

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE MACROMOLÉCULAS PROFESSORA ELOÍSA MANO – IMA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DOS
POLÍMEROS

DANIELLE DE MATTOS MARIANO

**Nanocompósitos de Polipropileno e Fosfato de Zircônio organomodificado:
influência da nanocarga e velocidade do parafuso**

Rio de Janeiro

2019

DANIELLE DE MATTOS MARIANO

**Nanocompósitos de Polipropileno e Fosfato de Zircônio organomodificado:
influência da nanocarga e velocidade do parafuso**

Tese em Ciência e Tecnologia de Polímeros,
submetida ao Instituto de Macromoléculas
Professora Eloisa Mano da Universidade
Federal do Rio de Janeiro, como parte dos
requisitos necessários para a obtenção do
grau de Doutor em Ciências, em Ciência e
Tecnologia de Polímeros,

Orientador: Prof. Luis Cláudio Mendes

Coorientadora: Dra. Daniela de França da
Silva Freitas

Rio de Janeiro

2019

CIP - Catalogação na Publicação

M333n Mariano, Danielle de Mattos
 Nanocompósitos de Polipropileno e Fosfato de
 Zircônio organomodificado: influência da nanocarga e
 velocidade do parafuso / Danielle de Mattos
 Mariano. -- Rio de Janeiro, 2019.
 99 f.

 Orientador: Luis Claudio Mendes.
 Coorientadora: Daniela de França da Silva Freitas.
 Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio
 de Janeiro, Instituto de Macromoléculas Professora
 Eloisa Mano, Programa de Pós-Graduação em Ciência e
 Tecnologia de Polímeros, 2019.

 1. Nanocompósito. 2. Polipropileno. 3. Fosfato de
 Zircônio. 4. Nanocarga. 5. Velocidade de rotação. I.
 Mendes, Luis Claudio, orient. II. da Silva Freitas,
 Daniela de França, coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a), sob a responsabilidade de Miguel Romeu Amorim Neto - CRB-7/6283.

DANIELLE DE MATTOS MARIANO

**Nanocompósitos de Polipropileno e Fosfato de Zircônio organomodificado:
influência da nanocarga e velocidade do parafuso**

Tese em Ciência e Tecnologia de Polímeros,
submetida ao Instituto de Macromoléculas
Professora Eloisa Mano da Universidade
Federal do Rio de Janeiro, como parte dos
requisitos necessários para a obtenção do
grau de Doutor em Ciências, em Ciência e
Tecnologia de Polímeros,

Aprovada em: 22/02/2019

BANCA EXAMINADORA



Orientador Professor Luis Cláudio Mendes
Universidade Federal do Rio de Janeiro



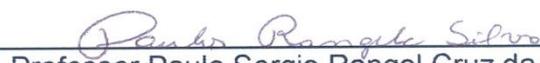
Professora Maria Inês Bruno Tavares
Universidade Federal do Rio de Janeiro



Professora Maria de Fátima Vieira Marques
Universidade Federal do Rio de Janeiro



Professora Daniele Cruz Bastos
Universidade Estadual da Zona Oeste



Professor Paulo Sergio Rangel Cruz da Silva
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Dedico este trabalho a minha família, que
sempre incentivou meus estudos.

AGRADECIMENTOS

- ❖ Em primeiro lugar a Deus, por me dar uma vida maravilhosa, força e fé para continuar caminhando e a oportunidade para lutar pela felicidade.
- ❖ A minha família, por sempre estarem ao meu lado, me amando e me apoiando.
- ❖ Ao meu orientador, Professor Luis Cláudio Mendes, e co-orientadora, Daniela de França, pelo estímulo, dedicação e paciência para a realização desta Dissertação.
- ❖ A “grande família do J113” por todos os momentos de diversão que ajudaram a aliviar a tensão de elaborar esse trabalho e por todo o suporte intelectual e laboral para a execução dos experimentos e interpretação dos resultados.
- ❖ A equipe do LAPIN pela grande ajuda nas análises térmicas e de FTIR.
- ❖ Ao Roberto, pela execução do ensaio de RMN.
- ❖ Aos vigilantes pelo bom humor diário na entrada e na saída do Instituto.
- ❖ Ao IME, em especial ao Flávio pela execução das análises de SEM.
- ❖ Aos professores, funcionários e alunos do IMA que de alguma forma ajudaram para que esta dissertação fosse realizada.
- ❖ Ao CNPQ pelo apoio financeiro a esta pesquisa.

RESUMO

Nanocompósitos poliméricos à base de polipropileno (PP) com fosfato de zircônio organomodificado (E-A/ZrP) foram preparados por extrusão. ZrP lamelar foi sintetizado e expandido com éter-amina em diferentes razões amina/fosfato. O efeito da carga e da velocidade de rotação do parafuso sobre as características térmica e termo-mecânicas, cristalográfica, reológica, mobilidade molecular, morfologia, e propriedades mecânicas dos nanocompósitos foi avaliado por calorimetria de varredura diferencial (DSC), análise dinâmico-mecânica (DMA), difração de raios-X a alto ângulo (WAXD), reologia, ressonância magnética nuclear de hidrogênio de baixo campo (^1H LFNMR), microscopia eletrônica de varredura (SEM) e espectrometria de espalhamento de raios X (EDX), termogravimetria e termogravimetria derivativa (TG/DTG), espectroscopia no infravermelho com transformada de fourier (FTIR) e resistência ao impacto. Através de DSC foi observada a influência da velocidade de rotação do parafuso no grau de cristalinidade dos materiais. A difratometria de raios-X a altos ângulos (WAXD) revelou o deslocamento do ângulo de difração da carga para valor mais baixo e o aumento do respectivo espaçamento interlamelar. A presença da éter-amina reduziu o valor da viscosidade do PP sendo observado pela análise de reologia. Pela análise de ressonância magnética nuclear de baixo campo do núcleo de hidrogênio (^1H LFNMR) foi verificada a variação da dinâmica molecular dos domínios flexível e rígido do PP. Nas análises de termogravimetria, e o FTIR foram observados a presença da amina nas galerias do fosfato. Os resultados indicaram que a melhor composição e rotação foi PP/E-A/ZrP – 0.5:1 e 60 rpm respectivamente, e que também ocorreu a inserção de cadeias do PP nas galerias da nanocarga formando nanocompósitos com diferentes graus de intercalação e esfoliação.

Palavras-chave: nanocompósitos, polipropileno, fosfato de zircônio, nanocarga, velocidade do parafuso.

ABSTRACT

Polypropylene (PP) nanocomposites with organomodified zirconium phosphate (E-A / ZrP) were prepared by extrusion. Lamellar ZrP was synthesized and expanded with ether-amine at different amine / phosphate ratios. The effect of filler and the screw rotation speed on the thermal and mechanical characteristics, crystallographic, rheological, molecular mobility, morphology, and mechanical properties of the nanocomposites was evaluated by differential scanning calorimetry (DSC), dynamic-mechanical analysis (DMA), X-ray diffraction (WAXD), rheology, low field hydrogen nuclear magnetic resonance ($^1\text{H NMR}$), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray scattering spectrometry (EDX), thermogravimetry and derivative thermogravimetry (TG / DTG), fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and impact strength. The influence of the screw rotation speed on the degree of crystallinity of the materials was observed through DSC. X-ray diffraction at high angles (WAXD) revealed the displacement of the filler diffraction angle to the lower value and the increase of its interlamate spacing. The presence of the ether-amine reduced the viscosity value of the PP being observed by the rheology analysis. By low field nuclear magnetic resonance with hydrogen nucleus ($^1\text{H LFNMR}$) was verified the variation of the molecular dynamics of the flexible and rigid domains of PP. In the thermogravimetry analyzes, the presence of the amine in the phosphate galleries was observed. The results indicated that PP / E-A / ZrP - 0.5: 1 and 60 rpm were the best composites and rotations respectively, and that PP chains were also inserted in the nanofiller galleries occurred forming nanocomposites with different degrees of intercalation and exfoliation.

Key words: nanocomposite, polypropylene, zirconium phosphate, nanofiller, screw speed

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Reação de polimerização do polipropileno.....	16
Figura 2. Tipos de arranjos na macromolécula de polipropileno (adaptada).....	17
Figura 3. Perspectiva 3D da estrutura cristalina do hidróxido de níquel.....	18
Figura 4. Demonstração esquemática dos processos de alteração do espaçamento lamelar pelo (a) processo de intercalação molecular, (b) enxerto a partir de um grupamento funcional e (c) inserção de metais ligantes pilarizados	19
Figura 5. Estrutura do α -ZrP.....	20
Figura 6. Demonstração esquemática da estrutura do ZrP (a), ZrPOct (b) e PEBDL/ZrPOct	21
Figura 7. Espaçamento interlamelar em função da taxa de intercalação do ZrP-modificada por (a) etilamina, (b) propilamina e (c) octadecilamina	22
Figura 8. Estruturas obtidas com a incorporação da carga em uma matriz polimérica	24
Figura 9. Difração de raios-X da M- α -ZrP	25
Figura 10. Difração de raios-X do nanocompósito de resina epoxídica/ α -ZrP (a) e nanocompósito de resina epoxídica/M- α -ZrP (b)	26
Figura 11. Micrografias de TEM dos nanocompósitos com (a) 6% de OMMT e (b) 12,5% de OMMT	27
Figura 12. Difractogramas da (a) Cloisite 15 A e dos nanocompósitos com (b) 5 % de argila, (c) 3 % de argila e (d) 1% de argila	28
Figura 13. HRTEM do nanocompósito PP/OZrP.....	29
Figura 14. Difractograma de raios-X: (a) α -ZrP, (b) OZrP, (c) PP/OZrP.....	29
Figura 15. Microscopia eletrônica de transmissão do nanocompósito de PP/pó de madeira e montmorillonita com: (a) 3% e (b) 6%	30
Figura 16. Curvas de DMA para as composições: (a) o módulo de armazenamento e (b) módulo perda	31
Figura 17. Curvas de TGA (a) e as curvas de DTG (b) do PP e dos nanocompósitos	32
Figura 18. Imagem SEM dos nanocompósitos em diferentes velocidades de rotação	34
Figura 19. TEM dos nanocompósitos PP / argila em velocidades de rotação: (a) 100 rpm e (b) a 500 rpm.....	35

Figura 20. Difratoograma de raio-x dos nanocompósitos	36
Figura 21. Espectros de FTIR do oligômero éter-amina, ZrP e ZrP modificada	46
Figura 22. Espectros de FTIR dos fosfatos modificados indicando alterações nas formas das bandas.....	47
Figura 23. Bandas de absorção de hidroxila da água / intercamadas.....	48
Figura 24 (a). Difratoogramas de WAXD do ZrP e fosfatos de zircônio modificados, e (b). Representação esquemática da inserção do oligômero E-A em galerias de ZrP	49
Figura 25. Curvas TG e DTG do ZrP e fosfatos de zircônio modificados	51
Figura 26. Curvas calorimétricas do fosfato de zircônio (precursor e modificado) no segundo ciclo de aquecimento	52
Figura 27. Curvas de domínio do ZrP e fosfatos modificados	53
Figura 28. Fotomicrografia de SEM do ZrP - (a) e (b) e do E-A/ZrP - (d) e (e); espectros de EDX do ZrP - (c) e do EA/ZrP - (f)	55
Figura 29. Espectros de FTIR do PP e nanocompósitos.....	56
Figura 30. Espectros de FTIR do PP e nanocompósitos indicando alterações na forma das bandas.....	56
Figura 31. Difratoogramas WAXD do PP e nanocompósitos	57
Figura 32. Difratoogramas de WAXD dos nanocompósitos	58
Figura 33. Curvas TG e DTG do PP e nanocompósitos, processados a 60 rpm	59
Figura 34. Curvas TG e DTG do PP e nanocompósitos, processados a 120 rpm	60
Figura 35. DSC do PP e nanocompósitos (segundo aquecimento)	61
Figura 36. Curvas de domínio ¹ H LFNMR do PP e dos nanocompósito, processados a 60 rpm	63
Figura 37. Curvas de domínio ¹ H LFNMR do PP e dos nanocompósito, processados a 120 rpm	64
Figura 38. PP - 60 rpm e 120 rpm	65
Figura 39. PP/ZrP – 60 rpm: (a) e (b).....	66
Figura 40. PP/E-A/ZrP – 0,5:1 – 60 rpm: (a) e (b).....	66
Figura 41. PP/E-A/ZrP – 1:1 – 60 rpm: (a) e (b)	67
Figura 42. PP/E-A/ZrP – 2:1 – 60 rpm: (a) e (b).....	67
Figura 43. PP/ZrP – 120 rpm: (a) e (b).....	67
Figura 44. PP/E-A/ZrP – 0,5:1 – 120 rpm: (a) e (b)	68
Figura 45. PP/E-A/ZrP – 1:1 – 120 rpm: (a) e (b)	68

Figura 46. PP/E-A/ZrP – 2:1 – 120 rpm: (a) e (b)	68
Figura 47. Módulo de Armazenamento dos nanocompósitos	70
Figura 48. Módulo de Perda dos nanocompósitos	70
Figura 49. Tan Delta dos nanocompósitos	71
Figura 50. Módulo de armazenamento da PP e dos nanocompositos, em função da varredura de deformação, a frequência constante de 1 Hz a 190 °C.....	72
Figura 51. Viscosidade complexa em função da frequência para PP e nanocompósitos	73
Figura 52. Módulo de armazenamento em função da frequência para PP e nanocompósitos	74
Figura 53. Módulo de perda em função da frequência para PP e nanocompósitos ..	75
Figura 54. Propriedade mecânica de impacto para o PP e nanocompósitos	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Espaçamentos interlamelar do ZrP intercalada com diferentes éter-amina utilizando água ou metil éter cetona como solvente	23
Tabela 2 - Efeito das argilas na Transição vítrea (T_g) na matriz de PP	32
Tabela 3 - TGA e DTG do PP e dos nanocompósitos	33
Tabela 4 - Resultado do difratograma de raio-x da nanocarga e dos nanocompósitos (adaptada)	35
Tabela 5 - Propriedades mecânicas dos nanocompósitos	37
Tabela 6 - As propriedades mecânicas compósitos de PP/ fibra de coco (adaptada)	38
Tabela 7 - Razões da intensidade das bandas em função do teor de oligômeros E-A	47
Tabela 8 - Ângulos de difração e $d_{\text{espaçamento}}$ de fosfato de zircônio modificado em diferentes proporções E-A / ZrP	50
Tabela 9 - Dados TG/DTG do ZrP e fosfatos de zircônio modificados	51
Tabela 10 - T_1H do ZrP e fosfatos modificados	54
Tabela 12 - Ângulos de difração e $d_{\text{espaçamento}}$ dos nanocompósitos	58
Tabela 13 - Dados TG/DTG de PP e nanocompósitos	59
Tabela 11 - Temperatura de cristalização (T_c), temperatura de fusão (T_m) e grau de cristalinidade (X_c) do PP e nanocompósitos	62
Tabela 14 - Tempo de Relaxação (T_1H) médio dos nanocompósitos	64
Tabela 15 – $T\beta$, E' e E'' do PP e dos nanocompósitos	69
Tabela 16 – Resistência ao impacto do PP e nanocompósitos	76

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	REVISÃO BILIOGRÁFICA	16
2.1	POLIPROPILENO	16
2.2	CARGAS LAMELARES	18
2.3	FOSFATOS LAMELARES	19
2.4	NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS	23
2.4.1	Nanocompósitos de Polipropileno	27
2.4.2	Influência das Variáveis de Processamento e de Composição nas Propriedades dos Nanocompósitos de Polipropileno	30
2.4.3.	Composições à base de Polipropileno com Aplicação em Automóveis	36
3	OBJETIVOS	38
3.1	OBJETIVO PRINCIPAL	38
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	38
4	MATERIAIS E MÉTODOS	39
4.1	MATERIAIS	39
4.2	EQUIPAMENTOS	40
4.3	MÉTODOS	40
4.3.1	Síntese e modificação do fosfato de zircônio lamelar	40
4.3.2	Processamento dos compósitos	41
4.3.3	Caracterizações dos fosfatos de zircônio e dos nanocompósitos	42
4.3.3.1	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	42
4.3.3.2	Difratometria de raios X a alto ângulo (WAXD)	42
4.3.3.3	Termogravimetria e Termogravimetria Derivativa (TG/DTG)	43
4.3.3.4	Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC)	43
4.3.3.5	Ressonância magnética nuclear de baixo campo com núcleo de hidrogênio (¹ H LFNMR)	44

4.3.3.6	Microscopia eletrônica de varredura (SEM) e Espectrometria de espalhamento de raios X (EDX)	44
4.3.3.7	Análise Dinâmico Mecânica (DMA)	44
4.3.3.8	Reologia	44
4.3.3.9	Resistência ao Impacto	45
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1	FOSFATO DE ZIRCÔNIO (ANTES E APÓS A MODIFICAÇÃO COM ÉTER-AMINA)	45
5.1.1	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	45
5.1.2	Difratometria de Raios X a Alto Ângulo (WAXD)	48
5.1.3	Termogravimetria e Termogravimetria Derivativa (TG/DTG)	50
5.1.4	Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC)	52
5.1.5	Ressonância Magnética Nuclear de Baixo Campo com Núcleo de Hidrogênio (¹H LFNMR)	52
5.1.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e Espectrômetro de Espalhamento De Raios X (EDX)	54
5.2	NANOCOMPÓSITOS	55
5.2.1	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	55
5.2.2	Difratometria de Raios X a Alto Ângulo (WAXD)	56
5.2.3	Termogravimetria e Termogravimetria Derivativa (TG/DTG)	59
5.2.4	Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC)	60
5.2.5	Ressonância Magnética Nuclear de Baixo Campo com Núcleo de Hidrogênio (¹H LFNMR)	62
5.2.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)	65
5.2.7	Análise Mecânica Dinâmica (DMA)	69
5.2.8	Reologia	71
5.2.9	Resistência ao Impacto	75

6	CONCLUSÕES	77
7	SUGESTÕES	79
_____	REFERÊNCIAS	80
_____	APÊNDICE A – PRODUÇÃO CIENTÍFICA A PARTIR DA TESE	99

1 INTRODUÇÃO

A busca por novos materiais tem sido o foco do estudo de muitas pesquisas, seja ela de interesse tecnológico ou acadêmico. Há uma série de publicações em relação à aplicabilidade dessa nova classe de materiais, nanocompósitos, sendo destacados seus desempenhos estruturais e funcionais (MO *et al.*, 2012; CHEN *et al.*, 2013; BALDISSERA, 2013). Dessa forma, os polímeros são exemplos de materiais que vem sendo estudados para o desenvolvimento de novos materiais ou materiais com propriedades superiores dos já existentes, nesse caso pelo desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos (OKAMOTO, 2006).

Os nanocompósitos poliméricos são materiais híbridos constituídos por um material de reforço – carga – que possui pelo menos uma das dimensões em ordem nanométrica e encontra-se dispersa em uma matriz polimérica. A carga pode ser classificada em três categorias, dependendo da forma e da dimensão nanométrica. As cargas que apresentam três dimensões na ordem de nanômetros como as nanopartículas; tem-se, por exemplo, nanotubo quando duas dimensões estão na escala nanométrica; na forma de folhas - nanocamadas - apenas uma dimensão está em escala nanométrica (ALEXANDRE, DUBOIS, 2000; KUMAR *et al.*, 2009).

Um dos termoplásticos com maior consumo e relevância comercial é o polipropileno. A utilização dessa poliolefina para confecção de diferentes artefatos está associada ao seu menor custo, facilidade de processabilidade, além de boa resistência ao impacto. A versatilidade da resina virgem ou reforçada permite aplicação em diferentes áreas como: setor de embalagens, indústria têxtil (cordas, roupas térmicas e carpetes), assim como componentes para automóveis (AN, JEON, JEONG, 2012).

Muitos estudos utilizando silicatos lamelares naturais em matrizes de polipropileno são encontrados na literatura, no entanto as cargas sintéticas como o fosfato de zircônio - (α -ZrP) - são mais atraentes pela facilidade de intercalação em comparação aos argilominerais. O α -ZrP pode ser modificado com substâncias de grupamentos diversos como: aminas, hidrocarbonetos, hidróxidos de alquilamônio e líquidos iônicos (DAL PONT, GÉRARD, ESPUCHE, 2012; MA *et al.*, 2011).

Para que a carga lamelar seja adequadamente dispersa na matriz polimérica, pode ser necessário um processo de modificação da superfície através de reações de intercalação de moléculas orgânicas. Dessa alteração superficial um novo material é obtido, proporcionando uma melhor interação com o polímero, e levando a mudanças nas propriedades mecânicas, térmicas e cristalográfica nos nanocompósitos (CARDOSO, GUSHIKEM, 2005).

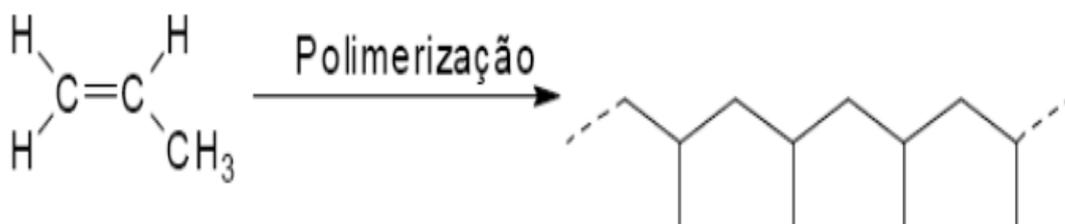
Este trabalho teve como objetivo preparar nanocompósitos de polipropileno e fosfato de zircônio lamelar, organomodificado com éter-amina via extrusão e verificar o efeito da nanocarga e da velocidade de rotação do parafuso nas propriedades do polímero. O ineditismo dessa tese foi estudo sistemático da carga modificada com éter-amina em diferentes razões. Além disso, a intenção de investigar uma possível aplicação do material obtido na indústria automobilísticas.

2 REVISÃO BILIOGRÁFICA

2.1 POLIPROPILENO

O polipropileno é um termoplástico produzido a partir da polimerização do propileno como ilustrado na Figura 1. É um polímero amplamente utilizado devido as suas excelentes propriedades e facilidade de processamento. Essa poliolefina possui uma estrutura semelhante ao polietileno, diferenciada no grupo metila ligado ao carbono em substituição ao hidrogênio no polietileno (MADDAH, 2016).

Figura 1. Reação de polimerização do polipropileno

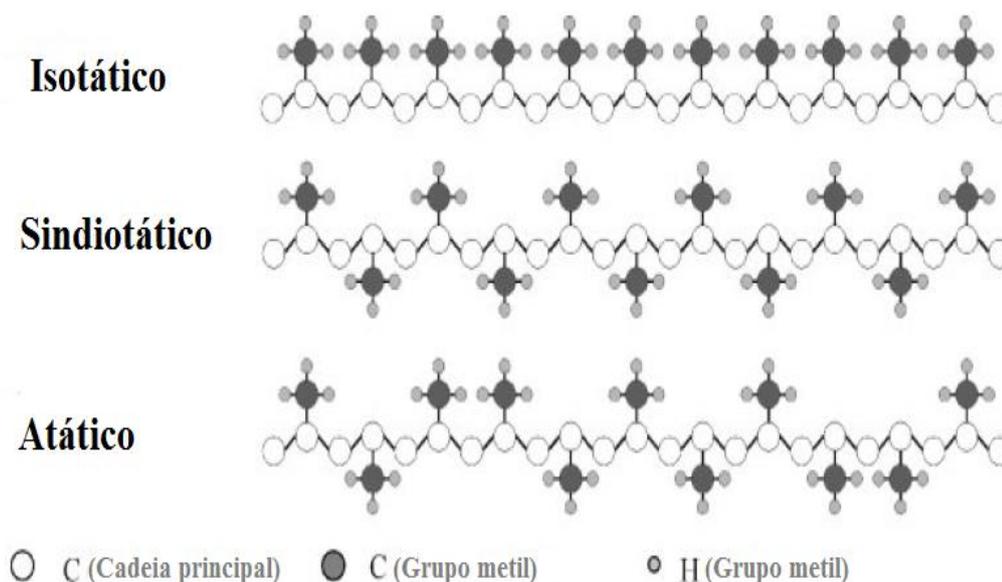


Fonte: MORELLI, 2009

Diferentes tipos de arranjos de polipropileno (PP) podem ser encontrados em consequência da regularidade da cadeia (taticidade) (Figura 2). Comercialmente, a maior parte dos homopolímeros utilizados estão na forma isotática, onde todos os

grupos metila possuem a mesma configuração em relação à cadeia principal. Entretanto existem outras estruturas, como o PP sindiotático onde os grupos metila apresentam configuração alternada e o PP atático com grupamentos metila exibindo configuração aleatória, o que o torna um polímero não cristalino, pois maior cristalinidade propõe maior estereorregularidade (MACKO *et al.*, 2010).

Figura 2. Tipos de arranjos na macromolécula de polipropileno (adaptada)



Fonte: KAMINSKY, 2008

O PP pode apresentar grau de cristalinidade na faixa de 40-60%, e para alcançar esse valor depende de alguns fatores: massa molar, cinética de cristalização e distribuição de massa molar, presença de aditivos, se é homopolímero ou copolímero, grau de orientação molecular e o efeito da cristalização induzida pelo cisalhamento (SHUBHRA, ALAM, QUAIYYUM, 2013).

As características predominantes no polipropileno são: alta estabilidade térmica, alta resistência ao impacto, excelentes propriedades físicas e mecânicas quando empregado à temperatura ambiente, excelente transparência e elevada resistência química a solventes. Ainda assim, possui como desvantagem a baixa resistência à luz ultravioleta (SHUBHRA *et al.*, 2010).

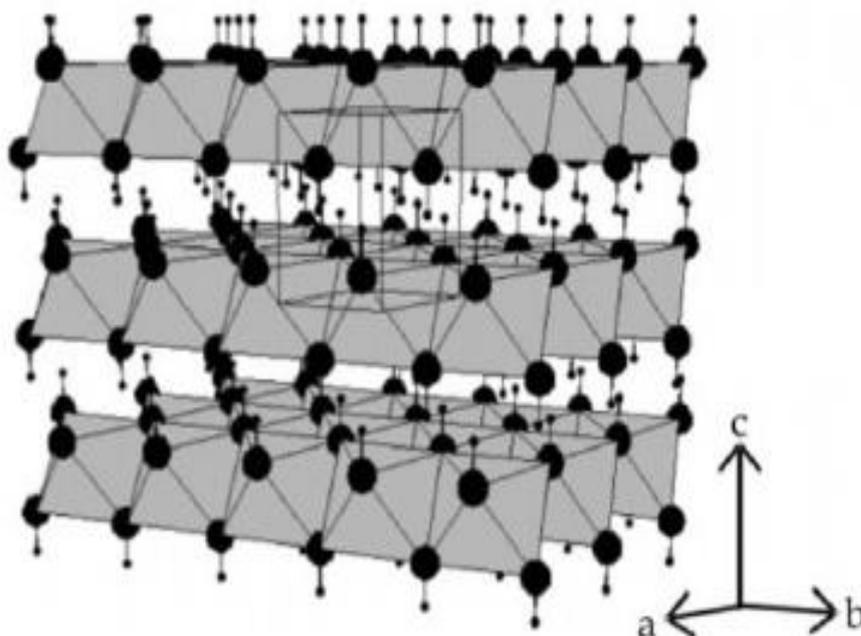
Com todas essas características e o baixo custo, esse termoplástico chama a atenção das indústrias para aplicações em recipientes para embalagens, seringas

de injeção descartáveis, tubulações, carcaça de eletrodomésticos e para-choques de carros (GULREZ *et al.*, 2014; MOHEBBI *et al.*, 2015).

2.2 CARGAS LAMELARES

Os compostos lamelares são estruturas que apresentam ligações covalentes ao longo das direções cristalográficas “a” e “b”, e do tipo van der Waals quando se empilham na direção “c” (direção basal), conforme ilustrada na Figura 3. (ZIMMERMANN, 2014). Em virtude da presença de espaço entre as lamelas, essas estruturas são frequentemente utilizadas em reações de intercalação com o objetivo de inserir espécies químicas (cátions, ânions, átomos, moléculas neutras e macromoléculas) no espaço interlamelar. Essas espécies químicas podem ser inseridas nos compostos lamelares desde que seja mantida a integridade estrutural após a reação, porém, com a expansão da estrutura lamelar ao longo do eixo basal (direção do empilhamento das lamelas na estrutura) (AIROLDI, 2008).

Figura 3. Perspectiva 3D da estrutura cristalina do hidróxido de níquel



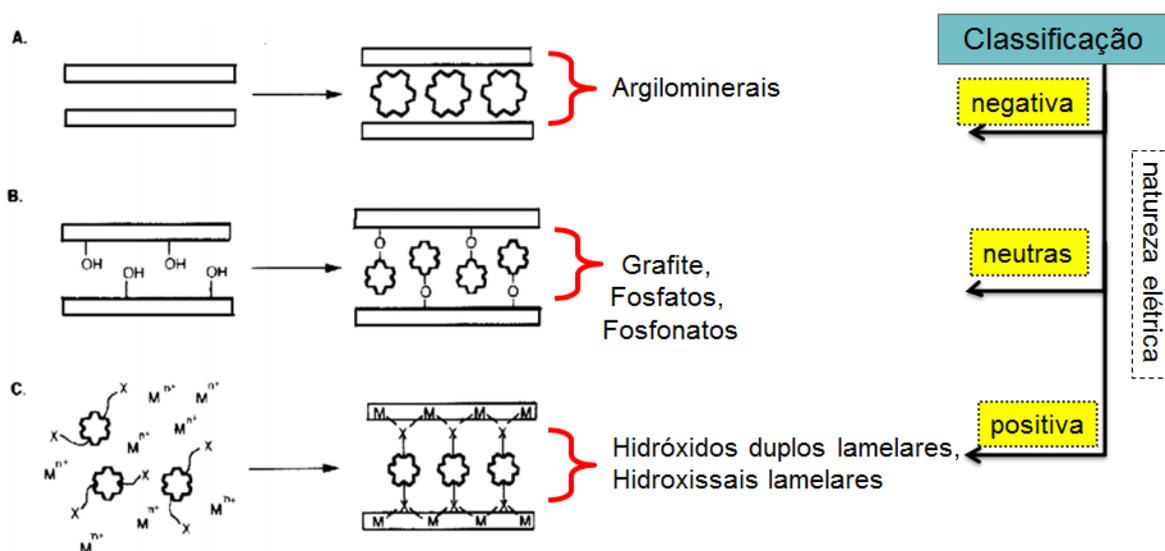
Fonte: ROCHA, 2009

Como demonstrado na Figura 4, existem três sistemas para a transformação do espaçamento lamelar, que são: (a) intercalação, (b) enxerto ou (c) inserção de metais ligantes pilarizados. Em conformidade com o tamanho da cadeia da

substância intercalada é observada uma ampliação do espaçamento interlamelar (BRANDÃO, 2006).

A classificação dos compostos lamelares pode ser realizada com base na natureza elétrica das lamelas: os que possuem lamelas carregadas negativamente, isto é, passíveis de sofrer reações de troca catiônica, como os argilominerais; os que apresentam lamelas neutras, como a grafite, os fosfatos, os fosfonatos, o talco e os hidróxidos lamelares; e os que possuem lamelas carregadas positivamente que são compensadas pela presença de ânions, como ocorre nos hidróxidos duplos lamelares (HDLs) e hidroxissais lamelares (HSLs) (CENTI, PERATHONER, 2008).

Figura 4. Demonstração esquemática dos processos de alteração do espaçamento lamelar pelo (a) processo de intercalação molecular, (b) enxerto a partir de um grupamento funcional e (c) inserção de metais ligantes pilarizados



Fonte: BRANDÃO, 2006

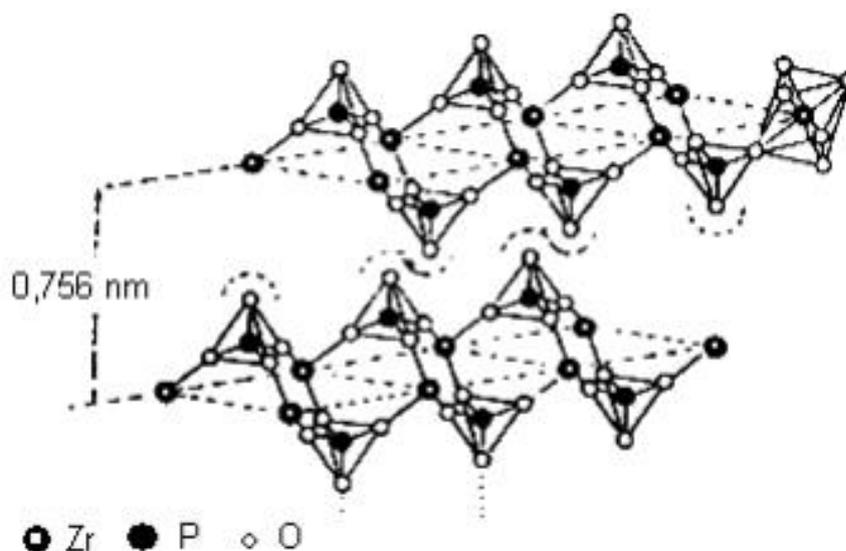
2.3 FOSFATOS LAMELARES

Os fosfatos lamelares têm origem sintética e possuem fórmula geral $M(\text{RPO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde M é um metal tetravalente como titânio (Ti), zircônio (Zr), háfnio (Hf), germânio (Ge), estanho (Sn) e chumbo (Pb), R pode ser um átomo de hidrogênio (H), um grupamento hidroxila (OH) ou um radical orgânico. Dentre os fosfatos lamelares, o primeiro a ser sintetizado e também o mais estudado é o bis(fosfato ácido de zircônio), $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e também denominado $\alpha\text{-ZrP}$ (RAMIS, 2007).

Dos sólidos ácidos lamelares, o fosfato de zircônio é um dos compostos mais investigados, pois apresenta propriedades importantes como capacidade de troca iônica, intercalação, atividade catalítica e condutividade iônica. Por não ser uma carga de origem natural, o fosfato de zircônio é sintetizado através da reação de oxicloreto de zircônio ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) em excesso de ácido fosfórico. No final da reação é obtido um gel branco que, após refluxo em ácido fosfórico se torna um sólido cristalino, onde o grau de cristalinidade pode variar com a concentração do ácido, temperatura e o tempo de refluxo. Podem ser obtidos dois tipos de sólidos lamelares: $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (α -ZrP) com espaço interlamelar de 7,6 nm e o $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (γ -ZrP) com espaço interlamelar de 12 nm (RAMIS, 2007).

O α -ZrP apresenta estrutura lamelar onde cada lamela consiste de um plano de átomos de zircônio entre duas camadas de grupos fosfatos tetraédricos. Três oxigênios de cada grupo fosfato estão ligados a três átomos de zircônio diferentes, enquanto o quarto oxigênio está apontado para a direção interlamelar. Durante a modificação este material perde um próton para o composto intercalante, em condições controladas, podendo ser trocado por outros cátions via processo de troca iônica (BRANDÃO, 2006; RAMIS, 2007). A Figura 5 ilustra a estrutura lamelar do α -ZrP.

