



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

JULIANA CISNEIROS LIMA

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE
POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) E SEUS COPOLÍMEROS COM
ORGANOARGILA**

Recife

2021

JULIANA CISNEIROS LIMA

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE
POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) E SEUS COPOLÍMEROS COM
ORGANOARGILA**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

Orientadores: Prof^a. Dr^a. Yêda Medeiros Bastos de Almeida

Prof. Dr. Eduardo Luis Canedo (*in memoriam*)

Recife

2021

Catálogo na fonte
Bibliotecária Maria Luiza de Moura Ferreira, CRB-4 / 1469

- L732d Lima, Juliana Cisneiros.
Desenvolvimento e caracterização de nanocompósitos de poli (tereftalato de etileno) e seus copolímeros com organoargila / Juliana Cisneiros Lima. - 2021. 140 f.; il., tab., abr., sigl. e símb.
- Orientadora: Profa. Dra. Yêda Medeiros Bastos de Almeida .
Orientador: Prof. Dr. Eduardo Luis Canedo (in memoriam).
- Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2021.
- Inclui referências e apêndices.
1. Engenharia Química. 2. Nanocompósitos. 3. Organoargila .
4. PET. 5. Cinética de cristalização . I. Almeida, Yêda Medeiros Bastos de (Orientadora). II. Canedo, Eduardo Luis (Orientador). III. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG / 2022-33

JULIANA CISNEIROS LIMA

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) E SEUS COPOLÍMEROS COM ORGANOARGILA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, Centro Acadêmico de Tecnologia e Geociências, como requisito para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovada em: 17 / 05 / 2021.

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Yêda Medeiros Bastos de Almeida (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dr. Eduardo Luis Canedo (Orientador - *in memoriam*)
Universidade Federal de Campina Grande

Prof^a. Dr^a. Glória Maria Vinhas (Examinadora Interna)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dr^a. Laura Hecker de Carvalho (Examinadora Externa)
Universidade Federal de Campina Grande

Prof^o. Dr. Marcos Gomes Ghislandi (Examinador Interno)
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Prof^a. Dr^a. Renata Barbosa (Examinadora Externa)
Universidade Federal do Piauí

Prof^a. Dr^a. Tatianny Soares Alves (Examinadora Externa)
Universidade Federal do Piauí

Aos meus orientadores Yêda Almeida e Eduardo Canedo, por todo suporte, atenção e carinho no decorrer do meu mestrado e doutorado. Ao meu marido Thiago Carreiro, pelo amor e companheirismo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha orientadora, Prof^a. Dr^a. Yêda Medeiros Bastos de Almeida, pelo grande apoio e carinho no decorrer da pesquisa, e ao meu orientador, Prof. Dr. Eduardo Luis Canedo (*in memoriam*), por toda sua dedicação e entusiasmo com nosso grupo de pesquisa.

Agradeço a todo meu grupo de pesquisa, aqui representado por Jokderlea Correa, pelo suporte e companheirismo em aspectos práticos do desenvolvimento da pesquisa.

Agradeço à Universidade Federal de Pernambuco e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, por possibilitar a realização deste trabalho, e à Universidade Federal de Campina Grande, onde pude desenvolver parte essencial do trabalho.

Agradeço também à Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco (FACEPE), pela concessão da bolsa em parte do tempo do doutorado, e aos meus pais, Rogério e Cláudia, e meu marido Thiago, por me apoiarem.

RESUMO

O interesse na adição de nanopartículas em materiais poliméricos tem crescido, visto que podem melhorar propriedades mecânicas, elétricas e de barreira a gases. O poli (tereftalato de etileno) (PET) é um polímero muito usado em embalagens de alimentos e nanocompósitos de PET/argila têm sido amplamente estudados. Diversos copolímeros de PET são produzidos em larga escala, no entanto, a literatura demonstra que estes não são comumente investigados como matrizes para nanocompósitos com argila. O objetivo deste trabalho foi produzir nanocompósitos reforçados com argila (em teores de 2,5 e 7,5% m/m) com matriz de PET e de copolímeros de PET sintetizados com ácido isoftálico e neopentil glicol, e analisar o efeito dos comonomeros e da argila na reologia, na estabilidade térmica e no comportamento de cristalização destes materiais. A argila utilizada foi a montmorilonita comercial organicamente modificada Cloisite® 20A. Os nanocompósitos foram preparados por processamento no estado fundido em misturador interno de laboratório, utilizado também como reômetro de torque, e analisados por difração de raios X, análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial exploratória (DSC). Os nanocompósitos apresentaram argila em morfologia intercalada. Alguns dos nanocompósitos apresentaram degradação incipiente durante o processamento, principalmente aquele contendo 7,5% de argila em matriz de poli (etileno tereftalato-co-etileno isoftalato). A estabilidade térmica e a temperatura de transição vítrea dos materiais diminuíram com o aumento do teor de argila. A presença da organoargila antecipou e acelerou os eventos de cristalização em sua maior parte, exceto para os materiais com neopentil glicol, que permaneceram amorfos. Os sistemas com matriz PET apresentaram cristalização apenas a partir do fundido, enquanto aqueles contendo copolímero de PET com ácido isoftálico apresentaram cristalização a partir do fundido e/ou a frio, dependendo da taxa de aquecimento/resfriamento. Para todos os materiais que exibiram cristalização, o modelo macrocinético de Pseudo-Avrami mostrou excelente ajuste aos dados experimentais da cinética de cristalização não isotérmica e os parâmetros de Avrami da cinética de cristalização isotérmica sugeriram cristalização por nucleação heterogênea e crescimento cristalino tridimensional.

Palavras-chave: nanocompósitos; organoargila; PET; cinética de cristalização.

ABSTRACT

The interest on the addition of nanoparticles into polymeric materials has increased, once they may improve mechanical, electrical and gas barrier properties. Polyethylene terephthalate (PET) is a polymer that is widely used for food packaging and PET/clay nanocomposites have been widely studied. Many PET copolymers have been produced in large scale, however, the literature shows that these are not commonly investigated as matrices for clay containing nanocomposites. The objective of this work was to produce clay-reinforced nanocomposites (with clay contents of 2,5 and 7,5 wt%) with PET and PET copolymers synthesized with isophthalic acid and neopentyl glycol as matrices, and analyze the effect of the comonomers and clay on rheology, thermal stability and crystallization behavior of the materials. The clay used was the organically modified commercial montmorillonite Cloisite® 20A. The nanocomposites were prepared by melt blending in a laboratory internal mixer, also used as a torque rheometer, and analyzed through X-ray diffraction, thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). The nanocomposites exhibited clay intercalation. Some of the nanocomposites presented incipient degradation during processing, especially the one containing 7,5% clay in poly (ethylene terephthalate-co-ethylene isophthalate) matrix. The thermal stability and glass transition temperature of the materials decreased with an increase in clay content. The presence of the organoclay caused the anticipation and acceleration of most of the crystallization events, except for the materials with neopentyl glycol, which remained amorphous. The systems with PET matrix presented only melt crystallization, while those containing PET copolymer with isophthalic acid presented melt and/or cold crystallization, depending on the heating/cooling rate. For all the materials which exhibited crystallization, the Pseudo-Avrami macrokinetic model showed excellent fitting to the experimental data of non-isothermal crystallization kinetics and the Avrami parameters of the isothermal crystallization kinetics suggested heterogeneous nucleation and three-dimensional crystal growth.

Keywords: nanocomposites; organoclay; PET; crystallization kinetics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-	Estrutura idealizada de um filossilicato com célula unitária: $[Al_2(OH)_2(Si_2O_5)_2]_2$	24
Figura 2-	Tipos de dispersão de argila em matriz polimérica.....	26
Figura 3-	Viscosidade complexa em função da frequência angular (a 240 °C) para polietileno e seus nanocompósitos com hidróxido duplo em camadas (LDH- layered double hydroxide). Na legenda de cada amostra, o número que precede ‘LDH’ representa o número de partes em massa desta carga por 100 partes da resina.....	29
Figura 4-	Reação de esterificação entre o ácido tereftálico e o monoetilenoglicol....	31
Figura 5-	Distribuição do consumo global de resina PET por tipo de uso em 2016...	32
Figura 6-	Distribuição da capacidade global de produção de resina PET em 2017...	33
Figura 7-	Estruturas de dois copolímeros de PET.....	34
Figura 8-	Estruturas de (a): ácido isoftálico e (b): neopentilglicol.....	36
Figura 9-	Representação de seção transversal de um misturador interno de laboratório.....	44
Figura 10-	Torque corrigido em função do tempo, para os 5 minutos finais de processamento de compósitos de policaprolactona com fibra de coco, sob 60 rpm.....	47
Figura 11-	Representação de lamela cristalina.....	49
Figura 12-	Imagem de microscopia óptica de esferulitos de polipropileno (magnificação: 240x).....	50
Figura 13-	Plots de Avrami das amostras (a) PET, (b) PET com 5% de Cloisite 20A e (c) PET com 3% de Cloisite Na+	56
Figura 14-	Condições de processamento aplicadas para o PET e nanocompósitos de PET com 2,5% e 7,5% de argila.....	60
Figura 15-	Fluxo vs. temperatura para região onde ocorre transição vítrea do PET puro, com exemplo do traçado para determinação dos pontos para cálculo da Tg.....	64
Figura 16-	Perfis de (a) torque e (b) temperatura da amostra no processamento do PET puro a 180 rpm; (c) torque e (d) temperatura da amostra no processamento do PET-2,5% C20A a 180 rpm; (e) torque e (f)	

	temperatura da amostra no processamento do PET-7,5% C20A a 180 rpm. A legenda indica a temperatura da parede da câmara T_p	67
Figura 17-	Perfis de (a) torque e (b) temperatura da amostra no processamento do PET puro a $T_p=265\text{ }^{\circ}\text{C}$; (c) torque e (d) temperatura da amostra no processamento do PET-2,5% C20A a $T_p= 265\text{ }^{\circ}\text{C}$; (e) torque e (f) temperatura da amostra no processamento do PET-7,5% C20A a $T_p= 265\text{ }^{\circ}\text{C}$. A legenda indica a rotação dos rotores.....	68
Figura 18-	Regressões lineares para determinação de $n\beta$ de (a): PET puro; (b): PET-2,5% C20A e (c): PET- 7,5% C20A.....	71
Figura 19-	Regressões lineares para determinação de 'n' de (a) PET puro; (b) PET-2,5% C20A e (c) PET- 7,5% C20A.....	73
Figura 20-	Torques corrigidos nos 2 minutos finais de processamento. (a) PET e seus nanocompósitos, corrigidos a $T^*=265\text{ }^{\circ}\text{C}$; (b) PETI e seus nanocompósitos, corrigidos a $T^*=265\text{ }^{\circ}\text{C}$; (c) PETINPG e seus nanocompósitos, corrigidos a $T^*=222\text{ }^{\circ}\text{C}$	75
Figura 21-	Indicativos de degradação durante processamento: (a) torque corrigido médio e (b) taxa de diminuição da massa molar média.....	76
Figura 22-	Difratogramas de raios X da argila e dos nanocompósitos com (a): matriz de PET; (b) matriz de PETI e (c) matriz de PETINPG. Os números indicados nos picos correspondem ao valor de 2θ na posição de máxima intensidade.....	78
Figura 23-	Curvas de (a) TG e (b) DTG do PET e seus nanocompósitos; curvas de (c) TG e (d) DTG do PETI e seus nanocompósitos; curvas de (e) TG e (f) DTG do PETINPG e seus nanocompósitos.....	81
Figura 24-	Plot da aplicação do método de Broido aos dados termogravimétricos do PET. Apenas pontos no intervalo de $0,3 < y < 0,99$	83
Figura 25-	Curvas de DSC dos polímeros puros no primeiro aquecimento a $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. O retângulo tracejado em vermelho sinaliza o evento de transição vítrea.....	85
Figura 26-	Curvas de DSC dos polímeros puros no resfriamento a $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. O retângulo tracejado em vermelho sinaliza o evento de transição vítrea.....	85

Figura 27-	Curvas de DSC dos polímeros puros no segundo aquecimento a 10 °C/min. O retângulo tracejado em vermelho sinaliza o evento de transição vítrea.....	86
Figura 28-	Pico de relaxação de cadeias poliméricas na transição vítrea do PETI puro, com traçado das retas para determinação da T_g	88
Figura 29-	(a) Perfis de cristalinidade relativa e (b) perfis de taxa de cristalização para o PET e seus nanocompósitos a $\phi=10$ °C/min.....	90
Figura 30-	(a) Perfis de cristalinidade relativa e (b) perfis de taxa de cristalização para o PETI e seus nanocompósitos a $\phi=10$ °C/min.....	91
Figura 31-	Plots de Pseudo-Avrami para a cristalização do PET resfriado a 10 °C/min: (a): com todos os dados obtidos, com destaque num retângulo tracejado a região na qual $5 < x < 95\%$; (b) considerando apenas os dados para 'x' entre 5 e 95% de cristalinidade relativa (o intervalo destacado na 'a').....	93
Figura 32-	Perfis de x vs t para o PET: comparação entre os dados experimentais e predições do modelo feitas a partir de diferentes intervalos de correlação..	94
Figura 33-	Zt' em função da taxa de resfriamento para (a) PET; (b) PET 2,5% C20A; (c) PET 7,5% C20A.....	99
Figura 34-	Perfis x vs t. (a) dados experimentais do PET puro; (b) predições do modelo para o PET puro; (c) dados experimentais do PET- 2,5% C20A; (d) predições do modelo para PET- 2,5% C20A; (e) dados experimentais do PET- 7,5% C20A; (f) predições do modelo para PET- 7,5% C20A.....	101
Figura 35-	Perfis x vs t. (a) dados experimentais do PETI puro; (b) predições do modelo para o PETI puro; (c) dados experimentais do PETI- 2,5% C20A; (d) predições do modelo para PETI- 2,5% C20A; (e) dados experimentais do PETI- 7,5% C20A; (f) predições do modelo para PETI- 7,5% C20A. Os plots em cinza representam cristalização a frio.....	102
Figura 36-	Perfil experimental de 'x' versus 't' e do perfil predito através do modelo de Avrami para (a) PET; (b) PET- 2,5% C20A e (c) PET- 7,5% C20A.....	105
Figura 37-	Perfil experimental de 'x' versus 't' e do perfil predito através do modelo de Avrami para (a) PETI; (b) PETI- 2,5% C20A e (c) PETI- 7,5% C20A...	106

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	Fórmula química e parâmetros característicos de alguns filossilicatos.....	25
Tabela 2-	Propriedades do PET.....	33
Tabela 3-	Permeabilidade de nanocompósitos PET/Cloisite 20A ao gás carbônico..	38
Tabela 4-	Parâmetros relativos ao processo de cristalização.....	51
Tabela 5-	Interpretação microcinética do expoente de Avrami.....	54
Tabela 6-	Propriedades da Cloisite® 20 ^a	58
Tabela 7-	Composição das matrizes poliméricas.....	59
Tabela 8-	Valores médios de torque e temperatura da amostra nos 2 minutos finais do processamento do PET puro a diferentes temperaturas de parede da câmara e 180 rpm.....	69
Tabela 9-	Valores médios de torque e temperatura da amostra nos 2 minutos finais do processamento do PET/2,5% de argila a diferentes temperaturas de parede da câmara e 180 rpm.....	69
Tabela 10-	Valores médios de torque e temperatura da amostra nos 2 minutos finais do processamento do PET/7,5% de argila a diferentes temperaturas de parede da câmara e 180 rpm.....	70
Tabela 11-	Valores médios de torque, temperatura da amostra e torque corrigido nos 2 minutos finais do processamento do PET puro a diferentes rotações e 265 °C de temperatura de parede da câmara.....	72
Tabela 12-	Valores médios de torque, temperatura da amostra e torque corrigido nos 2 minutos finais do processamento do PET/2,5% argila a diferentes rotações e 265 °C de temperatura de parede da câmara.....	72
Tabela 13-	Valores médios de torque, temperatura da amostra e torque corrigido nos 2 minutos finais do processamento do PET/7,5% argila a diferentes rotações e 265 °C de temperatura de parede da câmara.....	72
Tabela 14-	Espaçamento basal da argila.....	78
Tabela 15-	Resultados da análise de TGA.....	82
Tabela 16-	Resultados da energia de ativação de pirólise de cada material.....	84
Tabela 17-	Temperatura de transição vítrea e Δc_g dos materiais analisados.....	88

