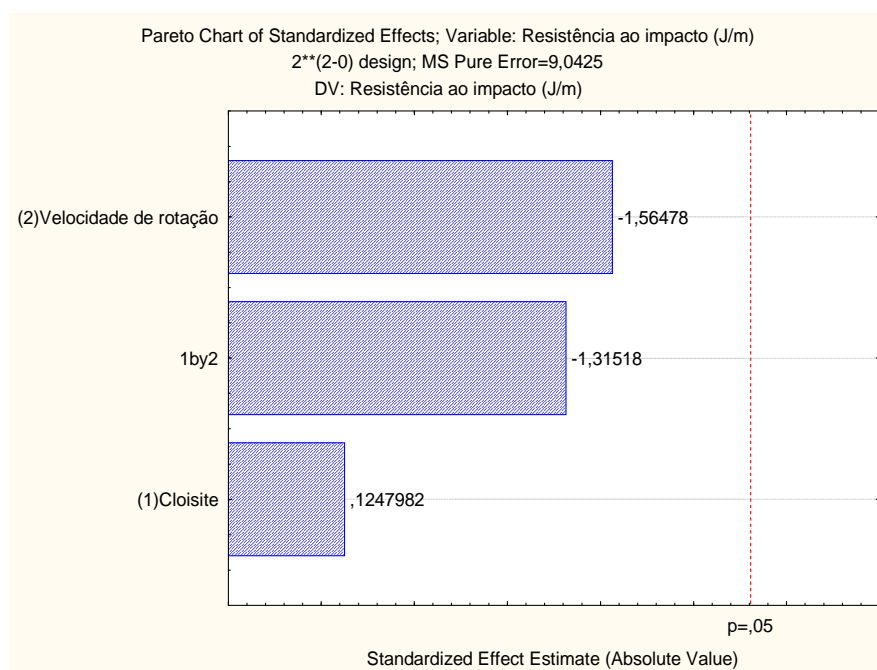
TRATAMENTO ESTATÍSTICO PARA ENSAIO DE IMPACTO

Tabela G1: Coeficiente de regressão para Impacto (MPa) (α : 0,95)

Regr. Coefficients; Var.: Resistência ao impacto (J/m); R-sqr=,34393; Adj.:0979 (Impacto) 2**(2-0) design; MS Pure Error=9,0425 DV: Resistência ao impacto (J/m)						
Factor	Regressn Coeff.	Std.Err. Pure Err	t(8)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	34,92500	0,868068	40,23303	0,000000	32,92323	36,92677
(1)Cloisite	0,10833	0,868068	0,12480	0,903762	-1,89343	2,11010
(2)Velocidade de rotação	-1,35833	0,868068	-1,56478	0,156266	-3,36010	0,64343
1 by 2	-1,14167	0,868068	-1,31518	0,224892	-3,14343	0,86010

Tabela G2: Análise de variância (α : 0,95) para Impacto (MPa)

ANOVA; Var.: Resistência ao impacto (J/m); R-sqr=,34393; Adj.:0979 (Impacto) 2**(2-0) design; MS Pure Error=9,0425 DV: Resistência ao impacto (J/m)					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)Cloisite	0,1408	1	0,14083	0,015575	0,903762
(2)Velocidade de rotação	22,1408	1	22,14083	2,448530	0,156266
1 by 2	15,6408	1	15,64083	1,729702	0,224892
Pure Error	72,3400	8	9,04250		
Total SS	110,2625	11			

**Figura G1:** Comportamento de resposta para Impacto (MPa) (α : 0,95)