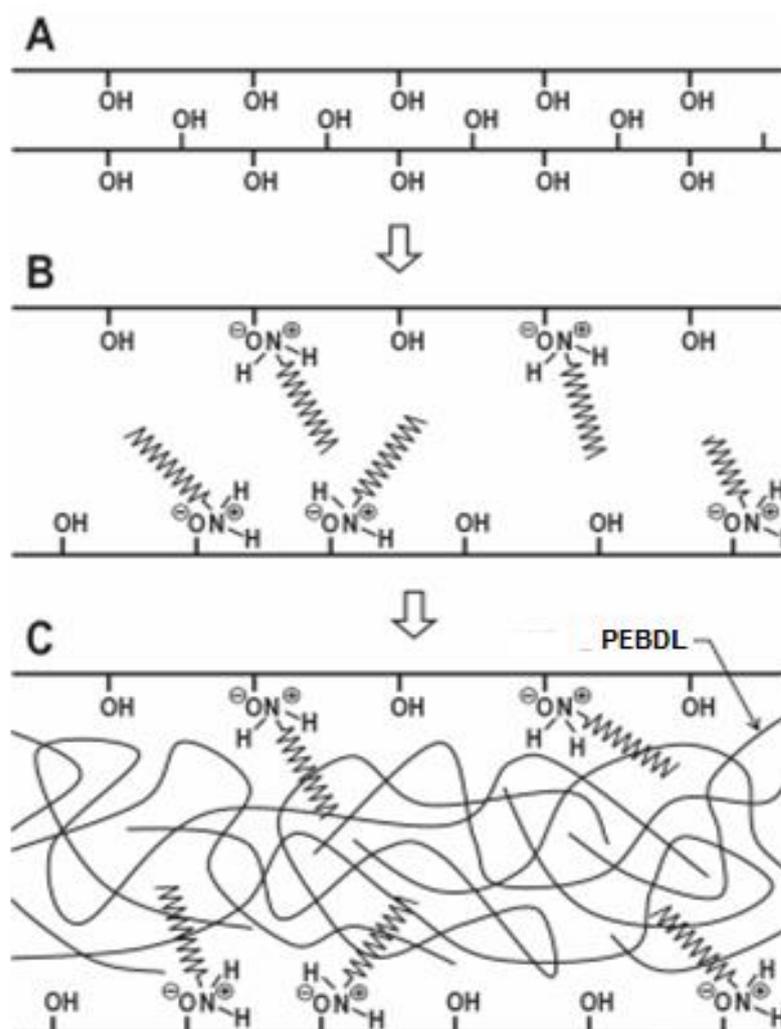
Figura 5. Estrutura do α -ZrP



Fonte: BRANDÃO, 2006

Devido à sua capacidade de troca iônica, atualmente o α -ZrP é utilizado como material de reforço para a preparação de nanocompósito através da intercalação de composto organometálico e de espécies oligoméricas, grande parte devido à sua alta estabilidade térmica em relação aos filossilicatos - argilas. Dessa forma, é possível encontrar na literatura pesquisas sobre a modificação da região interlamelar do fosfato e a intercalação de polímeros orgânicos, para a obtenção de nanocompósitos híbridos (SILVA, 2011; WANG *et. al.*, 2009; LIU *et. al.* 2011). A Figura 6 mostra a estrutura do ZrP puro, ZrP modificado com octadecilamina (ZrPOct) e o nanocompósito formado pela carga modificada e octadecilamina (MENDES, SILVA, LINO, 2012).

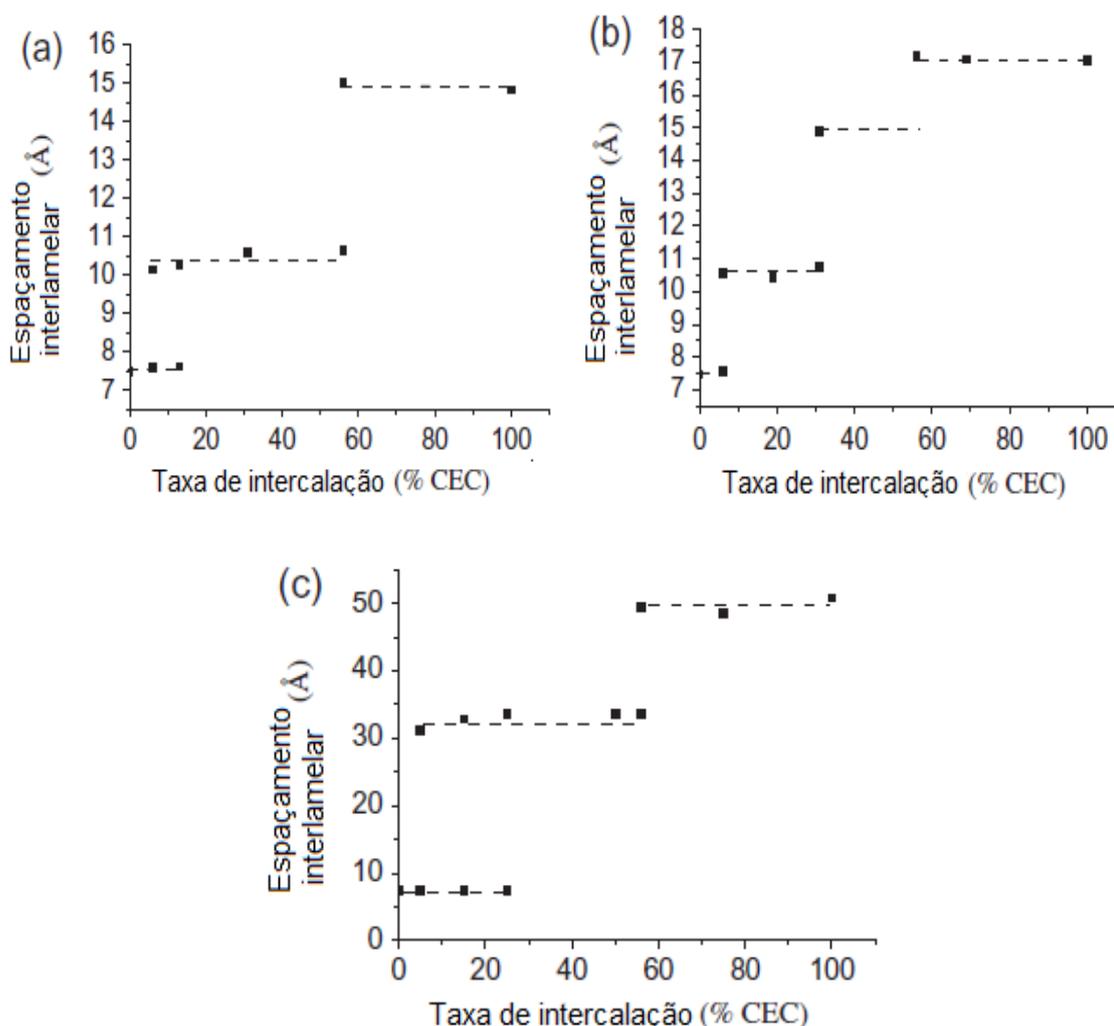
Figura 6. Demonstração esquemática da estrutura do ZrP (a), ZrPOct (b) e PEBDL/ZrPOct



Fonte: MENDES, SILVA, LINO, 2012

A intercalação de diferentes aminas em ZrP, variando a capacidade de troca iônica – (0-100%), foram avaliadas por Dal Pont e colaboradores. Pela análise de WAXD (Figura 7) pode-se observar que o fosfato de zircônio com taxa de intercalação acima de 60% atingiu espaçamento interlamelar máximo, onde a etilamina, propilamina e octadecilamina apresentaram espaçamento interlamelar de 1,5 nm, 1,7 nm e 5 nm respectivamente (DAL PONT, GÉRARD, ESPUCHE, 2012).

Figura 7. Espaçamento interlamelar em função da taxa de intercalação do ZrP-modificada por (a) etilamina, (b) propilamina e (c) octadecilamina



Fonte: DAL PONT, GÉRARD, ESPUCHE, 2012

Boo e colaboradores (2007) investigaram a organomodificação do fosfato de zircônio utilizando éter-amina comercial *Jeffamine*® M600 a uma razão 0,75:1 de éter-amina/ZrP com alteração do espaçamento basal de 0,75 nm para 3,4 nm. Sue e colaboradores (2004) também investigaram a modificação do fosfato de zircônio com

a *Jeffamine* similar a anterior, com uma razão de agente intercalante/ZrP de 1:1 com alteração do espaçamento basal de 0,76 nm para 5,0 nm.

A intercalação de diferentes tipos de éter-amina em fosfato de zircônio lamelar com razão molar 2:1 de éter-amina/ZrP, utilizando como solvente água ou metil éter cetona foi realizado por Bestaouli, Spurr e Clearfield (2006), com a obtenção do aumento do espaçamento lamelar conforme ilustrado na Tabela 1.

Tabela 1 - Espaços interlamelar do ZrP intercalada com diferentes éter-amina utilizando água ou metil éter cetona como solvente

Agente intercalante	Estrutura Química	Espaçamento interlamelar em metil éter cetona (Å)	Espaçamento interlamelar em água (Å)
<i>Jeffamine</i> ® D400	$\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3))_{5,6}\text{NH}_2$	26	24
<i>Jeffamine</i> ® M300	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	39	41
<i>Jeffamine</i> ® M600	$\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}(\text{R})\text{O})_n\text{CH}_2\text{CH}(\text{R}_9)\text{NH}_2$ com R = H, -CH ₃	58	56
<i>Jeffamine</i> ® M715		72	69
<i>Jeffamine</i> ® M1000		88	-

M = monoamina, D = diamina e o número posterior a letra indica a massa molar do composto

Fonte: BESTAOULI, SPURR, CLEARFIELD, 2006

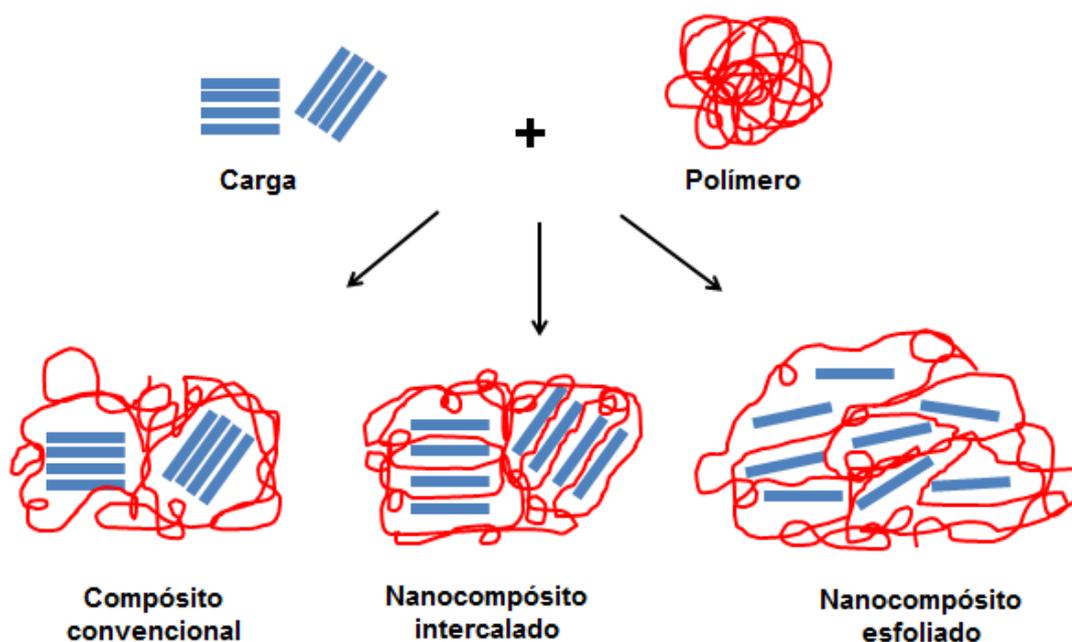
2.4 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Os nanocompósitos são materiais formados por componentes inorgânico-inorgânico, orgânico-orgânico ou ainda orgânico-inorgânico, que possui uma pequena porção em massa 1-5 % (m/m) de um material que possui pelo menos uma das dimensões em escala nanométrica, dispersa em uma matriz polimérica (JOSÉ, PRADO, 2005).

O material formado possui propriedades superiores quando comparado com os compósitos convencionais contendo quantidade de carga maior (20-50%), devido a interação química específica entre a carga e polímero (PÉREZ *et al.*, 2010; LIU *et al.*, 2009). Se o material de reforço estiver disperso em nível nanométrico e conseguir interagir com a cadeia polimérica, irá promover uma melhora expressiva nas propriedades do material ou propriedades novas poderão surgir (LAYEK, NANDI, 2013).

A preparação dos nanocompósitos tem como finalidade alcançar uma distribuição uniforme da carga na matriz polimérica, além de uma boa adesão na interface entre os componentes. A obtenção pode ocorrer pelo método no estado fundido, por polimerização *in situ* ou em solução (DEMIR *et al.* 2006). Em relação a dispersão da nanocarga na matriz polimérica, pode ser classificado em material intercalado, esfoliado e não intercalado. Os três tipos de estruturas estão esquematizadas na Figura 8.

Figura 8. Estruturas obtidas com a incorporação da carga em uma matriz polimérica



Fonte: Elaborado pelo autor

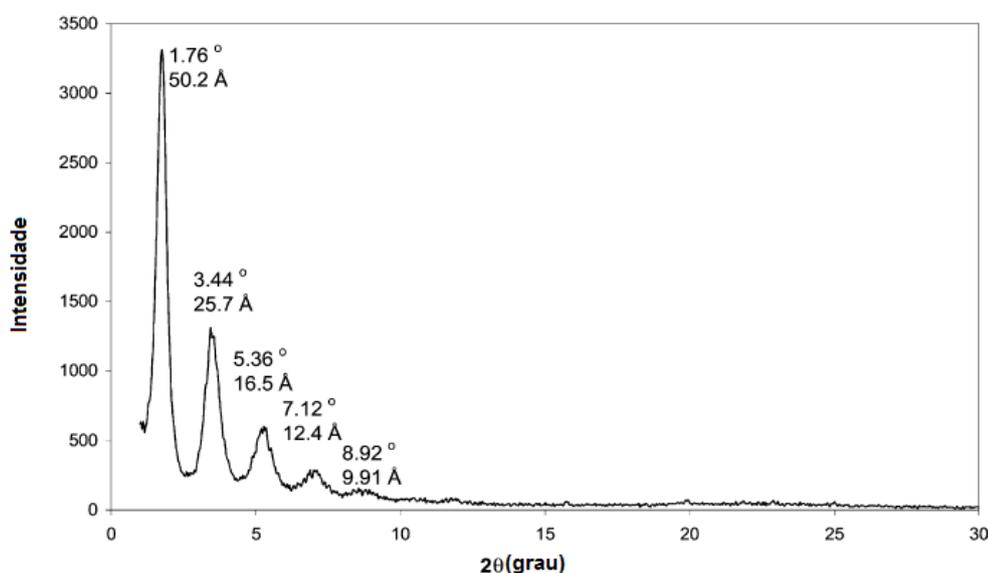
O objetivo desejado nos nanocompósitos é a obtenção de uma estrutura intercalada e/ou esfoliada. Na estrutura esfoliada a nanocarga é completa e uniformemente dispersa na matriz polimérica, potencializando as interações polímero-carga e conduzindo a significativas melhoras nas propriedades físicas e mecânicas dos

materiais. No entanto, essa morfologia nem sempre é alcançada e diferentes tipos de estruturas podem ser obtidas. Em uma estrutura intercalada, isto é, cadeias poliméricas intercaladas entre as camadas do material de reforço formando uma estrutura multicamada ordenada, o material apresenta propriedades superiores às de um compósito convencional. E por fim, uma estrutura não intercalada é aquela onde as cadeias poliméricas não intercalam nas partículas de reforço obtendo um material com propriedades semelhantes às de um compósito convencional (CAMARGO, SATYANARAYANA, WYPYCH, 2009).

Para caracterizar as estruturas dos nanocompósitos duas técnicas fundamentais e complementares são utilizadas: difração de raios X (XRD) - para comprovar a estrutura do nanocompósito - e a microscopia eletrônica de transmissão (TEM) – que permite um entendimento qualitativo da estrutura interna e a distribuição espacial das várias fases (KUMAR *et al.*, 2009).

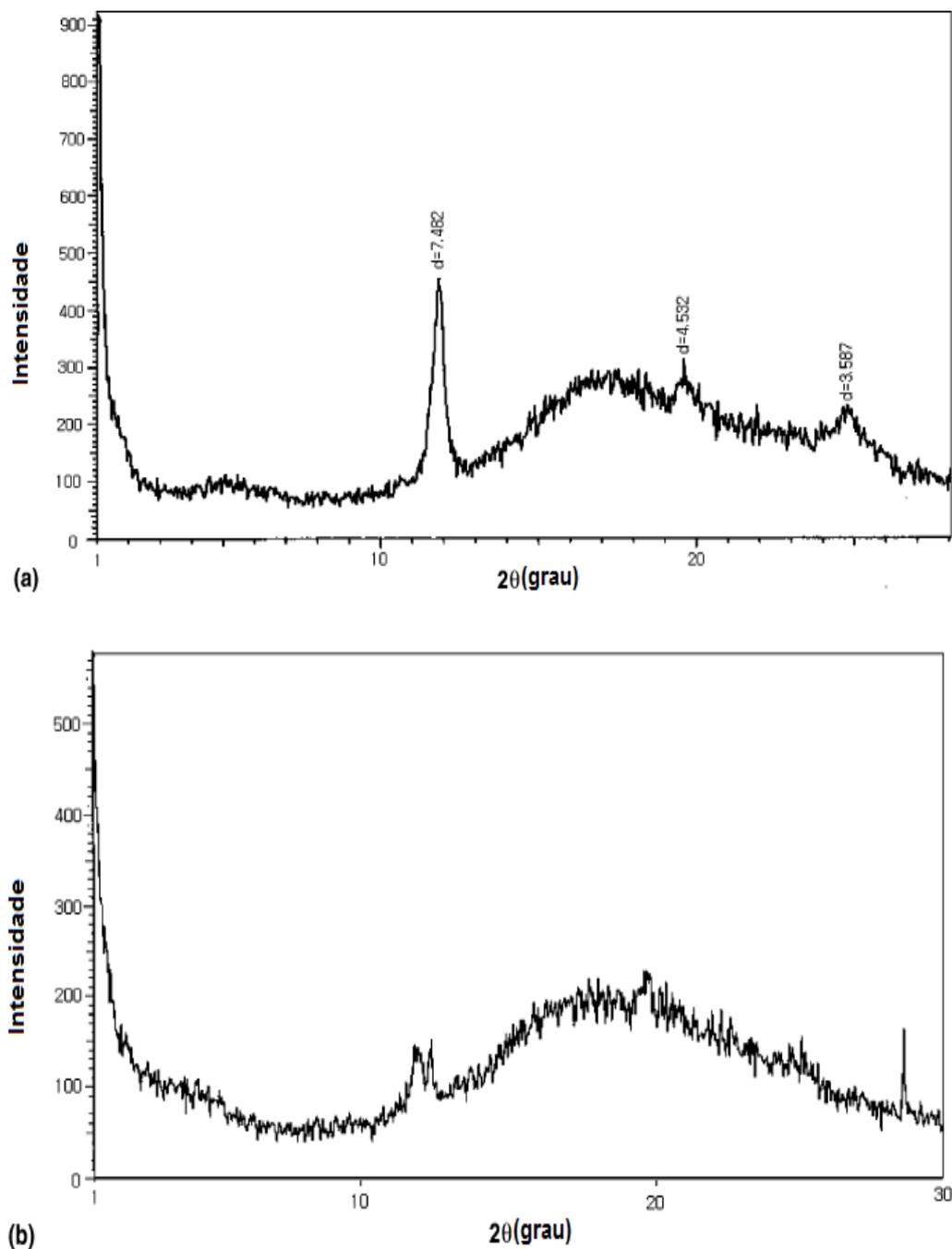
Sue e colaboradores (2004) obtiveram nanocompósitos à base de resina epoxídica e 2% (m/m) de fosfato de zircônio modificado com *Jeffamine*® M715, na razão molar 1:1 intercalante-carga. Através da difração de raios-X foi observada a alteração do espaçamento basal para 50 Å com a presença de *Jeffamine*®, conforme mostrado na Figura 9. Ao comparar os nanocompósitos obtidos (Figura 10), foi possível observar que o composto contendo o organomodificador proporcionou uma estrutura com um bom grau de esfoliação.

Figura 9. Difração de raios-X da M- α -ZrP



Fonte: SUE *et al.*, 2004

Figura 10. Difração de raios-X do nanocompósito de resina epoxídica/ α -ZrP (a) e nanocompósito de resina epoxídica/M- α -ZrP (b)

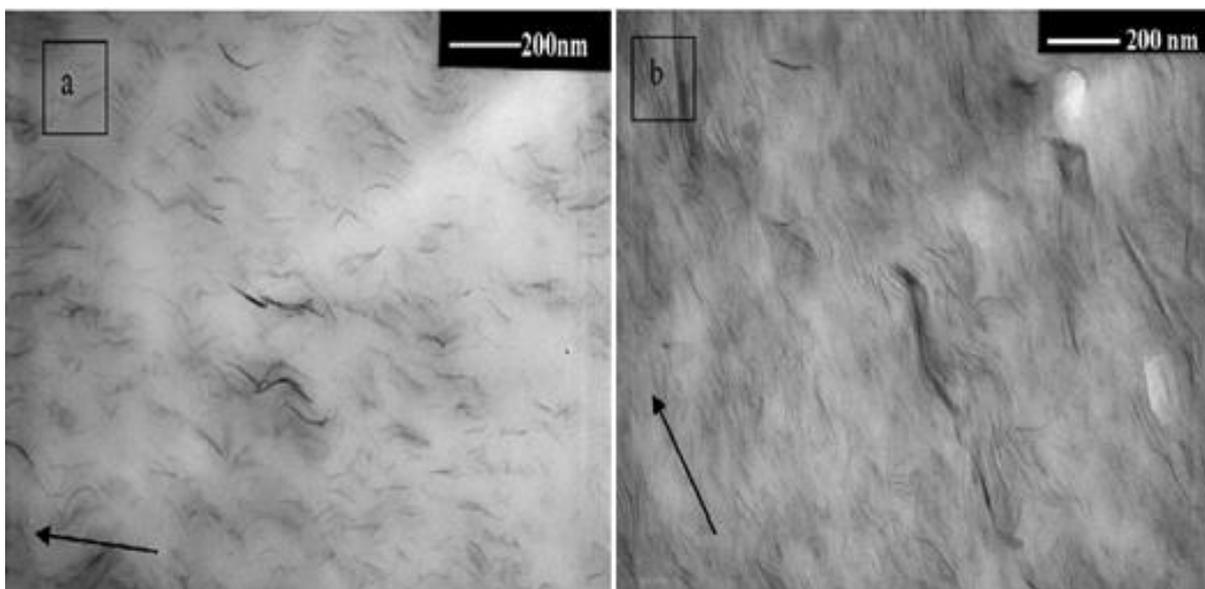


Fonte: SUE *et al.*, 2004

Picard e colaboradores (2007) avaliaram através de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) a morfologia dos nanocompósitos de poliamida-6 com montmorilonita modificada (OMMT) (Figura 11). A adição de 6% em massa de OMMT na matriz de poliamida 6 proporcionou uma boa dispersão, apresentando pequenas quantidades de partículas aglomeradas com tamanho de ordem

micrométrica. Já os materiais com 12,5% (m/m) de montmorilonita exibiram grandes quantidades de partículas aglomeradas com tamanho de ordem micrométrica, confirmando a não intercalação da argila.

Figura 11. Micrografias de TEM dos nanocompósitos com (a) 6% de OMMT e (b) 12,5% de OMMT



Fonte: PICARD *et al.*, 2007

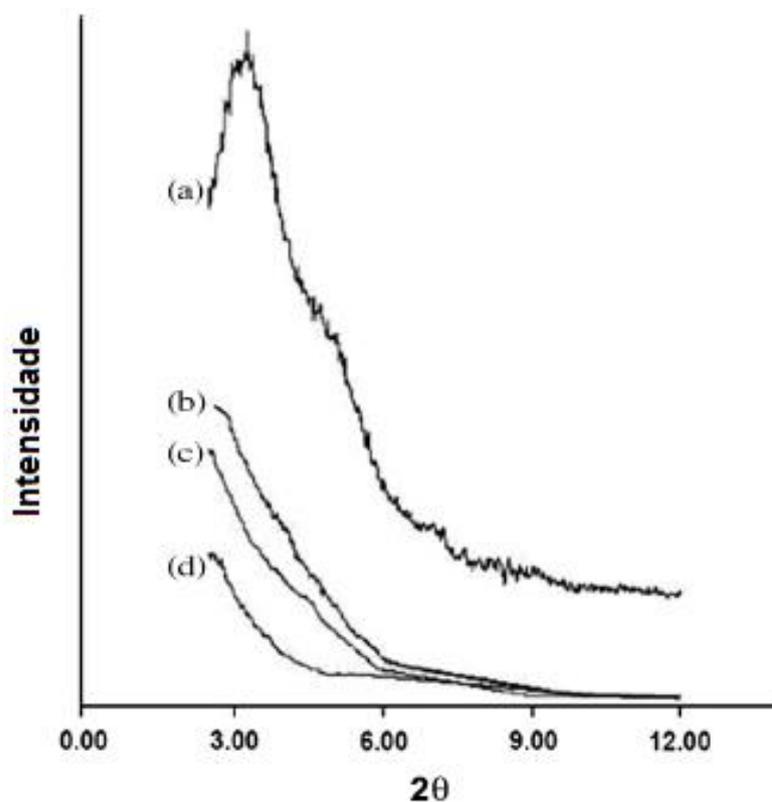
2.4.1 Nanocompósitos de Polipropileno

Há um grande interesse em nanocompósitos à base de polipropileno, devido a excelentes propriedades alcançadas por esses compostos, o que o torna atrativo para utilização em diferentes aplicações. Dentre as vantagens exibidas pelas propriedades desses nanocompósitos em comparação ao uso do polipropileno puro, estão a boa estabilidade térmica, melhores propriedades mecânicas, baixa permeabilidade a gases, a água e a hidrocarbonetos (BAHAR *et al.*, 2012; SOITONG, PUMCHUSAK, 2011).

Eslami-Farsani e colaboradores (2014) investigaram o efeito da argila montmorilonita organofílica Cloisite 15A em nanocompósitos de PP. Na análise de XRD da argila é possível observar um pico de difração de $2\theta = 3,2^\circ$ (Figura 12). No entanto, nos nanocompósitos – contendo 1, 3 e 5% (m/m) - há uma ausência desse pico de difração, sugerindo um aumento do espaçamento da nanocarga ou uma dispersão aleatória na matriz de PP. Os autores inferiram que houve formação de

nanocompósitos com estrutura ordenada esfoliada, ou uma estrutura de argila esfoliada dispersa aleatoriamente.

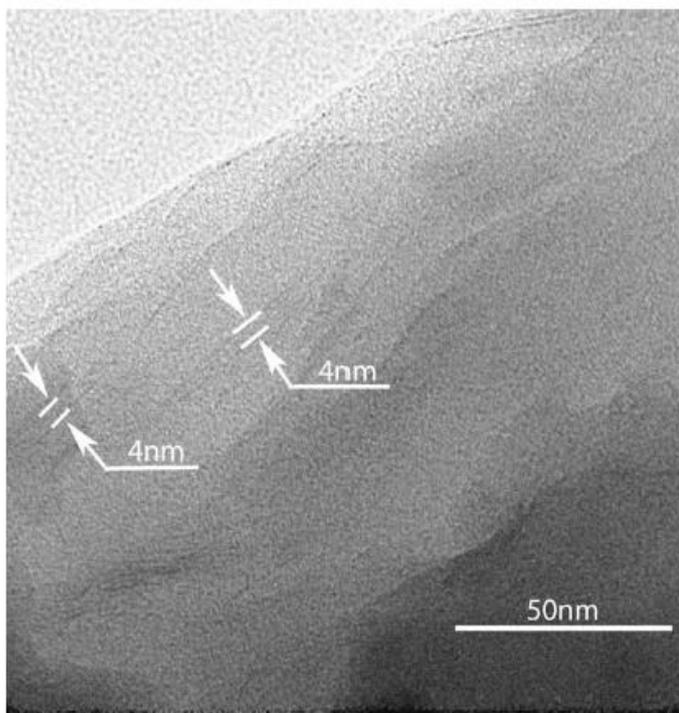
Figura 12. Difratogramas da (a) Cloisite 15 A e dos nanocompósitos com (b) 5 % de argila, (c) 3 % de argila e (d) 1% de argila



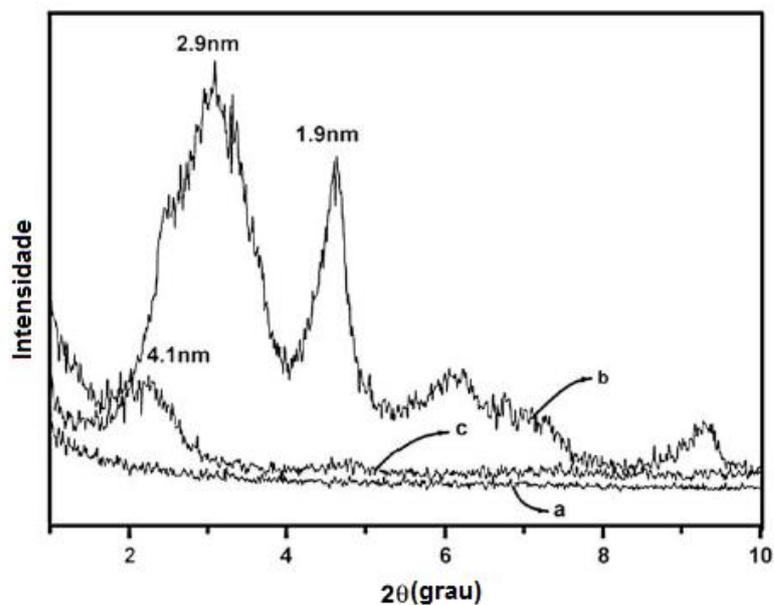
Fonte: ESLAMI-FARSANI *et al.*, 2014

Hu e colaboradores (2008) avaliaram a dispersão de 2,5% de ZrP organomodificado com brometo de hexadeciltrimetilamônio em matriz de PP. As imagens de microscopia de transmissão com alta resolução de elétrons (HRTEM) mostram que as camadas de fosfato estão distribuídas uniformemente por toda a matriz de PP (Figura 13). A análise da difração de raio-x (Figura 14) revelou que a presença da carga na matriz de PP aumentou o espaçamento basal das camadas de fosfato de 3,0 nm - organomodificada (OZrP) - para 4,1 nm quando misturado em PP, indicando a formação de um nanocompósito intercalado. O ZrP puro possui um pico de difração em $2\theta = 11,6^\circ$ correspondente ao espaçamento interlamelar de 0,76 nm (Wang *et al.*, 2009). A modificação do fosfato levou ao surgimento de picos em ângulos inferiores - $2\theta = 3,0^\circ$ e $4,6^\circ$ correspondentes a distância basal de 2,9 nm e 1,9 nm respectivamente, onde esse aumento no espaçamento sugere que as moléculas de intercalante estão inseridas na galeria do ZrP.

Figura 13. HRTEM do nanocompósito PP/OZrP



Fonte: *Hu et al.*, 2008

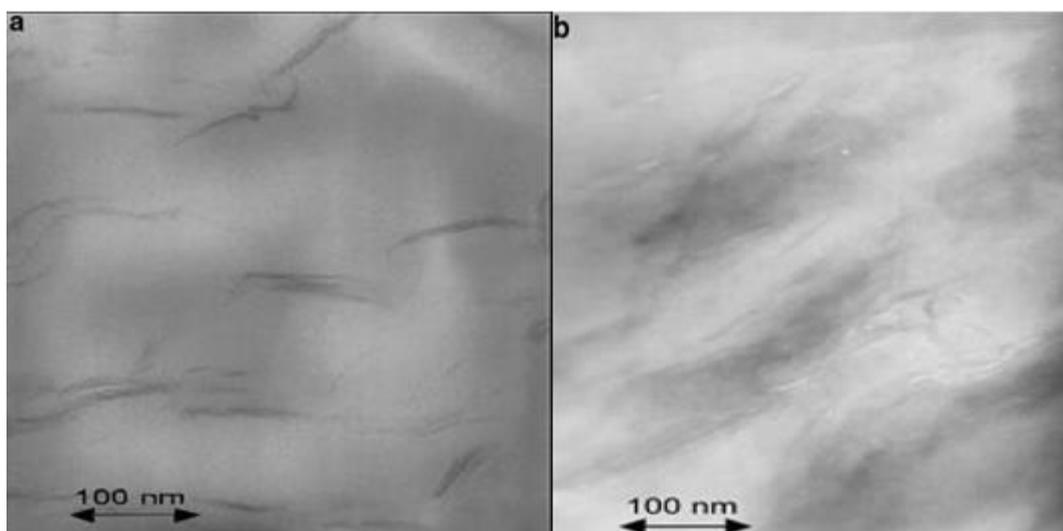
Figura 14. Difratograma de raios-X: (a) α -ZrP, (b) OZrP, (c) PP/OZrP

Fonte: *HU et al.*, 2008

A dispersão de montmorilonita modificada (OMMT) e pó de madeira em nanocompósitos de PP na presença de um agente compatibilizante - polipropileno enxertado com anidrido maleico (MAPP) foi avaliado por Kord, Hemmasi e Ghasemi (2011) através da análise de TEM. O nanocompósito contendo 3% (m/m) de argila

apresentou uma melhor dispersão das lamelas da carga entre as cadeias poliméricas em relação ao nanocompósito com 6% (m/m), que exibiu uma morfologia com alguns aglomerados ao aumentar o teor de carga, ilustrado na Figura 15.

Figura 15. Microscopia eletrônica de transmissão do nanocompósito de PP/pó de madeira e montmorillonita com: (a) 3% e (b) 6%



Fonte: KORD, HEMMASI, GHASEMI, 2011

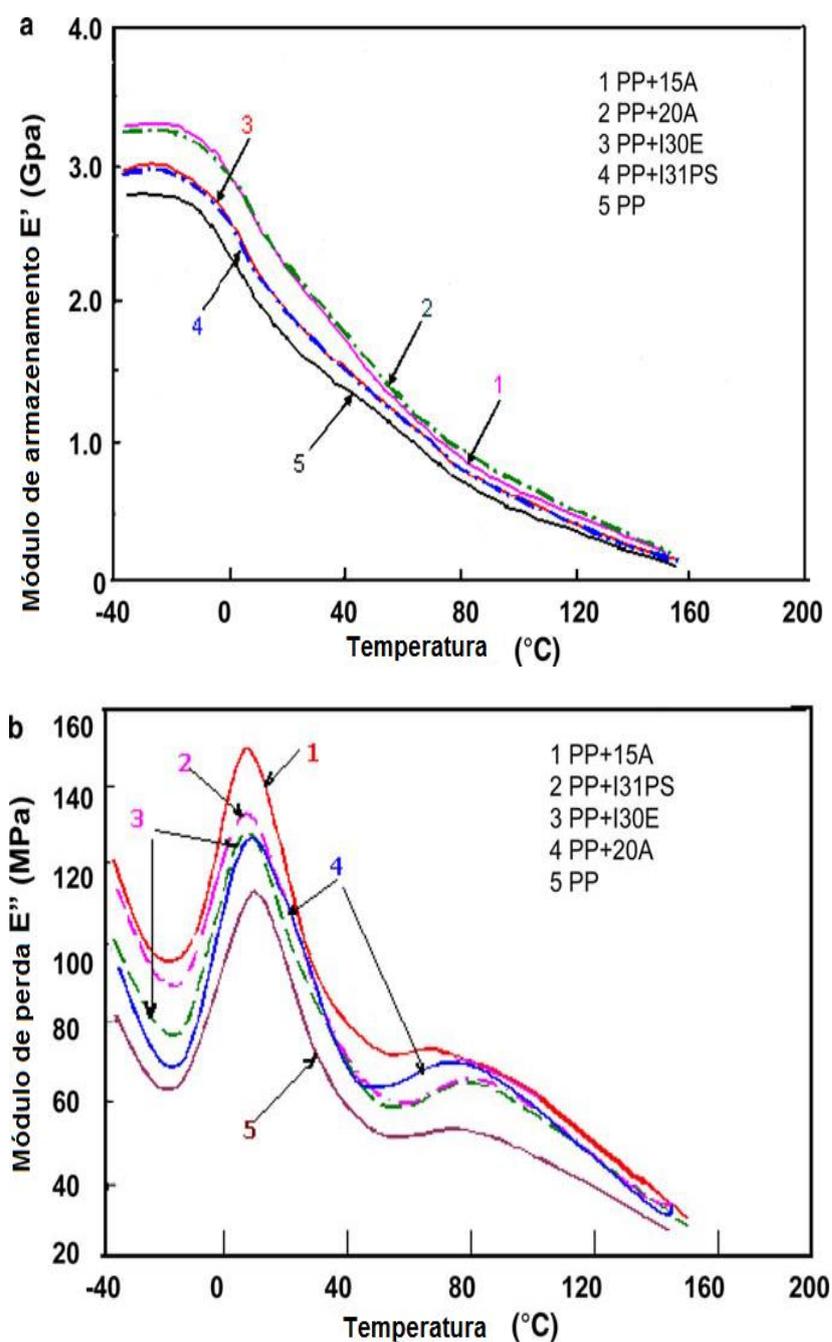
2.4.2 Influência das Variáveis de Processamento e de Composição nas Propriedades dos Nanocompósitos de Polipropileno

A utilização de cargas na preparação de nanocompósitos de polipropileno tem sido um método eficiente para obtenção de materiais com propriedades melhoradas e também para a redução de custos. Diferentes tipos de cargas podem ser empregadas na matriz do polipropileno como: argilas, carbonato de cálcio, mica, negro de fumo, sílica, talco, nanotubos de carbono e fibra de vidro (AGUILAR *et al.*, 2014; FUNCK, KAMINSKY, 2007).