Tabela 18-	Resultados de cristalização dos materiais analisados (a $\phi=10$ °C/min): Temperatura de cristalização (Tc), temperatura de cristalização a frio (Tcc), taxa máxima de cristalização (C _{max}) e cristalinidade absoluta (Xc)..	91
Tabela 19-	Parâmetros de cristalização do PET e seus nanocompósitos sob diferentes taxas de resfriamento.....	95
Tabela 20-	Parâmetros de cristalização do PETI e seus nanocompósitos sob diferentes taxas de resfriamento.....	96
Tabela 21-	Parâmetros de cristalização a frio do PETI e seus nanocompósitos sob diferentes taxas de aquecimento.....	96
Tabela 22-	Parâmetros do modelo de Avrami modificado para o PET e nanocompósitos PET/C20A sob cristalização a partir do fundido.....	98
Tabela 23-	Parâmetros do modelo de Avrami modificado para o PETI e nanocompósitos PETI/C20A sob cristalização a partir do fundido.....	98
Tabela 24-	Parâmetros do modelo de Avrami modificado para o PETI e nanocompósitos PETI/C20A sob cristalização a frio.....	98
Tabela 25-	Parâmetros da cristalização isotérmica.....	104

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CAGR	<i>Compound annual growth rate</i>
CGS	Centímetro–grama–segundo
CHDM	Ciclo-hexanodimetanol
CTC	Capacidade de Troca de Cátions
C20A	Cloisite 20A
DEG	Dietileno glicol
DOI	<i>Digital object identifier</i>
DRX	Difração de raios X
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>
DTG	<i>Derivative Thermogravimetry</i>
HDL	Hidróxido duplo lamelar
ISBM	<i>Injection stretch blow molding</i>
ISSN	<i>International Standard Serial Number</i>
JCR	<i>Journal Citation Reports</i>
LDH	<i>Layered double hydroxide</i>
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MMT	Montmorilonita
NPG	Neopentilglicol
PCL	Policaprolactona
PE	Polietileno
PEI	Poli(isoftalato de etileno)
PEN	Poli(naftalato de etileno)
PET	Poli(tereftalato de etileno)
PETG	Poli(tereftalato de etileno) modificado com CHDM
PETI	Polímero formado a partir de unidades de ácido tereftálico, ácido isoftálico, etilenoglicol e dietilenoglicol
PETINPG	Polímero formado a partir de unidades de ácido tereftálico, ácido isoftálico, etilenoglicol e neopentilglicol
SI	Sistema Internacional
TGA	<i>Thermogravimetric Analysis</i>
USA	<i>United States of America</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

LETRAS LATINAS

$B_n(k)$	Parâmetro relacionado à geometria do misturador interno
c	Taxa de cristalização (s^{-1})
$c_{máx}$	Taxa máxima de cristalização (s^{-1})
Δc_g	Diferença entre o calor específico da fase amorfa do polímero no estado vítreo e no estado borrachoso ($J/kg\ K$)
D	Coeficiente de difusividade ($m^2\ s^{-1}$)
d_{001}	Espaçamento basal (m)
D_{50}	Diâmetro pelo qual passam cinquenta por cento das partículas (m)
E_a	Energia de ativação ($J\ mol^{-1}$)
E_0	Energia liberada em evento de cristalização (J)
f	Fator de preenchimento da câmara do misturador interno (adimensional)
ΔH_c	Entalpia de cristalização (J/Kg)
ΔH_m	Entalpia de fusão (J/Kg)
J	Fluxo de energia (W)
m	Índice de consistência ($Pa.s^n$)
$m_{mistura}$	Massa da mistura (kg)
$m_{polímero}$	Massa de polímero (kg)
m_{argila}	Massa de argila (kg)
M_w	Massa molar ponderal média (kg/mol)
n	Índice de pseudoplasticidade (adimensional)
n_A	Expoente de Avrami (adimensional)
n'	Parâmetro do modelo de Pseudo-Avrami (adimensional)
N	Velocidade nominal de rotação dos rotores (Hz)
P	Coeficiente de permeabilidade ($m^2 \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}$)
R	Constante universal dos gases ideais ($J\ mol^{-1}\ K^{-1}$)
R_m	Variação relativa da massa molar ponderal média com o tempo (s^{-1})
R_z	Variação relativa do torque com o tempo (s^{-1})
S	Coeficiente de solubilidade (Pa^{-1})
t	Tempo (s)

T	Temperatura (K)
$\bar{T}$	Temperatura média (K)
T_0 ou T^*	Temperatura de referência arbitrária (K)
T_c	Temperatura de cristalização (K)
T_{cc}	Temperatura de cristalização a frio (K)
T_g	Temperatura de transição vítrea (K)
T_m	Temperatura de fusão (K)
T_p	Temperatura da parede da câmara do misturador (K)
V_F	Volume livre da câmara de processamento (m ³)
w	Fração mássica de carga no compósito (adimensional)
x	Cristalinidade relativa (%)
X_c	Cristalinidade absoluta (%)
y	Massa normalizada (adimensional)
Z	Torque (Nm)
Z^*	Torque ajustado (ou corrigido) (Nm)
$\bar{Z}$	Torque médio (Nm)
Z_t	Parâmetro do modelo de Avrami (min ⁻ⁿ)
Z_t'	Parâmetro do modelo de Pseudo-Avrami (min ^{-n'})

LETRAS GREGAS

α_T	Fator de deslocamento (adimensional)
β	Coeficiente de temperatura exponencial da viscosidade (K ⁻¹)
ϕ	Taxa de aquecimento/ resfriamento (K/s)
$\dot{\gamma}$	Taxa de cisalhamento (ou taxa de deformação) (s ⁻¹)
η_0	Viscosidade limite a baixas taxas de cisalhamento a T_0 (Pa.s)
η^*	Viscosidade complexa (Pa.s)
λ	Comprimento de onda (m)
λ_0	Tempo característico a T_0 (s)
τ	Tempo medido desde o início do evento de cristalização (s)
τ_c	Tensão de cisalhamento (Pa)
θ	Ângulo de difração (rad)

ν	Volume específico (m ³ /kg)
ω	Frequência angular (rad/s)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	19
1.1	OBJETIVOS.....	20
1.1.1	Objetivo geral.....	21
1.1.2	Objetivos específicos.....	21
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
2.1	NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS.....	22
2.2	ARGILAS COMO REFORÇO PARA NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS.....	23
2.2.1	Avaliação do grau de intercalação/esfoliação da argila.....	27
2.3	MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS..	29
2.4	O PET.....	30
2.4.1	Copolímeros de PET.....	34
2.4.2	Nanocompósitos de PET e argila.....	37
2.5	PROCESSAMENTO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS EM MISTURADOR INTERNO DE LABORATÓRIO E REOMETRIA DE TORQUE.....	43
2.5.1	Degradação durante processamento em misturador interno.....	45
2.6	CÁLCULO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO DE PIRÓLISE A PARTIR DA CURVA DA ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	48
2.7	CRISTALIZAÇÃO EM POLÍMEROS.....	48
2.7.1	Modelagem macrocinética da cristalização.....	53
3	METODOLOGIA.....	58
3.1	MATERIAIS.....	58
3.2	MÉTODOS.....	59
3.2.1	Preparação dos nanocompósitos.....	59
3.2.2	Preparação de filmes.....	61
3.2.3	Difração de raios X (DRX).....	61
3.2.4	Análise termogravimétrica (TGA).....	62
3.2.5	Análise por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	62
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	66
4.1	REOMETRIA DE TORQUE.....	66
4.1.1	Análise dos dados da série com variação da temperatura da parede.....	69

4.1.2	Análise dos dados da série com variação da rotação.....	71
4.1.3	Degradação durante o processamento.....	74
4.2	ANÁLISE POR DRX.....	77
4.3	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).....	80
4.3.1	Cálculo da energia de ativação de pirólise pelo método de Broido.....	83
4.4	DSC- INVESTIGAÇÕES PRELIMINARES.....	84
4.4.1	Eventos térmicos.....	84
4.4.2	Transição vítrea.....	87
4.4.3	Cristalização.....	90
4.5	DSC- ESTUDO DA CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO.....	92
4.5.1	Escolha do intervalo de correlação e validade do modelo.....	93
4.5.2	Modelagem cinética de cristalização não isotérmica.....	95
4.5.3	Modelagem cinética de cristalização isotérmica.....	103
5	CONCLUSÃO.....	107
	REFERÊNCIAS.....	109
	APÊNDICE A- PARÂMETROS DO PROCESSAMENTO NO MISTURADOR INTERNO.....	118
	APÊNDICE B- DADOS DE DEGRADAÇÃO DURANTE PROCESSAMENTO.....	123
	APÊNDICE C- PLOTS DOS DADOS TERMOGRAVIMÉTRICOS LINEARIZADOS PELO MÉTODO DE BROIDO.....	124
	APÊNDICE D- SINAIS DE DSC NOS ESTÁGIOS DINÂMICOS PARA OS NANOCOMPÓSITOS.....	127
	APÊNDICE E- PLOTS DE PSEUDO-AVRAMI.....	130
	APÊNDICE F- ERROS ABSOLUTOS DAS PREDIÇÕES DO MODELO PSEUDO-AVRAMI.....	137
	APÊNDICE G- PLOTS DE AVRAMI.....	138
	APÊNDICE H- ERROS ABSOLUTOS DAS PREDIÇÕES DO MODELO DE AVRAMI.....	139
	APÊNDICE I- PRODUÇÃO CIENTÍFICA.....	140

1 INTRODUÇÃO

A adição de nanopartículas em materiais poliméricos vem sendo bastante investigada, visto que estas partículas podem promover melhorias em propriedades mecânicas, elétricas, de barreira a gases, entre outras (YELKOVAN; YILMAZ; AKSOY, 2014). Nanocompósitos poliméricos atualmente são usados no setor automotivo, em equipamentos de esporte, em eletrônicos e tem destaque também na fabricação de embalagens (garrafas e filmes) (ARMSTRONG, 2015; CALCAGNO *et al.*, 2007; PUGGAL *et al.*, 2016), pois a demanda mundial por alimentos mais frescos e saudáveis gera a necessidade de embalagens que possuam melhores propriedades de barreira, para melhor preservação das características dos alimentos.

As argilas despertam grande interesse para aplicação em nanocompósitos poliméricos, por apresentarem camadas que se esfoliam na matriz polimérica gerando uma dispersão de plaquetas (UTRACKI, 2004), o que aumenta a tortuosidade do caminho difusional de moléculas gasosas através da matriz e, portanto, sua propriedade de barreira (GHASEMI *et al.*, 2011a; VIDOTTI *et al.*, 2017). Nanoargilas em percentuais menores que 10% em massa são suficientes para promover as melhorias de barreira desejadas para o polímero, enquanto o baixo percentual de carga permite manter uma boa transparência do material (ARMSTRONG, 2015; PUGGAL *et al.*, 2016), o que é importante, por exemplo, para embalagens. Como geralmente não há afinidade química entre polímeros e argilas, estas são normalmente modificadas pela introdução de componentes orgânicos para que se tornem mais compatíveis com a matriz e possam se dispersar melhor, permitindo que o polímero penetre no espaço entre as plaquetas de argila, dividindo as micropartículas em nanopartículas. Já estão disponíveis no mercado algumas argilas organicamente modificadas para uso como reforço em nanocompósitos poliméricos (ARMSTRONG, 2015).

O poli(tereftalato de etileno) (PET) é um termoplástico muito usado em embalagens de alimentos por possuir baixo custo, boa resistência química e térmica, boas propriedades ópticas e boa processabilidade (MAJDZADEH-ARDAKANI *et al.*, 2017). Fabricantes de PET normalmente produzem também copolímeros de PET, que apresentam propriedades mais adequadas para aplicações específicas (CHANDA; ROY, 2009). O PET possui várias características que contribuem positivamente para sua propriedade de barreira, como alta rigidez de cadeia e cristalinidade (GHASEMI *et al.*, 2011a), porém, para aplicações em que a propriedade de barreira é um fator crítico, como para embalar bebidas carbonatadas e alimentos

perecíveis, procuram-se estratégias para melhorar esta propriedade, e a introdução de nanoargilas é uma delas (MAJDZADEH-ARDAKANI *et al.*, 2017).

Nanocompósitos de PET reforçados com argila foram tema de muitas pesquisas, como as de Calcagno *et al.* (2007), Leite *et al.* (2010), Ghasemi *et al.* (2011a), Wen *et al.* (2011), Yelkovan, Yilmaz e Aksoy (2014) e Vidotti *et al.* (2017).

Diversos copolímeros de PET já foram produzidos e, no entanto, nanocompósitos de copolímeros de PET reforçados com argila não são frequentemente relatados na literatura. Os trabalhos de Matayabas *et al.* (1998), Greco, Gennaro e Rizzo (2012) e Dini *et al.* (2014) envolveram nanocompósitos de copolímero PET/Poli(ciclo hexanodimetanol) com argila, porém em nenhum deles foi avaliado o efeito do comonômero nas propriedades do nanocompósito. Li *et al.* (2006) produziram um copolímero PET/poliamida 6 e estudaram o efeito da copolimerização sobre a dispersão da argila na matriz polimérica. Não foram encontrados outros trabalhos que analisassem o efeito da copolimerização do PET em nanocompósitos com argila.

É de interesse investigar a adição de nanoargila a copolímeros de PET pois estes copolímeros são muito usados na indústria de embalagens e podem obter as vantagens comumente conferidas por nanoargilas. O uso de copolímeros de PET com ácido isoftálico e neopentilglicol na indústria de embalagens é normalmente motivado por suas propriedades térmicas, em aplicações que envolvem selagem a quente e termoformagem, por exemplo (DONG, 2011; SRIVASTAVA, 2017). Somando-se a isso o fato de que as nanoargilas podem ter a capacidade de alterar tanto a estrutura cristalina quanto a cinética de cristalização dos materiais poliméricos (SHARMA; JOSHI; JAIN, 2011), evidencia-se que a obtenção de dados de cinética de cristalização, transição vítrea e estabilidade térmica destes materiais adicionados de nanoargila é útil dos pontos de vista científico e tecnológico.

1.1 OBJETIVOS

Esta seção explicita o objetivo geral e os objetivos específicos deste trabalho.

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo deste trabalho foi produzir nanocompósitos de PET/argila, bem como de diferentes copolímeros de PET com argila, e analisar o efeito dos comonômeros e da argila em propriedades reológicas e térmicas dos materiais.

1.1.2 Objetivos específicos

- Verificar a formação de nanocompósitos, comprovando se há intercalação/esfoliação da argila nas matrizes poliméricas;
- Analisar parâmetros reológicos e de degradação durante o processamento dos materiais produzidos;
- Avaliar a estabilidade térmica dos materiais produzidos;
- Avaliar o comportamento de cristalização dos materiais e sua modelagem cinética.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção é realizada a revisão da literatura sobre conteúdos relacionados a este trabalho.

2.1 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

De acordo com Kelly e Mortensen (2007), um material compósito pode ser definido como uma mistura heterogênea de duas ou mais fases homogêneas que foram unidas entre si. Frequentemente, uma das fases componentes do compósito é distinguida como “reforço”, que geralmente é a fase mais resistente do material e está distribuída na forma de elementos discretos (fibras ou partículas), enquanto a outra fase, que une o reforço e percola todo o compósito, é denominada como “matriz”. Dentro do grupo dos materiais compósitos, existem os nanocompósitos, que possuem como reforço um material na escala nanométrica, ou seja, com pelo menos uma de suas dimensões na faixa de 1 a 100 nanômetros (ARMSTRONG, 2015).

Nanocompósitos de matriz polimérica podem apresentar, em relação ao polímero puro, melhorias de performance em propriedades como rigidez, resistência à tração, estabilidade dimensional, resistência à radiação ultravioleta, maior propriedade de barreira a gases e durabilidade (PUGGAL *et al.*, 2016; YELKOVAN; YILMAZ; AKSOY, 2014). Em relação a compósitos poliméricos convencionais, que possuem reforço na escala de micrômetros, os nanocompósitos poliméricos possuem melhores propriedades mecânicas, melhor aspecto de homogeneidade macroscópica e ainda tem reduzidos os problemas associados com o alto teor de reforço, como a baixa transparência e a alta viscosidade do fundido, isto porque, no caso de nanocompósitos, percentuais de reforço menores que 10% em massa são suficientes para produzir as melhorias desejadas (ARMSTRONG, 2015; PUGGAL *et al.*, 2016).