Lei, Hoa e Ton-That (2006) avaliaram o efeito de quatro cargas modificadas - Cloisite 15A e 20A; Nanomer I30E e I31PS - contendo 3% (m/m) em nanocompósitos de polipropileno por meio da análise dinâmico-mecânico (DMA). Todas as composições exibiram uma queda mais acentuada do módulo de armazenamento (E') entre -10°C à 20°C , associado ao relaxação da fase amorfa. Já entre 70°C e 80°C houve uma redução da queda do E' . Todos os nanocompósitos apresentaram E' maior que o PP puro, como mostrado na Figura 16. Em toda a faixa de temperatura, o PP/15A e PP/20A exibiram módulo de armazenamento maior que

PP/I30E e PP/I31PS. No módulo de perda em comparação ao PP puro, as composições com argila 15A e 20A exibiram transição vítrea (T_g) similar, enquanto que as composições com cargas I30E e I31PS apresentaram T_g menor (Tabela 2). A redução da T_g para esses quatro nanocompósitos foi relacionada a existência da intercalação de compostos de baixo peso molecular. (LEI, HOA, TON-THAT, 2006).

Figura 16. Curvas de DMA para as composições: (a) o módulo de armazenamento e (b) módulo perda



Fonte: LEI, HOA, TON-THAT, 2006

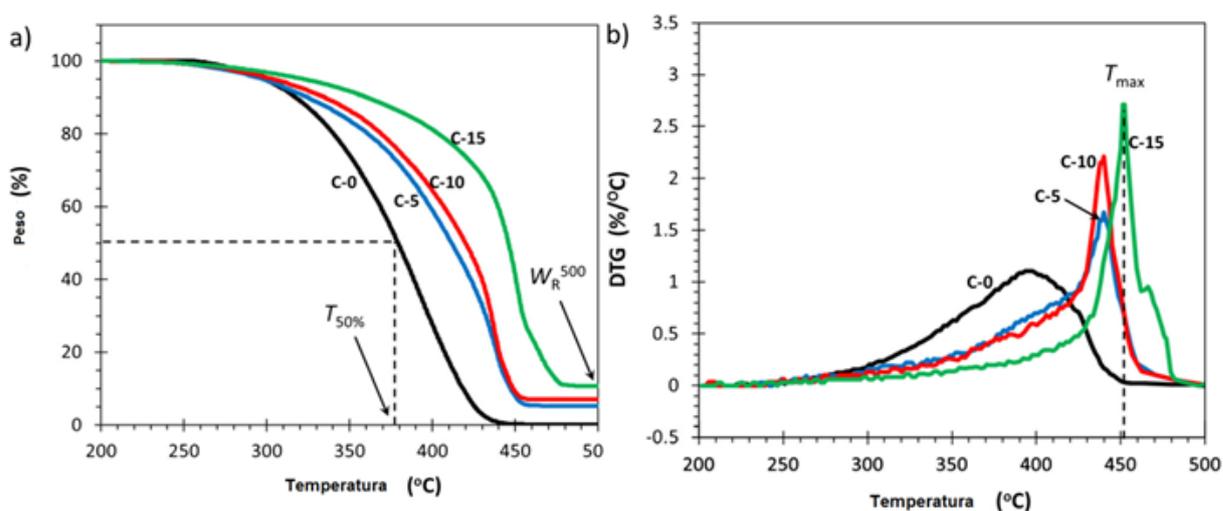
Tabela 2 - Efeito das argilas na Transição vítrea (T_g) na matriz de PP

Amostra	T_g (°C)
PP	$6,2 \pm 0,2$
15 ^a	$5,6 \pm 0,2$
20 ^a	$6,0 \pm 0,1$
I30E	$4,7 \pm 0,5$
I31PS	$4,6 \pm 0,3$

Fonte: LEI, HOA, TON-THAT, 2006

A estabilidade térmica dos nanocompósitos de PP/montmorilonita modificada - 5, 10, e 15% (m/m) foram avaliadas pela análise termogravimétrica (TGA), utilizando atmosfera oxidativa. Na Figura 17 é possível observar que os nanocompósitos degradam mais rápido do que o PP puro, na fase inicial da degradação (270 °C). A Tabela 3 mostra que a perda de massa dos nanocompósitos na fase inicial da degradação (W_{id}) decresce com o aumento do teor de carga, no entanto apresenta uma perda maior do que o PP puro. Isso sugere que a carga pode catalisar o processo inicial de degradação térmica na matriz de PP e acelerar o processo de carbonização no início do processo de degradação (CHAFIDZ *et al.*, 2014).

Figura 17. Curvas de TGA (a) e as curvas de DTG (b) do PP e dos nanocompósitos



Fonte: CHAFIDZ *et al.*, 2014

Ainda segundo Chafidz e colaboradores (2014), o valor da temperatura de perda de 50% de massa ($T_{50\%}$) aumentou com a adição do material de reforço na matriz do polipropileno e com o aumento do teor de carga, indicando que a adição de argila pode melhorar a estabilidade térmica da matriz de PP. O polipropileno exibiu valor de resíduo à temperatura de 500°C (W_R^{500}) igual a zero, ou seja, a matriz de PP foi completamente oxidada termicamente. Os nanocompósitos apresentaram valores de (W_R^{500}) maiores do que o PP isolado, pois a argila é um material inorgânico e quase estável na faixa de temperatura que o polímero termoplástico sofreu decomposição. O aumento da estabilidade térmica da matriz de PP também pode ser observado pelo aumento da temperatura de degradação máxima (T_{max}) com o aumento do teor de montmorilonita (CHAFIDZ *et al.*, 2014).

Tabela 3 - TGA e DTG do PP e dos nanocompósitos

Amostra	W_{id} (%)	$T_{50\%}$ (°C)	W_R^{500} (%)	T_{max} (°C)
PP	0,97	378,9	0	385,5
PP/MMT - 5%	1,93	411,4	3,98	440,0
PP/MMT - 10%	1,63	419,9	7,14	440,1
PP/MMT - 15%	1,34	445,8	10,72	451,2

Fonte: CHAFIDZ *et al.*, 2014

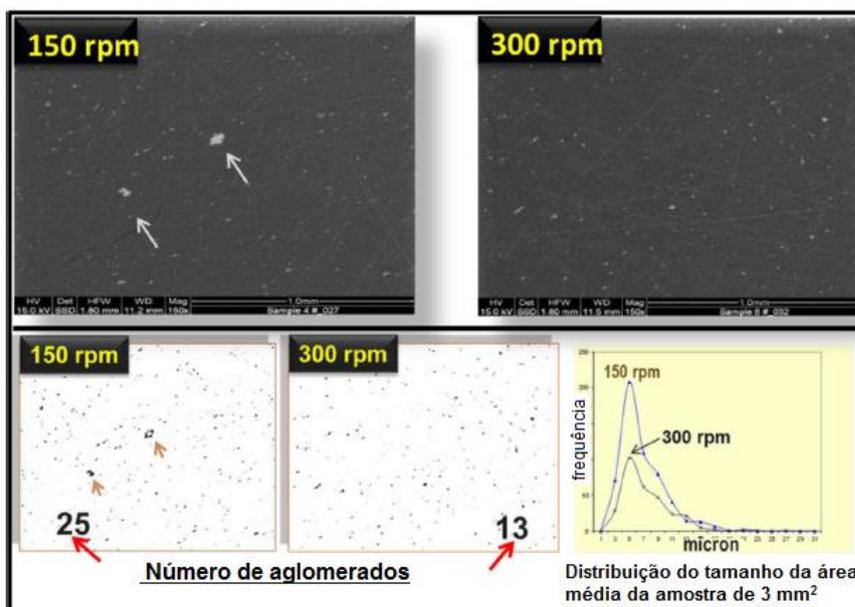
A literatura sobre o processamento de nanocompósitos nas últimas duas décadas, relata os diversos estudos para avaliar a influência da velocidade de rotação da rosca durante o processo de extrusão nas propriedades dos materiais poliméricos (LERTWIMOLNUN, VERGNES, 2005; COVAS, MACHADO, BARBAS, 2014). As propriedades dos nanocompósitos obtidos por mistura no estado fundido dependem de interações entre matriz/carga, que podem ser melhorada através do equipamento utilizado e pelas condições de processamento, tal como a velocidade de rotação da rosca, que aumenta o cisalhamento, a temperatura, a fluidez e em consequência, a produtividade (ALVES *et al.*, 2013).

Segundo Pötschke, Villmow e Krause (2013) durante a mistura por fusão, a variação da velocidade da rosca apresenta um grande impacto na dispersão. A velocidade de rotação mais elevada aumenta o cisalhamento, contribuindo para o rompimento dos aglomerados da carga, enquanto uma baixa velocidade de rotação promove um cisalhamento menor e melhor mistura polímero/carga. Outros autores ainda

mencionam que a velocidade da rosca tem um efeito significativo sobre a resistência à tração (MCNALLY, MCCLORY, PO"TSCHKE, 2011; TABIL *et al.*, 2010).

Al-Malaika e colaboradores (2013) investigaram o efeito da velocidade da rosca sobre a extensão da dispersão de montmorilonita - 5% (m/m), em nanocompósito à base de PP e quantificaram a distribuição de tamanho de aglomerados (Figura 18). Utilizando microscopia eletrônica de varredura (SEM) os autores observaram que aglomerados de argila são formados na menor velocidade de rotação, com o número de aglomerados diminuindo consideravelmente, em uma média de 25 para 13 quando houve aumento na velocidade de rotação, indicando uma melhor dispersão da argila.

Figura 18. Imagem SEM dos nanocompósitos em diferentes velocidades de rotação

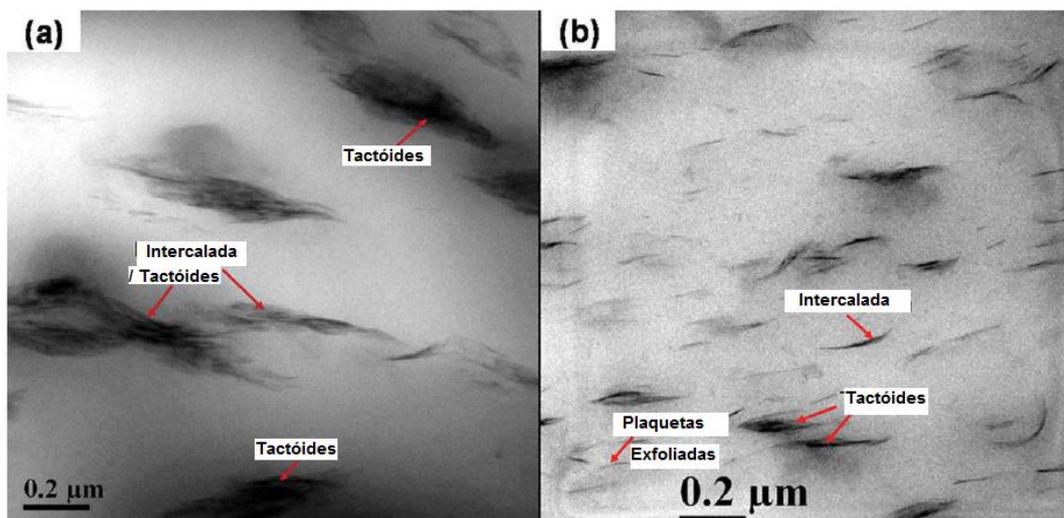


Fonte: AL-MALAIKA *et al.*, 2013

Nanocompósitos de PP com argila Cloisite 15A – 2,25% (m/m), modificada com corante azul fluorescente catiônico perclorato azul de Nilo A (NB), foram submetidas à microscopia eletrônica de transmissão (TEM) (Figura 19) para avaliar o efeito de diferentes velocidades de rotação – 100 rpm e 500 rpm. Além disso, os autores utilizaram 0,5% (m/m) de polipropileno enxertado com anidrido maléico (PP-g-MA) como compatibilizante. Foi observado que a maior velocidade de rotação proporcionou uma morfologia intercalada/esfoliada com pouco aglomerados quando

comparado com os nanocompósitos processados com a menor velocidade (BANERJEE, JOSHI, GHOSH, 2012).

Figura 19. TEM dos nanocompósitos PP / argila em velocidades de rotação: (a) 100 rpm e (b) a 500 rpm



Fonte: BANERJEE, JOSHI, GHOSH, 2012

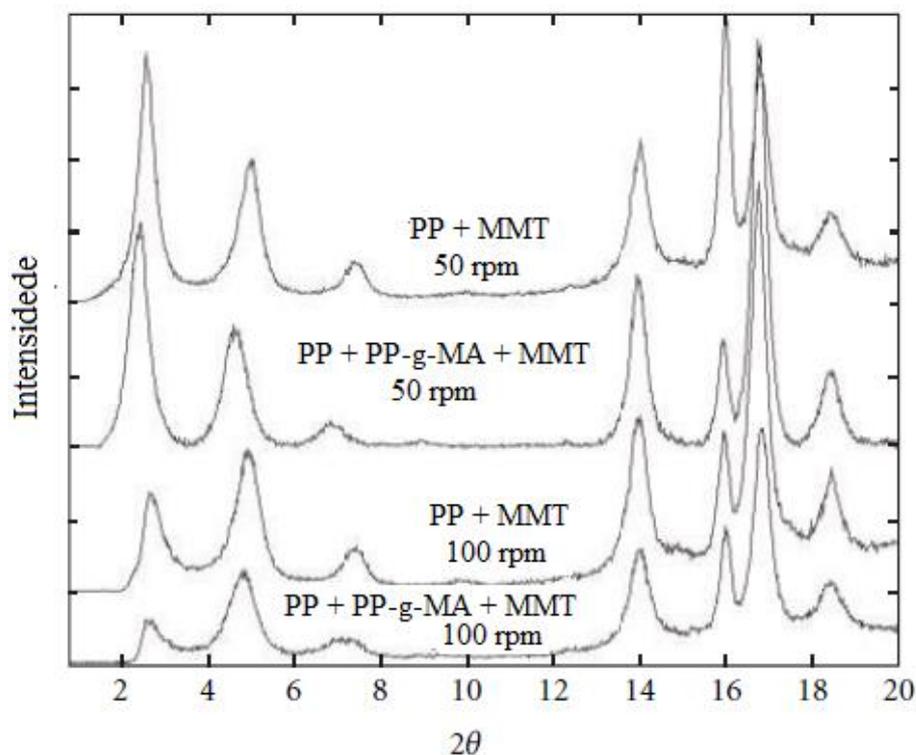
Akbari e Bagheri (2012) avaliaram o efeito de diferentes velocidades de rotação em nanocompósitos de PP/ montmorilonita organofílica (MMT) – 1,5%; 3%; 5% (m/m) – com e sem compatibilizante – anidrido maleico (MA), através de difratogramas de raio-x. Como pode ser observado na Tabela 4 e na Figura 20, foi observado um deslocamento para ângulos maiores com o aumento da velocidade de rotação, indicando uma redução do espaçamento da nanocarga. Além disso, a intensidade dos picos entre 2° a 4° diminuiu com o aumento da velocidade de rotação – de 50 rpm para 100 rpm, sendo explicado pela redução das camadas nas pilhas de argila.

Tabela 4 - Resultado do difratograma de raio-x da nanocarga e dos nanocompósitos (adaptada)

Amostra	2 θ (001)	Espaçamento (Å) (001)
MMT	2,58	34,23
PP + MMT 50 rpm	2,55	34,61
PP + MMT 100 rpm	2,63	33,56
PP + PP-g-MA + MMT 50 rpm	2,41	36,62
PP + PP-g-MA MMT + 100 rpm	2,57	34,34

(AKBARI, BAGHERI, 2012)

Figura 20. Difratoograma de raio-x dos nanocompósitos



Fonte: AKBARI, BAGHERI, 2012

2.4.3. Composições à base de Polipropileno com Aplicação em Automóveis

Atualmente, os materiais poliméricos são amplamente utilizados na indústria automobilística. Contudo, tais materiais são desenvolvidos pelo acréscimo de grande quantidade de partículas de reforço na matriz polimérica, além de outros aditivos com busca pela obtenção de materiais mais leves, com melhores propriedades mecânicas, maior resistência térmica e maior estabilidade dimensional para obtenção de automóvel mais veloz e econômico (ZENG *et al.*, 2005). No entanto, composições em escala nanométrica possuem alto desempenho com redução significativa de peso em comparação aos compósitos convencionais.

O polipropileno é um polímero muito utilizado na indústria automobilística, dessa forma o nanocompósito de polipropileno com argila foi empregado pela Honda Acura em encostos dos bancos em veículos automóveis (HUSSAIN *et al.*, 2006). Acredita-se que materiais poliméricos podem ser utilizados em várias partes internas e externas de veículos, tais como protetor de espelho, maçanetas, tanque de gás, pára-choques, e partes do capô (GARCÈS *et al.*, 2000).

Hong e colaboradores (2005) avaliaram as propriedades mecânicas (Tabela 5) de nanocompósitos de PP/MMT (Cloisite 20A) na presença do compatibilizante (PP-g-MA) e compósitos de PP/talco (BT-2202). Os autores também utilizaram como modificador de impacto o elastômero de poliolefina catalisado com metalocênico (POE) para aplicação em duas peças automotivas: saia lateral e a tampa superior do capuz. Os autores observaram melhora na resistência à tração e no módulo de flexão, assim como baixo encolhimento nos nanocompósitos contendo argila. Esses fatores são importantes na estabilidade dimensional e na fabricação de peças de veículos grandes. No entanto, os valores de resistência ao impacto foram menores nos nanocompósitos que segundo os autores poderiam ser melhoradas através do controle do teor do grupo anidrido maleico no compatibilizante.

Tabela 5 - Propriedades mecânicas dos nanocompósitos

Propriedades	Saia lateral		Tampa superior do capuz	
	Compósito PP/talco	Nanocompósito PP/MMT	Compósito PP/talco	Nanocompósito PP/MMT
Formulação (%)	PP: 60 POE: 15 Talco: 35	PP-g-MA: 35 POE: 20 PP: 45	PP: 60 Talco: 40	PP-g-MA: 50 POE: 5 PP: 45
Resistência à tração (kgf/cm ²)	200	273	200	304
Módulo de flexão (kgf/cm ²)	14000	22570	35000	33150
Resistência ao impacto (kgf-cm/cm)	6,5	5,6	4	3,2
Encolhimento (%)	5,0	4,0	8,0	5,6

Fonte: Hong *et al.*, 2005

Ayrlimis e co-autores (2011) desenvolveram compósito de PP com fibra de coco – com 40, 50, 60 e 70% (m/m), na presença do compatibilizante - polipropileno enxertado com anidrido maleico (MAPP) para aplicação no interior de automóveis, como acabamento de porta e revestimentos de cabine. As propriedades mecânicas

estão dispostas na Tabela 6, onde os autores observaram que o aumento no teor de carga até 60% (m/m) promoveu um aumento nas resistências à flexão e a tração em todos os compósitos, exceto para o material com 70% de carga. Essa melhora na resistência à tração foi atribuída ao aumento de transferência de tensão da matriz para a fibra de coco. Já o módulo de flexão mostrou que o aumento do teor de fibra de coco até 70% melhorou significativamente a rigidez das amostras.

Tabela 6 - As propriedades mecânicas compósitos de PP/ fibra de coco (adaptada)

Composição (%)	Resistência à flexão (N/mm ²)	Módulo de flexão (N/mm ²)	Resistência à tração (N/mm ²)
Fibra/PP/MAPP			
40/57/3	24,3 (0,80)	2538 (79)	13,2 (0,49)
50/47/3	26,8 (0,90)	2760 (102)	15,5 (0,65)
60/37/3	30,6 (1,06)	3129 (90)	17,8 (0,54)
70/27/3	27,3 (0,87)	3345 (118)	16,0 (0,60)

Fonte: AYRILMIS *et al.*, 2011

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO PRINCIPAL

O objetivo principal da pesquisa foi estudar a obtenção de fosfato de zircônio organomodificado com éter-amina (E-A/ZrP) e sua utilização para o desenvolvimento de nanocompósitos de polipropileno (PP) com possível aplicação no interior de automóveis. Os nanocompósitos foram preparados utilizando processamento no estado fundido, onde também foi avaliado o efeito da velocidade de rotação do parafuso nas propriedades do polímero-base.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Síntese e modificação química de fosfato de zircônio com éter-amina, visando aumentar o espaçamento lamelar, com um estudo sistemático do efeito razão amina/fosfato;

- Caracterização das cargas, antes e após a modificação, através das técnicas de espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), termogravimetria/termogravimetria derivativa (TG/DTG), calorimetria de varredura diferencial (DSC), difração de raios X a altos ângulos (WAXD), ressonância magnética nuclear de baixo campo com núcleo de hidrogênio (^1H LFNMR) e microscopia eletrônica de varredura (SEM);
- Preparação de nanocompósitos de PP/fosfato de zircônio – puro e organomodificado - em estado fundido com teor fixo de 2% em massa para avaliação do efeito da quantidade de éter-amina e da velocidade do parafuso de extrusão nas propriedades do material;
- Caracterização dos nanocompósitos obtidos através da técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), calorimetria diferencial de varredura (DSC), difratometria de raios x a altos ângulos (WAXD), termogravimetria (TG/DTG), ressonância magnética nuclear de baixo campo com núcleo de hidrogênio (^1H LFNMR), microscopia eletrônica de varredura (SEM), espectroscopia de energia dispersiva de raio-x (EDX), reologia e análise dinâmico mecânica (DMA) e Resistência ao impacto.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

As etapas da parte experimental desta Tese estão descritas a seguir.

4.1 MATERIAIS

O polipropileno (PP) utilizado neste trabalho foi fornecido pela Braskem, código: HP550K, com índice de fluidez de 3,5 g/10 min (230 °C/ 2,16Kg) e densidade de 0,905 g/cm³, sob a forma de pellets.

Os reagentes utilizados na síntese e modificação do composto lamelar de fosfato de zircônio foram:

- Ácido fosfórico (H_3PO_4) P.A., (Sigma–Aldrich Co.);
- Oxicloreto de zircônio hidratado ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) P.A., (Sigma–Aldrich Co.);
- Éter-amina (Jeffamine® M-600, 600 g/mol) (Sigma–Aldrich Co.);
- Álcool etílico P.A. (Sigma–Aldrich Co.);
- Água deionizada;

4.2 EQUIPAMENTOS

Os equipamentos utilizados neste trabalho estão relacionados a seguir, estando localizados em ^a IMA/UFRJ, ^b INT e ^c IME.

- Analisador Termogravimétrico, TA Instruments, modelo TGA Q-500 ^a;
- Balança Analítica, Bioprecisa, modelo FA2104N ^a;
- Calorímetro Diferencial de Varredura, TA Instruments DSC Q-1000, modelo DSC Standard Cell RC ^a;
- Câmara interna de mistura acoplada ao reômetro de torque, Thermo Scientific, modelo Haake PolyLab QC ^a;
- Difratorômetro de Raios X, Rigaku Corporatio, modelo ULTIMA IV ^a;
- Espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Varian modelo FTIR 3100 Excalibur Series ^a;
- Extrusora dupla rosca, Extrusão Brasil, modelo laboratorial com L/D=26 ^b;
- Microscópio Eletrônico de Varredura, FEI, modelo FEG QUANTA 250 ^c.
- Espectrômetro de espalhamento de raios X (EDX), modelo BRUKER ^c;
- Placa de Aquecimento, Fisatom, modelo 752A ^a;
- Prensa, Carver, modelo C ^a;
- Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear, Oxford, modelo MARAN Ultra 0,54 T ^a;
- Moinho de facas, Biovera, modelo SL033 ^a;
- Reômetro AR 2000 da TA Instruments ^a;
- Analisador Termodinâmico-mecânico (DMA), modelo Q800, TA Instrument ^a;
- Impacto Instrumentado, modelo Resil impactor ^a;

4.3 MÉTODOS

Neste estudo, 2% (m/m) de fosfato de zircônio organicamente modificado com éter-amina (E-A/ZrP), foi misturado ao polipropileno, visando à obtenção de nanocompósitos poliméricos.

4.3.1 Síntese e modificação do fosfato de zircônio lamelar

A síntese do fosfato de zircônio lamelar foi realizada por precipitação direta (BRANDÃO *et. al.* 2006). O sistema montado constituiu-se de um balão de 3 bocas, condensador de refluxo, placa de aquecimento, termômetro e agitador mecânico

Nesse sistema foi adicionado uma solução de ácido fosfórico a 12 M e oxiclreto de zircônio na proporção Zr/P = 18 foram misturados, mantidos sob refluxo a 110 ° C, sob agitação, durante 24 horas (THAKUR *et. al.* 2017). O produto foi centrifugado e a porção sólida foi lavada sucessivamente até pH em torno de 5. Finalmente, o fosfato de zircônio lamelar foi liofilizado.

A modificação química do fosfato lamelar foi realizada pela adição de oligômero de éter-amina. Por meio da dispersão em suspensão, a solução etanólica de fosfato de zircônio lamelar foi adicionada à solução etanólica de éter-amina em diferentes proporções amina/fosfato (0,5:1, 1:1, 2:1) à temperatura ambiente sob agitação por 24 horas (LINO *et. al.* 2015). Após este tempo, o produto foi seco a 110 °C na estufa até peso constante (FREITAS, MENDES, LINO, 2017; CARVALHO *et. al.* 2018).

4.3.2 Processamento dos compósitos

Foram preparados nanocompósitos de PP utilizando fosfato de zircônio precursor e o modificado, em proporções amina/fosfato (0,5:1, 1:1, 2:1), com percentual fixo de 2% m/m, através do processamento no estado fundido. Inicialmente o concentrado de PP com 2% m/m de carga em câmara interna de mistura acoplada ao reômetro de torque foi preparado com as seguintes condições: Rotores tipo Roller, Tempo de mistura 8 minutos, Velocidades 60 e 120 rpm e Temperatura: 170°C, 180°C, 180°C. Posteriormente esse material foi moído, seco e adicionado ao PP em uma extrusora dupla rosca, com perfil de temperatura de 100°C - 170°C - 180°C e velocidade de rotação da rosca: 60 e 120 rpm, para obtenção do nanocompósito contendo 2% m/m de carga. O extrusado foi resfriado em banho de água, a temperatura ambiente, tornando-se sólido. Em seguida, o material foi granulado e empregado na obtenção do compósito. O material foi utilizado para a preparação dos corpos de prova.

As amostras de teste em forma de placa com dimensões de 140x140x1 mm foram preparadas por moldagem por compressão usando uma prensa Carver a 190 °C, pressão de 15.000 psi, durante 5 minutos. Finalmente, o material foi resfriado na prensa, usando água fria, sob pressão de 15.000 psi, durante 5 minutos. O polipropileno puro passou pelos mesmos procedimentos de processamento.

4.3.3 Caracterizações dos fosfatos de zircônio e dos nanocompósitos

Os materiais foram analisados por técnicas de caracterização química, estrutural e térmica, conforme descrito nos itens subsequentes e para fins comparativos o material precursor também foi avaliado.

4.3.3.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A caracterização da estrutura química dos fosfatos precursores e dos nanocompósitos foi feita por espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier, 4000 a 400 cm^{-1} , em equipamento Perkin Elmer, modelo Frontier FT-IR/FIR. O espectro foi obtido direto de filme fino, pela técnica de refletância total atenuada (ATR), considerando 60 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} . A técnica permite a observação de mudanças estruturais nos materiais considerando o aparecimento e o deslocamento de bandas de absorção, devido à interação entre os constituintes.

O efeito da quantidade de oligômeros de éter-amina no grupo P-OH foi realizado considerando a determinação da razão entre as bandas variáveis em 3,595; 3,511 e 3,153 cm^{-1} e uma invariável a 2,972 cm^{-1} . Além disso, a relação entre as bandas de 1,617 cm^{-1} e 2,972 cm^{-1} foi avaliada para discutir a quantidade de água remanescente no modificador ZrP.

4.3.3.2 Difratometria de raios X a alto ângulo (WAXD)

A difratometria de raios X permite avaliar se houve manutenção ou alteração dos planos cristalográficos e da distância interplanar dos materiais, utilizando a equação de Bragg (Equação 1). As amostras de ZrP, E-A/ZrP e de nanocompósitos foram submetidas a análise de difratometria de raios X a alto ângulo (WAXD), conduzidas em equipamento Rigaku Corporatio, modelo ULTIMA IV, empregando a radiação de $\text{CuK}\alpha$, com comprimento de onda (1,5418 Å), filtro de Ni, com tensão 30Kv e corrente de 15 mA, com 2θ entre 2-50° com resolução de 0,05° (CEZAR, 2010).

$$n \cdot \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad \text{Equação 1}$$

onde:

n – ordem de difração (n=1)

λ – comprimento de onda (Å)

d_{hkl} – espaçamento interlamelar (Å)

θ - ângulo de difração (°)

4.3.3.3 Termogravimetria e Termogravimetria Derivativa (TG/DTG)

A estabilidade térmica dos materiais precursores e dos nanocompósitos foi feita em um analisador termogravimétrico TA, modelo Q500. A curva termogravimétrica e a derivada (TG/DTG) foram obtidas entre 30-700°C, a 10°C/min, sob atmosfera de nitrogênio. A temperatura de degradação inicial, máxima e final, respectivamente, $T_{inicial}$, T_{max} e T_{final} foram determinadas, assim como a presença de resíduo.

4.3.3.4 Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC)

A calorimetria de varredura diferencial (DSC) foi realizada para avaliação das propriedades térmicas do fosfato de zircônio precursor e o modificado e dos nanocompósitos. A análise do fosfato de zircônio antes e depois da modificação com éter-amina foi realizada no calorímetro Q1000, onde o material foi submetido a três ciclos térmicos. No primeiro, foi aquecido de 10 a 190°C, a 10°C/min, sob atmosfera de nitrogênio, sendo mantido a 190°C por 1 minuto, para a eliminação da história térmica. Em seguida, foi resfriado até 0°C, a 10°C/min. Finalmente, um segundo aquecimento foi realizado nas mesmas condições do ciclo inicial. Para os nanocompósitos, foi empregado o mesmo equipamento com as mesmas condições. A temperatura de fusão (T_m) foi medida considerando a curva do segundo aquecimento e a temperatura de cristalização no resfriamento (T_c). A entalpia de fusão (ΔH_m) foi usada para o cálculo do grau de cristalinidade (X_c), levando-se em consideração a entalpia de fusão do PP 100% cristalino ($\Delta H_f^{100} = 165 \text{ J/g}$) e corrigida quanto ao teor de PP (Equação 2) (MENDES, L. C., 1994, p. 62).

$$X_c = (\Delta H_f^a / \Delta H_f^{100}) \times 100 \quad \text{Equação 2}$$

ΔH_f^a = calor de fusão da amostra (J/g)

ΔH_f^{100} = calor de fusão do PP 100% cristalino (165 J/g)

4.3.3.5 Ressonância magnética nuclear de baixo campo com núcleo de hidrogênio (^1H LFNMR)

As amostras foram analisadas por RMN na frequência de 23,4 MHz (^1H), em um espectrômetro MARAN Ultra 0,54 T (Instruments, Oxford). Foram realizadas medidas de $T_1\text{H}$, empregando a técnica de inversão-recuperação ($180^\circ - \tau - 90^\circ$). O tempo de relaxação foi medido em intervalos de tempo de 2 segundos e 40 pontos a 30°C . Os dados de $T_1\text{H}$ foram gerados utilizando os programas WINFIT® e WINDXP®, próprios do equipamento.

4.3.3.6 Microscopia eletrônica de varredura (SEM) e Espectrometria de espalhamento de raios X (EDX)

Para determinar a composição e morfologia dos materiais no que concerne ao tamanho e a dispersão da carga no nanocompósito, foram utilizadas as técnicas de MEV e EDX. A observação microscópica foi feita em microscópio eletrônico de varredura, FEG QUANTA 250 (FEI), com feixe de elétrons de 30 kV, magnitudes de 500 a 120000 vezes. Para a identificação da composição foi realizada espectroscopia de espalhamentos de raios-X pelo analisador BRUKER, acoplado ao ME[S.L.], V. Para o filme do nanocompósito, a amostra foi fraturada criogenicamente e recoberta com uma fina película de ouro.

4.3.3.7 Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

A análise dinâmico-mecânica (DMA) foi realizada em um TA Instruments Q800, utilizando corpos de prova retangulares com dimensões de $1,3 \times 0,5 \times 0,04\text{cm}$, na faixa de temperatura de -60 a 100°C , frequência de 1Hz, no modo de cantilever único. Foi determinado o módulo de armazenamento (E'), o módulo de perda (E'') e a tandelta ($\tan\delta$).

4.3.3.8 Reologia

O comportamento reológico no estado fundido do polipropileno e dos nanocompósitos foi avaliado em reômetro TA, modelo AR-2000, com geometria de placas paralelas, de 25 mm de diâmetro, a 190°C . As medidas foram efetuadas em atmosfera inerte, em regime oscilatório (ou dinâmico). A fim de se observar a região de viscoelasticidade linear dos materiais foram realizados ensaios de varredura de

deformação, na frequência de 1 Hz. Foram determinados os módulos de armazenamento e de perda.

4.3.3.9 Resistência ao Impacto

Os corpos de prova foram confeccionados em uma prensa e entalhados, conforme a especificação desta norma ASTM D265 (Standard, 2010). Os ensaios de impacto Izod foram conduzidos em um pêndulo de impacto instrumentado, modelo Resil Impactor, com energia de impacto de 2 J. Os corpos de provas apresentavam dimensões aproximadas de 63,5 mm x 12,7 mm x 3,0 mm. A profundidade do entalhe nos corpos de prova foi de 2,54 mm e o raio do entalhe foi de 0,25 mm.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção são apresentadas a discussão dos resultados, a primeira parte refere-se a síntese e a modificação do fosfato de zircônio com éter-amina e a segunda do polímero precursor (PP) e dos nanocompósitos.