Para compósitos poliméricos convencionais, as propriedades dependem de fatores como a quantidade, as propriedades e a forma de cada fase constituinte, bem como a interação interfacial entre o polímero e o reforço (PUGGAL *et al.*, 2016). Quando o tamanho do reforço vai entrando na escala nanométrica, os fatores que passam a influenciar mais fortemente as propriedades do nanocompósito são o diâmetro e a química da superfície do reforço; isto porque a razão área de superfície/volume de nanocargas é normalmente três vezes maior que a de micro cargas, logo a química de superfície das nanocargas passa a ter um papel de maior destaque

(ARMSTRONG, 2015). A aglomeração das nanopartículas deve ser evitada, pois faz os nanocompósitos se comportarem como microcompósitos, resultando em perda de propriedades mecânicas e ópticas (ARMSTRONG, 2015).

O primeiro nanocompósito polimérico comercial foi desenvolvido no Japão, nos laboratórios de pesquisa da montadora de carros Toyota: um nanocompósito de matriz de nylon reforçado com argila montmorilonita foi usado para compor uma peça do modelo do ano de 1994 do Toyota Camry. A adição de 4,2% de argila aumentou a resistência mecânica em 50% e dobrou o módulo elástico do material (PUGGAL *et al.*, 2016). Além de aplicações no setor automotivo, os nanocompósitos poliméricos vem sendo usados em embalagens (garrafas e filmes), equipamentos de esporte, construção (tubos e cabos), cosméticos, eletrônicos e semicondutores, entre outros (ARMSTRONG, 2015; CALCAGNO *et al.*, 2007; PUGGAL *et al.*, 2016).

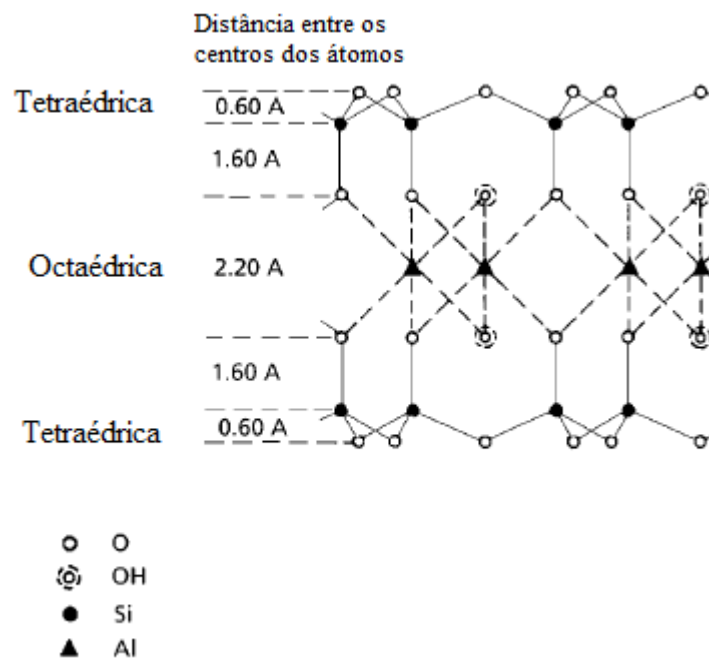
2.2 ARGILAS COMO REFORÇO PARA NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Os tipos de reforço para nanocompósitos poliméricos podem ser divididos de acordo com a quantidade de dimensões que apresentam em escala nanométrica: apenas uma dimensão, com formato de plaquetas, duas dimensões, no caso de fibras e *whiskers*, e três dimensões, para nanopartículas aproximadamente esféricas (UTRACKI, 2004). Vários nanomateriais vem sendo investigados como reforço para estes nanocompósitos, como o grafeno, fibras de carbono, óxidos metálicos e argilas (REDDY *et al.*, 2019). Dentre estes, as argilas se destacam por apresentarem abundância na natureza, baixo custo, especial morfologia em camadas e boas propriedades mecânicas. Os nanocompósitos poliméricos com argila, quando apresentam boa dispersão da carga em escala nanométrica, exibem melhores propriedades mecânicas, térmicas, ópticas e físico-químicas em comparação com o polímero puro ou com microcompósitos (REDDY *et al.*, 2019).

A argila é um material natural, finamente dividido, feito principalmente de minerais cristalinos e que apresenta morfologia em camadas (YELKOVAN; YILMAZ; AKSOY, 2014). Os silicatos em camadas mais usados para nanocompósitos poliméricos pertencem à família dos filossilicatos ou argilas esmectíticas, cuja estrutura cristalina consiste numa camada central octaédrica de alumina ligada a duas camadas tetraédricas de sílica através de íons de oxigênio (Figura 1). A substituição isomórfica do alumínio (Al^{3+}) presente dentro das camadas por cátions de menor valência (Mg^{2+} ou Li^{1+} , por exemplo) gera carga negativa no local, que é

contrabalaneada pela presença de cátions (geralmente Na^+ , Ca^{2+} ou K^+) na galeria interlamelar (espaço entre as plaquetas cristalinas). Estes cátions estão presentes de forma estequiométrica, mas se encontram relativamente livres, podendo ser facilmente intercambiados por outros cátions (UTRACKI, 2004; OKAMOTO, 2003). A capacidade de troca de cátions (CTC), parâmetro importante para caracterização de argilas, é definida como a quantidade de carga positiva que pode ser intercambiada por unidade de massa do material, dada em mequiv/100 g (miliequivalente por 100 g, ou 10^{-3} unidades de carga positiva para cada 100 g). Este parâmetro, que é associado aos cátions presentes nas galerias, fica na faixa de 80 a 120 mequiv/100 g para os filossilicatos (UTRACKI, 2004).

Figura 1- Estrutura idealizada de um filossilicato com célula unitária: $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_2]_2$.



Fonte: Adaptado de Utracki (2004).

Com cada uma das camadas com 0,22 nm de espessura (camadas tetraédricas e octaédrica da Figura 1), um filossilicato possui espaçamento basal ' d_{001} ', lido por difração de raios X, de no mínimo 0,92 nm, incluindo a espessura da galeria entre plaquetas adjacentes; no entanto, por conta dos íons presentes nas galerias, o valor nominal é tomado como 0,96 nm (UTRACKI, 2004). Já o comprimento das plaquetas varia bastante; a Tabela 1 traz este e outros dados dos filossilicatos mais comumente usados.

A montmorilonita (MMT) é o filossilicato mais usado para produção comercial de nanocompósitos poliméricos, por apresentar fatores como baixo custo, origem natural, grande disponibilidade em diversas regiões do planeta, alta razão de aspecto das plaquetas (relação entre comprimento e espessura), fácil processamento e elevada área de superfície, em torno de $750 \text{ m}^2/\text{g}$ (YELKOVAN; YILMAZ; AKSOY, 2014). Comercialmente, a MMT é oferecida na forma de pó com partículas de aproximadamente $8 \text{ }\mu\text{m}$, cada uma contendo cerca de 3000 plaquetas, com razão de aspecto de 10 a 300 (UTRACKI, 2004). A MMT apresenta água no espaço da galeria e sua secagem a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ reduz o teor de água para aproximadamente 8% em massa (UTRACKI, 2004).

Tabela 1- Fórmula química e parâmetros característicos de alguns filossilicatos.

Filossilicato	Fórmula química ^a	CTC (mequiv/100 g)	Comprimento da partícula (nm)
Montmorilonita	$\text{M}_x(\text{Al}_{4-x}\text{Mg}_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	110	100-150
Hectorita	$\text{M}_x(\text{Mg}_{6-x}\text{Li}_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	120	200-300
Saponita	$\text{M}_x\text{Mg}_6(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	86,6	50-60

Fonte: Okamoto (2003).

^a M= cátion monovalente; x= grau de substituição isomórfica (entre 0,3 e 1,3).

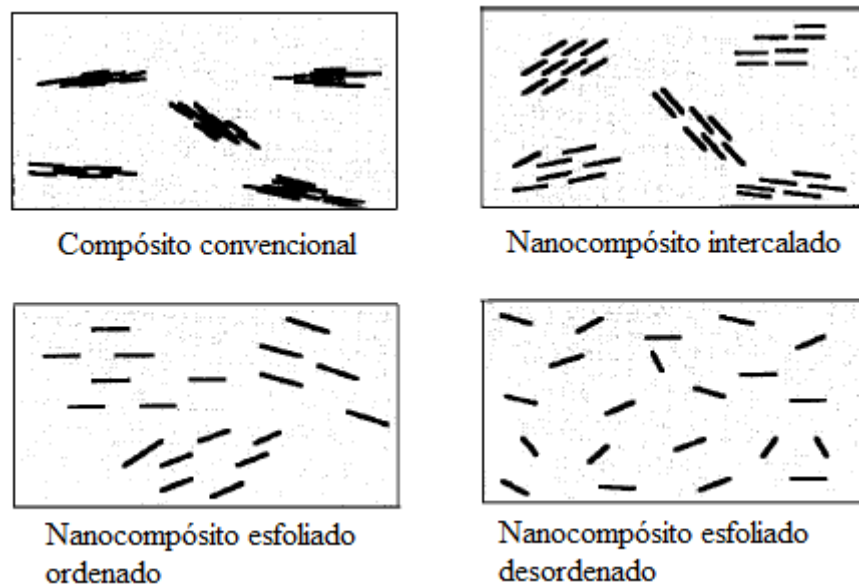
Alguns benefícios conferidos pelas nanoargilas aos nanocompósitos poliméricos são maior resistência mecânica, maior rigidez, maior dureza, maior estabilidade térmica, menor coeficiente de expansão térmica, menor permeabilidade a gases e maior resistência à chama; no entanto, para formar nanocompósitos com as melhorias citadas, as plaquetas das argilas tem que sofrer separação e dispersão na matriz polimérica (ARMSTRONG, 2015; PUGGAL *et al.*, 2016).

Quando as partículas de argila não sofrem desagregação na matriz polimérica, considera-se a mistura como compósito convencional, por possuir partículas na escala de micrômetros. Quando a estrutura multicamadas da argila se encontra bem ordenada e com cadeias poliméricas inseridas entre as plaquetas individuais, se diz que o nanocompósito está intercalado; já quando as plaquetas da argila estão dispersas na matriz, se diz que o nanocompósito está esfoliado (UTRACKI, 2004). Os dois últimos tipos possuem propriedades melhores que o polímero puro ou compósitos convencionais (VIDOTTI *et al.*, 2017). No estado esfoliado, o reforço apresenta maior razão de aspecto, sendo então o mais desejado (DAVIS *et*

al., 2002). Na Figura 2 estão ilustradas algumas morfologias de compósitos reforçados com argila.

Na literatura, é recorrente o termo ‘tactóide’, que é usado para designar uma estrutura na qual as plaquetas de argila se encontram paralelas e próximas entre si (com até 10 nm de distância), formando uma região com alta concentração de argila (UTRACKI, 2004).

Figura 2- Tipos de dispersão de argila em matriz polimérica.



Fonte: Adaptado de Utracki (2004).

Para que a esfoliação da argila seja efetivamente promovida durante o processamento com polímero fundido (que será detalhado posteriormente), é necessário que haja forte interação entre a argila e as cadeias poliméricas e que seja aplicado cisalhamento por um tempo adequado (CALCAGNO *et al.*, 2007). De acordo com Wen *et al.* (2011), a relação entre a afinidade polímero-argila e o mecanismo de esfoliação da argila está no fato de que, durante o processamento, a tensão de cisalhamento é transferida mais efetivamente da matriz fundida para a argila quando há uma forte interação entre estas fases e esta transferência do cisalhamento promove o deslizamento das camadas de argila e sua posterior dispersão no polímero fundido.

No entanto, a maioria dos polímeros mais usados são hidrofóbicos, enquanto as argilas de ocorrência natural são hidrofílicas, pois possuem plaquetas carregadas negativamente e cátions nos espaços entre elas, como já mencionado. Sendo assim, como geralmente não há afinidade entre polímeros e argilas, diferentes estratégias já foram usadas para promover melhor interação entre as fases. Uma bastante comum é a modificação da argila pela introdução de

componentes orgânicos: tipicamente, cátions orgânicos provenientes de um surfactante quaternário de amônio são intercambiados com os cátions presentes nas galerias da argila, de forma que se obtém uma argila organicamente modificada, com característica hidrofóbica (ARMSTRONG, 2015; WEN *et al.*, 2011). O tamanho das cadeias orgânicas ligadas à argila influencia a sua hidrofobicidade e também a distância das camadas da argila após sua modificação (ARMSTRONG, 2015; CALDERAS *et al.*, 2011). Quanto mais distanciadas estiverem as camadas, mais fácil será a intercalação/esfoliação da argila, pois além de haver maior espaço para penetração do polímero, o distanciamento das plaquetas diminui a energia de interação de van der Waals que as mantém unidas, facilitando esfoliação (UTRACKI, 2004). No entanto, vale mencionar que é muito difícil se atingir uma morfologia completamente esfoliada; em alguns casos, o que se obtém é uma combinação de intercalação e esfoliação (CALCAGNO *et al.*, 2007; MAJDZADEH-ARDAKANI *et al.*, 2017).

A modificação orgânica é tão comum que são vendidas no mercado as argilas organicamente modificadas para utilização em nanocompósitos poliméricos (ARMSTRONG, 2015).

2.2.1 Avaliação do grau de intercalação/esfoliação da argila

O grau de esfoliação/intercalação de nanocompósitos poliméricos pode ser investigado através de diferentes técnicas. Um método bastante popular é a difração de raios X (DRX), que quantifica o espaçamento intercamadas no material. As argilas puras ou intercaladas com polímero possuem uma estrutura organizada, com um padrão de espaçamento entre suas camadas (PUGGAL *et al.*, 2016); este espaçamento pode ser calculado usando a Equação de Bragg (Equação 1) (MAJDZADEH-ARDAKANI *et al.*, 2017):

$$\lambda = 2d_{001} \cdot \sin\theta \quad (1)$$

Onde θ é o ângulo de difração (associado ao pico de intensidade no sinal de difração de raios X), λ é o comprimento de onda emitido pela fonte de raios X e d_{001} é o espaçamento entre as camadas da argila (ou espaçamento basal). O pico no sinal do DRX se modifica conforme o espaçamento entre camadas muda, sendo útil para mensurar o aumento do espaçamento causado pela penetração do polímero entre as camadas da argila (intercalação). Quando o espaçamento intercamadas é de até 8,8 nm, se diz que o nanocompósito está intercalado, já quando as

plaquetas da argila estão mais separadas, com espaçamento intercamadas maior que 8,8 nm, se diz que o nanocompósito está esfoliado (UTRACKI, 2004). Quando há total esfoliação, com as plaquetas de argila dispersas na matriz polimérica, não há pico de intensidade de difração dos raios, já que não há uma estrutura com os pequenos espaçamentos regulares. No entanto, a ausência de um pico no sinal do DRX não significa necessariamente que houve esfoliação, pois podem ocorrer outras mudanças na disposição das plaquetas de argila que levem à perda de uniformidade de espaçamento na amostra, fazendo com que vários sinais de pico surjam em diferentes posições (relativas a diferentes espaçamentos intercamadas) e que estes vários picos de baixa intensidade se confundam com perturbações no sinal, gerando a falsa impressão de uma linha de base com várias perturbações e sem picos definidos (WAGENER; REISINGER, 2003). Desta forma, esta técnica não permite comprovar esfoliação.

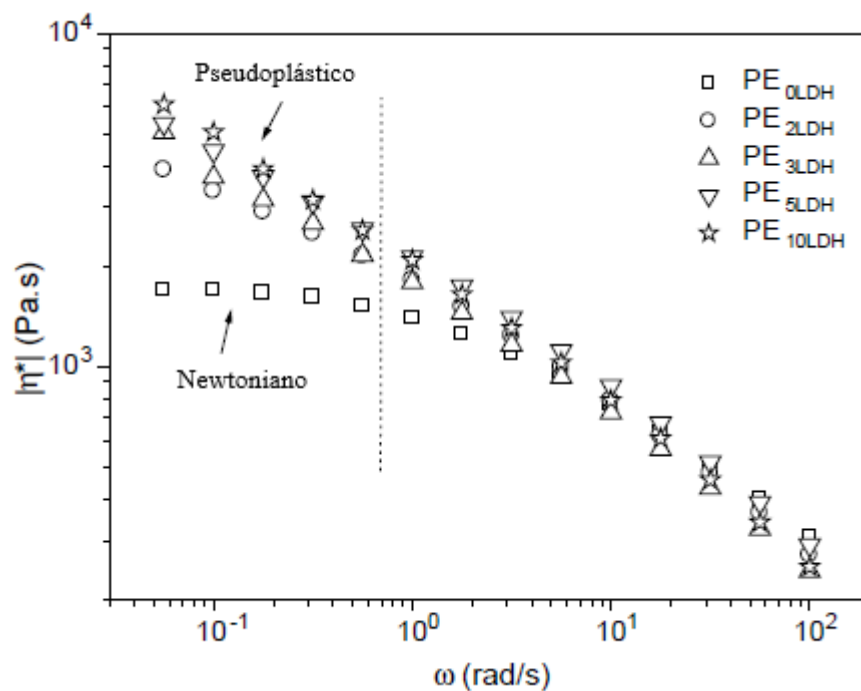
A microscopia eletrônica de transmissão (MET), por sua vez, permite examinar diretamente o grau de esfoliação/intercalação da argila, já que fornece imagens do material na escala nanométrica (PUGGAL *et al.*, 2016), podendo evidenciar a esfoliação em casos que a técnica de DRX não traria evidência conclusiva desta. No entanto, a MET permite analisar uma porção muito pequena do material por vez, que pode não ser uma amostra representativa do material como um todo (WAGENER; REISINGER, 2003). Desta forma, para gerar melhor análise da microestrutura de nanocompósitos, é útil combinar diferentes técnicas de caracterização.

Uma técnica que é recomendada para comprovar a esfoliação da argila no material como um todo é o estudo da reologia do fundido em reômetro de placas paralelas com movimento oscilatório, abordado em trabalhos como os de Wagener e Reisinger (2003), Cassagnau (2008), Vergnes (2011), entre outros. O fundamento desta técnica é que a verdadeira dispersão de partículas nanométricas na matriz polimérica gera um pronunciado efeito pseudoplástico (comportamento de queda da viscosidade com o aumento da tensão de cisalhamento) na faixa de baixas taxas de cisalhamento, onde o polímero puro apresentaria viscosidade constante, o chamado platô newtoniano.

A Figura 3, obtida do estudo de Costa *et al.* (2006) com nanocompósitos de polietileno com hidróxido duplo de Mg-Al em camadas, ilustra este fenômeno: o polietileno puro, identificado como PE_{OLDH}, apresenta um platô newtoniano na faixa de baixa frequência angular, enquanto os nanocompósitos de polietileno com hidróxido duplo em camadas apresentam comportamento pseudoplástico mesmo na faixa de baixa frequência angular.

A explicação para este fenômeno é que as plaquetas do material em camadas se dispersam formando uma estrutura semelhante a um ‘castelo de cartas’, onde as interações entre bordas e faces geram estabilidade mecânica para esta estrutura (o que dificulta o escoamento, deixando alta a viscosidade). Com a ação do cisalhamento, as plaquetas vão se alinhando em paralelo, levando à queda da viscosidade (WAGENER; REISINGER, 2003).

Figura 3- Viscosidade complexa em função da frequência angular (a 240 °C) para polietileno e seus nanocompósitos com hidróxido duplo em camadas (LDH- *layered double hydroxide*). Na legenda de cada amostra, o número que precede ‘LDH’ representa o número de partes em massa desta carga por 100 partes da resina.



Fonte: Adaptado de Costa *et al.* (2006).

2.3 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Existem três formas de processamento primário para formação de nanocompósitos de matriz polimérica: a polimerização *in situ*, o processamento em solução e o processamento no fundido. Na polimerização *in situ*, o reforço é misturado ao monômero precursor do polímero em questão, no estado líquido, e após completa dispersão, os monômeros são polimerizados com o reforço *in situ*, sendo necessário que o reforço e o monômero sejam miscíveis. No processamento em solução, o nanocompósito é formado em meio a um solvente que seja capaz de dissolver o polímero e de dispersar a nanocarga, de forma que estes dois materiais possam ser misturados facilmente. Este método é simples e adequado para escala de laboratório,

contanto que haja um solvente apropriado; no entanto, para uso em larga escala, traz inconvenientes como a baixa taxa de produção e a alta demanda de solvente e de energia. Por fim, o processamento no fundido consiste em adicionar o reforço ao polímero fundido, usando-se alto cisalhamento para promover a mistura (ARMSTRONG, 2015).

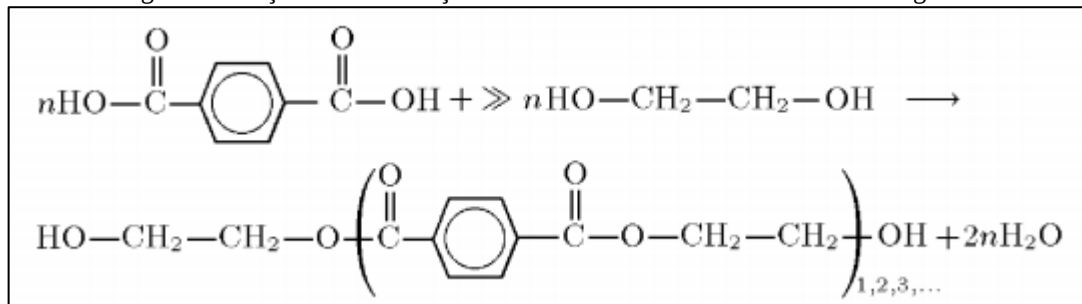
Este último tipo de processamento é o mais atrativo para larga escala pois permite alta taxa de produção, não gera rejeitos de solventes prejudiciais ao meio ambiente e pode ser feito em equipamentos convencionais de processamento de polímeros, como extrusoras e misturadores internos (AHANI; KHATIBZADEH; MOHSENI, 2016; ARMSTRONG, 2015). Em alguns casos, um compatibilizante é usado para melhorar a dispersão do reforço no polímero (ARMSTRONG, 2015). O processo de intercalação/esfoliação, para o caso de nanoargilas como reforço, requer alta taxa de cisalhamento por um determinado tempo de residência, além da alta temperatura para manter o polímero fundido, fatores que podem levar à degradação da matriz polimérica e/ou da modificação orgânica feita na argila; dessa forma, atingir a completa esfoliação de argilas por este método ainda é um desafio, pois pode haver um compromisso entre a esfoliação e a integridade do material. As condições de mistura devem ser otimizadas, a modificação da superfície da argila deve ser adequada e compatibilizantes, como ionômeros por exemplo, podem ser usados para se obter boa dispersão do reforço (ARMSTRONG, 2015; CALDERAS *et al.*, 2011). Trabalhos como os de Davis *et al.* (2002) e Ghasemi *et al.* (2011b) investigaram o efeito de condições de processamento em extrusora dupla rosca (tempo de residência/taxa de alimentação e rotação) na produção de nanocompósitos PET/argila.

2.4 O PET

O poli(tereftalato de etileno) (PET) é um poliéster aromático linear que foi inicialmente sintetizado por Whinfield e Dickson a partir dos precursores dimetil tereftalato e monoetilenoglicol; no entanto, a maioria das plantas industriais atuais usam como insumos o ácido tereftálico e o monoetilenoglicol (JONES, 2002). Para a síntese do PET a partir do ácido tereftálico, primeiro é realizada a etapa de esterificação, representada na Figura 4, onde este ácido reage com excesso de monoetilenoglicol formando bis(2-hidroxietil) tereftalato e oligômeros, tendo água como subproduto. Após ser atingida alta conversão de esterificação, o pré-polímero segue para etapa de policondensação, que ocorre sob pressão abaixo da

atmosférica e com uso de catalisador, como o trióxido de antimônio, formando então o polímero (AHARONI, 2002).

Figura 4- Reação de esterificação entre o ácido tereftálico e o monoetilenoglicol.



Fonte: AHARONI (2002).

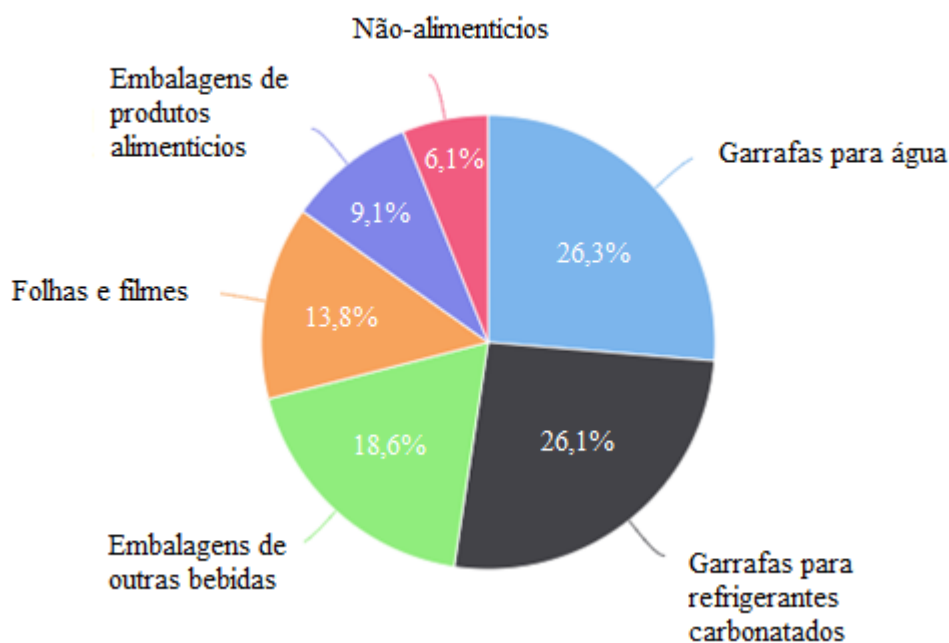
O PET, assim como outros polímeros, pode ser produzido com diferentes *grades* (materiais à base de PET com propriedades e usos finais distintos), com diferentes massas molares, em função do grau de polimerização, e a massa molar se reflete na viscosidade intrínseca do polímero. A massa molar média e a distribuição de massa molar são propriedades fundamentais para determinar a aplicação do material (ex.: fibras, filmes, garrafas etc.) (JONES, 2002); segundo Duh (2001), com relação ao PET, resinas para fibras têxteis possuem viscosidade intrínseca entre 0,57 e 0,65 dL/g; resinas para garrafas entre 0,72 e 0,85 dL/g; resinas para bandejas entre 0,85 e 0,95 dL/g e resinas para reforço de pneus entre 0,95 e 1,05 dL/g.

No início de sua produção, quando foi desenvolvido por John Rex Whinfield e James Tennant Dickson na década de 1940, o PET era usado em produtos têxteis, como fibra sintética uniaxialmente orientada; depois, nas décadas de 1950 e 1960, passou a ser usado em fibras industriais para reforço de pneus e surgiu uma segunda geração de produtos, baseados na orientação biaxial de filmes extrudados amorfos, usados por exemplo em filmes de raios X e embalagens de alimentos. Na década de 1970, o grupo técnico da DuPont desenvolveu e patenteou a tecnologia de moldagem por sopro por estiramento de injeção (ISBM), que gerou uma terceira geração de produtos, que possuíam uma estrutura orientada tridimensional; garrafas produzidas por esta técnica possuíam resistência excepcional e excelente propriedade de barreira a gases, sendo utilizadas para envasar água e bebidas gaseificadas. No início do século 21, cresceu o uso do PET para embalagens de alimentos, incluindo embalagens flexíveis (*'retortables'*), que se configuraram como uma alternativa aos enlatados (JONES, 2002;

SCHIRALDI, 2003). Pela sua ampla gama de aplicações, o PET pode ser considerado um polímero *commodity* (CALCAGNO *et al.*, 2007).

Em 2016, o consumo mundial do polímero PET foi de cerca de 67,2 milhões de toneladas, sendo cerca de 65% no segmento de fibra de poliéster e o restante em resina para as aplicações indicadas na Figura 5 (IHS MARKIT, 2017; PLASTICS INSIGHT, 2021).

Figura 5-Distribuição do consumo global de resina PET por tipo de uso em 2016.

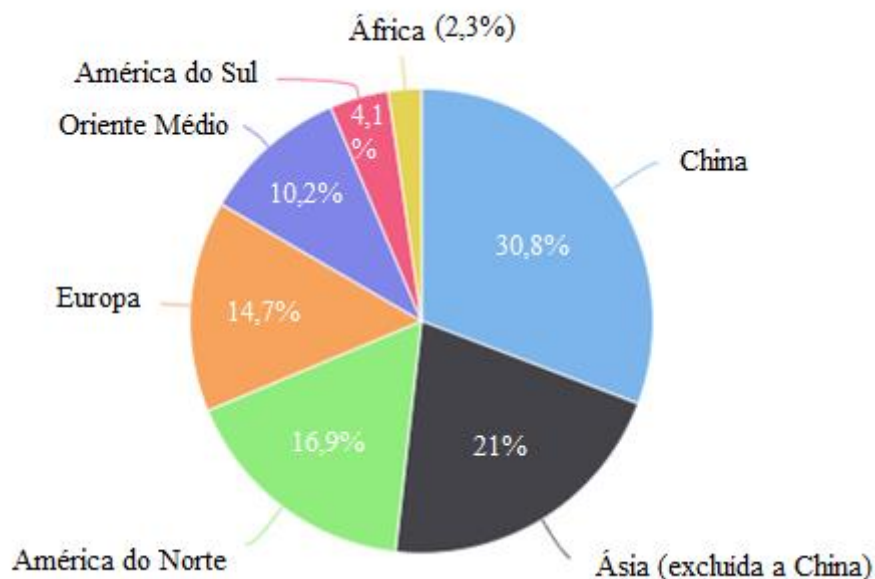


Fonte: Adaptado de Plastics Insight (2021).

Em 2017, a capacidade global de produção de resina PET (excluindo o ramo de fibras) foi de 30,3 milhões de toneladas, distribuídas nas proporções indicadas na Figura 6.

Em 2019, o PET contabilizou 5,4% do total de resinas poliméricas consumidas no Brasil (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO-ABIPLAST, 2020). De acordo com o relatório de mercado da Mordor Intelligence (2020), relativo ao período de 2016-2025, o mercado global de resina PET deve registrar significativo crescimento, com taxa de crescimento anual composta (CAGR) de mais de 5% durante o período considerado.

Figura 6-Distribuição da capacidade global de produção de resina PET em 2017.



Fonte: Adaptado de Plastics Insight (2021).

Algumas das propriedades do PET podem ser vistas na Tabela 2. Por seus altos valores de temperatura de transição vítrea ' T_g ' e de temperatura de fusão ' T_m ', o PET mantém boas propriedades mecânicas até cerca de 175 °C. Para efeito comparativo, a resistência à tração do PET é cerca de duas a três vezes a do celofane ou do acetato de celulose e, se considerada a área do corpo de prova no ponto de ruptura, esse valor é cerca de duas vezes o do alumínio (BILLMEYER, 1984).

Tabela 2- Propriedades do PET

Propriedade	Valor	Unidade
Densidade	1,41	g/cm ³
Temperatura de transição vítrea (T_g)	69-115	°C
Temperatura de fusão (T_m)	265	°C
Entalpia de fusão (ΔH_m)	24,1	kJ/mol
Módulo de Young	1700	MPa

Fonte: Adaptado de Iroh (1999).

Pelo fato de o PET não ser biodegradável e por conta da pressão ambiental por um melhor gerenciamento de resíduos, a reciclagem do PET pós-consumo tem sido bastante investigada em suas diferentes formas e vem sendo aplicada industrialmente. As formas

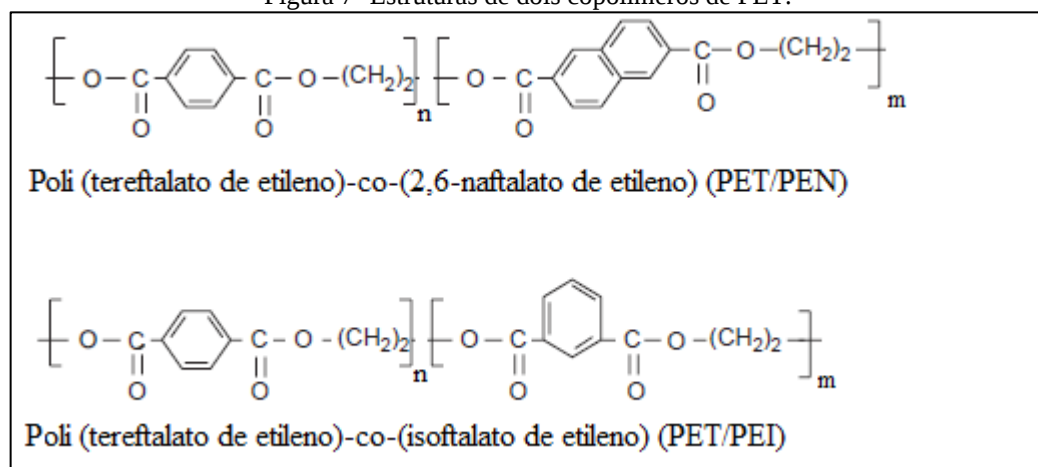
principais de reciclagem do PET são a reciclagem química, que envolve a despolimerização para posterior aproveitamento dos monômeros ou oligômeros, e a reciclagem mecânica, que envolve a moagem, limpeza, secagem e fusão de resíduos de PET, com um novo processamento do fundido (ex.: extrusão), formando um novo produto de PET (AWAJA; PAVEL, 2005). Awaja e Pavel (2005) trazem uma revisão sobre a reciclagem do PET, focando também em reagentes, variáveis e equipamentos relativos à extensão de cadeia do PET reciclado. Esta extensão de cadeia é de interesse, pois o PET sofre quebras de cadeia por cisão hidrolítica e degradação termomecânica quando passa por reproprocessamento em estado fundido (reciclagem mecânica), o que prejudica as suas propriedades mecânicas, modificando também sua viscosidade no fundido e propriedades térmicas (CHOWREDDY; NORD-VARHAUG; RAPP, 2019).