5.1 FOSFATO DE ZIRCÔNIO (ANTES E APÓS A MODIFICAÇÃO COM ÉTER-AMINA)

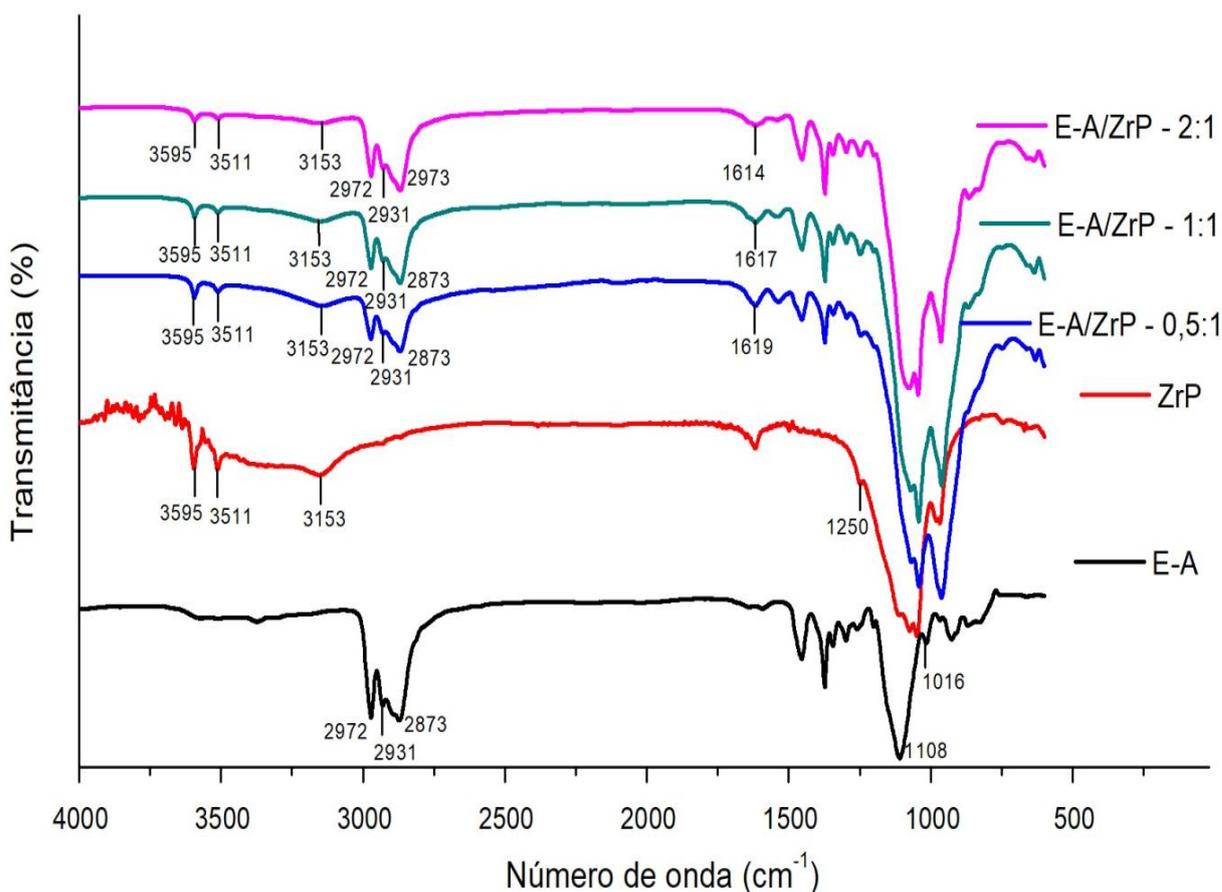
5.1.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 21 mostra os espectros de FTIR do oligômero éter-amina, α -ZrP e ZrP modificada com diferentes proporções E-A:ZrP. Para o oligômero de éter-amina, bandas de absorção a 2,972; 2,931 e 2,873 cm^{-1} ; 1,460 cm^{-1} ; 1,108 e 1,016 cm^{-1} foram respectivamente designadas como estiramento de CH, estiramento de CH_2 e estiramento de C-O-C de grupos de etileno e óxido de propileno (BESTAOU, SPURR, CLEARFIELD, 2006).

Para o ZrP, bandas de absorção a 3,595; 3,511 e 3,153 cm^{-1} foram atribuídas ao alongamento assimétrico/simétrico da hidroxila da água /intercamada e ligação de hidrogênio entre a água e o grupo P-OH (DIAZ *et. al.* 2013). As bandas de absorção em torno de 1,112; 1,074; 1,050; 980 e 968 cm^{-1} correspondem às vibrações assimétricas e simétricas do fosfato (WEI *et. al.* 2012, HAJIPOU, KARIMI, 2014). Semelhanças foram observadas para todos os α -ZrP modificados. Bandas de absorção a 3,595; 3,511; 3,153 cm^{-1} permaneceram, mas a intensidade foi menor

para a amostra 2:1 relação E-A/ZrP. As bandas de absorção de oligômero de éter-amina a 2,972; 2,931 e 2,873 cm^{-1} apareceram. Absorções de infravermelho em 1,112; 1,074; 1,050; 980 e 968 cm^{-1} atribuídos como vibrações de PO_4^{3-} foram deslocados para números de onda mais baixos (HAJIPOU, KARIMI, 2014). O mesmo ocorreu para as bandas de absorção de oligômeros de éter-amina a 1,108 e 1,016 cm^{-1} , mas ambas foram sobrepostas por α -ZrP. O grupo P-OH é considerado ácido de Brønsted enquanto o grupo NH_2 como base de Brønsted.

Figura 21. Espectros de FTIR do oligômero éter-amina, ZrP e ZrP modificada



A Figura 22 destaca as bandas variáveis em 3,595; 3,511; 3,153 e 1,617 cm^{-1} . Estas bandas foram relacionadas com a invariável de 2,972 cm^{-1} para estimar o grau de reação entre os grupos P-OH e NH_2 . A Tabela 7 mostra a variação da proporção dessas bandas de acordo com a nanocarga. As razões diminuíram indicando que os grupos reagiram entre si resultando numa ligação iônica $\text{PO}_4^{3-}\text{HN}^+[(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_m\text{-(CH}_2\text{-C-H(CH}_3\text{)-O)}_n\text{-}]$. Alteração do contorno do espectro em torno de 1.300 e 700 cm^{-1} (Figura 23) corroborou a ocorrência de reação ácido-base de Brønsted entre os grupos P-OH e amina (THAKUR, VENNBERG, KESSLER, 2014).

Figura 22. Espectros de FTIR dos fosfatos modificados indicando alterações nas formas das bandas

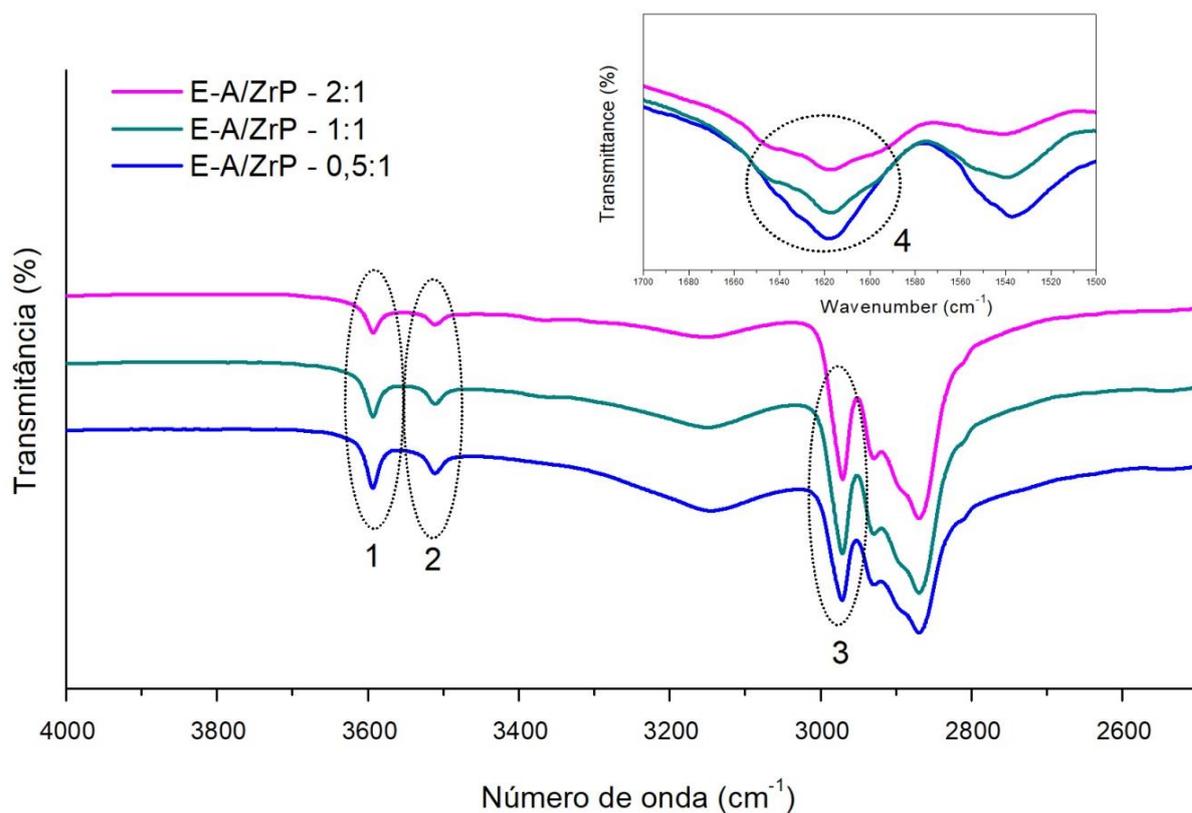
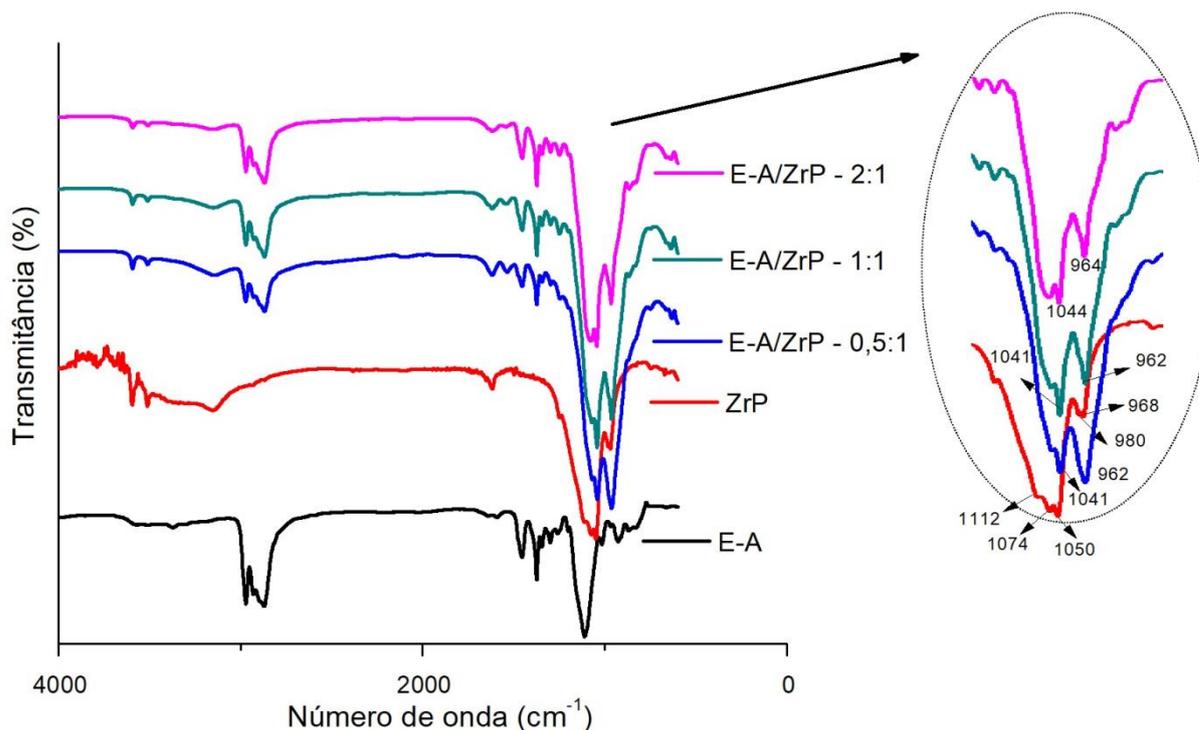


Tabela 7 - Razões da intensidade das bandas em função do teor de oligômeros E-A

Amostra	Razão da intensidade das bandas (cm ⁻¹)			
	3,595/2,972	3,511/2,972	3,153/2,972	1,617/2,972
E-A/ZrP – 0,5:1	0,32	0,23	0,44	0,28
E-A/ZrP – 1:1	0,26	0,19	0,30	0,19
E-A/ZrP – 2:1	0,18	0,15	0,21	0,13

Figura 23. Bandas de absorção de hidroxila da água / intercamadas



5.1.2 Difractometria de Raios X a Alto Ângulo (WAXD)

A Figura 24 (a) mostra os difratogramas de WAXD das amostras. O difratograma do α -ZrP mostrou ângulos de difração característicos em torno de $2\theta = 11,75^\circ$, $19,89^\circ$ e $25,04^\circ$ com plano cristalino (002), (110) e (112), respectivamente e espaçamento do lamelar de $7,52 \text{ \AA}$ (característico do ângulo a $11,75^\circ$), similarmente ao relatado por Brandão *et al.* (2006), Hajipour *et al.* (2014), Thakur *et al.* (2012) e Han *et al.* (2018). O oligômero de éter-amina apresentou padrão de difração de material amorfo. O $d_{\text{espaçamento}}$ para cada α -ZrP modificado é mostrado na Tabela 8. Em todos os fosfatos modificados, o plano cristalino hkl (002) original permaneceu com menor intensidade, mas uma série de novos picos em ângulos abaixo de $2\theta = 10^\circ$ indicaram que a estrutura original do α -ZrP foi parcialmente destruída. Para esses ângulos baixos, o espaçamento basal aumentou quando o ângulo de difração diminuiu e atingiu um valor quase quatro vezes maior do que o precursor de α -ZrP. O maior espaçamento entre camadas foi atribuído à entrada do oligômero éter-amina nas nanolamelas α -ZrP. Resultado semelhante foi relatado por Sun *et al.* (2005) em sua investigação sobre a cristalinidade do ZrP e seu efeito sobre a intercalação de monoaminas. A intercalação parcial foi obtida e a representação esquemática do arranjo de amina dentro da α -ZrP é mostrada na Figura 24 (b).

Figura 24 (a). Difratoogramas de WAXD do ZrP e fosfatos de zircônio modificados, e (b). Representação esquemática da inserção do oligômero E-A em galerias de ZrP

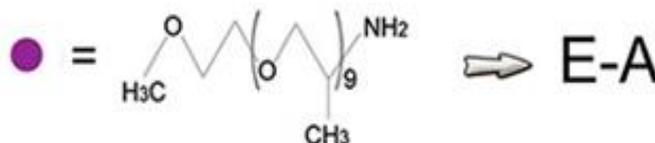
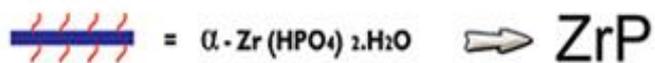
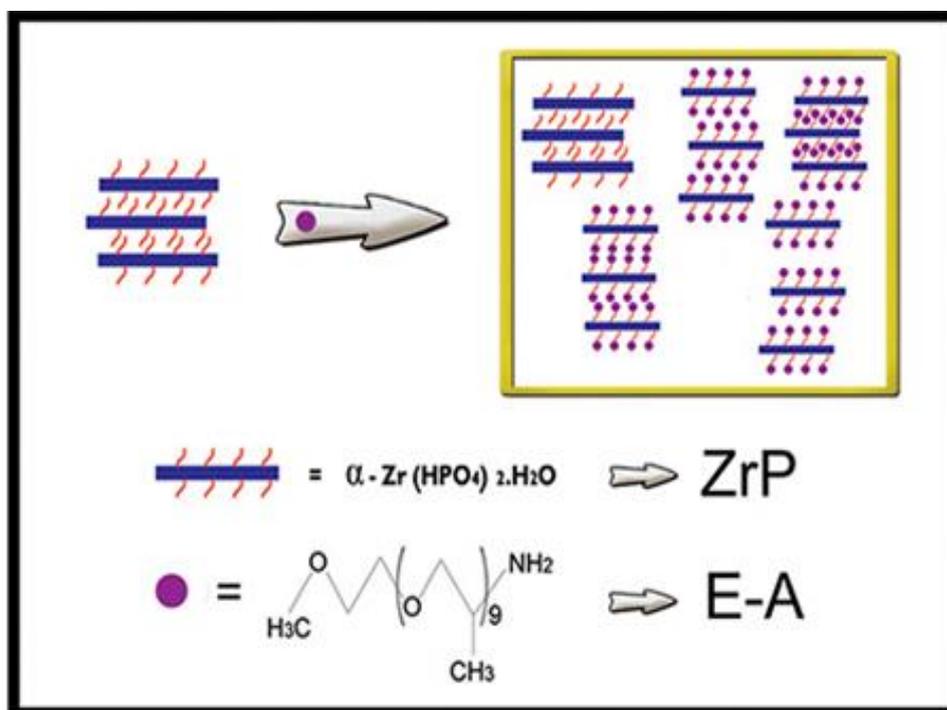
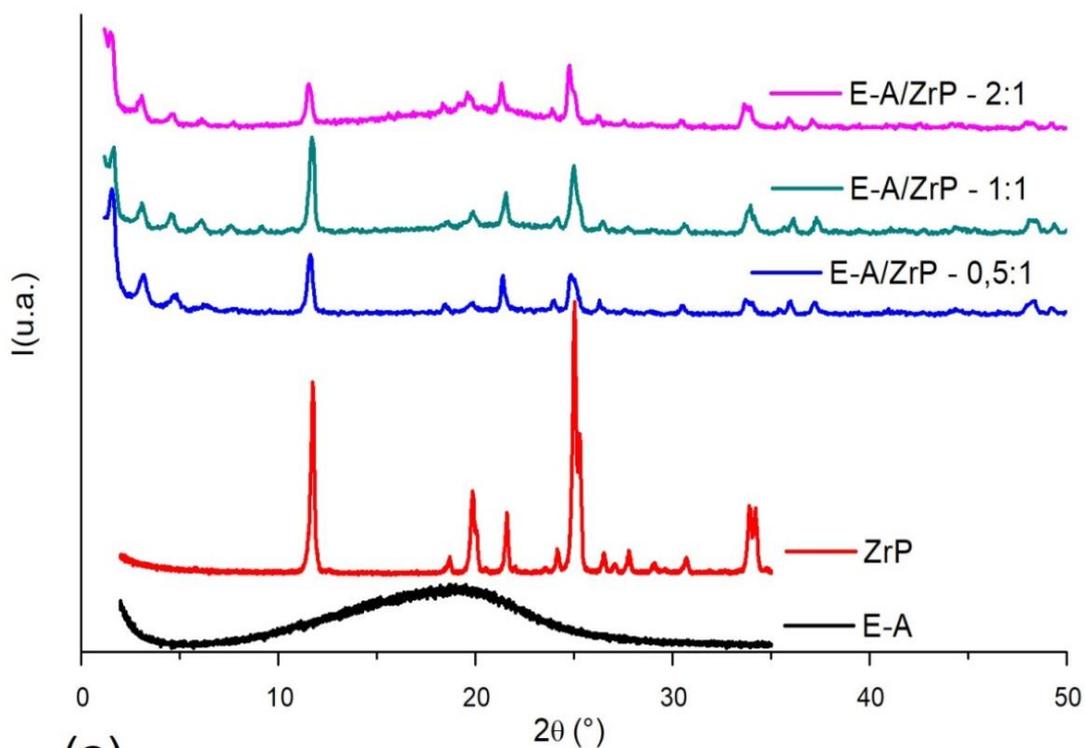


Tabela 8 - Ângulos de difração e $d_{\text{espaçamento}}$ de fosfato de zircônio modificado em diferentes proporções E-A / ZrP

E-A/ZrP – 0,5:1		E-A/ZrP – 1:1		E-A/ZrP – 2:1	
3,15 °	28,02 Å	3,10 °	28,48 Å	3,10 °	28,48 Å
4,70°	18,79 Å	4,55°	19,40 Å	4,70°	18,79 Å
-----	-----	6,10°	14,48 Å	6,10°	14,48 Å
-----	-----	7,60°	11,62 Å	7,75°	11,40 Å
-----	-----	9,10°	9,71 Å	-----	-----
11,65°	7,59 Å	11,70°	7,56 Å	11,55°	7,65 Å

5.1.3 Termogravimetria e Termogravimetria Derivativa (TG/DTG)

A Figura 25 mostra curvas de termogravimetria e termogravimetria derivativa. As propriedades térmicas, razões teóricas/experimentais de E-A/ZrP e a fórmula química calculada do precursor de α -ZrP e os modificados estão dispostas na Tabela 9. As razões E-A/ZrP teóricas e experimentais foram muito semelhantes mostrando a eficácia da intercalação. O α -ZrP exibindo três etapas de degradação. A primeira em torno de 100-200°C, a segunda em 400-500°C e a terceira na região de 500-600°C foram associadas à liberação de água adsorvida, desidroxilação de α -ZrP e transformação química de fosfato para pirofosfato, respectivamente (MENDES *et. al.* 2014).

A amina iniciou a sua degradação a 225°C e a T_{max} ocorreu a 299 °C. Dal Pont, Gérard e Espuche (2012) propuseram a existência de diferentes etapas de degradação para amina fracamente ligada e amina fortemente ligada na intercalação de ZrP (DAL PONT, GÉRARD, ESPUCHE, 2012). No entanto, isso não foi observado neste trabalho. Em geral as nanocargas modificadas apresentaram duas etapas de degradação. A degradação entorno de 300°C foi atribuída a amina livre e

a amina ligada as cadeias do ZrP, enquanto que a proximidade de 500-600 °C foi associada à conversão de fosfato em pirofosfato. Estes resultados estão de acordo com o relatado por Bestaoui, Spurr, Clearfield (2006).

Figura 25. Curvas TG e DTG do ZrP e fosfatos de zircônio modificados

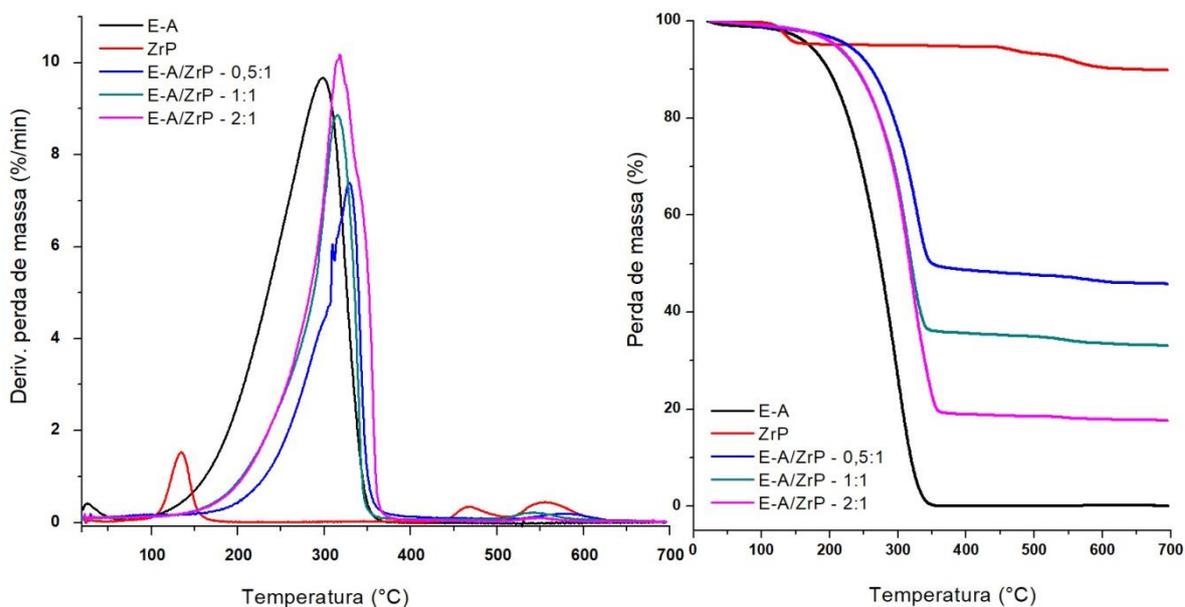


Tabela 9 - Dados TG/DTG do ZrP e fosfatos de zircônio modificados

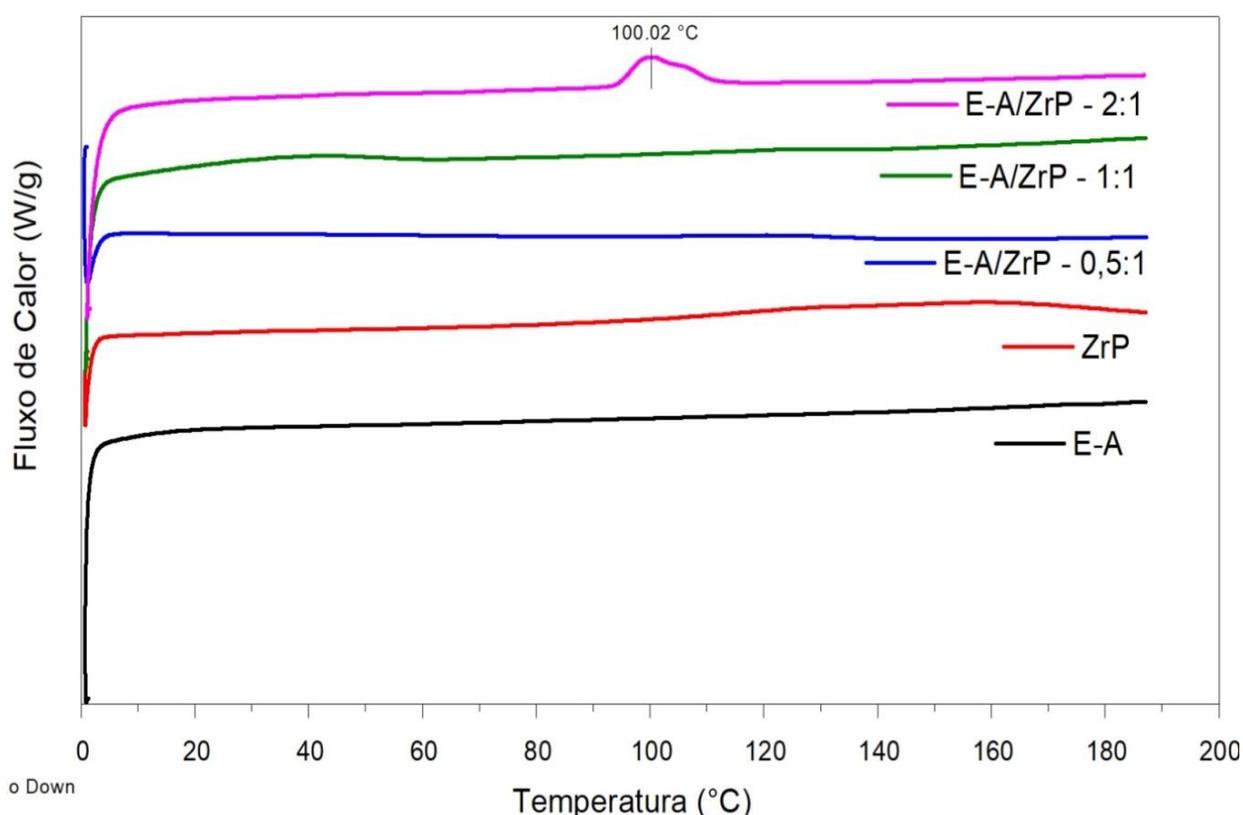
Amostra	Fórmula obtida	A*	B*	T _{onset} /°C	T _{max} /°C	T _{max} /°C	T _{max} /°C
E-A		---	---	225	299	---	---
ZrP	Zr(HPO ₄) ₂ ·0,658H ₂ O	---	---	118	135	466	555
E-A/ZrP - 0,5:1	Zr(HPO ₄) ₂ (E-A) _{0,48} ·0,5689H ₂ O	0,5	0,48	276	329	577	---
E-A/ZrP - 1:1	Zr(HPO ₄) ₂ (E-A) _{0,84} ·0,7544H ₂ O	1	0,84	264	315	541	---
E-A/ZrP - 2:1	Zr(HPO ₄) ₂ (E-A) _{1,92} ·1,2632H ₂ O	2	1,92	269	318	---	---

* A- Razão teórica de amina / fosfato; * B - Razão experimental amina / fosfato

5.1.4 Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC)

Para normalizar esta avaliação, considerou-se os eventos térmicos ocorridos no segundo ciclo de aquecimento (Figura 26). Como mostrado pelas curvas calorimétricas, o fosfato de zircônio e a éter-amina não apresentaram picos térmicos na faixa de temperatura analisada. Resultados semelhantes foram apresentados pelas amostras E-A/ZrP (0,5:1 e 1:1). Apenas a curva térmica da amostra E-A/ZrP (2:1) mostrou um pico endotérmico em torno de 100 °C, que foi atribuído à água adsorvida, similarmente ao relatado por Mendes *et al.* (2014).

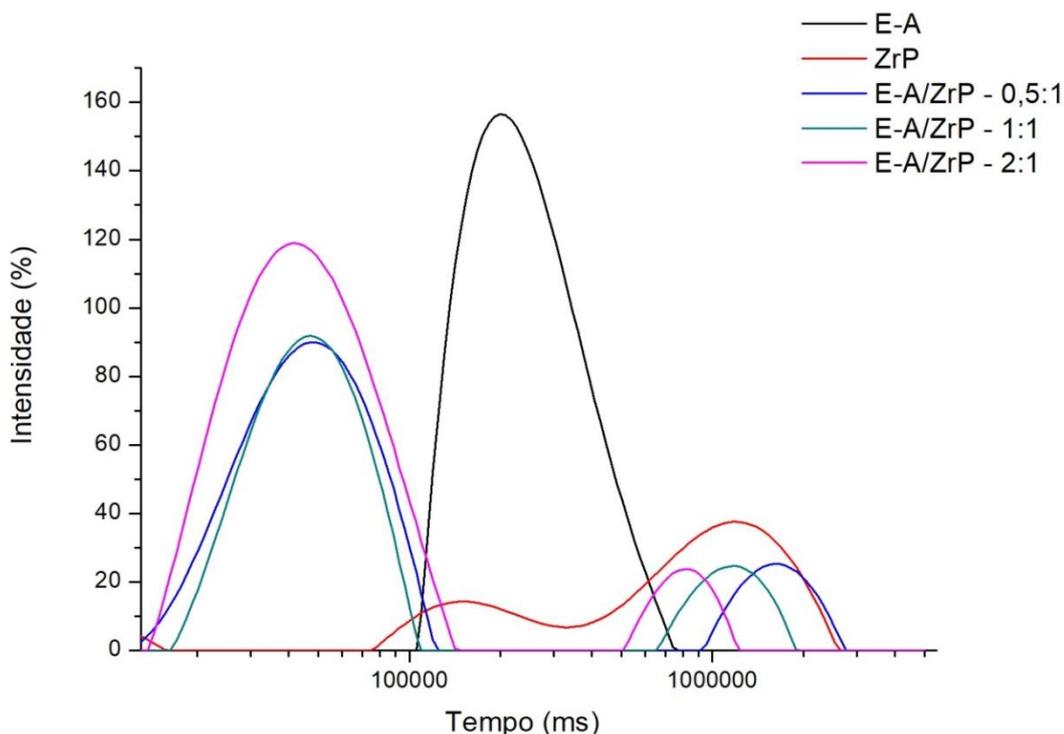
Figura 26. Curvas calorimétricas do fosfato de zircônio (precursor e modificado) no segundo ciclo de aquecimento



5.1.5 Ressonância Magnética Nuclear de Baixo Campo com Núcleo de Hidrogênio (^1H LFNMR)

A técnica de ressonância magnética nuclear em baixo campo foi utilizada para avaliar a ação da amina na relaxometria α -ZrP. A Figura 27 e a Tabela 10 mostram as curvas de domínio e os tempos de relaxação do precursor α -ZrP e dos modificados, respectivamente.

Figura 27. Curvas de domínio do ZrP e fosfatos modificados



A curva do α -ZrP apresentou um pico de relaxação bimodal nos intervalos de tempo de 8×10^4 - 4×10^5 ms (pico 1) e 4×10^5 - 3×10^6 ms (pico 2). O pico 1 está relacionado a relaxação do hidrogênio do grupo P-OH ligado à água, enquanto o pico 2 ao relaxação do hidrogênio do P-OH livre. A amina apresentou um pico entre 10^5 - 10^6 ms. Da mesma forma, o α -ZrP modificado também apresentou dois picos de relaxação. Para qualquer razão E-A:ZrP, o primeiro pico encontra-se no intervalo de tempo de 1×10^4 - 1×10^5 ms. Estes picos foram ligeiramente deslocados para valores mais baixos em comparação com o do precursor α -ZrP. O segundo pico, das cargas modificadas, mostraram tendência a se deslocar ao longo do eixo do tempo. De forma, que os valores desse segundo pico formam: 9×10^5 - 3×10^6 , 7×10^5 - 2×10^6 e 5×10^5 - 1×10^6 ms, correspondente as razões 0,5:1; 1:1 e 2:1, respectivamente. Em geral, como pode ser visto na Tabela 10 houve uma redução dos tempos de relaxação de α -ZrP à medida que o teor de amina aumentou, indicando a ocorrência de reação entre o ácido P-OH (ácido de Brønsted) e o grupo amina (base de Brønsted). A inserção de amina nas lamelas de α -ZrP criou uma ligação iônica $\text{PO}^- + {}_3\text{HN}-[(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_m\text{-(CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-O})_n]$, reduzindo o empacotamento e assim favorecendo o aumento de mobilidade molecular, resultado semelhante foi encontrado por Mendes *et al.* (2004).

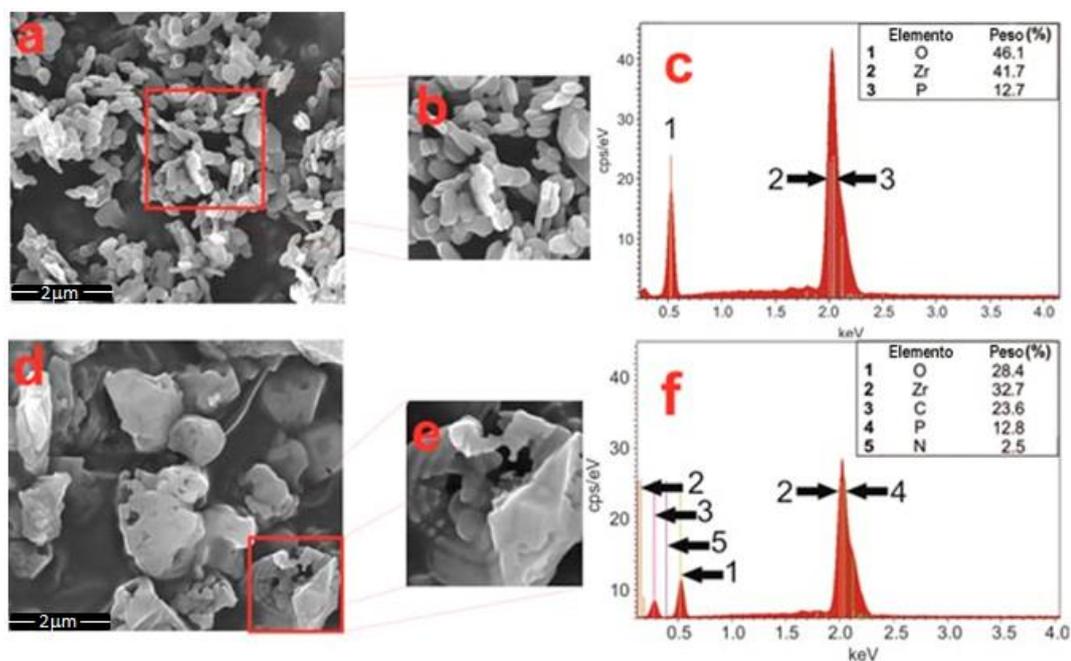
Tabela 10 - T₁H do ZrP e fosfatos modificados

Amostra	T ₁ H (ms)	T ₁ H (ms)
E-A	238	---
ZrP	133	816
E-A/ZrP – 0,5:1	48	943
E-A/ZrP – 1:1	48	758
E-A/ZrP – 2:1	41	656

5.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e Espectrômetro de Espalhamento De Raios X (EDX)

A fotomicrografia de SEM do α -ZrP é exibida na Figura 28 a-b e mostra um aglomerado de nanoplacas com formato pseudo-hexagonal semelhante ao encontrado por Xia *et al.* (2016) e Yue *et al.* (2017) em seus artigos sobre intercalação de α -ZrP com líquidos iônicos e benzoxazina, respectivamente. A fotomicrografia da amostra E-A/ZrP – 0,5:1 (Figura 28 d-e) exibiu placas de espessuras de cerca de 200 nm e diâmetro em torno de 300 nm. A presença de amina perturbou o arranjo original das lamelas de fosfato. É possível observar que a amina está estruturada entre as camadas de ZrP, sugerindo pilarização (Figura 28 e). A Figura 28 c-f mostra os espectros de EDX de α -ZrP e E-A/ZrP e confirmou a presença de O, P e Zr como os principais elementos do ZrP (Figura 28 c). Resultado semelhante foi encontrado por Wu *et al.* (2014) e Yu *et al.* (2014). O espectro EDX de E-A/ZrP (Figura 28 f) revelou elementos como C, O, N, P e Zr. Devido à incorporação da amina nas galerias do fosfato de zircônio foi observada uma redução do teor de zircônio e oxigênio na amostra E-A/ZrP, sendo mais um indicativo de que a amina foi intercalada. Resultado semelhante foi encontrado por Khare e Chokhare (2011) em seu trabalho sobre o fosfato de α -zircônio intercalado com Fe (Salen) para a oxidação do ciclohexeno.