2.4.1 Copolímeros de PET

Os fabricantes de PET vêm produzindo também copolímeros de PET, ou seja, polímeros provenientes de unidades de etilenoglicol e ácido tereftálico, majoritariamente, juntamente com outros glicóis ou diácidos em menor quantidade, os comonômeros. Os copolímeros podem apresentar, para aplicações específicas, características mais adequadas em relação à cristalinidade, ductilidade, processabilidade e transparência (CHANDA; ROY, 2009).

Na Figura 7, estão ilustradas as estruturas de dois copolímeros de PET, com unidades de naftalato e isoftalato.

Figura 7- Estruturas de dois copolímeros de PET.



Fonte: Adaptado de Chanda e Roy (2009).

A adição de unidades de repetição compatíveis ao PET, como dietileno glicol (DEG), melhora a transparência dos filmes; já para garrafas, substâncias como o DEG, o ácido isoftálico e o ciclo-hexanodimetanol (CHDM) são comonômeros já muito utilizados, que quando adicionados em pequena quantidade (menor que 5% em mol), retardam a cristalização. O material fica então amorfo até que a pré-forma feita por injeção é amolecida por aquecimento acima da T_g e moldada por sopro para a forma final, quando eventualmente atinge a cristalinidade que o PET homopolímero teria (SCHIRALDI, 2003). Este retardo na cristalização é importante pois, se a pré-forma injetada se cristalizar antes do sopro, as regiões cristalizadas geram aspecto visual diferente e podem gerar deformidades, já que estas áreas apresentam maior resistência ao efeito do sopro e não amolecem na mesma temperatura que as regiões amorfas.

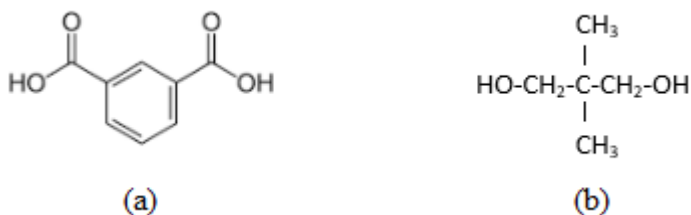
De acordo com Callander (2003), a modificação do PET com baixo teor de comonômero de naftalato aumenta a T_g e permite que artigos orientados (fibras, filmes etc.) resistam a temperaturas mais altas sem encolhimento; adicionalmente, estes copolímeros conseguem reter transparência óptica quando resfriados rapidamente a partir do fundido, por não se cristalizarem tão rapidamente como o PET, podendo formar seções mais espessas e transparentes.

Os copolímeros PETG, que possuem pelo menos 35% do etilenoglicol substituído por CHDM, são amorfos e tem aplicação bem estabelecida, usados para moldagem por injeção e extrusão de peças que necessitem de alta transparência e resistência ao impacto (SCHIRALDI, 2003).

Algumas embalagens de alimentos são feitas a partir da coextrusão de diferentes materiais poliméricos, que formam uma única folha com várias camadas. Nestes casos, é comum usar uma camada interna de homopolímero, que é mais cristalino e ajuda na função de barreira e mecânica, e uma camada externa de copolímero amorfo, que apresenta melhores características de atrito, adesão e facilidade para impressão (JONES, 2002).

Os copolímeros de PET utilizados neste trabalho foram feitos com adição dos comonômeros ácido isoftálico e neopentilglicol (NPG), cujas estruturas estão ilustradas na Figura 8.

Figura 8-Estruturas de (a): ácido isoftálico e (b): neopentilglicol.



Fonte: (a) Adaptado de Kotek *et al.* (2004); (b) Adaptado de Eastman (s/d).

Copoliésteres de PET com unidades isoftálicas são usados, por exemplo, na indústria de filmes termo-retráteis, filmes seláveis a quente e garrafas moldadas por sopro (FINELLI *et al.*, 2004). De acordo com Kint e Muñoz-Guerra (2003), se tornou claro que a adição de unidades isoftálicas ao PET gera diminuição da T_m , T_g e cristalinidade.

Li *et al.* (1999) observaram que copolímeros de PET com até 20% de unidades isoftálicas apresentaram cristalinidade, embora o de 20% só apresentasse pico de cristalização para taxas de resfriamento muito baixas, até 2 °C/min. Com 30% de isoftalato, o copoliéster se tornou amorfo. As temperaturas e entalpias de cristalização e de fusão e a temperatura de transição vítrea decresceram com o aumento da proporção de isoftalato. Por difração de raios X, viu-se que a posição dos picos de cristalinidade dos copolímeros foi a mesma que a do homopolímero PET, indicando que os cristais nos copolímeros se formam nos trechos de homopolímero PET. Por essas observações, vê-se que a presença do isoftalato no PET aumenta a mobilidade das cadeias e dificulta sua organização e capacidade de cristalização.

Liu *et al.* (2005) verificaram que a distribuição aleatória de unidades de isoftalato em copolímero de PET retarda a sua cristalização; no entanto, copolímeros em bloco com até 30% de isoftalato cristalizam rapidamente, atingindo cristalinidade semelhante à do homopolímero. Foi observado também que a permeabilidade ao oxigênio dos copolímeros, sejam aleatórios ou em bloco, quando no estado vítreo não orientado, diminui logarithmicamente com o aumento do teor de isoftalato; porém, o efeito da posterior orientação na redução da permeabilidade foi menor para teores de isoftalato maiores, de forma que o efeito do teor de isoftalato na permeabilidade é bastante sutil após orientação.

Os copolímeros de PET com NPG são muito usados como filmes uniaxialmente orientados que tem a capacidade de encolher quando expostos a certa temperatura, como abordado por Srivastava (2017) e Kim e Jang (2018). Estes filmes, após receberem impressão,

são muito usados como rótulos de embalagens, na forma de envoltórios que se ajustam aos contornos da embalagem quando o calor é aplicado.

Srivastava (2017) trabalhou com um copolímero de PET contendo NPG e etilenoglicol na proporção de 1:4. Em relação ao homopolímero submetido ao mesmo processamento, o copolímero apresentou temperatura de transição vítrea (T_g) cerca de 10 °C menor e temperatura de fusão (T_m) cerca de 40 °C menor. Enquanto o homopolímero apresentou cristalinidade de 30%, o copolímero apresentou apenas cerca de 5%. Isto mostra que a copolimerização contribuiu para diminuir a regularidade de organização das cadeias poliméricas.

2.4.2 Nanocompósitos de PET e argila

Uma característica importante do PET para seu uso em embalagens é sua permeabilidade ou propriedade de barreira. A permeabilidade de uma matriz polimérica a um gás pode ser expressa pelo produto da difusividade e da solubilidade do penetrante, conforme Equação 2 (VIDOTTI *et al.*, 2017):

$$P=D.S \quad (2)$$

Onde P é o coeficiente de permeabilidade, D é o coeficiente de difusividade e S é o coeficiente de solubilidade. A difusividade está associada à cinética do transporte, enquanto a solubilidade está relacionada com a afinidade polímero/gás e o aspecto termodinâmico do transporte (VIDOTTI *et al.*, 2017). Deseja-se que a permeabilidade a gases seja a mais baixa possível, para evitar oxidação e manter as características do alimento.

O PET apresenta vários fatores que contribuem positivamente para sua propriedade de barreira, como polaridade, alta rigidez de cadeia, alto empacotamento de cadeias (cristalinidade) e ligações intermoleculares (GHASEMI *et al.*, 2011a); porém, a propriedade de barreira do PET a gases tem limitações, de forma que este não é normalmente utilizado para embalar produtos que requeiram tempo de prateleira maior que 10 a 25 semanas (MATAYABAS *et al.*, 1998). Para usos em que a permeabilidade a gases é um fator crítico, como no caso de garrafas para bebidas carbonatadas, as quais devem minimizar as perdas de CO₂, e de alimentos perecíveis, buscam-se alternativas para melhorar este aspecto.

A introdução de nanoargilas ao PET é uma forma de aumentar a propriedade de barreira do material, além de melhorar sua estabilidade térmica e propriedades mecânicas

(MAJDZADEH-ARDAKANI *et al.*, 2017). A Tabela 3 mostra alguns dos resultados obtidos por Vidotti *et al.* (2017) com relação à permeabilidade a gás carbônico de nanocompósitos de PET com a organoargila comercial Cloisite 20A (C20A).

Tabela 3- Permeabilidade de nanocompósitos PET/Cloisite 20A ao gás carbônico.		
Material	Permeabilidade a CO ₂ sob 2 atm (Barrer ^a)	Permeabilidade a CO ₂ sob 5 atm (Barrer)
PET	0,542	0,401
PET-1% C20A	0,506	0,377
PET-3% C20A	0,466	0,325
PET-5% C20A	0,382	0,368

Fonte: Adaptado de Vidotti *et al.* (2017).

^a Barrer= Unidade do sistema centímetro–grama–segundo (CGS) para permeabilidade gasosa em membranas. 1 barrer = $10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$, ou, no sistema internacional de unidades (SI), $7,5005 \times 10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$.

A partir da Tabela 3, vê-se que, com a presença da argila Cloisite 20A, a permeabilidade do PET ao dióxido de carbono diminuiu, ou seja, a propriedade de barreira aumentou. Isto acontece pois os silicatos em camadas constituem uma fase de nanopartículas planares impenetráveis dispersas na matriz polimérica, que aumentam a tortuosidade do caminho através da matriz e dificultam a difusão de moléculas gasosas (GHASEMI *et al.*, 2011a; VIDOTTI *et al.*, 2017).

Porém, como já mencionado, para se aproveitar todo o potencial da argila no nanocompósito, é necessário haver dispersão e esfoliação da mesma (VIDOTTI *et al.*, 2017) e esfoliar a argila em camadas individuais uniformemente por todo o material continua sendo um desafio (MAJDZADEH-ARDAKANI *et al.*, 2017; WEN *et al.*, 2011).

Várias pesquisas foram feitas envolvendo nanocompósitos de PET reforçados com argilas. Como o principal método de preparo de nanocompósitos poliméricos é por processamento no fundido (também chamado de intercalação por fusão), geralmente em extrusora dupla rosca, trabalhos como os de Davis *et al.* (2002) e Ghasemi *et al.* (2011b) foram focados no estudo do efeito das condições de processamento neste tipo de equipamento para nanocompósitos de PET/argila.

Davis *et al.* (2002) investigaram como a rotação e o tempo de residência afetam a morfologia de nanocompósitos de PET reforçados com montmorilonita modificada com sal de 1,2-dimetil-3-N-hexadecil imidazólio. Estes nanocompósitos, que apresentaram estabilidade térmica nas condições de processamento, foram preparados em extrusora dupla rosca, na

temperatura de 285 °C, em atmosfera de N₂, com rotação de 200 ou 300 rpm e tempo de residência de 2, 5 ou 7 minutos. O maior grau de esfoliação obtido neste estudo, verificado por microscopia eletrônica de transmissão, foi do nanocompósito processado a 200 rpm por 2 minutos, com poucos tactoides e estes raramente com mais de três camadas, enquanto os outros nanocompósitos apresentaram mais tactoides, estes com maior número de camadas, e nenhuma plaqueta de argila individualizada. Neste caso, maiores tempos de residência ou velocidade de agitação geraram nanocompósitos de menor qualidade.

Ghasemi *et al.* (2011b), por sua vez, avaliaram o efeito da taxa de alimentação e da rotação em extrusora dupla rosca para nanocompósitos de PET com a argila modificada Cloisite® 30B. Os nanocompósitos apresentaram estrutura parcialmente intercalada/esfoliada e análises de DRX mostraram que menores taxas de alimentação e maiores velocidades de agitação geraram maior delaminação da argila, pelo maior tempo de residência e maior taxa de cisalhamento. A melhor propriedade de barreira ao oxigênio e o maior aumento no módulo elástico foram obtidos para os nanocompósitos processados na maior agitação (comparando os níveis de 150, 200 e 250 rpm). Para uma taxa de alimentação constante, o módulo aumentou gradualmente de acordo com a velocidade do rotor. No entanto, o módulo diminuiu com o aumento do tempo de residência, indicando que o longo tempo de processamento pode ocasionar degradação do polímero.

Calcagno *et al.* (2007) investigaram a morfologia e a cristalização de nanocompósitos de PET com diferentes argilas organicamente modificadas disponíveis no mercado (Cloisite® 15A, 30B e 10A). As argilas atuaram como agentes nucleantes para a cristalização do PET e aumentaram sua taxa de cristalização, havendo formação de esferulitos menores e mais numerosos. A intercalação/esfoliação da argila foi mais pronunciada nos materiais com Cloisite 30B e Cloisite 10A do que com a Cloisite 15A.

Leite *et al.* (2010) investigaram o efeito do tipo e do teor de argila na estabilidade térmica de compósitos de PET. Foram comparadas uma argila natural e duas modificadas: a Cloisite® 30B e uma modificada com o sal brometo de cetil trimetil amônio. Os compósitos com argilas modificadas apresentaram menor estabilidade térmica que os preparados com argila natural, o que foi atribuído à degradação dos modificadores orgânicos durante o processamento dos compósitos. Além disso, o aumento no teor de argila modificada, de 1 a 3% em massa, intensificou a queda na estabilidade térmica.

Ghasemi *et al.* (2011a) estudaram a morfologia e a estabilidade térmica de nanocompósitos de PET com três diferentes argilas organicamente modificadas: Cloisite® 30B,

montmorilonita modificada com surfactante de fosfônio e montmorilonita modificada com surfactante de imidazólio. Os nanocompósitos com a Cloisite® 30B, que é modificada com sal de amônio, apresentaram melhor dispersão e intercalação que os demais, porém os de maior estabilidade térmica foram os de argila modificada com fosfônio.

Wen *et al.* (2011) prepararam nanocompósitos de PET com montmorilonita intercalada com amônio, tratada com ácido e graftizada com 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano, os quais apresentaram considerável esfoliação. Este resultado foi atribuído à alta interação entre as fases promovida pelo silano, que formou ligações covalentes nas bordas das plaquetas de argila (onde havia hidroxilas) e também possuía grupos terminais que podiam reagir com as cadeias poliméricas nas condições de processamento por extrusão. A alta interação permitiu a efetiva transferência das tensões de cisalhamento da matriz para o reforço durante o processamento, promovendo o deslizamento das plaquetas de argila e sua esfoliação.

Tendo em vista que uma das aplicações de nanocompósitos de PET é como embalagem de alimentos e bebidas, Farhoodi *et al.* (2014) prepararam nanocompósitos de PET com a argila Cloisite 20A e avaliaram a migração de alumínio e silício (componentes da argila) do nanocompósito para uma solução que simulava alimento ácido. Foi observado que houve migração de ambos os elementos e que esta depende da temperatura e tempo de estocagem.

Yelkovan, Yilmaz e Aksoy (2014) estudaram o efeito de três argilas organicamente modificadas (Cloisite® 10A, 15A e 30B) nas propriedades de nanocompósitos com matriz de PET. As argilas, usadas na proporção de 3% em massa, provocaram diminuição na temperatura de transição vítrea e na temperatura de cristalização e levaram ao aumento da temperatura de fusão e nas entalpias de cristalização e de fusão. A argila que apresentou melhor dispersão foi a Cloisite® 30B, seguida pela 10A; estas apresentaram também nanocompósitos com maiores cristalinidade e temperatura de decomposição.

Vidotti *et al.* (2017) focaram seu estudo nas propriedades de barreira de nanocompósitos de PET reforçados com a montmorilonita modificada Cloisite® 20A e compatibilizados com um ionômero de poliéster. Foi verificado que a argila modificada reduz a permeabilidade ao dióxido de carbono e ao vapor de água; além disso, o compatibilizante melhorou a dispersão da argila modificada. A maior redução de permeabilidade, tanto em relação ao CO₂ quanto ao vapor de água, foi apresentada pelo nanocompósito com 5% m/m de argila e 5% m/m de compatibilizante. As reduções de permeabilidade foram de cerca de 50% para o CO₂ e 30% para o vapor de água. No entanto, foi observado que em concentrações mais altas do

compatibilizante, a permeabilidade aumentava, provavelmente pelo fato de o mesmo aumentar a solubilidade dos penetrantes na matriz do nanocompósito, o que não é desejado.