Figura 28. Fotomicrografia de SEM do ZrP - (a) e (b) e do E-A/ZrP - (d) e (e); espectros de EDX do ZrP - (c) e do EA/ZrP - (f)



5.2 NANOCOMPÓSITOS

5.2.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 29 apresentou espectros de FTIR do PP e nanocompósitos. Os espectros dos nanocompósitos exibem absorções associadas ao PP e a nanocarga. O espectro de PP exibiu bandas na região de $3000-2840\text{ cm}^{-1}$ relacionadas ao estiramento axial dos grupos CH_3 , CH_2 e CH ; na região de $1450-1165\text{ cm}^{-1}$ relacionadas à deformação angular assimétrica CH_3 , CH_2 e C-C ; e na região de $1100-800\text{ cm}^{-1}$ referentes a deformação angular dos grupos C-C , CH , CH_2 e CH_3 (HUMMEL, 1978; CARVALHO *et al.*, 2007). Os nanocompósitos (60 e 120 rpm) apresentaram bandas muito parecidas com o PP. No entanto, a banda 1100 cm^{-1} apresentou alargamento, podendo se referir a sobreposição das bandas do ZrP, que nesse faixa apresenta picos característicos do PO_4^{3-} . Nesse mesmo pico, também é possível observar a influencia do modificador, uma vez que apresenta banda nessa faixa que correspondente à ligação C-O-C , pois a inserção do E-A alterou ainda mais estrutura da banda, sendo mais evidente na razão 1:1, indicando a presença da carga (Figura 30). Lu *et al.* (2011) mencionam em seu trabalho, nanocompósito de PVA/fosfato de zircônio modificado com etilamina, a variação na intensidade do pico 1100 cm^{-1} atribuído a presença do grupo PO_4^{3-} ou P-OH .

Figura 29. Espectros de FTIR do PP e nanocompósitos

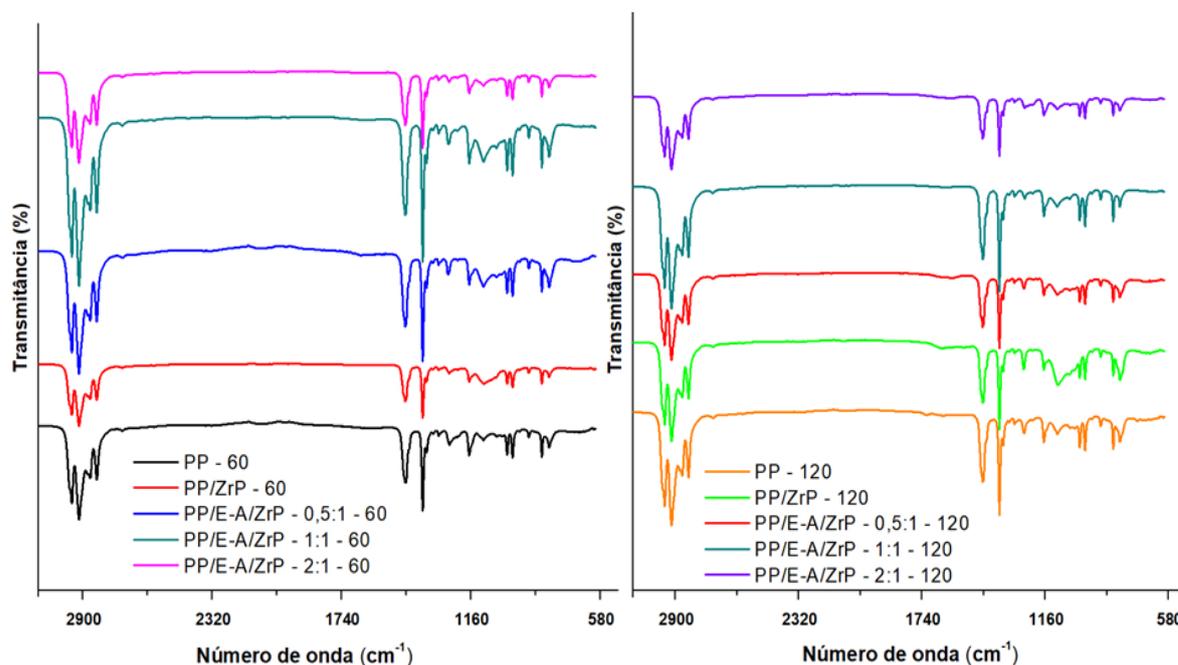
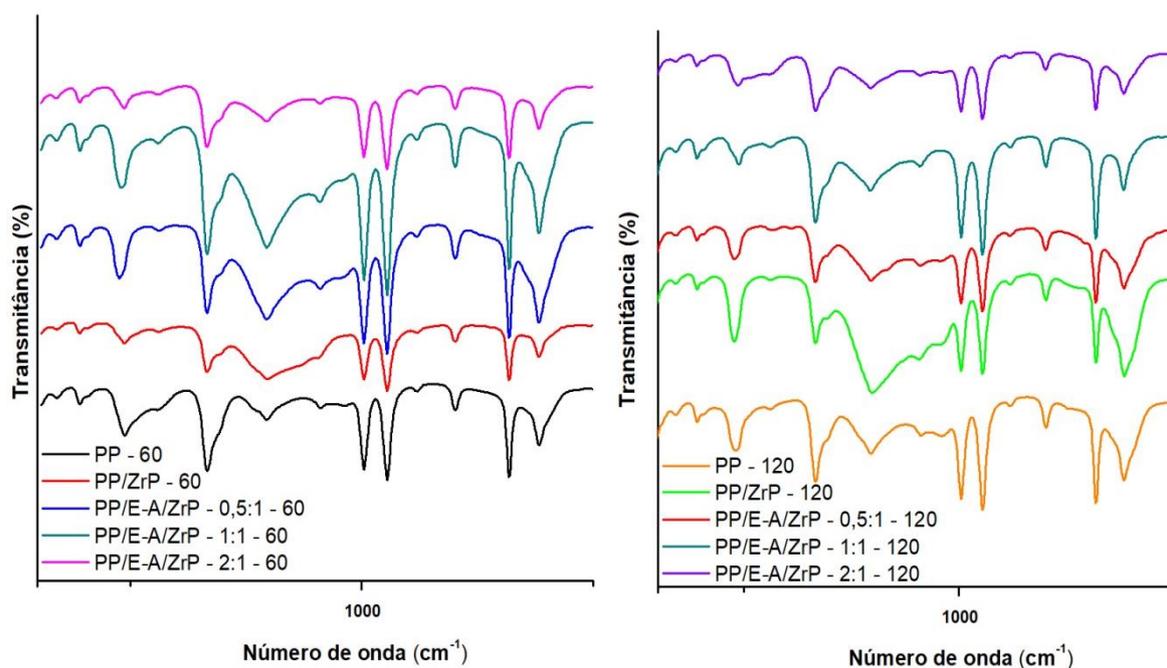


Figura 30. Espectros de FTIR do PP e nanocompósitos indicando alterações na forma das bandas



5.2.2 Difratometria de Raios X a Alto Ângulo (WAXD)

A Figura 31 apresenta os difratogramas de WAXD do polipropileno e dos nanocompósitos, processados a 60 e 120 rpm. Para ambas as rotações, o padrão de difração de PP isoladamente e do PP nos nanocompósitos mostrou picos de

difração em torno de $2\theta = 14,2^\circ$; $16,98^\circ$; $18,62^\circ$ e $21,9^\circ$ que estão relacionados, respectivamente, aos planos cristalográficos (110), (040), (130) e (111) da forma α -monoclínica do PP, semelhante ao reportado por Bafana *et al.* (2017) e Mariano, Freitas e Mendes (2018).

No caso dos nanocompósitos, foi observado o plano basal do ZrP em torno de $2\theta = 12^\circ$, indicando a presença da carga (MENDES *et al.* 2014; BAFANA *et al.* 2017). Esse ângulo de difração mostrou a intensidade diminuída nos nanocompósitos contendo a carga modificada. Para melhor visualização da modificação no difratograma dessas amostras, estão ilustrados na Figura 32 os difratogramas na região de 2θ inferior a 12° , para os nanocompósitos processados a 60 e 120 rpm. Em geral, apenas dois ângulos de difração, em torno de 4° e 6° , foram observados nos difratogramas. Particularmente em 120 rpm, apenas um ângulo de difração foi observado, conforme ilustrado na Tabela 12. Aparentemente, ocorreu o deslocamento para os ângulos mais baixos. Além disso, distância interlamelar aumentou sendo um indicativo de uma estrutura intercalada, desordenada e/ou esfoliada, devido à possível inserção das cadeias de PP nas galerias das cargas. Foi relatado por Domenech, Peuvrel-Disdier e Vergnes (2012) o aumento do espaçamento lamelar, em nanocompósito de polipropileno com argila montmorilonita e compatibilizante (polipropileno enxertado com anidrido maleico), indicando possível intercalação.

Figura 31. Difratogramas WAXD do PP e nanocompósitos

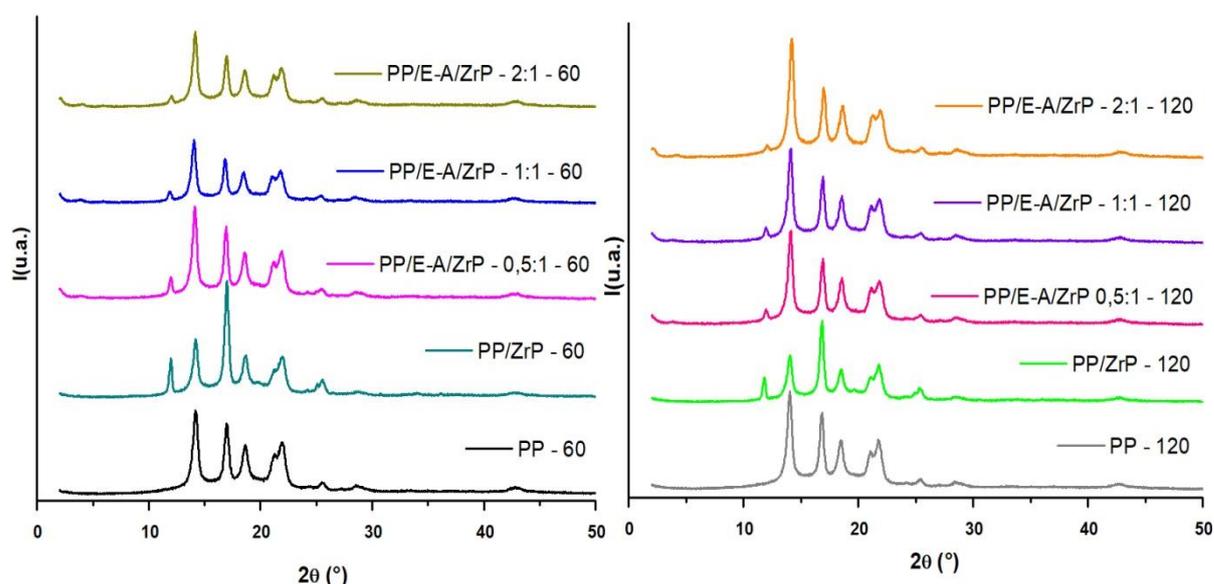
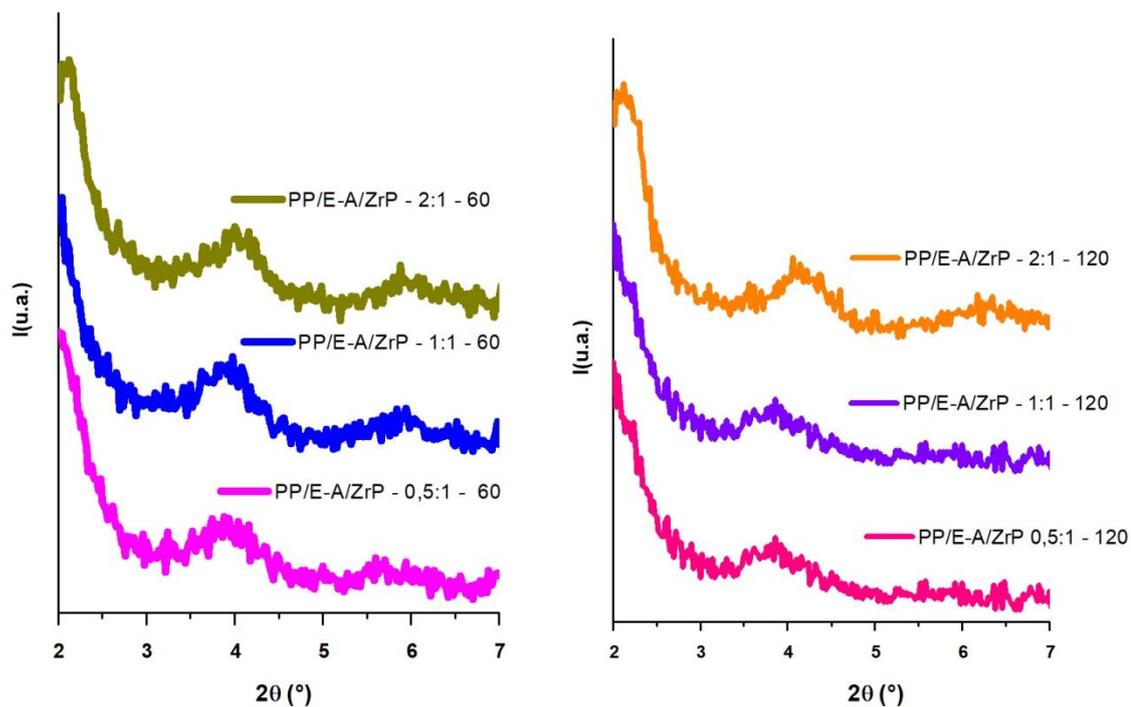


Figura 32. Difratogramas de WAXD dos nanocompósitos

Tabela 11 - Ângulos de difração e $d_{\text{espaçamento}}$ dos nanocompósitos

Amostra - 60 rpm							
PP/ZrP		PP/E-A/ZrP - 0,5:1		PP/E-A/ZrP - 1:1		PP/E-A/ZrP - 2:1	
-----	-----	4,0°	22,07 Å	4,0°	22,07 Å	4,01°	22,02 Å
-----	-----	5,6°	15,77 Å	5,9°	14,97 Å	5,9°	14,97 Å
11,96°	7,39 Å	11,95°	7,40 Å	11,89°	7,44 Å	12,0°	7,37 Å
Amostra - 120 rpm							
PP/ZrP		PP/E-A/ZrP - 0,5:1		PP/E-A/ZrP - 1:1		PP/E-A/ZrP - 2:1	
-----	-----	3,8°	23,23 A°	3,8°	23,23 A°	4,08°	21,64 A°
-----	-----	-----	-----	-----	-----	6,4°	13,80 A°
11,81°	7,49 A°	11,94°	7,41 A°	11,94°	7,41 A°	12,1°	7,31 A°

5.2.3 Termogravimetria e Termogravimetria Derivativa (TG/DTG)

A Tabela 13 apresenta as propriedades térmicas do PP e nanocompósitos, para ambas as rotações. As Figuras 33 e 34 mostram as curvas TG-DTG dos materiais processados a 60 e 120 rpm, respectivamente.

Tabela 12 - Dados TG/DTG de PP e nanocompósitos

	Amostra - 60 rpm			Amostra - 120 rpm		
	$T_{onset}/^{\circ}C$	$T_{max}/^{\circ}C$	Resíduo/ %	$T_{onset}/^{\circ}C$	$T_{max}/^{\circ}C$	Resíduo/ %
PP	428	449	0	435	457	0,6
PP/ZrP	436	456	2,6	436	456	2,3
PP/E-A/ZrP - 0,5:1	432	455	1,0	433	457	1,3
PP/E-A/ZrP - 1:1	432	454	1,1	433	458	0,8
PP/E-A/ZrP - 2:1	429	451	0,9	429	453	0,7

Figura 33. Curvas TG e DTG do PP e nanocompósitos, processados a 60 rpm

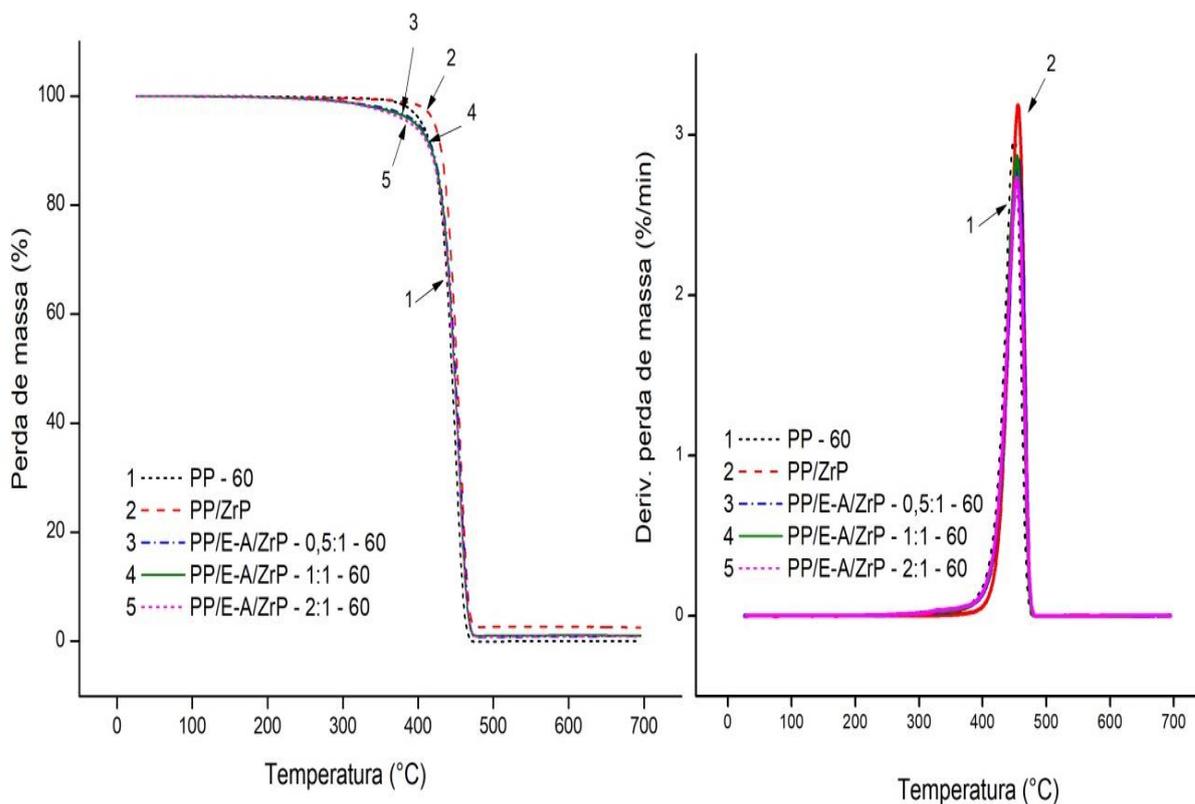
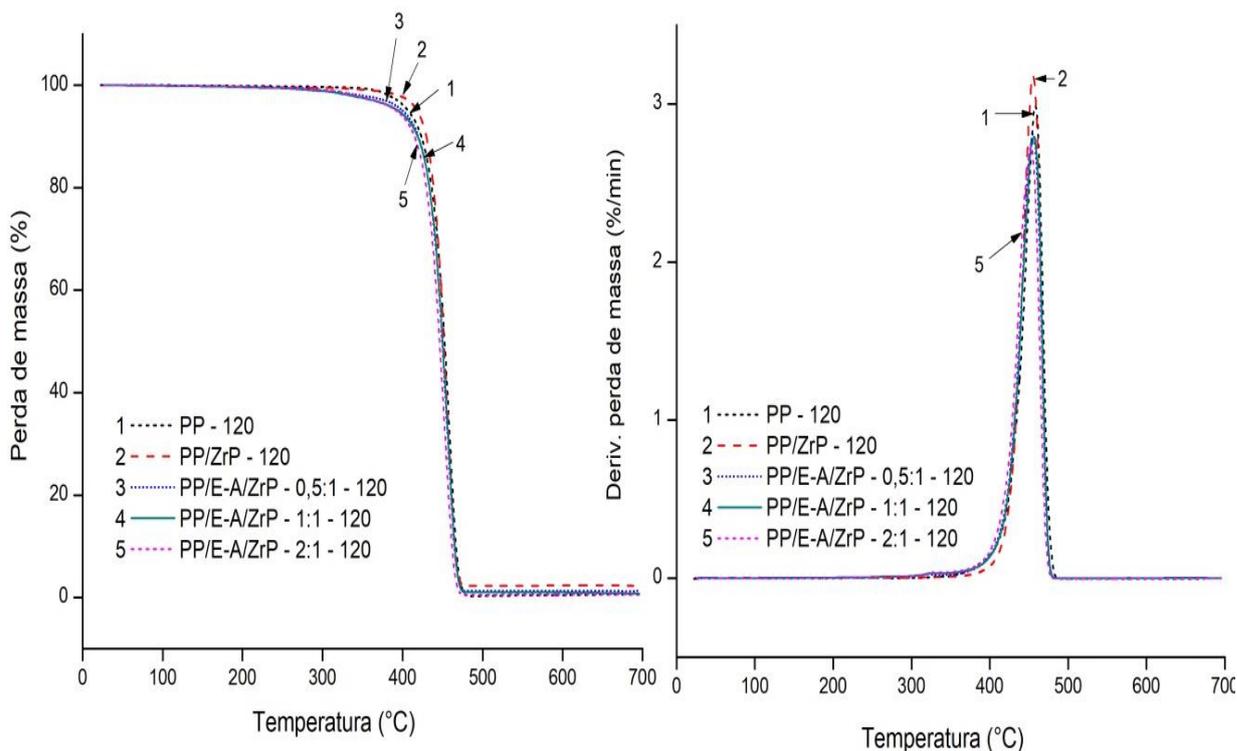


Figura 34. Curvas TG e DTG do PP e nanocompósitos, processados a 120 rpm



A 60 rpm, apenas uma etapa de degradação foi observada. A presença do ZrP, precursor e modificado, na matriz polimérica aumentou sutilmente a estabilidade térmica (T_{onset} e T_{max}). Zhang *et al.* (2007) relataram melhora no valor da T_{onset} da poliacrilamida após a inserção do ZrP, sugerindo o efeito das lamelas da carga sobre a matriz polimérica. Embora, a presença do intercalante (E-A) pudesse causar a diminuição da estabilidade térmica, o efeito de proteção térmica fornecido pelas lâminas de ZrP foi mais contundente. Esse resultado corrobora aqueles obtidos pelo WAXD onde se deduziu que houve a inserção parcial de cadeias de PP nas lamelas das nanocargas. Diferentemente, os materiais processados a 120 rpm não apresentaram variações significativas (T_{onset} e T_{max}), indicando que os materiais aumentaram a viscosidade com o aumento da velocidade do parafuso. Sobre o resíduo, a diversidade dos teores foi atribuída a não homogeneidade de distribuição da carga na matriz do polímero.

5.2.4 Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC)

A Figura 35 mostra as curvas calorimétricas dos materiais processados a 60 e 120 rpm. A Tabela 11 mostra as propriedades calorimétricas do PP e nanocompósitos, para ambas as rotações. A 60 rpm, a temperatura de cristalização (T_c) do PP não

apresentou variação com a adição da carga. A temperatura de fusão (T_m) foi praticamente invariável. O grau de cristalinidade (X_c) apresentou um aumento pouco significativo em função da presença da carga. Modesti *et al.* (2006) também relataram aumento do grau de cristalinidade com a inserção da argila montmorilonita na matriz do polipropileno. Neste estudo, aparente incongruência entre a diminuição da T_c e o aumento da X_c poderia ser atribuída à dispersão das lamelas da carga na matriz polimérica, ocasionando uma nucleação adicional das cadeias de PP sobre as lâminas de fosfato de zircônio, conhecido como transcristalização (RAMOS; MENDES, 2014; MENDES; CESTARI, 2011; CESTARI *et al.*, 2016). A 120 rpm, tanto a temperatura de cristalização (T_c) quanto a temperatura de fusão (T_m) se apresentaram invariáveis. O grau de cristalinidade (X_c) mostrou tendência de diminuição. O efeito de diminuição do grau de cristalinidade do PP em nanocompósito com montmorilonita (MMT) foi destacado por Santos (2011). Observou que o aumento da velocidade de cisalhamento dificultava o empacotamento das cadeias de PP. Assim, pode-se concluir que o aumento da velocidade de processamento produz redução na capacidade de cristalização das cadeias do polímero.

Figura 35. DSC do PP e nanocompósitos (segundo aquecimento)

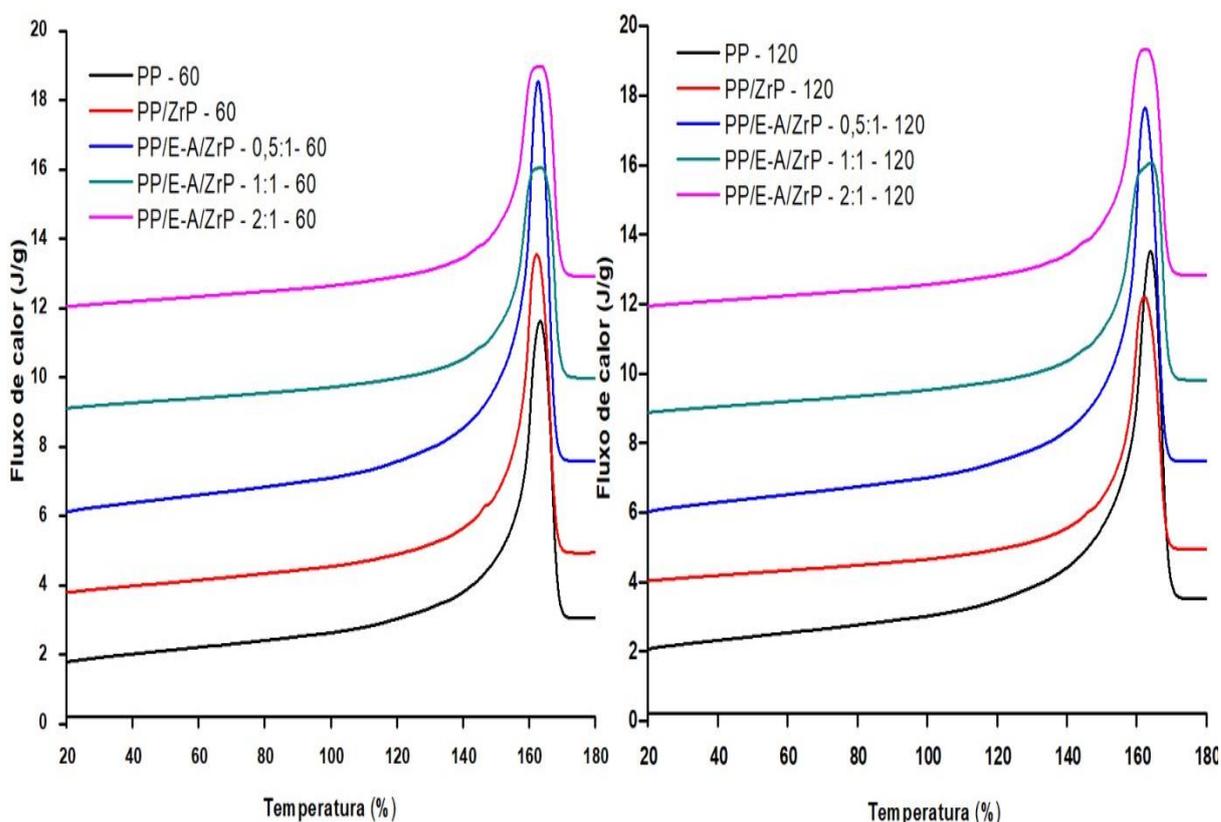


Tabela 13 - Temperatura de cristalização (T_c), temperatura de fusão (T_m) e grau de cristalinidade (X_c) do PP e nanocompósitos

	Amostra – 60 rpm			Amostra – 120 rpm		
	$T_c/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$X_c/\%$	$T_c/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$X_c/\%$
PP	118	163	46	120	164	53
PP/ZrP	123	162	50	122	162	48
PP/E-A/ZrP - 0,5:1	120	163	51	120	162	49
PP/E-A/ZrP - 1:1	120	164	46	118	164	43
PP/E-A/ZrP - 2:1	119	164	49	121	163	49

5.2.5 Ressonância Magnética Nuclear de Baixo Campo com Núcleo de Hidrogênio (^1H LFNMR)

A ressonância magnética nuclear de baixo campo com núcleo de hidrogênio (^1H LFNMR) permite avaliar a organização da estrutura molecular, dispersão de partícula, além de interação polímero-carga e mobilidade de átomos, íons, meros ou moléculas. O efeito de cargas inorgânicas na mobilidade molecular da matriz polimérica através da ressonância magnética nuclear de baixo campo de hidrogênio (^1H LFNMR) vem sendo bastante estudada. (VILLAÇA *et. al.* 2017, SILVA *et. al.* 2017, CHIMANOWSKY, DUTRA, TAVARES, 2017, SILVA *et. al.* 2016).

As Figuras 36 e 37 mostram as curvas de domínio dos materiais processados a 60 e 120 rpm, respectivamente. Na Tabela 14 é apresentado os valores $T_1\text{H}$ médio do PP e nanocompósitos, em ambas as rotações. A 60 rpm, na curva de relaxação se observou dois domínios – flexível (menor valor de tempo de relaxação) e rígido (maior valor de tempo de relaxação). No tempo de relaxação abaixo 100.000 ms o domínio foi relacionado com a mobilidade moléculas pequenas, presença de grupos voláteis e água, o segundo pico, mais intenso, na região de 100.000 – 1.000.000 ms foi relacionado às conformações de cadeias mais rígidas, empacotadas ou com maior impedimento de mobilidade. Nas curvas de domínio dos nanocompósitos foi

possível observar variação na faixa dos valores de tempo de relaxação. No caso dos nanocompósitos com ZrP modificado, foi possível observar uma tendência de aumento de mobilidade (deslocamento dos tempos de relaxação para valores menores). Isso se deve a presença das moléculas de éter-amina que aumentam a concentração de hidrogênio permitindo maior mobilidade, principalmente, do domínio rígido. Também foi verificado o alargamento da base da curva de domínio, provavelmente, em decorrência da heterogeneidade da região rígida, constituída por estruturas lamelares ordenadas, paracristalinas, amorfas do PP e também das moléculas de éter-aminas livre e/ou ligadas às lâminas de ZrP.

A 120 rpm, o comportamento foi similar. Também foram observadas duas regiões – domínios flexível e rígido – na mesma faixa de tempo. A influência da rotação nas curvas de domínio foi contundente tanto para o PP quanto para os nanocompósitos. Os nanocompósitos se mostraram mais sensíveis ao aumento da rotação do parafuso. Visualmente, na Figura 37, se observou alargamento da base da curva de domínio e o descolamento para tempo de relaxação mais baixo. Isso pode ter ocorrido devido a fatores tais como heterogeneidade – presença de estruturas lamelares ordenadas, paracristalinas, amorfas do PP – e igualmente da diversidade estrutural da carga – lamelas organizadas, intercaladas, intercalada com desordenação e esfoliada.