Majdzadeh-Ardakani *et al.* (2017) investigaram o efeito da modificação de argilas com ácido oleico; as argilas usadas foram montmorilonita e Cloisite® 30B. Foi verificado que, após a modificação com o ácido graxo, a montmorilonita já se apresentou desordenada/esfoliada antes de sua mistura com o polímero, e que esta montmorilonita modificada com o ácido graxo era termicamente estável na temperatura de processamento do PET. Os nanocompósitos apresentaram melhorias consideráveis nas propriedades mecânicas e de barreira. O ácido oleico, além de facilitar a dispersão das argilas, que configuram uma barreira passiva, foi escolhido por ter o potencial de capturar oxigênio, podendo diminuir a permeabilidade deste gás também por este outro mecanismo.

Kim, Kim e Kim (2018) levaram ao detalhe a influência da orientação das plaquetas de argila na propriedade de barreira do nanocompósito. Em seu trabalho, prepararam *coating* de nanocompósito polimérico com organoargila orientada sobre substratos de poli(naftalato de etileno) PEN e PET, por um processo de laminação a seco realizado entre dois rolos aquecidos, entre duas diferentes etapas de cura do *coating*. A alta orientação das plaquetas de argila na camada do *coating*, obtida em condições otimizadas do preparo, melhorou a propriedade de barreira a vapor de água para os dois substratos testados. No caso do substrato de PET, a taxa de transmissão de vapor de água diminuiu de $9,1 \times 10^{-4} \text{ g/m}^2 \text{ dia}$ (do PET com *coating* sem laminação) para $5,5 \times 10^{-4} \text{ g/m}^2 \text{ dia}$ (do PET com *coating* com laminação nas condições otimizadas, que geraram orientação da argila). Os resultados indicaram que o alinhamento das plaquetas em direção paralela à superfície do substrato aumentou a tortuosidade do caminho difusional, melhorando a propriedade de barreira dos materiais sem prejudicar a sua transmitância óptica, desejada para filmes de embalagens de alimentos.

Há também estudos sobre nanocompósitos de PET/argila na forma de fibras, como os de Litchfield e Baird (2008), Özen e Günes (2013) e Bahng *et al.* (2018).

Outros nanomateriais com morfologia em camadas podem apresentar comportamento semelhante às argilas quando adicionados ao PET. Por exemplo, Dong *et al.* (2019) estudaram a cristalização isotérmica e propriedades de nanocompósitos de PET com hidróxidos duplos lamelares (HDL) de MgAl e CaAl. Foi observado que ambos os HDLs apresentaram habilidade nucleante, ou seja, geraram aumento na temperatura de cristalização e na taxa de cristalização do material. A modificação orgânica do HDL-MgAl com ácido esteárico potencializou seu efeito nucleante, por proporcionar melhor interação com a matriz e melhor dispersão da carga.

Além disso, a incorporação dos HDL ao PET conferiu melhores propriedades mecânicas, estabilidade térmica e propriedade de barreira ao oxigênio aos nanocompósitos PET/HDL.

Dado que a reciclagem do PET é bastante estimulada pela questão ambiental e considerando que o processo de reciclagem gera efeitos negativos nas propriedades mecânicas do PET, como já explicado anteriormente, alguns estudos se propuseram a investigar a incorporação de argilas ao PET reciclado pós consumo como uma forma de conseguir melhorias nestas propriedades, como é o caso do trabalho de Chowreddy, Nord-Varhaug e Rapp (2019), que confirmou aumentos no módulo elástico e na resistência à tração com a incorporação da argila Cloisite 10A ao PET reciclado. Há vários outros trabalhos envolvendo nanocompósitos de PET reciclado com argila, como o de Kracalik (2018), focado em análises reológicas, e o de Ronkay *et al.* (2019), no qual se adicionou ao material um retardante de chama visando a analisar a atratividade do mesmo para a indústria de eletrônicos.

Um trabalho de revisão voltado apenas para o comportamento de cristalização de nanocompósitos de PET com argila foi feito por Sharma, Joshi e Jain (2011). Uma característica frequentemente mencionada neste trabalho é o efeito nucleante das argilas, que aumentam a taxa de cristalização da matriz. Tal característica foi observada em trabalhos como os de Ke, Long e Qi (1999), Ou, Ho e Lin (2003), Ou, Ho e Lin (2004), Calcagno *et al.* (2007) e Durmus *et al.* (2010). A aceleração da cristalização dificulta a processabilidade do PET na formação de embalagens, enquanto o aumento da cristalinidade final pode gerar opacidade no produto; estas características, que se acentuam com o aumento do teor de argila, limitam a aplicação de nanocompósitos PET/argila na fabricação de embalagens de alimentos (PHANG *et al.*, 2004). Um caminho para diminuir a taxa de cristalização e a cristalinidade final é aumentar as irregularidades nas cadeias poliméricas, de modo a dificultar seu empacotamento. Isto pode ser obtido por meio de copolimerização, ou seja, quando unidades de repetição diferentes estão presentes ao longo das cadeias poliméricas.

Embora vários copolímeros de PET já tenham sido produzidos e tenham mostrado melhorias em relação à cristalização, ductilidade, entre outros aspectos, nanocompósitos com argila em matriz de copolímeros de PET, no entanto, não são muito frequentes na literatura.

Matayabas *et al.* (1998), Greco, Gennaro e Rizzo (2012) e Dini *et al.* (2014) trabalharam com nanocompósitos de matriz de copolímero de PET com ciclo-hexanodimetanol reforçados com argila. O foco de Matayabas *et al.* (1998) foi na dispersão das argilas e na viscosidade intrínseca dos nanocompósitos; Greco, Gennaro e Rizzo (2012) estudaram o efeito do modificador orgânico e da dispersão da argila no comportamento de transição vítrea da matriz;

Dini *et al.* (2014), por sua vez, focaram em um novo método de preparação dos nanocompósitos, consistindo de extrusão na presença de vapor de água seguida de polimerização no estado sólido, que gerou materiais com melhores propriedades mecânicas e de barreira que os gerados pela convencional mistura no fundido. Em nenhum destes trabalhos citados se avaliou o efeito do comonômero nas propriedades do nanocompósito; ele foi apenas o material usado.

Li *et al.* (2006) prepararam, por polimerização *in situ*, nanocompósitos com montmorilonita em matriz de copolímero PET/poliamida 6, observando que a matriz de copolímero apresentou taxa de cristalização menor que a matriz de PET com a mesma argila, mostrando que a copolimerização afetou o ordenamento das cadeias moleculares. Constatou-se também que a compatibilidade entre a matriz e a argila melhorou com a introdução de cadeias de poliamida 6 ao PET, o que se refletiu em melhor dispersão da argila.

2.5 PROCESSAMENTO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS EM MISTURADOR INTERNO DE LABORATÓRIO E REOMETRIA DE TORQUE

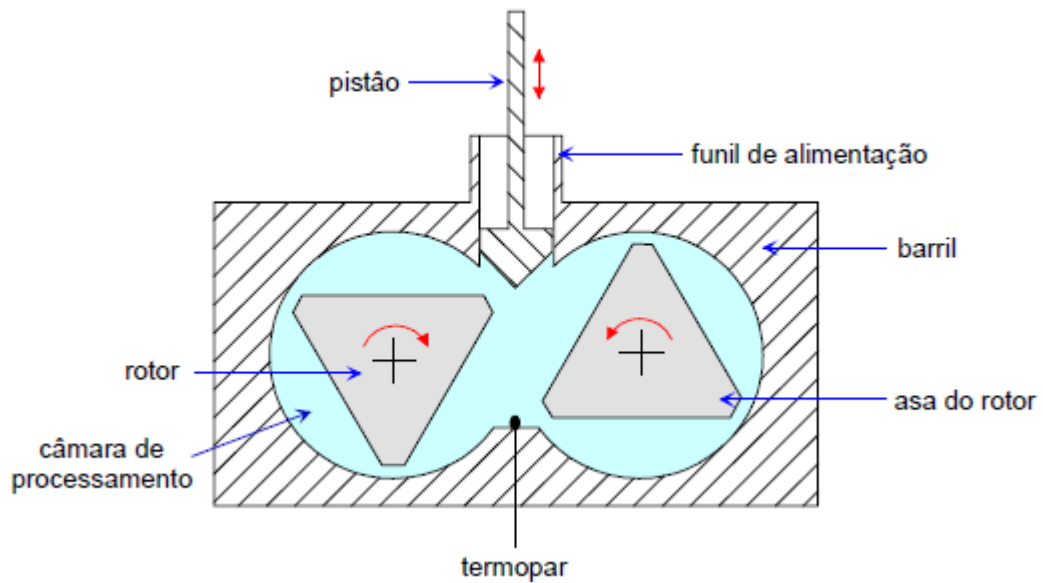
Os misturadores internos de laboratório são equipamentos descontínuos muito úteis na preparação de pequenas amostras de compósitos de matriz polimérica termoplástica, pois proporcionam alta taxa de cisalhamento e alta potência por unidade de volume do material, o que é necessário para promover um contato íntimo entre as fases e gerar boa dispersão da carga na matriz viscosa (BRAZEL; ROSEN, 2012; CANEDO, 2017). Estes misturadores são também utilizados no estudo de elastômeros, bem como em todas as indústrias que produzem materiais altamente viscosos, como a alimentícia, a farmacêutica, a cosmética etc. (CANEDO, 2017).

Estes misturadores possuem uma câmara com formato de dois cilindros interconectados, em cujos eixos estão localizados os rotores, como ilustrado na Figura 9.

Para dispersão de sólidos particulados em matrizes altamente viscosas, são usados rotores tipo *roller*, que promovem maior intensidade de mistura. O software do equipamento fornece, ao longo do tempo de mistura, os valores de torque aplicado à mistura ‘Z’, correspondente à soma dos torques dos dois rotores, e a temperatura do material ‘T’ (medida por um termopar na posição indicada na Figura 9). Esta temperatura é diferente da temperatura da parede da câmara ‘T_p’, que é condição de processamento definida pelo operador, assim como a velocidade de rotação nominal ‘N’. Outras condições de processamento são o tempo de mistura e o fator de preenchimento da câmara ‘f’. Este último, que corresponde à fração do volume livre dentro da câmara que é ocupada pelo material, é importante, pois afeta os padrões

de escoamento da mistura e deve ficar na faixa de $0,75 \pm 0,15$; adicionalmente, para que se possa comparar dados de torque/temperatura de diferentes amostras, é necessário que estas tenham sido processadas com o mesmo fator de preenchimento. O fator de preenchimento varia um pouco ao longo de cada ensaio, por conta da mudança de densidade da amostra com a temperatura; o importante é que, em todo o ciclo de processamento, este parâmetro esteja dentro da faixa indicada (CANEDO, 2017).

Figura 9- Representação de seção transversal de um misturador interno de laboratório.



Fonte: Canedo (2017).

Os misturadores internos de laboratório também são comercializados como reômetros de torque, pois a leitura do torque aplicado aos materiais em seu estado fundido permite estudar o comportamento reológico dos mesmos. Para esta abordagem, os dados que interessam são os do estágio final de cada batelada, quando o polímero já está completamente fundido, gerando estabilização do torque e da temperatura.

Polímeros fundidos ou em solução sempre apresentam comportamento pseudoplástico, ou seja, sua viscosidade (resistência ao escoamento) diminui com o aumento da taxa de cisalhamento (BRAZEL; ROSEN, 2012). Este comportamento resulta da capacidade da força de cisalhamento de perturbar as longas cadeias poliméricas de sua conformação de equilíbrio, causando alongação na direção do cisalhamento, diminuindo, portanto, a resistência ao mesmo (BILLMEYER, 1984). Sendo assim, os polímeros não se comportam de acordo com a Lei de Newton da viscosidade, sendo muito utilizado o modelo da Lei de Potência, expresso na Equação 3:

$$\tau_c = m \dot{\gamma}^n \quad (3)$$

Onde τ_c é a tensão de cisalhamento, m é o índice de consistência do fluido, $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento e n é o índice de pseudoplasticidade. Os pseudoplásticos apresentam $n < 1$ (n igual a 1 corresponderia a um fluido newtoniano).

De acordo com Alves *et al.* (2016) e Canedo (2017), os valores de torque e temperatura podem ser relacionados com os parâmetros reológicos do material, com os parâmetros geométricos do misturador e com as condições de processamento de acordo com a Equação 4:

$$Z = B_n(k) f V_F N^n \frac{\eta_0}{\lambda_0^{1-n}} \exp[-n\beta(T - T_0)] \quad (4)$$

Onde Z é o torque medido, $B_n(k)$ é um termo relacionado à geometria do equipamento, f é o fator de preenchimento da câmara, V_F é o volume livre da câmara (volume total acessível ao material), N é a velocidade de rotação nominal dos rotores, n é o índice de pseudoplasticidade do material, η_0 é a viscosidade limite do material a baixas taxas de cisalhamento (no chamado platô newtoniano) avaliada a uma temperatura de referência T_0 , λ_0 é o tempo característico do material (inverso da taxa de cisalhamento na qual o comportamento do material deixa o platô newtoniano e entra na lei de potência) avaliada a uma temperatura de referência T_0 , β é o coeficiente de temperatura exponencial da viscosidade do material e T é a temperatura do material medida pelo misturador. Esta equação, em conjunto com dados experimentais de Z e T , pode ser usada para a determinação dos parâmetros reológicos, como está detalhado na seção de resultados. A aplicação deste tratamento de dados também pode ser vista em Lima *et al.* (2019).

2.5.1 Degradação durante processamento em misturador interno

Como mostrado nos trabalhos de Lima *et al.* (2019) e Reul *et al.* (2019), é possível avaliar se há degradação do polímero durante o processamento analisando-se o perfil do torque no estágio final. Isto ocorre pois, quando há degradação, cadeias poliméricas vão se rompendo e isso gera uma diminuição gradual da viscosidade do material, o que ocasiona menores valores

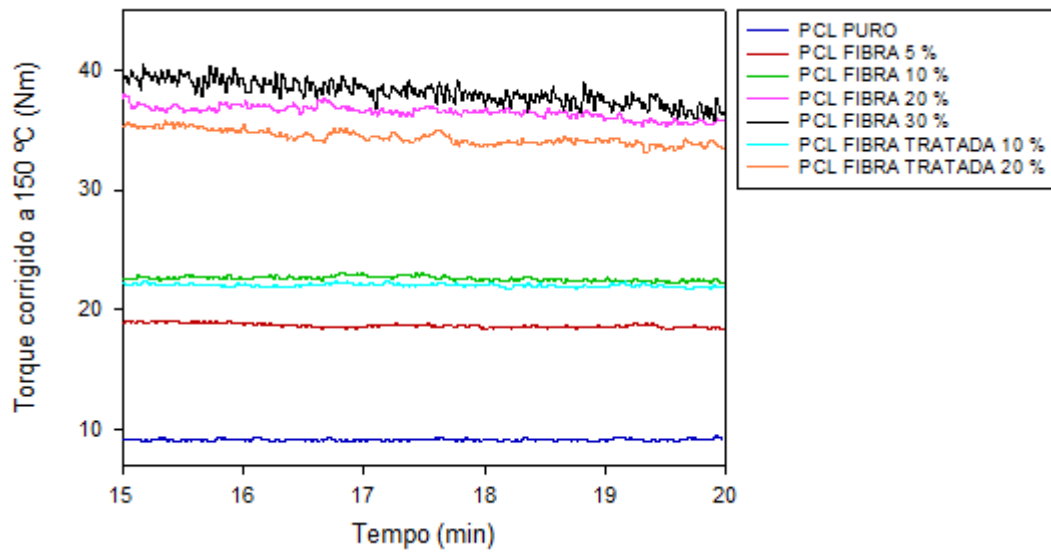
de torque médio e inclinação negativa no perfil do torque. Porém, esta não é a única causa possível para queda no torque: o aumento da temperatura do material gera efeito de queda na viscosidade, o que também se traduz em queda no torque. Sendo assim, para avaliar uma possível degradação da matriz polimérica, é necessário, antes, deduzir o efeito da temperatura no perfil do torque. Nos trabalhos acima mencionados, este ajuste do torque foi feito de acordo com a Equação 5 (que é baseada na Equação 4):

$$Z^* = Z \cdot \exp[-n\beta(T^* - T)] \quad (5)$$

Onde Z^* é o torque corrigido a uma temperatura T^* arbitrária (fixa), Z é o torque medido no misturador, T é a temperatura do material, n é o índice de pseudoplasticidade do material e β é o coeficiente de temperatura exponencial da viscosidade do material. Desta forma, conhecendo-se os perfis experimentais de Z e T e os parâmetros reológicos do material n e β , pode-se encontrar o perfil de Z^* , que corresponde ao torque corrigido para uma temperatura T^* fixa e arbitrária. O fator exponencial que multiplica Z é chamado fator de deslocamento.