Figura 36. Curvas de domínio ^1H LFNMR do PP e dos nanocompósito, processados a 60 rpm

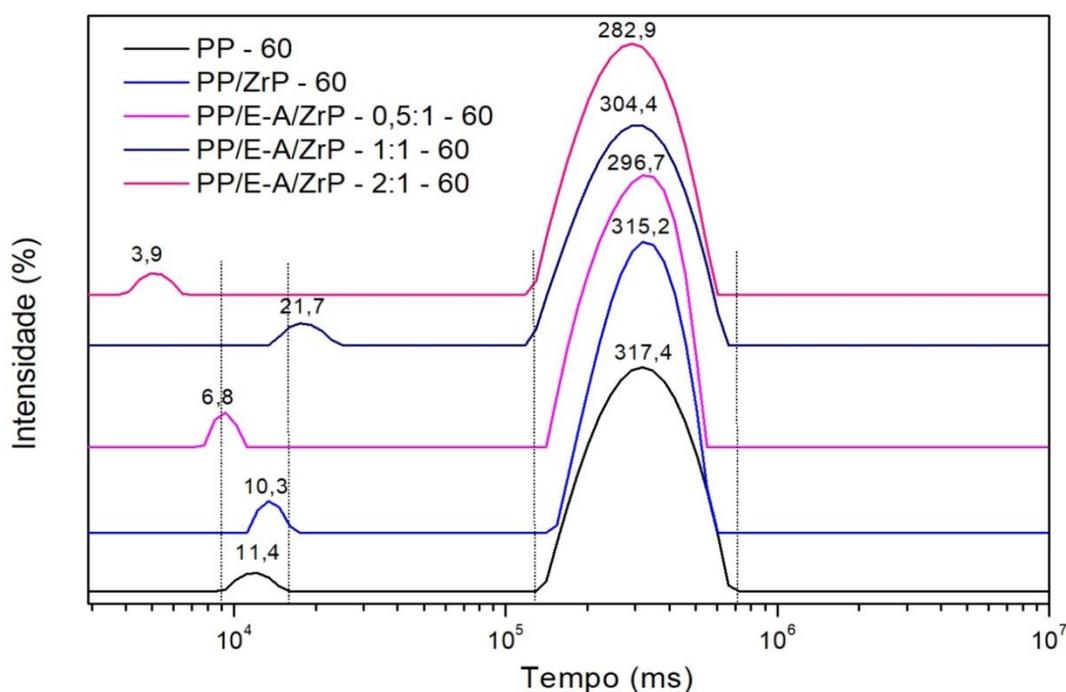


Figura 37. Curvas de domínio ^1H LFNMR do PP e dos nanocompósito, processados a 120 rpm

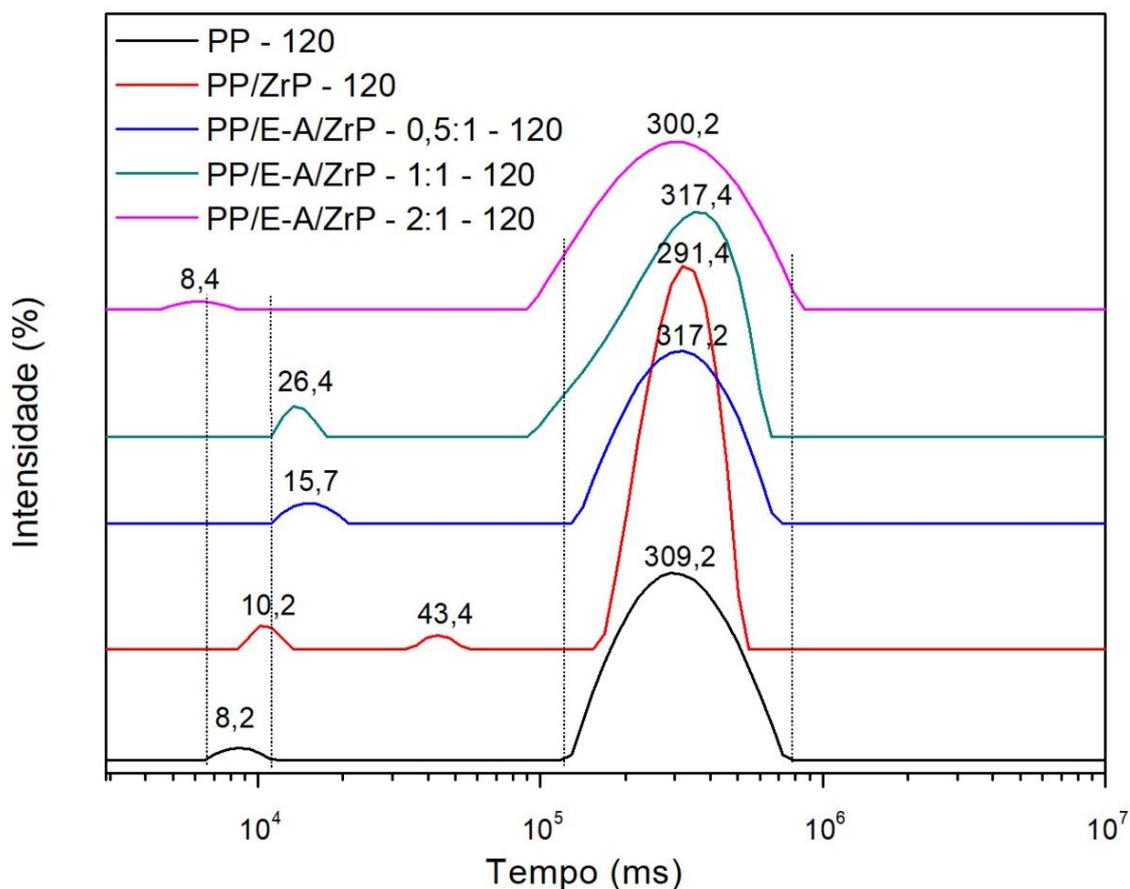


Tabela 14 - Tempo de Relaxação (T_1H) médio dos nanocompósitos

Amostra – 60 rpm	T_1H (ms)	Amostra –120 rpm	T_1H (ms)
PP	293	PP	290
PP/ZrP	292	PP/ZrP	292
PP/E-A/ZrP - 0,5:1	276	PP/E-A/ZrP - 0,5:1	283
PP/E-A/ZrP - 1:1	272	PP/E-A/ZrP - 1:1	276
PP/E-A/ZrP - 2:1	267	PP/E-A/ZrP - 2:1	279

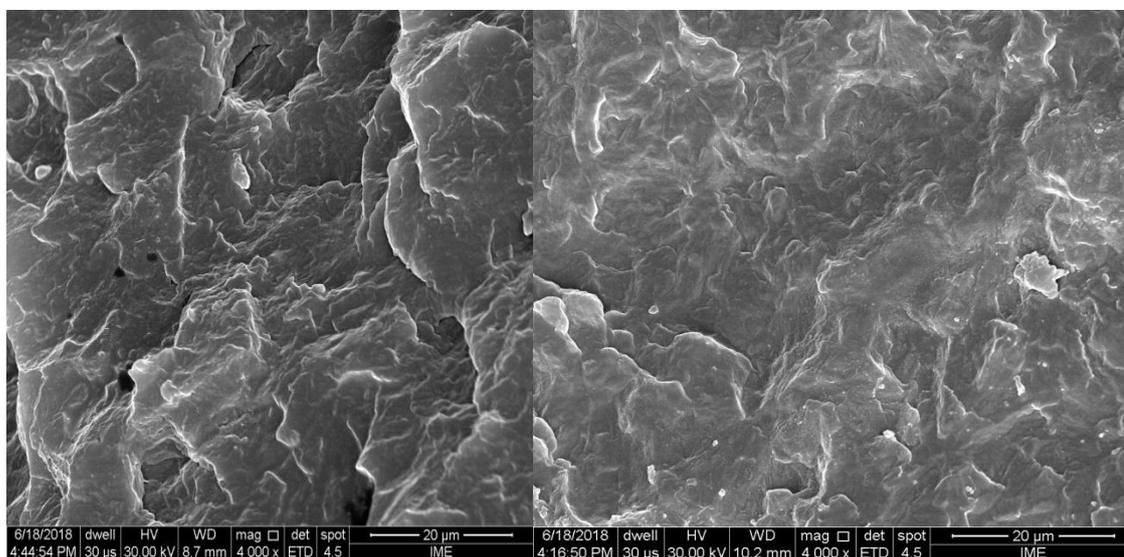
A relaxação molecular de nanocompósito à base de poliestireno de alto impacto contendo argila foi investigado por Silva e Tavares (2013). Os autores relataram que

tempo de relaxação foi reduzido decorrente da presença de montmorilonita organofílica. Relacionaram esta alteração à ocorrência de certo nível de esfoliação. Os resultados dispostos na Tabela 14 mostraram que, em ambas as rotações, nos nanocompósitos em que a carga foi intercalada com E-A houve a redução do tempo de relaxação, indicativo de que certo grau de esfoliação teria ocorrido. Foi também observado que em 60 rpm o deslocamento dos domínios para menor tempo de relaxação foi mais visível do que a 120 rpm. Assim, o nanocompósito contendo fosfato de zircônio, com maior razão de intercalação (E-A - 2:1), processado a 60 rpm, exibiu a maior redução do tempo de relaxação. Isto foi devido ao aumento da mobilidade molecular o que teria ocasionado maior grau de esfoliação.

5.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

A morfologia do PP e dos nanocompósitos, com superfícies criofaturadas, foram caracterizadas por SEM. As fotomicrografias do PP (60 e 120 rpm) mostraram a superfície de um material de natureza dúctil, porém não foi observada deformação plástica (Figura 38).

Figura 38. PP - 60 rpm e 120 rpm



Nos nanocompósitos, as regiões escuras denotam a matriz de PP enquanto os fragmentos esbranquiçados (indicadas por setas) estão relacionados a carga. De modo geral, a carga apresentou heterogeneidade de dispersão na matriz polimérica. Conforme mostrado nas Figuras 39 (a), 40 (a), 41 (a), 42 (a), 43 (a), 44 (a), 45 (a) e 46 (a) há ocorrência de regiões onde há intensa aglomeração e outras onde a carga está melhor distribuída - Figuras 39 (b), 40 (b), 41 (b), 43 (b), 44 (b), 45 (b) e 46 (b).

Não foi observado efeito da velocidade de rotação na dispersão da carga. Através da análise de SEM, Prato *et al.* (2003) observaram que partículas de ZrP formaram aglomerados na matriz de poli (éter éter cetona) sulfonada (SPEEK). Uma possível explicação para esta ocorrência seria a diferença entre a forma da carga (pó) e do polímero (granulado). A morfologia dos nanocompósitos deixou mais evidente a forma do ZrP, em placas hexagonais com superfície lisa nas Figuras 39-46 (b).

Figura 39. PP/ZrP – 60 rpm: (a) e (b)

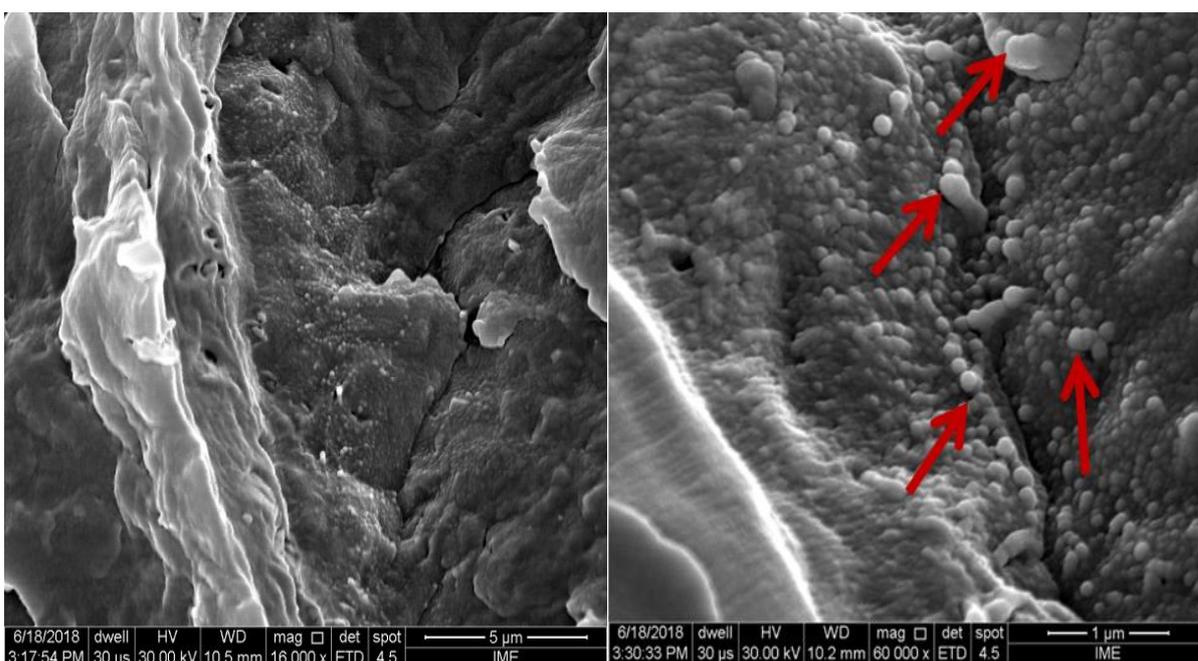


Figura 40. PP/E-A/ZrP – 0,5:1 – 60 rpm: (a) e (b)

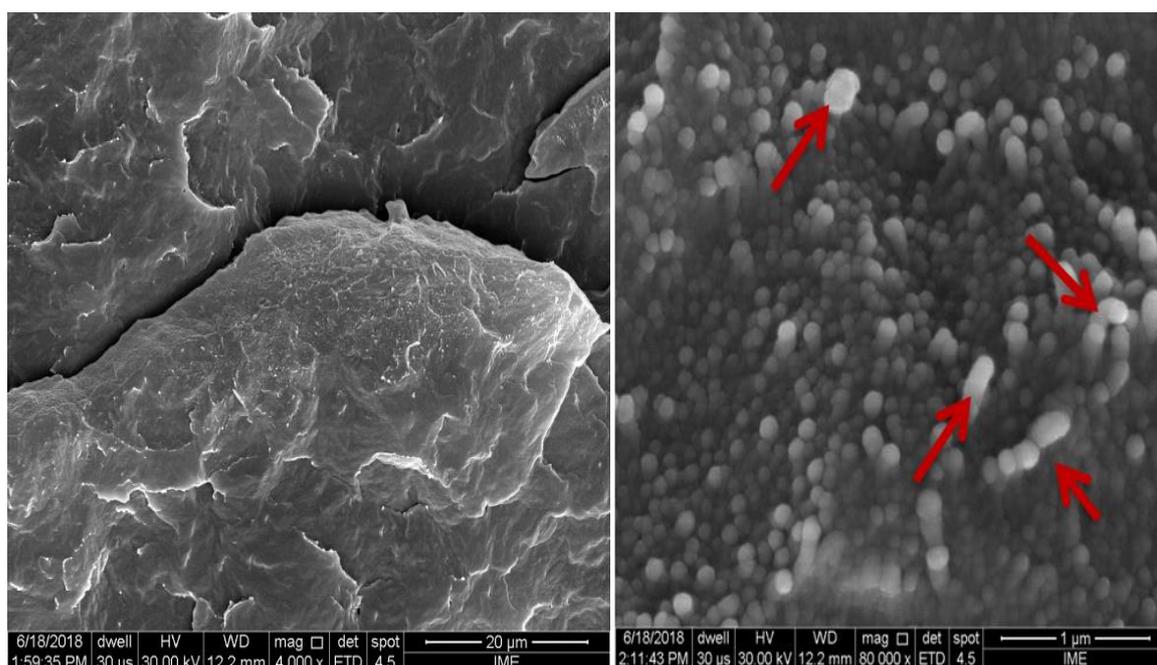


Figura 41. PP/E-A/ZrP – 1:1 – 60 rpm: (a) e (b)

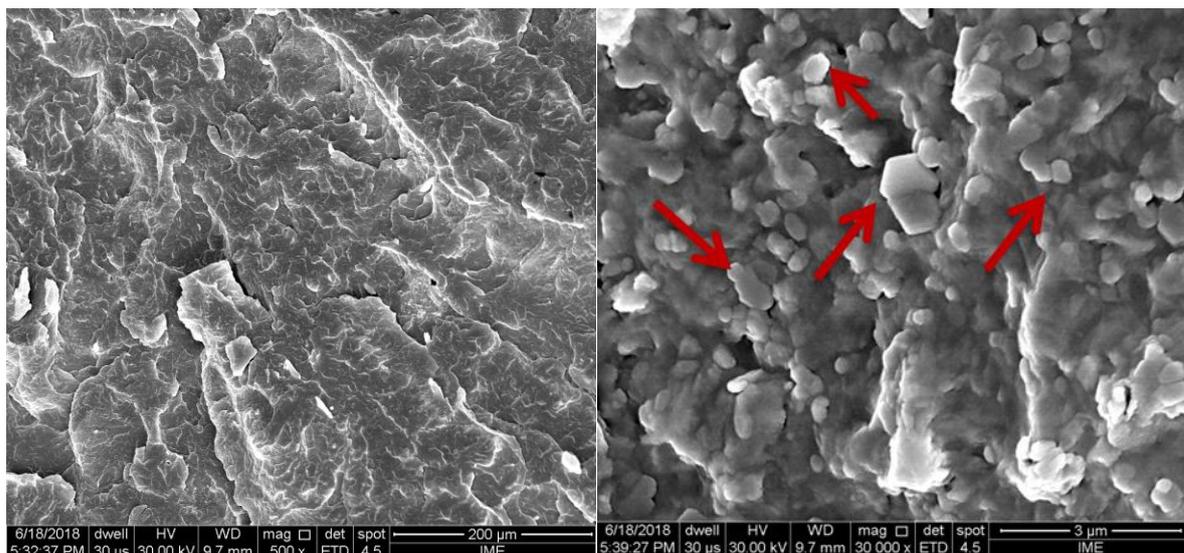


Figura 42. PP/E-A/ZrP – 2:1 – 60 rpm: (a) e (b)

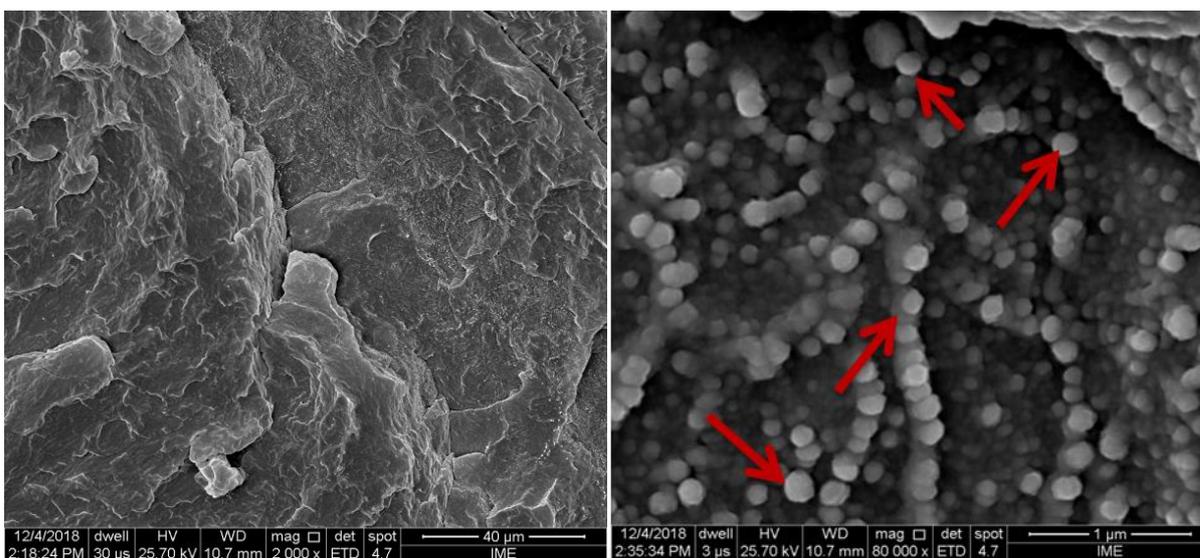


Figura 43. PP/ZrP – 120 rpm: (a) e (b)

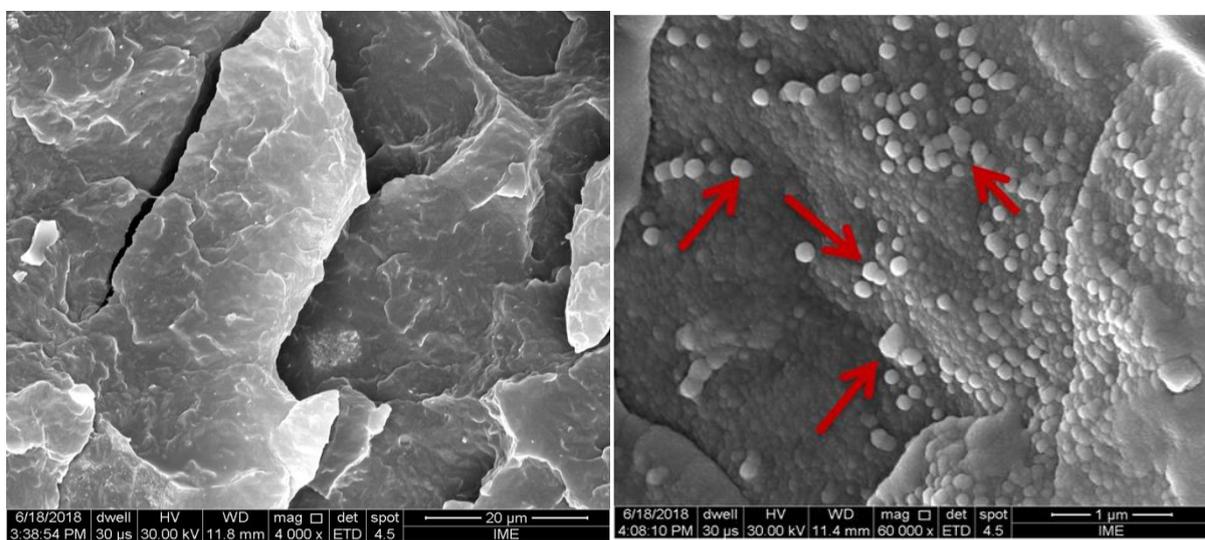


Figura 44. PP/E-A/ZrP – 0,5:1 – 120 rpm: (a) e (b)

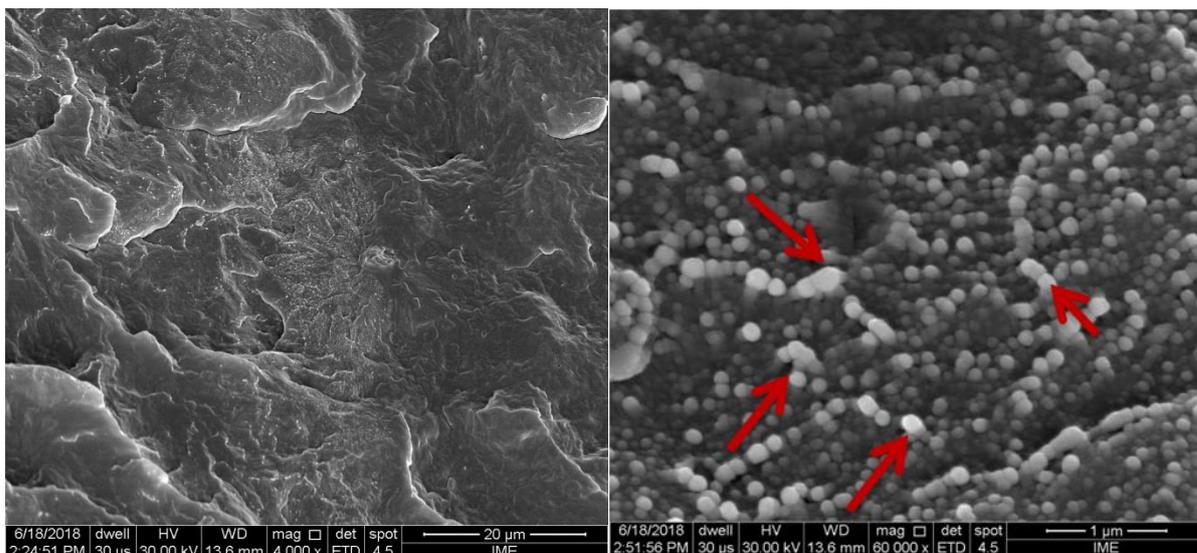


Figura 45. PP/E-A/ZrP – 1:1 – 120 rpm: (a) e (b)

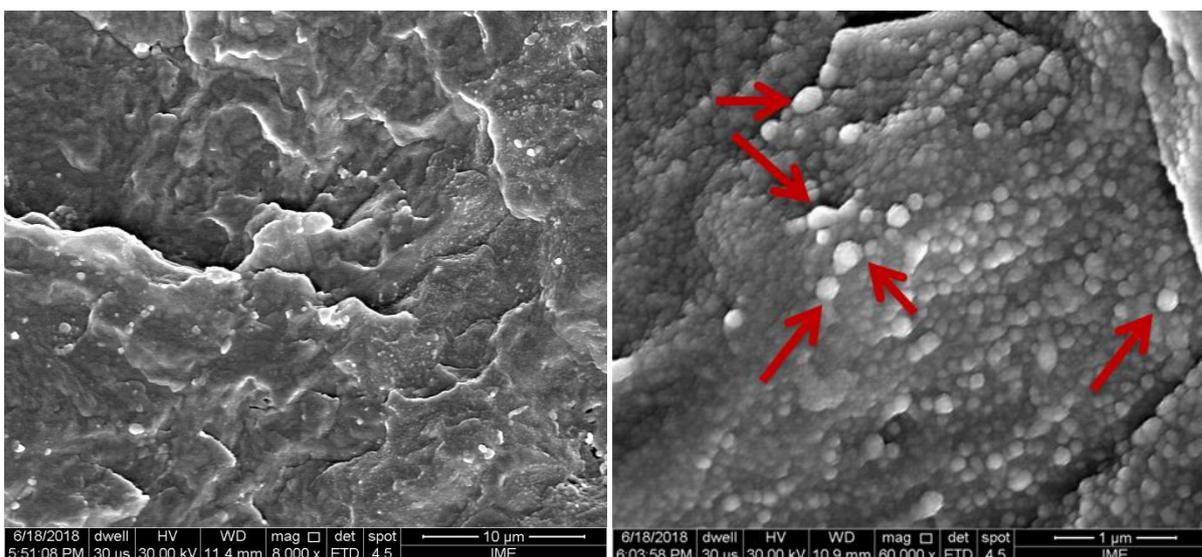
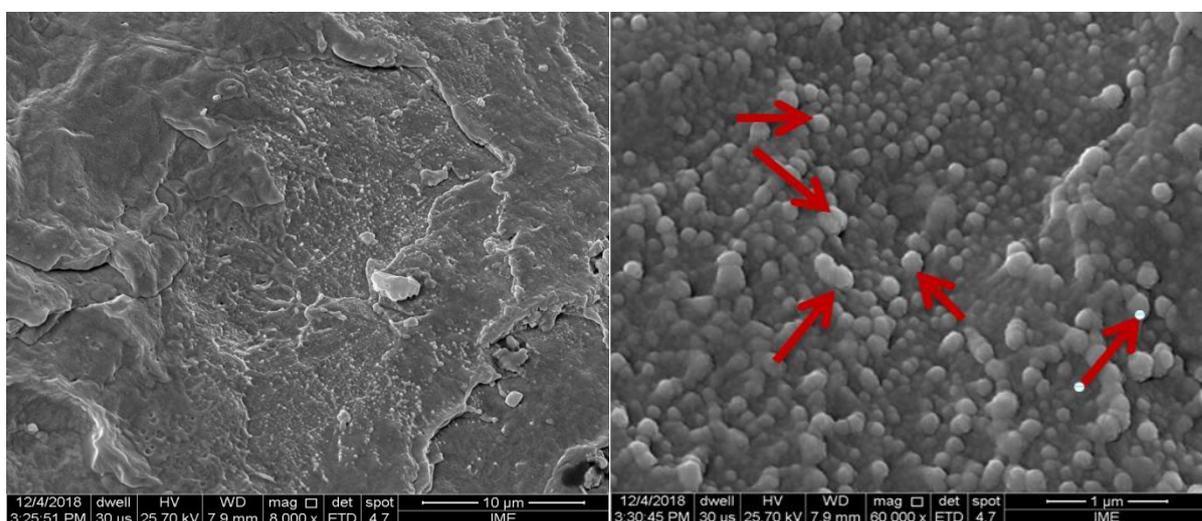


Figura 46. PP/E-A/ZrP – 2:1 – 120 rpm: (a) e (b)



5.2.7 Análise Mecânica Dinâmica (DMA)

A Tabela 15 mostra os valores da temperatura de transição vítrea (T_g), do módulo armazenamento (E') e do módulo de perda (E'') dos materiais. As Figuras 47, 48 e 49 mostram as curvas dos módulos (armazenamento e perda) e $\tan\delta$, do PP e dos nanocompósitos a 60 e 120 rpm, respectivamente.

A 60 rpm, o E' apresentou aumento com a inserção do ZrP e tendência de redução para o ZrP modificado. Essa diferença de comportamento poderia ser atribuída a presença das moléculas de éter-amina, que estariam atuando como agente de plastificação para as cadeia de PP. No caso do E'' , a presença do ZrP fomentou o decréscimo dessa propriedade em função da ação de reforço na matriz. Para o ZrP modificado, apenas a composição com E-A/ZrP – 2:1 apresentou o aumento de E'' , que poderia ser explicado pelo teor mais elevado de éter-amina na carga.

Tabela 15 – T_g , E' e E'' do PP e dos nanocompósitos

	Amostra – 60 rpm			Amostra – 120 rpm		
	E' (MPa)	E'' (MPa)	T_g (°C)	E' (MPa)	E'' (MPa)	T_g (°C)
PP	1604	95	12,0	---	---	---
PP/ZrP	1720	90	11,6	1235	146	11,5
PP/E-A/ZrP - 0,5:1	1565	74	10,5	1404	186	8,6
PP/E-A/ZrP - 1:1	1431	88	9,6	1289	62	16,0
PP/E-A/ZrP - 2:1	937	124	12,5	1305	63	14,8

Figura 47. Módulo de Armazenamento dos nanocompósitos

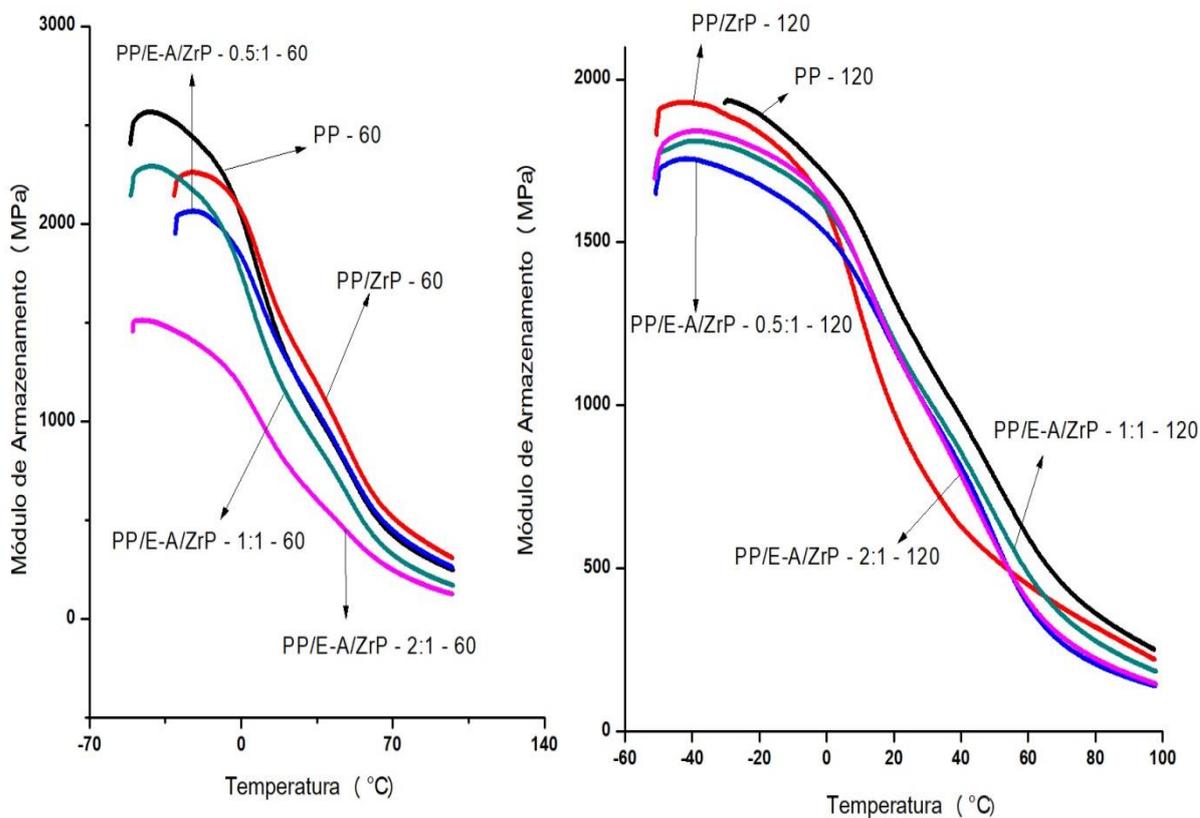


Figura 48. Módulo de Perda dos nanocompósitos

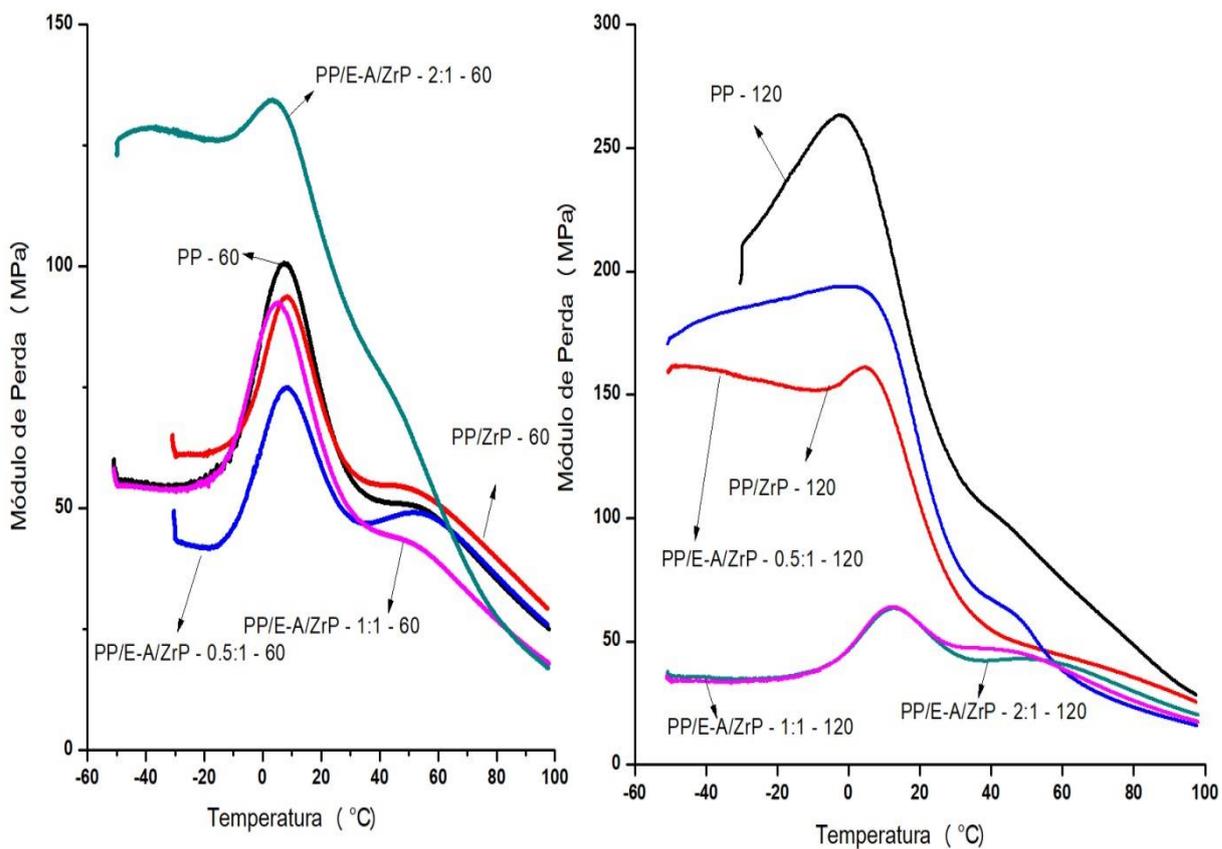
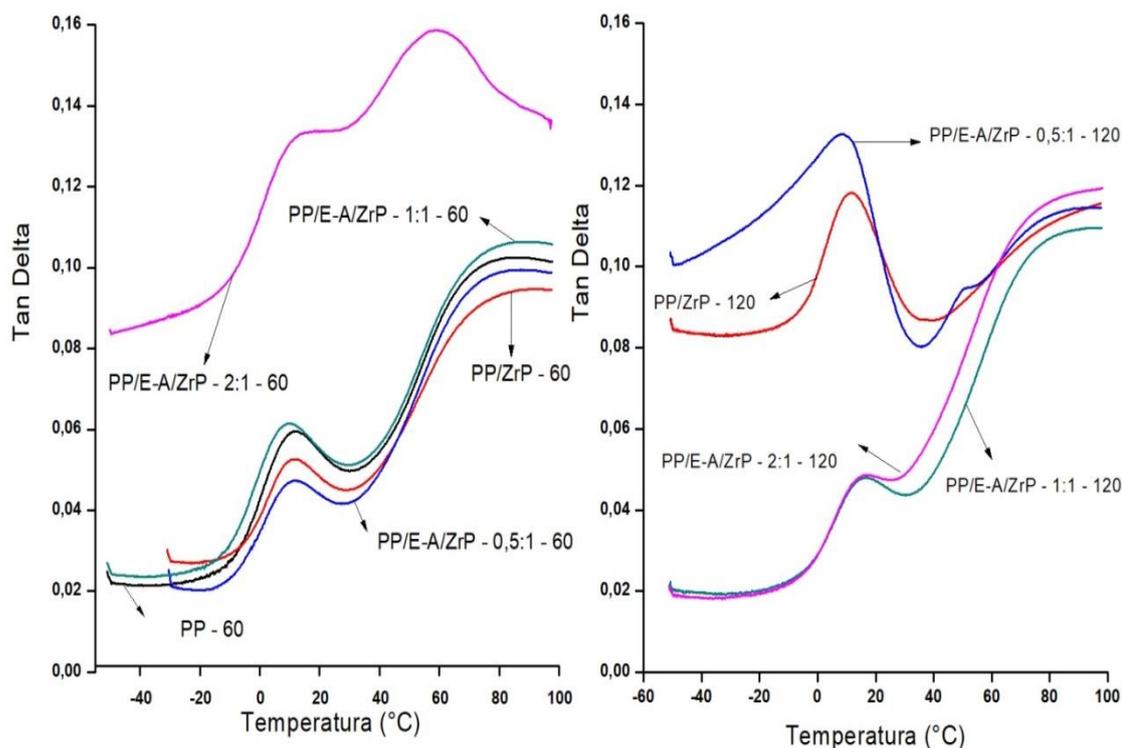


Figura 49. Tan Delta dos nanocompósitos

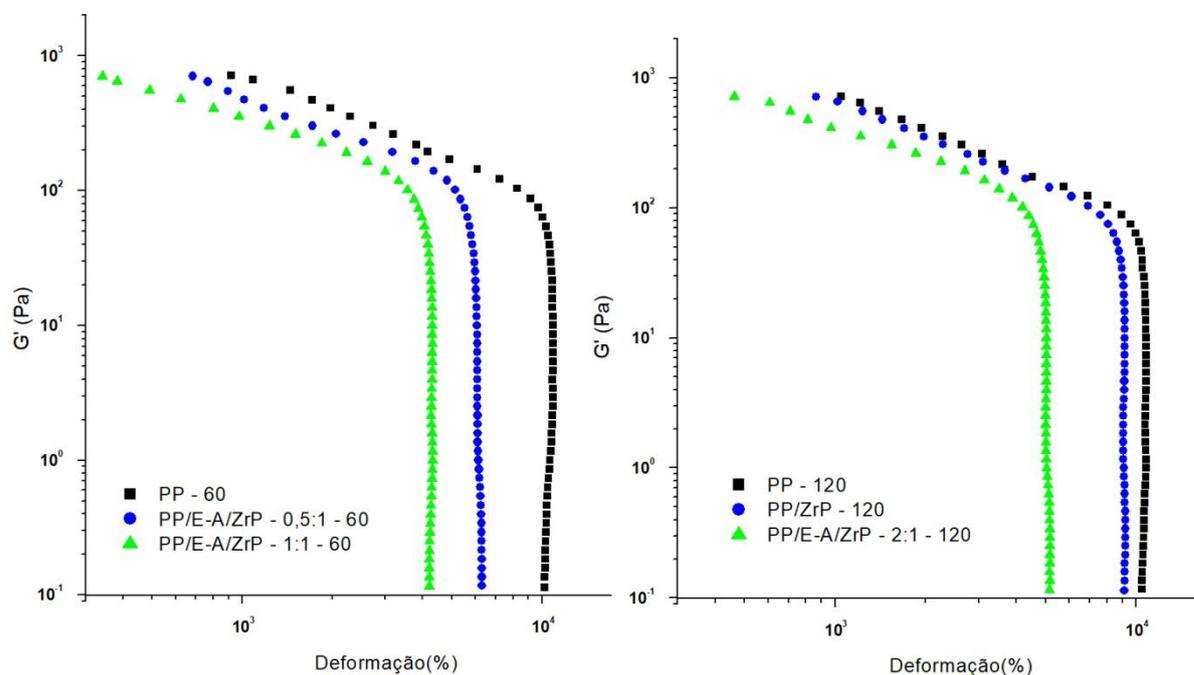


Com relação aos valores de $\tan\delta$, os valores da T_g se encontram dentro do erro experimental da medida e assim pode ser considerado invariável. A segunda relaxação na $\tan\delta$ corresponde a transição α apareceu na faixa de 55-80°. Santos *et al.* (2013) observaram aumento do E' do PP com a incorporação da argila montmorilonita, e também reportaram, que o valor da T_g (12°) e da transição α (73°) dos nanocompósitos foram similares ao PP. A 120 rpm, houve algum problema na execução da análise do PP. Somado a esta situação, não foi encontrada coerência nos valores do E'' e de T_g . Deste modo, não será feita a avaliação desses parâmetros a 120 rpm.

5.2.8 Reologia

O comportamento reológico do polipropileno e dos nanocompósitos foi determinado em reômetro rotacional, com geometria placa-placa. Para estabelecer a faixa de viscoelasticidade linear das amostras, foram realizadas varreduras de amplitude, a frequência constante de 1 Hz. A Figura 50 mostra o módulo de armazenamento (G') em função da deformação, na faixa de 300 a 17000 % de deformação. Concluiu-se por conduzir o estudo com varredura de deformação abaixo de 10^3 Hz.

Figura 50. Módulo de armazenamento da PP e dos nanocompositos, em função da varredura de deformação, a frequência constante de 1 Hz a 190 °C

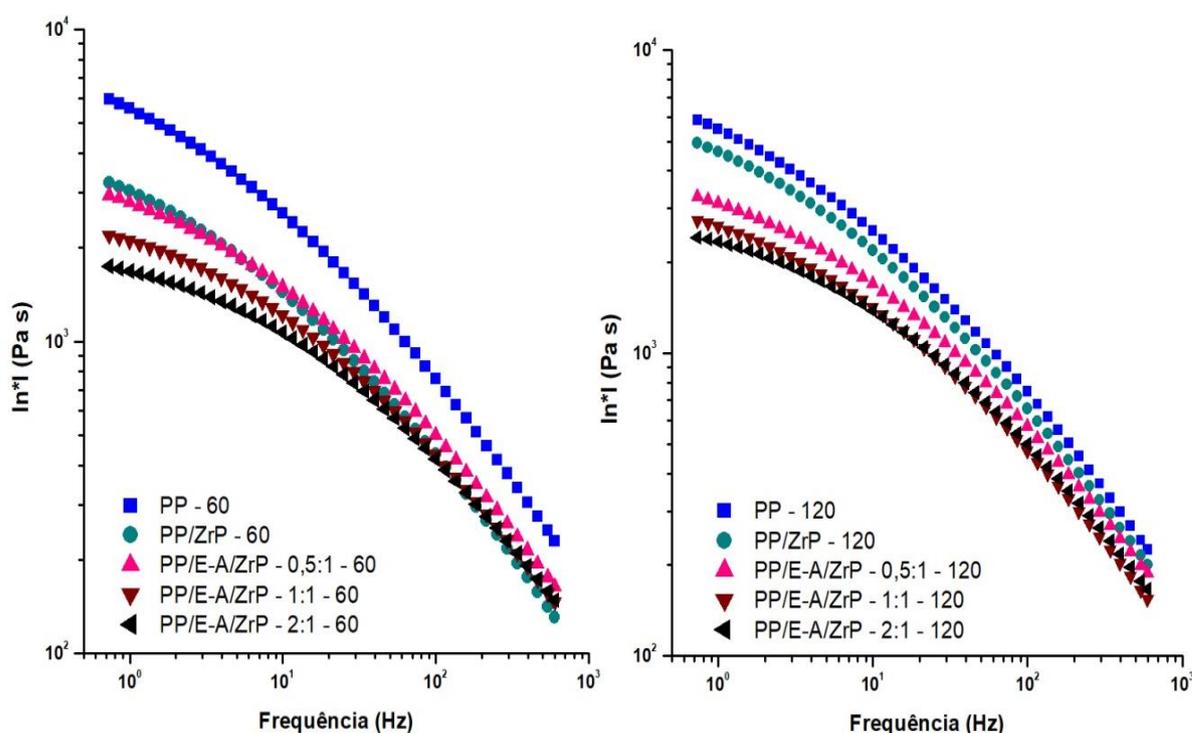


As Figuras 51, 52, 53 mostram a relação entre a viscosidade complexa (η^*), o módulo de armazenamento (G') e o módulo de perda (G'') em função da frequência de oscilação (Hz), para o polipropileno e os nanocompósitos, respectivamente.

Na avaliação da viscosidade complexa (Figura 51), a 60 rpm, foi verificado que abaixo de 10¹ Hz a viscosidade dos materiais decresceu conforme a sequência: PP > PP/ZrP e PP/E-A/ZrP (0,5:1) > PP/E-A/ZrP (1:1) e PP/E-A/ZrP (2:1). Entre 10¹ e 10² Hz, foi verificado que as curvas de viscosidade de todos os materiais apresentaram sobrepostas, com queda generalizada, contundente, não havendo diferença entre as os valores de frequência nas curvas dos nanocompósitos. As cargas aumentaram a pseudoplasticidade da matriz de PP mostrando haver significativa interação polímero/carga no estado fundido. Comportamento similar foi observado com os materiais a 120 rpm. A alteração mais evidente foi a sequência de redução da viscosidade que seguiu a seguinte ordenação: PP e PP/ZrP > PP/E-A/ZrP (0,5:1) > PP/E-A/ZrP (1:1) e PP/E-A/ZrP (2:1). A redução de valor da viscosidade nos materiais contendo a carga modificada com éter-amina era esperada se for considerado um possível efeito de plastificação dessas moléculas nas cadeias do PP. No nanocompósito PP/ZrP, o decréscimo poderia estar associado a uma possível ação de degradação da carga nas condições de ensaio. Assim, foi concluído que a rotação do parafuso praticamente não influenciou a

viscosidade dos materiais no estado fundido. No estudo sobre nanocompósito PP/alumina, Alves *et al.* (2016) relataram que tanto o PP quanto o nanocompósito apresentaram comportamento pseudoplástico. Mencionaram ainda que a viscosidade complexa foi reduzida, possivelmente decorrente do alinhamento preferencial das partículas da alumina e/ou das moléculas do PP, no sentido do escoamento, o que promoveria menor resistência à deformação. Adicionalmente, registraram que a diminuição da viscosidade complexa também poderia estar relacionada ao efeito de degradação da carga sobre a matriz do polímero.

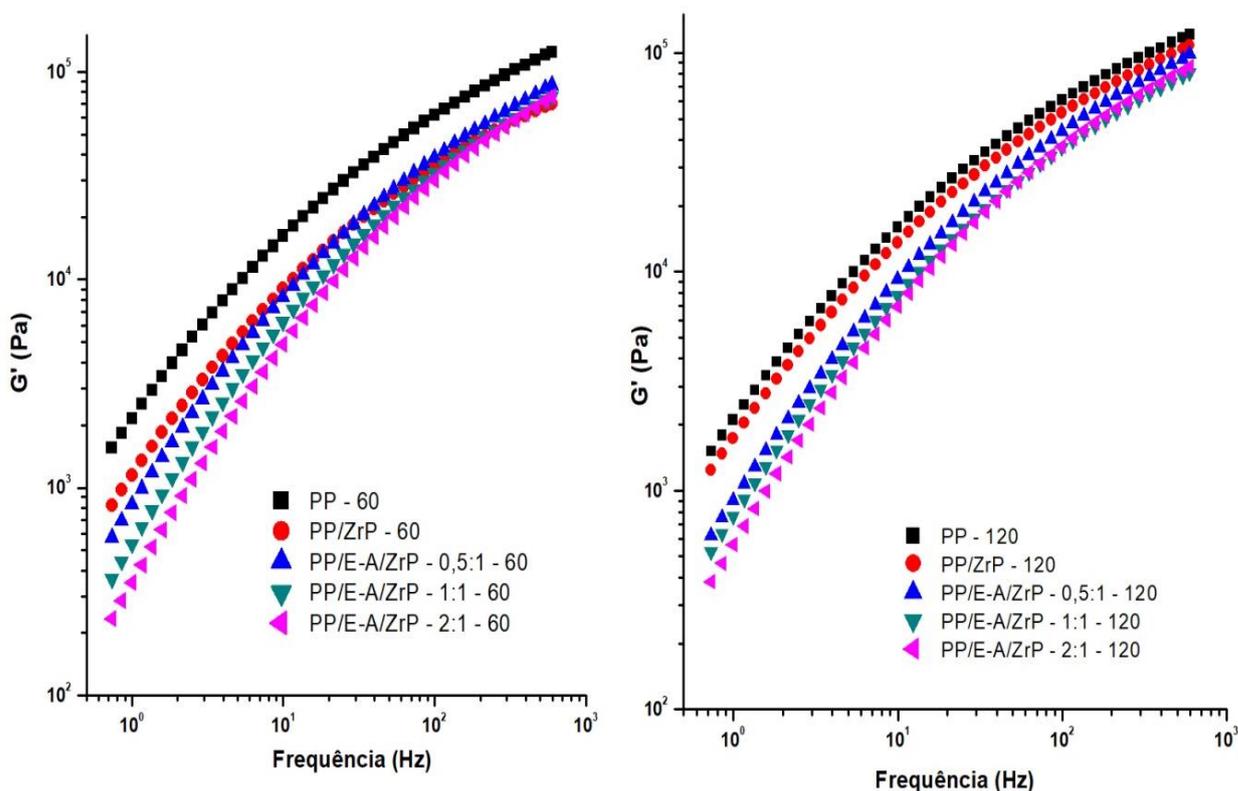
Figura 51. Viscosidade complexa em função da frequência para PP e nanocompósitos



Quanto ao módulo elástico (G'), Figura 52, a 60 rpm, as curvas mostraram tendência de aumento com a frequência, seguindo a seguinte ordem: PP > PP/ZrP > PP/E-A/ZrP (0,5:1) > PP/E-A/ZrP (1:1) > PP/E-A/ZrP (2:1). Semelhante ao observado na análise de viscosidade complexa, os valores de G' decresceram nos nanocompósitos. Os valores mais baixos foram verificados para o material com maior teor de moléculas de éter-amina. A 120 rpm, a tendência dos valores de G' mostrou a separação em dois bloco, sendo PP e PP/ZrP > PP/E-A/ZrP (0,5:1), PP/E-A/ZrP (1:1) e PP/E-A/ZrP (2:1). Similarmente aos resultados de viscosidade complexa, os valores de G' denotam interação polímero/carga no estado fundido. Também há ação plastificante das moléculas de éter-amina nas cadeias do PP,

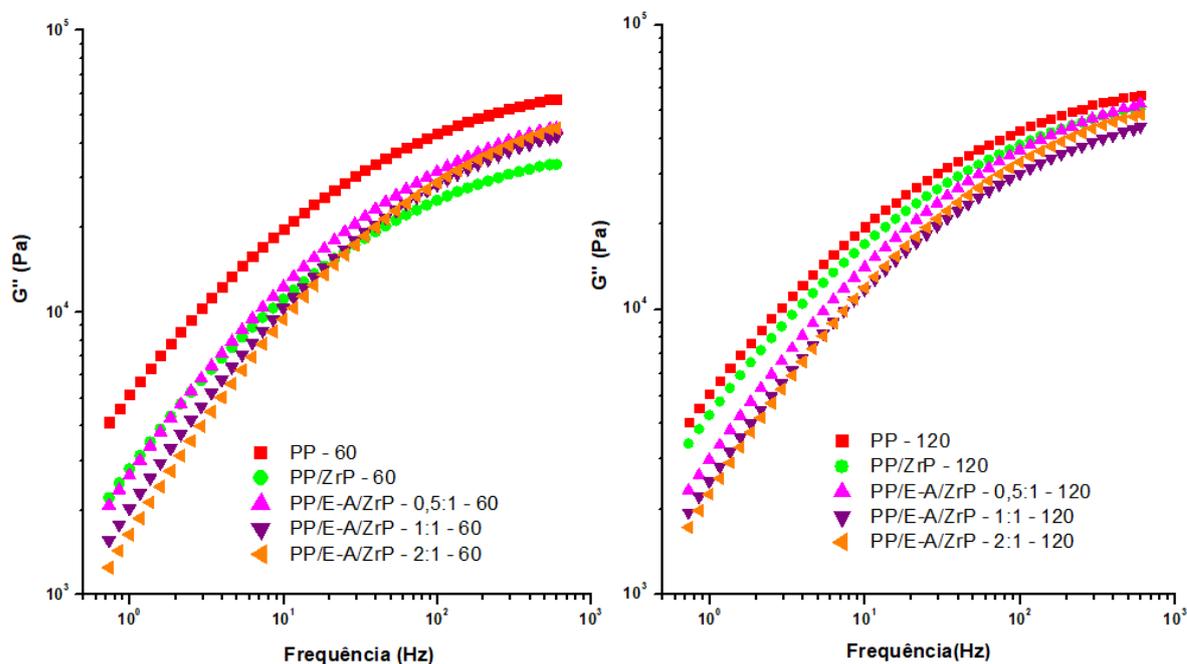
acarretando a diminuição de G' . Estudo reológico conduzido por Lertwimolnun e Vergnes (2005) em nanocompósitos de PP/montmorilonita mostrou que, em baixa frequência, não houve variação do G' , porém a presença de alto teor de compatibilizante (PP-g-MA) causou o aumento desta propriedade.

Figura 52. Módulo de armazenamento em função da frequência para PP e nanocompósitos



Com relação ao módulo de perda (G''), Figura 53, a 60 rpm, a curva do PP está isolada e aquelas dos nanocompósitos estão praticamente sobrepostas. Os valores de G'' aumentaram com a frequência mostrando a seguintes ordenação dos valores: PP > PP/ZrP, PP/E-A/ZrP (0,5:1), PP/E-A/ZrP (1:1) e PP/E-A/ZrP (2:1). A presença da carga também acarretou redução dos valores de G'' . A 120 rpm, os valores de G'' também mostraram a separação em dois bloco, sendo PP e PP/ZrP > PP/E-A/ZrP (0,5:1), PP/E-A/ZrP (1:1) e PP/E-A/ZrP (2:1). Similar ao registrado anteriormente para η^* e G' , os valores de G'' sugeriram que há interação polímero/carga e ação plastificante das moléculas de éter-amina nas cadeias do PP no estado fundido. De modo geral, não houve efeito significativo da rotação do parafuso nas propriedades reológicas dos nanocompósitos mas a presença da carga se mostrou mais contundente.

Figura 53. Módulo de perda em função da frequência para PP e nanocompósitos



5.2.9 Resistência ao Impacto

A Figura 54 e Tabela 16 apresentam os valores de resistência ao impacto do PP e dos nanocompósitos. Apenas para registrar, não foi possível realizar a análise dos nanocompósitos PP/E-A/ZrP – 2:1 a 60 e 120 rpm, uma vez apresentaram degradação durante a moldagem dos corpos de prova. A 60 rpm, foi observado que a presença da carga não mostrou diferença significativa no valor de resistência ao impacto nos nanocompósitos. Este resultado pode ser explicado pela pequena quantidade de carga, juntamente com a heterogeneidade da dispersão. A 120 rpm, embora possa ser observada uma tendência de aumento, não ocorreu para a totalidade das amostras. Sakahara, Lima e Wang (2014) relataram que a resistência ao impacto, a -40°C , de nanocompósito de PP/carbonato de cálcio – com 1, 2 e 3% -, não apresentou variação significativa. No entanto, a inserção de compatibilizante PP-g-MA causou aumento da propriedade. No artigo, os autores também realizaram o ensaio a 23°C . Verificaram que o valor de resistência ao impacto reduziu com a inserção da carga. A presença de compatibilizante induziu um aumento da propriedade que segundo os autores foi devido a um processo de tenacificação do PP, fomentado pelo aumento da adesão carga-polímero. Assim, os resultados

indicaram que a rotação do parafuso da extrusora não teve influência na propriedade de impacto.

Figura 54. Propriedade mecânica de impacto para o PP e nanocompósitos

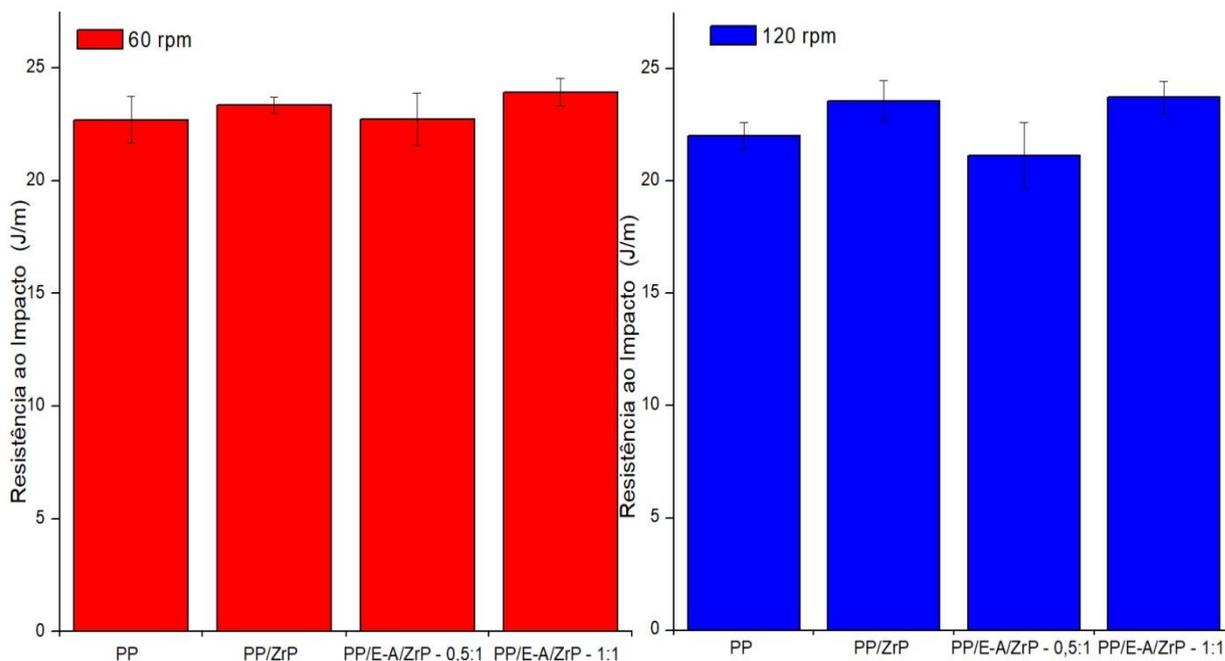


Tabela 16 – Resistência ao impacto do PP e nanocompósitos

Amostra	Impacto (J/m)	
	60 rpm	120 rpm
PP	22,7 ± 1,0	22,0 ± 0,6
PP/ZrP	23,4 ± 0,4	23,6 ± 0,9
PP/E-A/ZrP – 0,5:1	22,7 ± 1,1	21,1 ± 1,5
PP/E-A/ZrP – 1:1	23,9 ± 0,6	23,7 ± 0,7

6 CONCLUSÕES

De um modo geral foi observado que a intercalação da éter-amina nas galerias do fosfato de zircônio ocasionou variação nas características da nanocarga e do nanocompósito, assim como a velocidade de rotação do parafuso sobre as características dos nanocompósitos:

- O espaçamento interlamelar do fosfato de zircônio foi aumentado em função da razão amina/fosfato;
- A éter-amina foi admitida nas galerias do fosfato de zircônio indicando que os grupos reagiram quimicamente resultando na ligação iônica $\text{PO}^- +_3\text{HN}[-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_m-(\text{CH}_2-\text{C}-\text{H}(\text{CH}_3)-\text{O})_n-]$;
- A transformação do grupamento P-OH no grupamento iônico $\text{PO}^- +_3\text{HN}[-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_m-(\text{CH}_2-\text{C}-\text{H}(\text{CH}_3)-\text{O})_n-]$ foi confirmada pela análise termogravimétrica e espectrometria na região do infravermelho;
- Por espectrometria no infravermelho foi observado a interação entre a nanocarga E-A/ZrP e o PP através da alteração do contorno das bandas características do PP e do ZrP;
- Através da análise de DSC foi verificada que o aumento da velocidade de rotação do parafuso, diminuiu a cristalizabilidade do PP, demonstrada pela redução do grau de cristalinidade;
- Através de WAXD foram observadas mudanças nos parâmetros cristalográficos dos nanocompósitos contendo carga modificada, representados pelo deslocamento do ângulo de difração para valor mais baixo, redução na intensidade do ângulo de difração e aumento do espaçamento interlamelar;
- Em todos os nanocompósitos foi deduzido que há a formação de estruturas múltiplas – lamelas organizadas, intercaladas, intercalada com desordenação e esfoliada, confirmando a admissão do PP nas galerias da nanocarga;
- A análise mecânico-dinâmica mostrou influência da nanocarga nos módulos elástico e de perda do PP (processados a 60 rpm), indicativos da interferência das moléculas de éter-amina as cadeias do polipropileno;

- A reologia revelou a redução do valor da viscosidade devido à presença da éter-amina, que foi considerado como um possível efeito de plastificação dessas moléculas às cadeias do PP;
- O ensaio de impacto mostrou que a adição da nanocarga não influenciou significativamente no valor de resistência ao impacto nos nanocompósitos provavelmente devido à quantidade reduzida de carga, juntamente com a heterogeneidade da dispersão.
- A nanocarga apresentou um efeito mais significativo sobre as características do nanocompósito, do que a velocidade de rotação do parafuso.
- Bons resultados foram obtidos para os nanocompósitos desenvolvidos para possível aplicação na parte interna dos automóveis.

7 SUGESTÕES

- Realização de análises de TEM, a fim de aprofundar a investigação sobre a obtenção de nanocompósito;
- Preparar nanocompósito com maior teor de E-A/ZrP;
- Estudar as propriedades mecânicas do nanocompósito de PP com fosfato de zircônio.
- Realizar ensaio de inflamabilidade nos nanocompósitos.

REFERÊNCIAS

AGUILAR, H.; PEDRAM, M. Y.; TORO, P.; QUIJADA, R.; ÁNGEL, M.; MANCHADO, L. Synergic effect of two inorganic fillers on the mechanical and thermal properties of hybrid polypropylene composites. **Journal of the Chilean Chemical Society**, [S.l.], v. 59, n. 2, p. 2468-2473, 2014. DOI:<http://dx.doi.org/10.4067/S0717-97072014000200015>. Disponível em: <https://scielo.conicyt.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0717-97072014000200015>. Acesso em: 10 set. 2018.

AIROLDI, C. A relevante potencialidade dos centros básicos nitrogenados disponíveis em polímeros inorgânicos e biopolímeros na remoção catiônica. **Química Nova**, [S.l.], v. 31, n. 1, p. 144-153, 2008. DOI:<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422008000100026>. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422008000100026&script=sci_abstract&tlng=pt>. Acesso em: 10 dez. 2018.

AKBARI, B.; BAGHERI, R. Influence of compatibilizer and processing conditions on morphology, mechanical properties, and deformation mechanism of pp/clay nanocomposite. **Journal of Nanomaterials**, [S.l.], v. 2012, p. 1-8, 2012. DOI:<http://dx.doi.org/10.1155/2012/810623>. Disponível em: <<https://www.hindawi.com/journals/jnm/2012/810623/>>. Acesso em: 7 jun. 2018.

ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, [S.l.], v. 28, n. 1, p. 1-63, 2000. DOI:[https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(00\)00012-7](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(00)00012-7). Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927796X00000127?via%3Dihub>>. Acesso em: 28 no[S.l.], v. 2018.

AL-MALAIKA, S., SHEENA, H., FISCHER, D., MASARATI, E. Influence of processing and clay type on nanostructure and stability of polypropylene–clay nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**. [S.l.], v. 98, n. 12, p. 2400–2410, 2013. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.10.009>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391013003455>>. Acesso em: 07 dez. 2018.

ALVES, A. M.; CAVALCANTI, S. N.; ARIMATÉIA, R. R.; AGRAWAL, P.; DE FREITAS, N. L.; DE MÉLO, T. J. A. Influência do Processamento e da Alumina Sintetizada em Laboratório nas Propriedades do Polipropileno. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, [S.l.], v. 11, n. 3, p.155–163, 2016. Disponível em: <<http://www2.ufcg.edu.br/revista-remap/index.php/REMAP/article/view/585/399>>. Acesso em: 26 jan. 2019.

ALVES, T. S.; BARBOSA, R.; ANGRIZANI, C. C.; COUTINHO, M. G.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L. Efeito do co-Intercalante CIS-13-docosenamida na morfologia e propriedades mecânicas de compósitos polipropileno/argila organofílica. **Polímeros**, [S.l.], v. 23, n. 5, p. 672-677, 2013. DOI:<http://dx.doi.org/10.4322/polimeros.2013.011>. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0104-14282013005000086&script=sci_abstract&tlng=es>. Acesso em: 06 dez. 2018.

AN, J. E.; JEON, G. W.; JEONG, Y. G. Preparation and properties of polypropylene nanocomposites reinforced with exfoliated graphene. **Fibers and Polymers**, [S.l.], v.13, n.4, p. 507-514, 2012. DOI 10.1007/s12221-012-0507-z. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s12221-012-0507-z>>. Acesso em: 06 dez. 2018.

AYRILMIS, N.; JARUSOMBUTI, S.; FUEANGVIVAT, [S.L.], V.; BAUCHONGKOL, P.; WHITE, R.H. Coir fiber reinforced polypropylene composite panel for automotive interior applications. **Fibers and Polymers**, [S.l.], v.12, n. 7, p. 919-926, 2011. DOI 10.1007/s12221-011-0919-1. Disponível em: <[https://link.springer-com.ez29.capes.proxy.ufrj.br/content/pdf/10.1007%2Fs12221-011-0919-1.pdf](https://link.springer.com.ez29.capes.proxy.ufrj.br/content/pdf/10.1007%2Fs12221-011-0919-1.pdf)>. Acesso em: 07 dez. 2018.

BAFANA, A.P., YAN, X., WEI, X., PATEL, M., GUO, Z., WEI, S.; WUJCIK, E. K. Polypropylene nanocomposites reinforced with low weight percent graphene nanoplatelets. **Composites Part B: Engineering**, [S.l.], v. 109, p. 101-107, 2017. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.10.048>. Disponível em: <https://ac-els-cdn.ez29.capes.proxy.ufrj.br/S1359836816314020/1-s2.0-S1359836816314020-main.pdf?_tid=35336d95-f03d-4fc1-aa31-5ddf2d5a7085&acdnat=1548346472_b231e92ee7b9814db63ed5f0387bf941>. Acesso em: 12 dez. 2018.

BAHAR, E.; UCAR, N.; ONEN, A.; WANG, Y.; OKSÜZ, M.; ONUR, A.; UCAR, M.; DEMIR, A. Thermal and Mechanical Properties of Polypropylene Nanocomposite Materials Reinforced with Cellulose Nano Whiskers. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.l.], v. 125, n. 4, p. 2882-2889, 2012.

DOI:<https://doi.org/10.1002/app.36445>. Disponível em:

<<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/app.36445>>. Acesso em: 26 març. 2018.

BALDISSERA, A. F.; SOUZA, J. F.; FERREIRA, C. A. Synthesis of polyaniline/clay conducting nanocomposites. **Synthetic Metals**, [S.l.], v. 183, p. 69-72, 2013.

DOI:<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2013.09.022>. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S037967791300444X>>.

Acesso em: 10 set. 2018.

BANERJEE, S.; JOSHI, M.; GHOSH, A. K. Optimization of polypropylene/clay nanocomposite processing using box-behnken statistical design. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.l.], v. 123, n. 4, p. 2042–2051, 2012. DOI:<https://doi-org.ez29.capes.proxy.ufrj.br/10.1002/app.34566>. Disponível em: <

<https://onlinelibrary-wiley.ez29.capes.proxy.ufrj.br/doi/full/10.1002/app.34566> >.

Acesso em: 06 dez. 2018.

BESTAOUI, N.; SPURR, N. A.; CLEARFIELD, A. Intercalation of polyether amines into alpha-zirconium phosphate. **Journal of Materials Chemistry**, [S.l.], v. 16, n. 8, p. 759-764, 2006. DOI:10.1039/B511351B. Disponível em:

<<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2006/jm/b511351b#!divAbstract>>.

Acesso em: 1 març. 2014.

BESTAOULI, N.; SPURR, N. A.; CLEARFIELD, A. Intercalation of polyether amines into a-zirconium phosphate. **Journal of Materials Chemistry**, [S.l.], v. 16, n. 8, p. 759–764, 2006. DOI:10.1039/B511351B. Disponível em:

<<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2006/jm/b511351b#!divAbstract>>.

Acesso em: 07 dez. 2018.

BOO, W. J.; SUN, L.; LIU, J.; CLEARFIELD, A.; SUE, H. J. Effective intercalation and exfoliation of nanoplatelets in epoxy via creation of porous pathways. **Journal of Physical Chemistry C**, Texas, v. 111, n. 28, p. 10377-10381, 2007.

DOI:10.1021/jp072227n. Disponível em:

<<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp072227n>>. Acesso em: 13 abr. 2018.

BRANDÃO, L. S.; MENDES, L. C.; MEDEIROS, M. E.; SIRELLI, L.; DIAS, M. L. Thermal and mechanical properties of poly(ethylene terephthalate)/lamellar zirconium phosphate nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.l.], v. 102, n. 4, p. 3868 – 3876, 2006. DOI:<https://doi.org/10.1002/app.24096>. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/app.24096>>. Acesso em: 10 set. 2018.

BRANDÃO, L.S. **Síntese e caracterização de nanocompósitos de pet com fosfatos híbridos de zircônio lamelares**. 2006. 134 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006. Disponível em: <[http://www.dominiopublico.go\[S.I.\],v.br/pesquisa/DetalheObraForm.do?select_action=&co_obra=36801](http://www.dominiopublico.go[S.I.],v.br/pesquisa/DetalheObraForm.do?select_action=&co_obra=36801)>. Acesso em: 10 set. 2018.

CAMARGO, P. H. C.; SATYANARAYANA, K. G.; WYPYCH, F. Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities. **Materials Research**, [S.l.], v. 12, n. 1, p. 1-39, 2009. DOI:<http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392009000100002>. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392009000100002>. Acesso em: 06 dez. 2018.

CARDOSO, W. D.; GUSHIKEM, Y. Preparation of lamellar compounds: synthesis of the crystalline zirconium hydrogenphosphate and its intercalation with amines. An experiment for undergraduate students. **Química Nova**, [S.l.], v. 28, n. 4, p. 723-726, 2005. DOI:[10.1590/S0100-40422005000400029](https://doi.org/10.1590/S0100-40422005000400029). Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422005000400029> Acesso em: 29 no[S.l.], v. 2018.

CARVALHO, A. L. F.; FREITAS, D. F. da S.; MARIANO, D. de M.; MATTOS, G. C.; MENDES, L. C. Influence of zinc gluconate as intercalating agent on the structural, thermal, morphologic and molecular mobility of lamellar nanofiller. **Colloid and Polymer Science**; [S.l.], v. 296, n. 6, p. 1079 – 1086, 2018. DOI: [10.1007/s00396-018-4319-6](https://doi.org/10.1007/s00396-018-4319-6). Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s00396-018-4319-6>>. Acesso em: 2 mai. 2018.

CARVALHO, G. M. X.; MANSUR, H. S.; VASCONCELOS, W. L.; ORÉFICE, R. L. Obtenção de Compósitos de Resíduos de Ardósia e Polipropileno. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, [S.l.], v. 17, n. 2, p. 98-103, 2007. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/%0D/po/v17n2/a08v17n2.pdf>>. Acesso em: 14 jan. 2019.

CENTI, G.; PERATHONER, S. Catalysis by layered materials: A review. **Microporous and Mesoporous Materials**, [S.l.], v. 107, n. 1-2, 1 p. 3-15, 2008. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.03.011>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1387181107001436>>. Acesso em: 07 dez. 2018.

CESTARI, S. P.; MENDES, L. C.; ALTSTÄDT, [S.L.], V.; LOPES, L. M. A. Upcycling Polymers and Natural Fibers Waste—Properties of a Potential Building Material. **Recycling**, [S.l.], v.1, n. 1, p. 205–218; 2016. DOI:10.3390/recycling1010205. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2313-4321/1/1/205>>. Acesso em: 23 jan. 2019.

CEZAR, A. B. **Crescimento de filmes finos de óxidos de vanádio depositados eletroquimicamente**. 2010. 131 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós Graduação em Física, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/1884/25571>>. Acesso em: 23 abr. 2014.

CHAFIDZ, A.; KAAVESSINA, M.; AL-ZAHRANI, S.; AL-OTAIBI, M. N. Polypropylene/organoclay nanocomposites prepared using a Laboratory Mixing Extruder (LME): crystallization, thermal stability and dynamic mechanical properties. **Journal of Polymer Research**, Saudi Arabia, v. 21, p. 1-18, 2014. DOI:10.1007/s10965-014-0483-7. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s10965-014-0483-7>>. Acesso em: 07 dez. 2018.

CHEN, N.; LOUZGUINE-LUZGIN, D. [S.L.], V.; XIE, G. Q.; PEREPEZKO, J. H.; ESASHI, M.; YAVARI, A. R.; INOUE, A. Structural investigation and mechanical properties of a representative of a new class of materials: nanograined metallic glasses. **Nanotechnology**, [S.l.], v. 24, n. 4, p. 1-8, 2013. DOI: 10.1088/0957-4484/24/4/045610. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23299703>>. Acesso em: 07 dez. 2018.

CHIMANOWSKY, J. P.; DUTRA, J. C.; TAVARES, M. I. B. Nuclear magnetic resonance as a powerful tool for evaluation of intermolecular interaction: Correlation with rheological measurements of recycled nanocomposite. **Polymer Testing**, v. 63, p. 417 – 426, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.08.034>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142941817309054>>. Acesso em: 07 dez. 2018.