Na Figura 10, pode-se ver, como exemplo, os perfis de torque corrigido para amostras de policaprolactona (PCL) e compósitos de PCL com fibra de coco, obtidos no trabalho de Lima *et al.* (2019). Estão mostrados apenas os 5 minutos finais de processamento, onde ocorre apenas o escoamento do fundido, e pode-se observar que há uma leve inclinação negativa (queda no torque corrigido) para as amostras com os maiores teores de fibra (20% e 30%), o que indica que o alto teor de fibra induziu degradação durante o processamento.

Figura 10- Torque corrigido em função do tempo, para os 5 minutos finais de processamento de compósitos de policaprolactona com fibra de coco, sob 60 rpm.



Fonte: Adaptado de Lima *et al.* (2019).

O perfil de Z^* pode então ser avaliado para verificação de degradação. É possível relacionar quantitativamente a variação temporal no torque ajustado Z^* com a variação temporal da massa molar ponderal média M_w : já que o torque é proporcional à viscosidade (para uma velocidade de rotação constante) e a viscosidade é proporcional a M_w^α (para uma temperatura constante), sendo α um número entre 3,4 e 3,6 (DEALY; LARSON, 2006), pode-se deduzir matematicamente a Equação 6, em que R_z é a variação relativa do torque ajustado com o tempo e R_m é a variação relativa da massa molar ponderal média com o tempo.

$$\underbrace{\frac{1}{Z^*} \frac{dZ^*}{dt}}_{R_z} = \alpha \cdot \underbrace{\frac{1}{M_w} \frac{dM_w}{dt}}_{R_m} \quad (6)$$

$$R_z = \alpha \times R_m$$

Por este tratamento matemático, pode-se chegar a uma estimativa do percentual de queda da massa molar com o tempo ($100 \times R_m \%$). Por exemplo: Lima *et al.* (2019) reportaram que, no processamento de policaprolactona com fibra de coco a 60 rpm, o compósito com 20% de fibra apresentou queda de 0,2% da massa molar por minuto, enquanto o compósito com 30% de fibra apresentou queda de 0,4% da massa molar por minuto.

2.6 CÁLCULO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO DE PIRÓLISE A PARTIR DA CURVA DA ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Van Krevelen *et al.* (1951) *apud* Broido (1969) propuseram um formato de equação que se aproximava da curva de termogramas e que podia ser linearizado, de forma que, a partir do coeficiente angular da reta, a energia de ativação da reação de pirólise podia ser facilmente calculada. Broido (1969) utilizou esta abordagem para mostrar, através de simulações, uma forma gráfica simples e sensível para tratar dados termogravimétricos. Para isso, Broido (1969) mostra que, assumindo-se que a reação de pirólise é de primeira ordem, que a constante cinética da reação depende da temperatura de acordo com a equação de Arrhenius, que a temperatura é uma função linear do tempo (aquecimento a taxa constante) e utilizando-se de algumas aproximações matemáticas, pode-se chegar à Equação 7:

$$\ln[\ln(1/y)] = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + \text{const.} \quad (7)$$

Onde y representa a massa normalizada (massa/massa inicial), E_a é a energia de ativação da reação de pirólise, R é a constante universal dos gases ideais (1,99 cal/mol K) e T é a temperatura em Kelvin. Desta forma, pode-se obter a energia de ativação de uma reação de pirólise a partir do coeficiente angular da regressão linear de dados de $\ln[\ln(1/y)]$ em função de $1/T$.

A partir de exemplos, Broido (1969) mostrou como a forma linearizada é mais sensível que a curva do termograma para expor desvios causados pela presença de umidade, formação de resíduo sólido ao fim do processo, inconstâncias do equipamento etc. A utilização do método de Broido para determinação da energia de ativação da decomposição térmica de materiais pode ser vista em trabalhos como os de Jain, Sharma e Sharma (2020) e Wang *et al.* (2020).

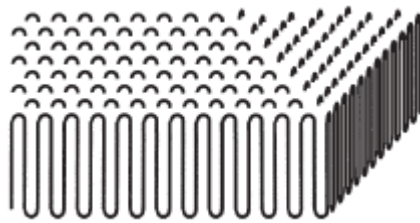
2.7 CRISTALIZAÇÃO EM POLÍMEROS

Muitos polímeros são semicristalinos, ou seja, apresentam regiões cristalinas, onde as cadeias de suas macromoléculas se encontram ordenadas tridimensionalmente e com maior grau de empacotamento, e regiões amorfas, onde as cadeias se encontram num arranjo mais ‘livre’ e desordenado. É fato amplamente conhecido que há uma estreita relação entre a capacidade de cristalização de um polímero e a regularidade de sua estrutura molecular

(BILLMEYER, 1984); alguns fatores que desfavorecem a cristalização nos polímeros são: unidades monoméricas quimicamente complexas, ligações cruzadas, ramificações etc. (CALLISTER JR., 2008).

A cristalização que ocorre em polímeros de cadeias flexíveis se dá através da formação de lamelas, ou placas muito finas, onde as cadeias poliméricas se encontram dobradas repetitivamente indo de um plano basal a outro, com alto grau de empacotamento, como ilustrado na Figura 11. A espessura das lamelas é muito pequena, cerca de 10-20 nm, em comparação com sua extensão transversal, que pode atingir dezenas de micrômetros (ROSA; AURIEMMA, 2013).

Figura 11- Representação de lamela cristalina.

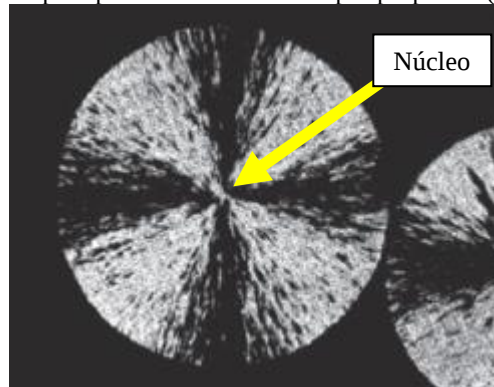


Fonte: Adaptado de Rosa e Auriemma (2013).

Em muitos polímeros semicristalinos, quando resfriados a partir do estado fundido, as lamelas cristalinas que se formam, ou cristalitos, se arranjam tridimensionalmente em estruturas maiores de formato esférico, os esferulitos, como no exemplo da Figura 12.

A cristalização ocorre a partir de núcleos, como indicado na Figura 12 e, com relação à nucleação (formação de núcleos), esta pode ser heterogênea ou homogênea. Na nucleação heterogênea, as regiões cristalinas começam a se desenvolver junto a heterogeneidades (impurezas) presentes no material; na homogênea, pequenas regiões cristalinas se formam randomicamente em meio ao material fundido puro, sendo necessário super-resfriamento para isso (OKADA; HIKOSAKA, 2013). O já mencionado efeito nucleante das argilas (por nucleação heterogênea) é devido ao fato de que estas podem constituir núcleos a partir dos quais as moléculas poliméricas podem começar a cristalizar.

Figura 12- Imagem de microscopia óptica de esferulitos de polipropileno (magnificação: 240x).



Fonte: Adaptado de Hsiao *et al.*, 2013.

A cristalização de polímeros é bastante investigada cientificamente pois determina, em grande extensão, as propriedades finais do material; seu entendimento pode permitir a predição de propriedades térmicas, mecânicas, elétricas e de transporte dos materiais poliméricos (PAPANANOU *et al.*, 2018).

Para fins de processamento industrial, é importante conhecer o comportamento de cristalização de um polímero (temperatura de cristalização, taxa de cristalização, cristalinidade absoluta desenvolvida etc.), pois este afeta as suas características ao longo das etapas de seu ciclo de produção até a forma final do produto.

Entre as técnicas experimentais para caracterização da cristalização de polímeros, pode-se destacar as microscopias óptica e eletrônica, que geram imagens de estruturas cristalinas a nível microscópico, e a calorimetria exploratória diferencial (DSC), que permite a determinação das temperaturas de fusão, cristalização e transição vítrea e suas correspondentes mudanças de entalpia e entropia (HSIAO *et al.*, 2013), sendo estes parâmetros relativos à amostra como um todo, não a um cristalito ou esferulito em específico.

O comportamento de cristalização de um polímero pode ser analisado por DSC mesmo que este esteja como matriz de um compósito. Neste tipo de análise, uma pequena amostra do material é submetida a um perfil predefinido de temperaturas; ao longo do tempo ' t ', o equipamento fornece os dados de temperatura da amostra ' T ' e da diferença entre a taxa de energia térmica trocada entre a amostra e a vizinhança e a taxa análoga para uma amostra de referência. A diferença entre estas taxas é referida como fluxo de energia ' $J(t)$ '. Quando ocorre cristalização no material, há uma liberação de energia pelo mesmo, que corresponde ao calor latente de cristalização, fato que é evidenciado pelo surgimento de um pico exotérmico no sinal do DSC (CANEDO; WELLEN; ALMEIDA, 2016).

A partir dos dados de $J(t)$ e $T(t)$ do DSC, podem ser calculados vários parâmetros de cristalização do material, como temperatura de cristalização, cristalinidade relativa, cristalinidade absoluta, taxa de cristalização, entre outros. Na Tabela 4 estão definidos alguns destes parâmetros, que são importantes para a descrição do comportamento da cristalização dos compósitos poliméricos.

Tabela 4- Parâmetros relativos ao processo de cristalização

Parâmetro	Símbolo	Definição	Observação
Temperatura de cristalização	T_c	Temperatura na qual ocorre ponto de máximo do pico de cristalização da curva de DSC	
Temperatura de cristalização a frio	T_{cc}	Temperatura na qual ocorre ponto de máximo do pico de cristalização a frio (durante aquecimento) no sinal do DSC	
Taxa de aquecimento/resfriamento	ϕ	Módulo da taxa de variação temporal da temperatura nominal	Valor programado para cada estágio do ensaio
Cristalinidade absoluta	X_c	Fração em massa do polímero que se encontra na forma cristalina	
Cristalinidade relativa	x	Percentual da transformação total ocorrido até um determinado instante	Medida em relação ao evento específico. Vai de 0 a 100 em cada evento.
Taxa de cristalização	c	Taxa de variação temporal da cristalinidade relativa	

Fonte: Adaptado de Canedo, Wellen e Almeida (2016).

A cristalinidade relativa ' $x(t)$ ', que vai de 0 a 100% em cada evento de cristalização, corresponde à fração de material cristalizado que sofreu cristalização no intervalo de tempo entre o instante de início da cristalização ' t_1 ' e um tempo ' t '. A energia liberada durante a cristalização é proporcional à massa de material convertido do estado amorfo para o cristalino, portanto, ' x ' pode ser calculado como função de ' t ' de acordo com a Equação 8:

$$x(t) = \frac{\int_{t_1}^t |J(t') - J_0(t')| dt'}{E_0} \quad (8)$$

Onde J é o fluxo de energia (o sinal do DSC), J_0 é a linha de base virtual do fluxo de energia, t_1 é o tempo inicial de cristalização e E_0 é a energia total liberada no evento de cristalização, que é calculada de acordo com a Equação 9:

$$E_0 = \int_{t_1}^{t_2} |J(t) - J_0(t)| dt \quad (9)$$

Onde t_2 é o tempo final de cristalização.

A cristalinidade absoluta corresponde à fração da massa total de polímero que se cristalizou no evento, sendo calculada de acordo com a Equação 10:

$$X_c = \frac{\Delta H_c}{\Delta H_m^0} \quad (10)$$

Onde ΔH_m^0 é o calor de fusão do PET 100% cristalino e ΔH_c é o calor de cristalização (energia liberada no processo de cristalização, E_0 , dividida pela massa de polímero na amostra).

A taxa de cristalização ‘ c ’ é a taxa de variação temporal de ‘ x ’, logo, considerando as Equações 8 e 9, ‘ c ’ pode ser calculada como função de ‘ t ’ de acordo com a Equação 11:

$$c = \frac{dx}{dt} = \frac{J(t) - J_0(t)}{E_0} \quad (11)$$

Adicionalmente, na cristalização não isotérmica, sob taxa de aquecimento/resfriamento constante, a temperatura é função linear do tempo, de forma que ‘ x ’ e ‘ c ’ também podem ser escritas em função da temperatura.

Este tratamento de dados do DSC que leva à obtenção dos parâmetros de interesse está detalhado em Canedo, Wellen e Almeida (2016).

A literatura sobre cristalização de nanocompósitos de matriz de PET é vasta; alguns exemplos de trabalhos já foram apresentados na seção 2.4.2, outros serão citados na seção seguinte.

2.7.1 Modelagem macrocinética da cristalização

Os processos de cristalização podem ser classificados em isotérmicos (sob temperatura constante) e não isotérmicos. Como a maior parte das técnicas de processamento de polímeros ocorrem em condições não isotérmicas, os testes de cristalização não isotérmica são geralmente os mais indicados para a definição dos parâmetros de interesse para o processamento de polímeros e compósitos (HUANG *et al.*, 2010; YANG; QIU, 2010); por isso, neste trabalho, maior atenção será dada à cristalização não isotérmica.

Para simular o comportamento de cristalização de um material polimérico, permitindo obter predições do seu avanço sem a necessidade de realizar sempre novas análises, foram desenvolvidos modelos empíricos ditos ‘macrocinéticos’, que modelam a cinética de cristalização do material do ponto de vista ‘macro’, ou seja, onde as grandezas se referem a valores médios na amostra. Os modelos cinéticos de cristalização mais utilizados são o de Avrami, para cristalização isotérmica, e os modelos de Avrami modificado (ou Pseudo-Avrami), de Ozawa e o de Mo para cristalização não isotérmica (CANEDO; WELLEN; ALMEIDA, 2016). O modelo de Avrami é representado pela Equação 12:

$$x = 1 - \exp(-Z_t \cdot \tau^{n_A}) \quad (12)$$

Este modelo correlaciona a cristalinidade relativa ‘x’ e o tempo percorrido desde o início do evento de cristalização ‘ τ ’ a uma temperatura constante. Os parâmetros do modelo, que são a constante de taxa de cristalização ‘ Z_t ’ e o expoente de Avrami ‘ n_A ’, podem ser calculados a partir da obtenção dos coeficientes da reta representada pela Equação 13, obtida por linearização da Equação 12; o coeficiente angular fornece n_A e o linear fornece $\ln(Z_t)$. Para executar tal regressão, é necessário então possuir valores experimentais de ‘x’ em função de ‘ τ ’.

$$\ln\left(\ln \frac{1}{1-x}\right) = \ln(Z_t) + n_A \ln(\tau) \quad (13)$$

Embora a modelagem de Avrami não possa fornecer informações precisas sobre a estrutura das lamelas e sua organização em nível molecular, os valores de Z_t e n_A podem ser usados como um diagnóstico sugestivo do mecanismo de cristalização: Z_t depende da taxa de nucleação (ou

da densidade de núcleos, no caso heterogêneo) e da taxa de crescimento cristalino, enquanto ‘ n_A ’ está relacionado com os padrões de crescimento cristalino (uni, bi ou tridimensional) e com o mecanismo de nucleação (homogênea ou heterogênea) (WAN *et al.*, 2004; PRACELLA, 2013). A interpretação microcinética dos valores do expoente de Avrami está indicada na Tabela 5. Como se pode ver pela Tabela 5, a interpretação física de ‘ n_A ’ pode ser ambígua em alguns casos, além de que muitas vezes os valores encontrados para este parâmetro são intermediários entre os apresentados anteriormente. Portanto, estas interpretações físicas devem ser vistas como sugestivas, a serem confirmadas pela observação microscópica (CANEDO; WELLEN; ALMEIDA, 2016).

Tabela 5- Interpretação microcinética do expoente de Avrami

n_A	Nucleação	Crescimento cristalino	
		Geometria	Taxa
1/2	Heterogênea	1D (barra)	Controlada pela difusão
1	Heterogênea	1D (barra)	Constante
	Heterogênea	2D (disco)	Controlada pela difusão
3/2	Heterogênea	3D (esfera)	Controlada pela difusão
	Homogênea	1D (barra)	Controlada pela difusão
2	Heterogênea	2D (disco)	Constante
	Homogênea	2D (disco)	Controlada pela difusão
	Homogênea	1D (barra)	Constante
5/2	Homogênea	3D (esfera)	Controlada pela difusão
3	Heterogênea	3D (esfera)	Constante
4	Homogênea	2D (disco)	Constante
	Homogênea	3D (esfera)	Constante

Fonte: Schultz (2001).