COVAS, J. A.; MACHADO, A. [S.L.], V.; BARBAS, J. M. Processing conditions effect on dispersion evolution in a twin-screw extruder: polypropylene-clay nanocomposites. **Chemical Engineering Technology**, [S.l.], v. 37, n. 2, p. 257–266, 2014. DOI:<https://doi.org/10.1002/ceat.201300303>. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/ceat.201300303>>. Acesso em: 2 mai. 2018.

da SILVA, P. S. R. C.; TAVARES, M. I. B. Intercalação por solução de poliestireno de alto impacto em montmorilonita organofílica: obtenção e caracterização. **Polímeros: ciência e Tecnologia**, [S.l.], v. 23, n. 5, p. 645-648, 2013. DOI:<http://dx.doi.org/10.4322/polimeros.2013.047>. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282013000500013&lng=en&nrm=iso&tlng=pt>. Acesso em: 29 jan. 2019.

DAL PONT, K.; GÉRARD, J. F.; ESPUCHE, E. Modification of a-ZrP nanofillers by amines of different chain length: Consequences on the morphology and mechanical properties of styrene butadiene rubber based nanocomposites. **European Polymer Journal**, [S.l.], v. 48, n. 1, p. 217–227, 2012. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2011.11.006>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001430571100423X>>. Acesso em: 06 dez. 2018.

DEMIR, M. M.; MEMESA, M.; CASTIGNOLLES, P., WEGNER, G. PMMA/Zinc Oxide Nanocomposites Prepared by In-Situ Bulk Polymerization. **Macromolecular Rapid Communications**, [S.l.], v. 27, n. 10, p.763-770, 2006. DOI:<https://doi-org.ez29.capes.proxy.ufrj.br/10.1002/marc.200500870>. Disponível em: <<https://onlinelibrary-wiley.ez29.capes.proxy.ufrj.br/doi/full/10.1002/marc.200500870>>. Acesso em: 15 no[S.l.], v. 2018.

DIAZ, A.; MOSBY, B. M.; BAKHMUTOV, [S.L.], V. I.; MARTÍ, A. A.; BATTEAS, J.D.; CLEARFIELD, A. Self-Assembled Monolayers Based Upon a Zirconium Phosphate. **Platform Chemistry Materials**; [S.l.], v. 25, n. 5, p. 723 – 728, 2013. DOI: 10.1021/cm303610[S.l.], v. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cm303610v>>. Acesso em: 10 set. 2018.

DOMENECH, T.; PEUVREL-DISDIER, E.; VERGNES, B. Influence of twin-screw processing conditions on structure and properties of polypropylene - organoclay nanocomposites. **International Polymer Processing**, [S.l.], v. 27, n. 5, p. 1-10, 2012. DOI:<https://doi.org/10.3139/217.2591>. Disponível em: <<https://www.hanser-elibrary.com/doi/abs/10.3139/217.2591>>. Acesso em: 20 jan. 2019.

ESLAMI-FARSANI, R.; KHALILI, S. M. R.; HEDAYATNASAB, Z.; SOLEIMANI, N. Influence of thermal conditions on the tensile properties of basalt fiber reinforced polypropylene–clay nanocomposites. **Materials and Design**, [S.l.], v. 53, p. 540–549, 2014. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.07.012>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0261306913006365>>. Acesso em: 06 dez. 2018.

FREITAS, D. F. de S.; MENDES, L. C.; LINO, A. S. Polyamide-6/Organointercalated Lamellar Zirconium Phosphate Nanocomposites: Molecular Mobility, Crystallography and Thermo-Mechanical Evaluation. **J of Nanoscience and Nanotechnol**, [S.l.], v.17, n. 5, p. 3042 – 3050, 2017. DOI:<https://doi.org/10.1166/jnn.2017.13035>. Disponível em: <<https://www.ingentaconnect.com/contentone/asp/jnn/2017/00000017/00000005/art00027>>. Acesso em: 2 mai. 2018.

FUNCK, A.; KAMINSKY, W. Polypropylene carbon nanotube composites by in situ polymerization. **Composites Science and Technology**, [S.l.], v. 67, n. 5, p. 906-915, 2007. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2006.01.034>. Disponível em:<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353806003265>> Acesso em: 29 no[S.l.], v. 2018.

GARCÈS, J. M.; MOLL, D. J.; BICERANO, J.; FIBIGER, R.; MCLEOD, D. G. Polymeric Nanocomposites for Automotive Applications. **Advanced Materials**, [S.l.], v. 12, n. 23, p. 1835-1839, 2000. DOI:[https://doi.org/10.1002/1521-4095\(200012\)12:23<1835::AID-ADMA1835>3.0.CO;2-T](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200012)12:23<1835::AID-ADMA1835>3.0.CO;2-T). Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/1521-4095%28200012%2912%3A23%3C1835%3A%3AAID-ADMA1835%3E3.0.CO%3B2-T>>. Acesso em: 10 dez. 2018.

GULREZ, S. K. H.; MOHSIN, M. E. A.; SHAIKH, H.; ANIS, A.; PULOSE, A. M.; YADAV, M. K.; QUA, E. H. P.; AL-ZAHRANI, S. M. A Review on Electrically Conductive Polypropylene and Polyethylene. **Polymer Composites**, [S.l.], v. 35, n.5, p. 900-914, 2014. DOI:<https://doi.org/10.1002/pc.22734>. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pc.22734>>. Acesso em: 06 dez. 2018.

HAIPOUR, A. R.; KARIMI, H. Synthesis and characterization of hexagonal zirconium phosphate nanoparticles. **Materials Letters**, [S.l.], v.116, p.356 -358, 2014. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.11.049>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167577X13015759>>. Acesso em: 10 set. 2018.

HAN, L.; CHEN, Q.; CHEN, H.; YU, S.; XIAO, L.; YE, Z. Synthesis and performance of functionalized α -zirconium phosphate modified with octadecyl isocyanate. **Journal of Nanomaterials**, [S.l.], v. 2018, p. 1-10, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1155/2018/5873871>. Disponível em: <<https://www.hindawi.com/journals/jnm/2018/5873871/>>. Acesso em: 9 març. 2019.

HONG, C.H.; LEE, Y.B.; BAE, J.W.; JHO, J.Y.; NAM, B.U.; HWANG, T.W. Preparation and mechanical properties of polypropylene/clay nanocomposites for automotive parts application. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.l.], v. 98, n. 1, p. 427-433, 2005. DOI:<https://doi.org/10.1002/app.21800>. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/app.21800>>. Acesso em: 13 abr. 2018.

HU, Y.; YANG, D.; SONG, L.; NIE, S.; HE, S.; CAI, Y. Catalyzing carbonization function of α -ZrP based intumescent fire retardant polypropylene nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, Anhui, v. 93, n. 11, p. 2014-2018, 2008. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2008.02.012. Disponível em: <https://ac-els-cdn.ez29.periodicos.capes.gov.br/S0141391008002243/1-s2.0-S0141391008002243-main.pdf?_tid=bc43c2e9-f9f7-41e2-9786-3878df8fe069&acdnat=1546963576_7a2d033e1eb7d365822f27c8cb12637f>. Acesso em: 2 mai. 2018.

HUMMEL, D. O.; SCHOLL, F. Atlas of polymer and plastics analysis. **Polímeros-Estrutura e espectro**. Munchen: Carl Hanser, 1978, p. 330-331.

HUSSAIN, F.; HOJJATI, M.; OKAMOTO, M.; GORGA, R. E. Review article: polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: an overview. **Journal of Composite Materials**, [S.l.], v. 40, n. 17, p. 1511-1575, 2006. DOI: 10.1177/0021998306067321. Disponível em: <<https://journals.sagepub.com/doi/pdf/10.1177/0021998306067321>>. Acesso em: 05 out. 2018.

JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. de A. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, [S.l.], v. 28, n. 2, p. 281-288, 2005. DOI:<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422005000200020>. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v28n2/23651.pdf>>. Acesso em: 8 març. 2019.

KAMINSKY, W. Trends in Polyolefin Chemistry. **Macromolecular Chemistry Physics**, [S.l.], v. 209, n. 5, p. 459-466, 2008. DOI:10.1002/macp.200700575. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/230059862_Trends_in_Polyolefin_Chemistry>. Acesso em: 06 dez. 2018.

KHARE, S.; CHOKHARE, R. Synthesis, characterization and catalytic activity of Fe(Salen) intercalated α -zirconium phosphate for the oxidation of cyclohexene. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, [S.l.], v. 344, n. 1-2, p. 83–92, 2011. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2011.05.005>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1381116911001877>>. Acesso em: 23 abr. 2018.

KORD, B.; HEMMASI, A. H.; GHASEMI, I. Properties of PP/wood flour/organomodified montmorillonite nanocomposites. **Wood Science and Technology**, [S.l.], v. 45, n. 1, p. 111–119, 2011. DOI:10.1007/s00226-010-0309-7. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/225695417_Properties_of_PPwood_flourorganomodified_montmorillonite_nanocomposite>. Acesso em: 8 març. 2019.

KUMAR, A. P.; DEPAN, D.; TOMER, N. S.; SINGH, R. P. Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization Trends and future perspectives. **Progress in Polymer Science**, [S.l.], v. 34, n. 6, p. 479- 515, 2009. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2009.01.002. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670009000112>> Acesso em: 28 no[S.l.], v. 2018.

LAYEK, R. K; NANDI, A. K. A review on synthesis and properties of polymer functionalized graphene. **Polymer**, [S.l.], v. 54, n. 19, p. 5087–5103, 2013. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.06.027>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386113005636>>. Acesso em: 07 dez. 2018.

LEI, S.G.; HOA, S.[S.L.], V.; TON-THAT, M.T. Effect of clay types on the processing and properties of polypropylene nanocomposites. **Composites Science and Technology**, Montreal, v. 66, n. 10, p.1274-1279, 2006.

DOI:<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.09.012>. Disponível em: <[https://www-](https://www-sciencedirect.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S0266353805004008?via%3Dihub)

[sciencedirect.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S0266353805004008?via%3Dihub](https://www-sciencedirect.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S0266353805004008?via%3Dihub)>. Acesso em: 07 dez. 2018.

LERTWIMOLNUN, W.; VERGNES, B. Influence of compatibilizer and processing conditions on the dispersion of nanoclay in a polypropylene matrix. **Polymer**, Paris, v. 46, p. 3462–3471, 2005. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.02.018>.

Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386105001503>>. Acesso em: 24 jun. 2014.

LINO, A. S., MENDES, L. C., SILVA, D. F., MALM, O. High density polyethylene and zirconium phosphate nanocomposites. **Polímeros**, Rio de Janeiro, v. 25: n. 5, p. 477 – 482, 2015. DOI:<http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.2030>. Disponível em:

<http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282015000500009>. Acesso em: 08 dez. 2018.

LIU, S. P.; YING, J. R.; ZHOU, X. P.; XIE, X. L.; MAI, Y. W. Dispersion, thermal and mechanical properties of polypropylene/magnesium hydroxide nanocomposites compatibilized by SEBS-g-MA. **Composites Science and Technology Composites Science and Technology**, Wuhan, v. 69, n. 11, p. 1873-1879, 2009.

DOI:<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2009.04.004>. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353809001523>>. Acesso em: 12 jul. 2018.

LIU, X. Q.; WANG, D. Y., WANG, X. L.; CHEN, L.; WANG, Y. Z. Synthesis of organo-modified α -zirconium phosphate and its effect on the flame retardancy of IFR poly(lactic acid) systems. **Polymer Degradation and Stability**, Chengdu, v. 96, n. 5, p. 771-777, 2011. DOI:[10.1016/j.polymdegradstab.2011.02.022](https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.02.022). Disponível em: <[https://ac-els-cdn.ez29.periodicos.capes.go\[S.I.\], v.br/S0141391011001042/1-s2.0-S0141391011001042-main.pdf?_tid=7de03963-b9c1-4679-95d9-be5273b32153&acdnat=1546962730_a2cff5892dab74e7e68aa757dd93ef9c](https://ac-els-cdn.ez29.periodicos.capes.go[S.I.], v.br/S0141391011001042/1-s2.0-S0141391011001042-main.pdf?_tid=7de03963-b9c1-4679-95d9-be5273b32153&acdnat=1546962730_a2cff5892dab74e7e68aa757dd93ef9c)>.

Acesso em: 08 jan. 2019.

LU, H.; WILKIE, C. A.; DING, M.; SONG, L. Thermal properties and flammability performance of poly (vinyl alcohol)/ α -zirconium phosphate nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, [S.l.], v.96, n. 5, p. 885-891, 2011.

DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2011.01.036. Disponível em: < https://ac-els-cdn.ez29.capes.proxy.ufrj.br/S0141391011000656/1-s2.0-S0141391011000656-main.pdf?_tid=2aa7ffbd-c1fd-4c1e-acd7-f832e168fd12&acdnat=1547925705_af53c357179b711515b9992113de31e8>.

Acesso em: 14 jan. 2019.

MA, J; LIU, C; LI, R; WU, H; ZHU, L; YANG, Y. Preparation and properties of castor oil-based polyurethane/ α -zirconium phosphate composite films. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.l.], v.121, n. 3, p. 1815–1822, 2011.

DOI:<https://doi.org/10.1002/app.33669>. Disponível em:

<<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.33669>>. Acesso em: 06 dez. 2018.

MACKO, T.; CUTILLO, F.; BUSICO, [S.L.], V.; Brüll, R. Separation of poly(propylene) samples according to tacticity using a hypercarb column.

Macromolecular Symposia, [S.l.], v. 298, n. 1, p. 182–190, 2010. DOI:

10.1002/masy.201000050. Disponível em:

<https://www.researchgate.net/publication/229997258_Separation_of_Polypropylene_Samples_According_to_Tacticity_Using_a_Hypercarb_Column>. Acesso em: 06 dez. 2018

MADDAH, H. A. Polypropylene as a Promising Plastic: A Review. **American Journal of Polymer Science**, [S.l.], v. 6, n.1, p. 1-11, 2016. DOI:10.5923/j.ajps.20160601.01.

Disponível em: < <http://article.sapub.org/10.5923.j.ajps.20160601.01.html>>. Acesso em: 06 dez. 2018.

MARIANO, D. de M.; FREITAS, D. F. da S.; MENDES, L. C. Nanocomposite of polypropylene/octadecylamine lamellar-zirconium phosphate: Influence of nanofiller and screw speed. **Journal of Composite Materials**, Rio de Janeiro, v. 52, n. 5, p. 701–711, 2018. DOI: 10.1177/0021998317713832. Disponível em:

<<https://journals.sagepub.com/doi/abs/10.1177/0021998317713832>>.

Acesso em: 23 jan. 2019.

MCNALLY, T.; MCCLORY, C.; PO"TSCHKE, P. Influence of screw speed on electrical and rheological percolation of melt-mixed high-impact polystyrene/mwcnt nanocomposites. **Macromolecular Materials and Engineering**, [S.l.], v. 269, n. 1, p. 59-69, 2011. DOI:<https://doi.org/10.1002/mame.201000220>. Disponível em:

<<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/mame.201000220>>.

Acesso em: 28 no[S.l.], v. 2018.

MENDES, L. C. **Influência do oligo(ciclopentadieno) hidrogenado nas características morfológicas, mecânicas e térmicas de sistemas binários e ternários a base de polipropileno isotático e polietileno de alta densidade.** 1994. 327f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1994.

MENDES, L. C.; CESTARI, S. P. Printability of HDPE/natural fiber composites with high content of cellulosic industrial waste. **Materials Sciences and Applications**, [S.l.], v. 2, n. 9, p. 1331–1339, 2011. DOI: 10.4236/msa.2011.29181. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/235341049_Printability_of_HDPENatural_Fiber_Composites_with_High_Content_of_Cellulosic_Industrial_Waste>. Acesso em: 23 jan. 2019.

MENDES, L. C.; SILVA, D. F.; ARAUJO, L. J. F.; LINO, A. S. Zirconium phosphate organically intercalated/exfoliated with long chain amine. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [S.l.], v. 118, n. 3, p. 1461–1469, 2014. DOI:10.1007/s10973-014-4056-0. Disponível em: <<http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10973-014-4056-0>>. Acesso em: 10 no[S.l.], v. 2018.

MENDES, L. C.; SILVA, D. F.; LINO, A. S. Linear low-density polyethylene and zirconium phosphate nanocomposites: evidence from thermal, thermo-mechanical, morphological and low-field nuclear magnetic resonance techniques. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, [S.l.], v. 12, n. 12, p. 8867-8873, 2012. DOI:<http://dx.doi.org/10.1166/jnn.2012.6718>. Disponível em: <<https://www.ingentaconnect.com/content/asp/jnn/2012/00000012/00000012/art00002;jsessionid=401lbtqvp8dou.x-ic-live-03>>. Acesso em: 1 jan. 2014.

MO, Z.; LIU, P.; GUO, R.; DENG, Z.; ZHAO, Y.; SUN, Y. Graphene sheets/Ag₂S nanocomposites: Synthesis and their application in supercapacitor materials. **Materials Letters**, [S.l.], v. 68, p. 416-418, 2012. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.11.006>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167577X11013024>>. Acesso em: 07 dez. 2018.

MODESTI, M.; LORENZETTI, A.; BON, D.; BESCO S. Thermal behaviour of compatibilised polypropylene nanocomposite: Effect of processing conditions. **Polymer Degradation and Stability**, [S.l.], v. 91, n. 4, p. 672-680, 2006. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2005.05.018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391005002673>>. Acesso em: 14 jan. 2019.

MOHEBBI, A.; MIGHRI, F.; AJJI, A.; RODRIGUE, D. Current issues and challenges in polypropylene foaming: a review. **Cellular Polymers**, [S.l.], v. 34, n. 6, p. 299-337, 2015. DOI: 10.1177/026248931503400602. Disponível em: <<http://www.polymerjournals.com/pdfdownload/1210170.pdf>>. Acesso em: 06 dez. 2018.

MORELLI, F.C. **Nanocompósito de PP/PP-g-AM/argila organofílica: processamento, propriedades mecânicas, termo-mecânicas e de permeação de gás**. 2009 142 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, SP, 2009. Disponível em: <<https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/6451?show=full>>. Acesso em: 06 dez. 2018

OKAMOTO, M. Recent advances in polymer/layered silicate nanocomposites: an overview from science to technology. **Materials Science and Technology**, [S.l.], v. 22, n. 7, p. 756-779, 2006. DOI:<https://doi.org/10.1179/174328406X101319>. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1179/174328406X101319>>. Acesso em: 10 set. 2018.

PÉREZ, M. A.; RIVAS, B. L.; RODRÍGUEZ, S. M.; MALDONADO, A.; VENEGAS, C. Polypropylene/clay nanocomposites: synthesis and characterization. **Journal of the Chilean Chemical Society**, [S.l.], v. 55, n. 4, p. 440-444, 2010. DOI:<http://dx.doi.org/10.4067/S0717-97072010000400006>. Disponível em: <https://scielo.conicyt.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0717-97072010000400006>. Acesso em: 1 jan. 2018.

PICARD, E., VERMOGEN, A., GÉRARD, J.F., ESPUCHE, E. Barrier properties of nylon 6-montmorillonite nanocomposite membranes prepared by melt blending: Influence of the clay content and dispersion state: Consequences on modelling. **Journal of Membrane Science**, [S.l.], v. 292, n. 1, p. 133-144, 2007. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.01.030>. Disponível em: < <https://www-sciencedirect.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S0376738807000695?via%3Dihub>>. Acesso em: 07 dez. 2018.

PÖTSCHKE, P; VILLMOW, T.; KRAUSE, B. Melt mixed PCL/MWCNT composites prepared at different rotation speeds: characterization of rheological, thermal, and electrical properties, molecular weight, MWCNT macrodispersion, and MWCNT length distribution. **Polymer**, [S.l.], v. 54, n. 12, p. 3071-3078, 2013. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.04.012>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386113003297>>. Acesso em: 13 abr. 2018.

PRADO, L. A. S. De A.; WITTICH, H.; SCHULTE, K.; GOERIGK, G.; GARAMUS, [S.L.], V. M.; WILLUMEIT, R.; VETTER, S.; RUFFMANN, B.; NUNES, S. P. Anomalous small-angle X-ray scattering characterization of composites based on sulfonated poly(ether ether ketone), zirconium phosphates, and zirconium oxide. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, [S.I.], v. 42, n. 3, p. 567-575, 2003. DOI:<https://doi.org/10.1002/polb.10764>. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/polb.10764>>. Acesso em: 24 jan. 2019.

RAMIS, L. B. **Compósitos termoplásticos contendo fosfatos e fosfonatos lamelares de zircônio e titânio**. 2007. 86 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007. Disponível em: <[http://www.dominiopublico.go\[S.I.\], v.br/pesquisa/DetalheObraForm.do?select_action=&co_obra=82211](http://www.dominiopublico.go[S.I.], v.br/pesquisa/DetalheObraForm.do?select_action=&co_obra=82211)>. Acesso em: 2 mai. 2018.

RAMOS, F. J. H. T. [S.L.], V.; MENDES, L. C. Recycled high-density polyethylene/gypsum composites: Evaluation of the microscopic, thermal, flammability, and mechanical properties. **Green Chemistry Letters and Reviews**, [S.I.], v. 7, n. 2, p.199–208, 2014. DOI:10.1080/17518253.2014.924591. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/17518253.2014.924591>>. Acesso em: 23 jan. 2019.

ROCHA, M. A. **Síntese e propriedades de nanomateriais baseados em hidróxido de níquel obtidos pelo método sol-gel**. 2009. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009. DOI:10.11606/D.46.2009.tde-16092009-094433. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46134/tde-16092009-094433/pt-br.php>>. Acesso em: 07 dez. 2018.

SAKAHARA, R.; LIMA, A., WANG, S. H. Influence of the beta crystalline phase fraction on the mechanical behavior of polypropylene/calcium carbonate/polypropylene - graft - maleic anhydride composites. **Polímeros**, [S.I.], v. 24, n.5, p. 554-560, 2014. DOI:<http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.1692>. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282014000500006&lng=en&tling=en>. Acesso em: 26 jan. 2019.

SANTOS, K. S. **Efeito das condições de processo sobre a morfologia de nanocompósitos de polipropileno com argilas organofílicas**. 2011. 116 f. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10183/28350>>. Acesso em: 24 jan. 2019.

SANTOS, K. S.; DEMORII, R.; MAULERI, R. S.; LIBERMAN, S. A.; OVIEDO, M. A. S. The influence of screw configurations and feed mode on the dispersion of organoclay on PP. **Polímeros**, [S.l.], v. 23, n. 2, p. 175-181, 2013. DOI:<http://dx.doi.org/10.4322/polimeros.2013.079>. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282013000200006>. Acesso em: 24 jan. 2019.

SHUBHRA, Q. T. H.; ALAM, A. K. M. M.; GAFUR, M. A.; SHAMSUDDIN, S. M.; KHAN, M. A.; SAHA, M.; SAHA, D.; QUAIYYUM, M. A.; KHAN, J. A.; ASHADUZZAMAN, M. Characterization of Plant and Animal Based Natural Fibers Reinforced Polypropylene Composites and Their Comparative Study. **Fibers and Polymers**, [S.l.], v. 11, n. 5, p. 725-731, 2010. DOI: 10.1007/s12221-010-0725-1. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/235725184_Characterization_of_Plant_and_animal_Based_Natural_Fibers_Reinforced_Polypropylene_Composites_and_Their_Comparative_Study>. Acesso em: 06 dez. 2018.

SHUBHRA, Q. T. H.; ALAM, A. K. M. M.; QUAIYYUM, M. A. Mechanical properties of polypropylene composites: A review. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, [S.l.], v. 26, n. 3, p. 362–391, 2013. DOI:<https://doi.org/10.1177/0892705711428659>. Disponível em: <<https://journals.sagepub.com/doi/abs/10.1177/0892705711428659?journalCode=jtca>>. Acesso em: 06 dez. 2018.

SILVA, D. F. **Nanocompósito à base de polietileno linear de baixa densidade e fosfato de zircônio lamelar intercalado com amina de cadeia hidrocarbônica longa**. 2011. 88 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011. Disponível em: <www.escavador.com/pessoas/4108118>. Acesso em: 7 jun. 2018.

SILVA, M. B. R.; TAVARES, M. I. B.; JUNIOR, A. W. M.; NETO, R. P. C. Evaluation of Intermolecular Interactions in the PHB/ZnO Nanostructured Materials. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, [S.l.], v.16, p. 7606 – 7610, 2016. DOI:10.1166/jnn.2016.11760. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/303850045_Evaluation_of_Intermolecular_Interactions_in_the_PHBZnO_Nanostructured_Materials>. Acesso em: 07 dez. 2018.

SILVA, P. S. R.; IULIANELLI, G. C. [S.L.], V.; TAVARES, M. I. B. Spin-Spin Relaxation Time to Evaluate Degradation of HIPS/Organoclaynano Composites by Aging. **Materials Sciences and Applications**, [S.l.], v. 8, p. 342 – 350, 2017. DOI: 10.4236/msa.2017.85023. Disponível em: <https://file.scirp.org/pdf/MSA_2017052514314981.pdf>. Acesso em: 07 dez. 2018.

SOITONG, T.; PUMCHUSAK, J. The relationship of crystallization behavior, mechanical properties, and morphology of polypropylene nanocomposite fibers. **Journal of Materials Science**, [S.l.], v. 46, n. 6, p.1697-1704, 2011. DOI: 10.1007/s10853-010-4987-1. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/251088988_The_relationship_of_crystallization_behavior_mechanical_properties_and_morphology_of_polypropylene_nanocomposite_fibers>. Acesso em: 06 dez. 2018.

STANDARD Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics. Estados Unidos, 2010. DOI:10.1520/D0256-10. Disponível em: <<https://www.astm.org/Standards/D256>>. Acesso em: 30 jan. 2019.

SUE, H. J.; GAM, K. T.; BESTAOUI, N.; SPURR, N.; CLEARFIELD, A. Epoxy nanocomposites based on the synthetic alpha-zirconium phosphate layer structure. **Chemistry of Materials**, Texas, v. 16, n. 2, Jan 2004. DOI: 10.1021/cm030441s. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cm030441s>>. Acesso em: 14 març. 2014.

SUN, L.; BOO, W. J.; BROWNING, R. L.; SUE, H. J.; CLEARFIELD, A. Effect of Crystallinity on the Intercalation of Monoamine in a-Zirconium Phosphate Layer Structure. **Chemistry of Materials**, Texas, v.17, n. 23, p. 5606-5609, 2005. DOI:10.1021/cm051160i. Disponível em: <<https://pubs-acsc-org.ez29.capes.proxy.ufrj.br/doi/abs/10.1021/cm051160i>>. Acesso em: 09 jan. 2019.

TABIL, L. G.; SIAOTONG, B. A. C.; PANIGRAHI, S. A.; CRERAR, W. J. Extrusion compounding of flax-fiber-reinforced polyethylene composites: effects of fiber content and extrusion parameters. **Journal of Natural Fibers**, [S.l.], v. 7, p.289–306, 2010. DOI: 10.1080/15440478.2010.527680. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/233336567_Extrusion_Compounding_of_Flax-Fiber-Reinforced_Polyethylene_Composites_Effects_of_Fiber_Content_and_Extrusion_Parameters>. Acesso em: 06 dez. 2018.

THAKUR, [S.L.], V. K.; LI, Y.; WU, H.; KESSLER, M. R. Synthesis, characterization, and functionalization of zirconium tungstate (ZrW_2O_8) nano-rods for advanced polymer nanocomposites. **Polymers for Advanced Technologies**, [S.l.], v. 28, n. 11, p. 1375- 1381, 2017. DOI:<https://doi.org/10.1002/pat.4014>. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/pat.4014>>. Acesso em: 06 dez. 2018.

THAKUR, [S.L.], V. K.; VENNERBERG, D.; KESSLER, M. R. Green Aqueous Surface Modification of Polypropylene for Novel Polymer Nanocomposites. **ACS Applied Materials Interfaces**, [S.l.], v.6, n. 12, p. 9349-9356, 2014. DOI:10.1021/am501726d. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/am501726d>>. Acesso em: 06 dez. 2018.

THAKUR, [S.L.], V. K.; YAN, J.; LIN, M. F.; ZHI, C.; GOLBERG, D.; BANDO, Y.; SIM, R.; LEE, P. S. Novel polymer nanocomposites from bioinspired green aqueous functionalization of BNNTs. **Polymer Chemistry**, [S.l.], v. 3, p. 962-969, 2012. DOI:10.1039/C2PY00612J. Disponível em: <<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2012/py/c2py00612j#divAbstract>>. Acesso em: 06 dez. 2018.

VILLAÇA, J. C.; SILVA, L. C. R. P.; ALEXANDRIA, A. K.; ALMEIDA, G. S.; LOCATELLI, F. R.; MAIA, L. C.; RODRIGUES, C. R. R.; SOUSA, [S.L.], V. P.; TAVARES, M. I. B.; CABRAL, L. M. Development and characterization of clay-polymer nanocomposite membranes containing sodium alendronate with osteogenic activity. **Applied Clay Science**, [S.l.], v.146, p. 475 – 486. 2017. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.06.033>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131717302934>>. Acesso em: 07 dez. 2018.

WANG, D. Y.; LIU, X. Q.; WANG, J. S.; WANG, Y. Z.; STEC, A. A.; HULL, T. R. Preparation and characterisation of a novel fire retardant PET/ α -zirconium phosphate nanocomposite. **Polymer Degradation and Stability**, Chengdu, v. 94, n. 4, p. 544–549, 2009. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2009.01.018. Disponível em: <[https://acels-cdn.ez29.periodicos.capes.gov v.br/S0141391009000342/1-s2.0-S0141391009000342-main.pdf?_tid=e04764ce-b99c-4f0b-be4c-66693129b141&acdnat=1546958764_54acba6269e6f319a9d92f9e09fc0a42](https://acels-cdn.ez29.periodicos.capes.gov.br/S0141391009000342/1-s2.0-S0141391009000342-main.pdf?_tid=e04764ce-b99c-4f0b-be4c-66693129b141&acdnat=1546958764_54acba6269e6f319a9d92f9e09fc0a42)>. Acesso em: 08 jan. 2019.

WEI, S.; LIZU, M.; ZHANG, X.; SAMPATHI, J.; SUN, L.; MILNER, M. F. Electrospun poly(vinyl alcohol)/ α -zirconium phosphate nanocomposite fibers. **High Performance Polymers**, [S.l.], v. 25, n. 1, p. 25 -32, 2012. DOI:<https://doi.org/10.1177/0954008312454152>. Disponível em: <<https://journals.sagepub.com/doi/abs/10.1177/0954008312454152?journalCode=hipa>>. Acesso em: 09 jan. 2019.

WU, Z.; ZHANG, L.; GUAN, Q.; NING, P.; DAIQI, Y. D. Preparation of a-zirconium phosphate-pillared reduced graphene oxide with increased adsorption towards methylene blue. **Chemical Engineering Journal**, [S.l.], v. 258, p. 77 – 84, 2014. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.07.064>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894714009541>>. Acesso em: 05 dez. 2018.

XIA, F.; YONG, H.; HAN, X.; SUN, D. Small Molecule-Assisted Exfoliation of Layered Zirconium Phosphate Nanoplatelets by Ionic Liquids. **Nanoscale Research Letters**, [S.l.], v. 11, n. 38, p. 1-7, 2016. DOI:10.1186/s11671-016-1559-6. Disponível em: <<https://nanoscalereslett.springeropen.com/articles/10.1186/s11671-016-1559-6>>. Acesso em: 10 jan. 2019.

YU, S.; GAO, X.; JING, H.; ZHANG, R.; GAO, X.; SU, H. Fabrication and characterization of novel magnetic/luminescent multifunctional nanocomposites for controlled drug release. **Cryst Eng Comm**, [S.l.], v. 29, p. 6645 – 6653, 2014. DOI:10.1039/C4CE00582A. Disponível em: <<https://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2014/CE/C4CE00582A#!divAbstract>>. Acesso em: 05 dez. 2018.

YUE, J.; ZHAO, C.; DAI, Y.; HUI, L.; YUNTAO, L. Catalytic effect of exfoliated zirconium phosphate on the curing behavior of benzoxazine. **Thermochimica Acta**, [S.l.], v. 650, p. 18 – 25, 2017. DOI:<http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2017.01.005>. Disponível em: <<https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0040603117300035?token=BC9D813E6A7AEFDBF07AFFFD52C147BE3A10C519018516B6B9100E46C5AB51ADCC42F62D389B4C3C307E516F5433714B>>. Acesso em: 10 jan. 2019.

ZENG, Q. H.; YU, A. B.; LU, G. Q. M.; PAUL, D. R. Clay-based polymer nanocomposites: research and commercial development. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, [S.l.], v. 5, n. 10, p.1574-1592, 2005. DOI: 10.1166/jnn.2005.411. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/7520204_Clay-Based_Polymer_Nanocomposites_Research_and_Commercial_Development>. Acesso em: 08 dez. 2018.

ZHANG, R.; HU, Y.; LI, B.; CHEN, Z.; FAN, W. Studies on the preparation and structure of polyacrylamide/ α -zirconium phosphate nanocomposites. **Journal of Materials Science**, [S.l.], v. 42, n. 14, p. 5641–5646, 2007. DOI 10.1007/s10853-006-0629-z. Disponível em: <[https://link-springer-com.ez29.capes.proxy.ufrj.br/content/pdf/10.1007%2Fs10853-006-0629-z.pdf](https://link.springer.com.ez29.capes.proxy.ufrj.br/content/pdf/10.1007%2Fs10853-006-0629-z.pdf)>. Acesso em: 24 jan. 2019.

ZIMMERMANN, A. **Compósitos de polietileno de alta densidade contendo hidroxissais e hidróxidos duplos lamelares intercalados com ânions cloreto e corantes azo**. 2014. 141 f. Tese (Doutorado) – Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, Cuiabá, 2014. Disponível em: <https://acervodigital.ufpr.br/bitstream/handle/1884/35804/R%20-%20T%20-%20ADEMIR%20ZIMMERMANN.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 07 dez. 2018.

APÊNDICE A – PRODUÇÃO CIENTÍFICA A PARTIR DA TESE

Artigos

MARIANO, D. de M.; FREITAS, D. F. da S.; MENDES, L. C., CARVALHO, A. L. F.; RAMOS, F. J. H. T. [S.L.], V. Investigation on Structural, Morphological and Relaxometric Properties of Lamellar Zrp Modified with Long Chain Amine. **Materials Research**, [S.l.], v. 22, n. 2, p. 1-8, 2019. DOI:<http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2018-0493>.

Congressos

MARIANO, D.de M.; MENDES, L. C., FREITAS, D. F. da S. Nanocompósito de polipropileno com fosfato de zircônio modificado com éter-amina: influência da carga e da velocidade de rotação do parafuso. In: 23° CBECiMat, 2018, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu: CBECiMat, 2018. Apresentação pôster.

MARIANO, D.de M.; MENDES, L. C., FREITAS, D. F. da S. Polypropylene nanocomposite using zirconium phosphate modified with ether-amine: influence of lamellar filler and screw rotation speed. In: XVII ENCONTRO DA SBPMAT, 2018, Natal. **Anais...** Natal: SBPMAT, 2018. Apresentação pôster.

MARIANO, D.de M.; MENDES, L. C., FREITAS, D. F. da S. Nanocomposite polypropylene with zirconium phosphate modified with ether-amine: influence of laod lamellar and screw rotation speed. In: SAP 2017 - XII SIMPOSIO ARGENTINO DE POLÍMEROS, 2017, Argentina. **Anais...** Argentina: SAP, 2017. Apresentação pôster.

MARIANO, D.de M.; MENDES, L. C., FREITAS, D. F. da S. Nanocomposite polypropylene with zirconium phosphate modified with ether-amine: influence of laod lamellar and screw rotation speed. In: ICNP, 2017, Rio de Janeiro. **Anais...** ICNP, 2017: ICNP, 2017. Apresentação pôster.