Vários estudos já foram realizados a respeito da cinética de cristalização isotérmica de nanocompósitos de PET com argila pelo modelo de Avrami, como os trabalhos de Wan *et al.* (2004) e Ghasemi, Carreau e Kamal (2012). Ambos estes estudos indicaram o efeito nucleante da argila, traduzido pelo considerável aumento da constante de taxa de cristalização (Z_t) nos nanocompósitos, e a indicação de crescimento cristalino tridimensional (esférico), pelos valores de n_A entre 2 e 3. Neste trabalho, será tratada de forma resumida a cristalização isotérmica,

apenas para ilustrar o *insight* sobre o mecanismo de cristalização nos materiais, sendo dado maior enfoque à cristalização não isotérmica.

Jeziorny (1978) propôs a utilização de uma equação no mesmo formato do modelo de Avrami para a cristalização não isotérmica, constituindo então o modelo Pseudo-Avrami, ou Avrami modificado, já que, embora a equação tenha o mesmo formato, os parâmetros não são mais à temperatura constante, de forma que a interpretação física dos mesmos não pode ser mantida (DURMUS *et al.*, 2010). O modelo Avrami modificado é dado pela Equação 14:

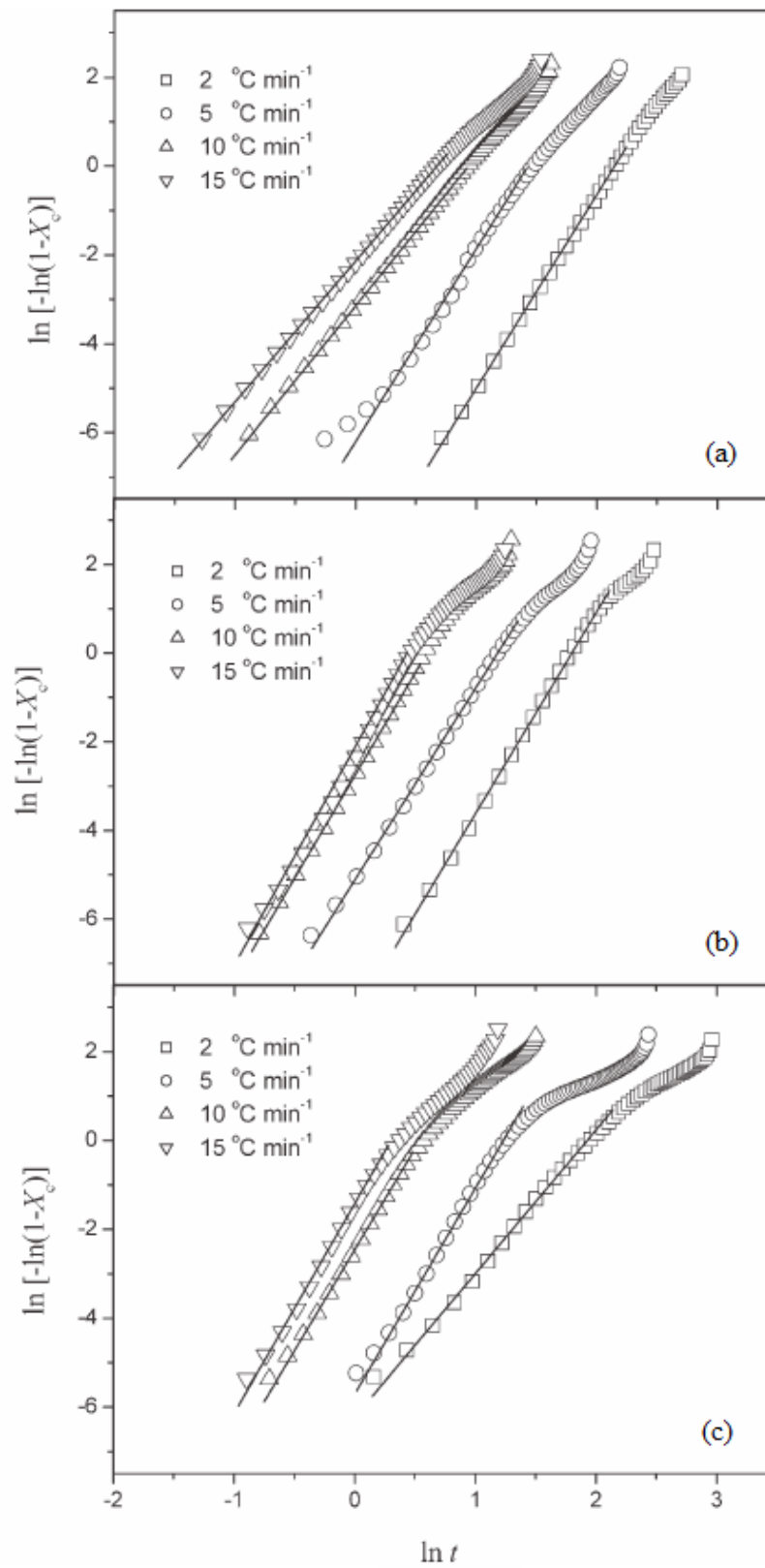
$$x = 1 - \exp(-Z_t' \cdot \tau^{n'}) \quad (14)$$

Este modelo correlaciona a cristalinidade relativa ‘x’ e o tempo percorrido desde o início do evento de cristalização não isotérmica ‘ τ ’, a uma taxa de aquecimento/resfriamento ‘ ϕ ’ constante. Os parâmetros do modelo, $Z_t' = Z_t'(\phi)$ e n' , recebem apóstrofo para que não sejam confundidos com os parâmetros de Avrami para a cristalização *isotérmica* e podem ser calculados com tratamento matemático análogo ao já explicado para o modelo de Avrami.

O modelo Pseudo-Avrami, para cristalização não isotérmica, também tem sido usado em estudos de nanocompósitos com matriz de PET. Wang *et al.* (2004) estudaram a cinética de cristalização não isotérmica do PET e dois diferentes nanocompósitos de PET; foi indicado que o modelo de Avrami modificado descreveu satisfatoriamente o primeiro estágio da cristalização não isotérmica dos três materiais investigados, o modelo de Mo se adequou a todos os materiais testados e o modelo de Ozawa não se mostrou adequado.

Durmus *et al.* (2010) estudaram a cinética de cristalização não isotérmica do PET e seus nanocompósitos com montmorilonita natural e organicamente modificada e foi indicado que, para todas as amostras e taxas de resfriamento, o modelo de Avrami modificado normalmente se adequou no primeiro estágio de cristalização, havendo posteriormente um desvio dos dados em relação à reta formada no primeiro estágio. Os gráficos do referido estudo relativos a este aspecto são mostrados na Figura 13.

Figura 13-Plots de Avrami das amostras (a) PET, (b) PET com 5% de Cloisite 20A e (c) PET com 3% de Cloisite Na+.



Fonte: Durmus *et al.* (2010).

Ghasemi, Carreau e Kamal (2012) estudaram as cinéticas de cristalização isotérmica e não isotérmica do PET e nanocompósitos PET/Cloisite 30B; o modelo de Avrami modificado foi usado para ajuste dos dados até 80% de cristalinidade relativa, enquanto o modelo de Ozawa não se adequou.

Papageorgiou *et al.* (2014) indicaram bom ajuste dos dados da cinética de cristalização de nanocompósitos de PET/Cloisite 10A com o modelo de Avrami modificado.

Vale salientar que o intervalo de validade de um modelo cinético de cristalização é o intervalo, no plot de 'x' versus ' τ ' (ou, alternativamente, T), em que os valores preditos pelo modelo são suficientemente próximos dos reais, enquanto o intervalo de correlação é o intervalo a partir do qual são calculados os parâmetros do modelo; no caso dos modelos de Avrami e Pseudo-Avrami, o intervalo de correlação é determinado no plot de " $\ln\{\ln[1/(1-x)]\}$ " versus " $\ln(\tau)$ ", ajustando-se os dados deste intervalo a uma reta para calcular os parâmetros do modelo. O fato do intervalo de correlação ser limitado (por exemplo: quando uma reta não se ajusta bem ao conjunto inteiro dos dados, pois a partir de um certo ponto, eles se desviam da reta, e então se seleciona apenas uma parte deles para definir a equação da reta) não significa que o intervalo de validade também será limitado, podendo inclusive cobrir todo o evento, como mostrado em Canedo, Wellen e Almeida (2016). Por isto, além de fazer o plot logarítmico para executar a regressão linear no intervalo de correlação e achar os coeficientes, é importante calcular as predições do modelo, calculadas com os parâmetros encontrados, e compará-las aos dados reais, para só então avaliar qual é o intervalo de validade do modelo.

3 METODOLOGIA

Nesta seção são indicados os materiais e métodos utilizados no presente trabalho.

3.1 MATERIAIS

A argila utilizada foi a montmorilonita comercial organicamente modificada Cloisite® 20A (C20A), fornecida pela Southern Clay Products (Gonzalez, USA). O modificador orgânico presente nesta organoargila é um cátion quaternário de amônio com dois ligantes metil e dois de estearina hidrogenada (UTRACKI, 2004). Alguns parâmetros deste produto estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6- Propriedades da Cloisite® 20A.

Propriedade	Valor	Unidade	Fonte
Tamanho de partícula, D ₅₀ ^a	<10	µm	(I)
Umidade	< 2,5	%	(I)
Espaçamento intercamadas, d ₀₀₁ ^b	2,7	nm	(I)
Concentração do modificador	95	mequiv/100g	(II)
Perda de massa por ignição	38	%	(II)

Fonte: (I) BYK (2018); (II) Utracki (2004).

^a Diâmetro pelo qual passam cinquenta por cento das partículas.

^b Medido por difração de raios X.

Os materiais à base de PET, homopolímero e copolímeros, foram gentilmente cedidos pela empresa TERPHANE Ltda (Cabo de Santo Agostinho/ PE, Brasil). A composição de cada um deles está descrita na Tabela 7.

As viscosidades intrínsecas dos materiais listados na Tabela 7 são, respectivamente, 0,588 dL/g, 0,612 dL/g e 0,612 dL/g, conforme informado pela empresa que cedeu estes materiais.

Tabela 7- Composição das matrizes poliméricas.

Identificação do Material	Unidades provenientes de diácido		Unidades provenientes de glicol		
	Ácido Tereftálico	Ácido Isoftálico	Etilenoglicol	Dietilenoglicol	Neopentilglicol
PET	100%	0%	100%	0%	0%
PETI	82%	18%	93%	7%	0%
PETINPG	51%	49%	42%	0%	58%

Fonte: (Dados informados pela empresa que cedeu o material).

3.2 MÉTODOS

Esta seção detalha os equipamentos e parâmetros utilizados na parte experimental deste trabalho.

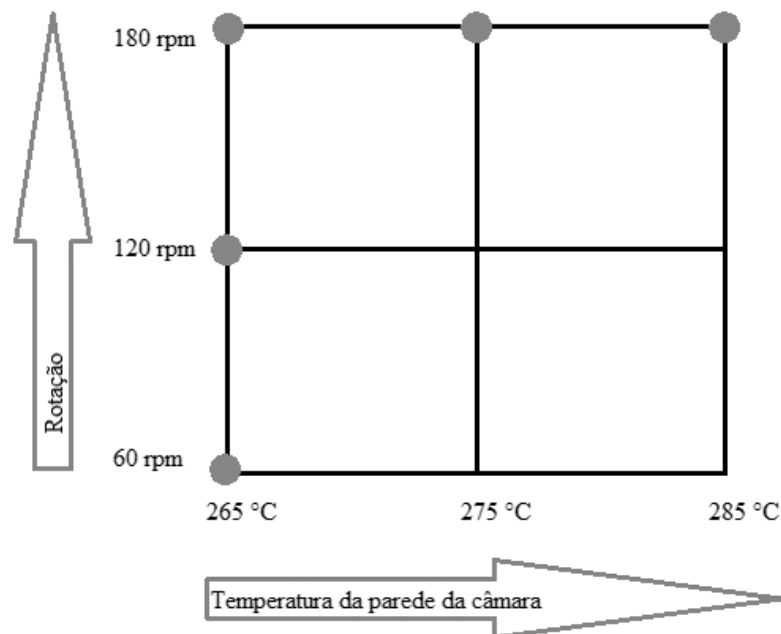
3.2.1 Preparação dos nanocompósitos

A argila, o PET e o PETI foram secos em estufa a 130 °C por pelo menos 4 h, enquanto o PETINPG foi seco em estufa a 60 °C por 4 h. As temperaturas de secagem e processamento do PETINPG foram diferentes dos demais polímeros em virtude de sua condição amorfa, e consequente amolecimento em temperaturas menores. A argila foi misturada com cada um dos polímeros acima mencionados e os sistemas processados pelo método de processamento no estado fundido em um misturador interno Haake Rheomix 3000 operando com rotores tipo *roller*, com tempo total de mistura de 12 minutos. Foram utilizadas duas proporções distintas de argila nos nanocompósitos, correspondendo a 2,5 e 7,5% em massa. As massas dos materiais para as diferentes bateladas (ver Apêndice A) foram calculadas de modo a gerar, na temperatura de processamento, um fator de preenchimento da câmara de mistura de 0,7 em todas elas. Com relação ao protocolo de alimentação no misturador, os *pellets* de polímero e a argila, nas massas adequadas para cada composição, eram previamente misturados num recipiente e adicionados conjuntamente no misturador, sendo a dosagem realizada aos poucos, durante os dois primeiros minutos de processamento, observando-se o torque medido no equipamento para que não fosse excedido o limite do mesmo.

O PET homopolímero e seus nanocompósitos com 2,5 e 7,5% de argila foram processados em 5 diferentes condições de processamento, indicadas pelos círculos na Figura 14.

Esta variedade de condições foi estabelecida para permitir a análise por reometria de torque, que requer variação de temperatura e rotação. As análises subsequentes (DRX, TGA, DSC) foram realizadas com os materiais processados a 265 °C e 180 rpm, pois foi a condição vista como mais apropriada para boa dispersão da argila e menor degradação do polímero. As demais condições foram consideradas apenas para obtenção de dados reológicos, que permitem também analisar o efeito do teor de carga na degradação do polímero durante o processamento. O PETI e seus nanocompósitos (com 2,5 e 7,5% de argila) foram preparados apenas a 265 °C e 180 rpm, já o PETINPG e seus nanocompósitos (com 2,5 e 7,5% de argila) foram preparados a 210 °C e 180 rpm. O conjunto das condições de processamento no misturador interno e a indicação das amostras usadas nos tratamentos de dados e análises subsequentes estão apresentados no item A2 do Apêndice A.

Figura 14- Condições de processamento aplicadas para o PET e nanocompósitos de PET com 2,5% e 7,5% de argila.



Fonte: A autora (2021).

Os testes a 180 rpm passaram por um estágio a 60 rpm por 1 minuto, um estágio a 120 rpm por 1 minuto e depois 180 rpm por 10 minutos. Os testes a 120 rpm passaram por um estágio a 60 rpm por 1 minuto e depois 120 rpm por 11 minutos. Os testes a 60 rpm foram feitos em um único estágio de 12 minutos. O aumento da rotação dos rotores foi feito por estágios, pois se aplicadas rotações altas desde o início do teste, quando o polímero ainda não estava

fundido, o limite de torque do equipamento seria excedido e o teste interrompido automaticamente pelo equipamento.

Durante o processo de mistura, o equipamento registra a temperatura da amostra e o torque aplicado para fundir e homogeneizar o material ao longo do tempo, o que permite analisar seu comportamento reológico, com o uso de modelos como o da Equação 4, apresentada na seção 2.5.

Após remoção do misturador e resfriamento à temperatura ambiente, os nanocompósitos passaram por um moinho de facas, onde os materiais foram cortados em partículas pequenas, que foram usadas para etapas seguintes.

3.2.2 Preparação de filmes

Filmes dos materiais foram moldados por compressão em uma prensa hidráulica da marca SOMAR, com placas aquecidas. Partículas de cada material em questão, obtidas após moagem no moinho de facas, foram colocadas entre folhas antiaderentes de teflon e, este conjunto, posicionado na prensa. Deixava-se 1 minuto com a placa apenas em contato, sem pressão, e depois mais 1 minuto sob pressão de 250 kPa. Após retirado da prensa, o conjunto (filme+folhas antiaderentes) era resfriado à temperatura ambiente, colocado em superfície plana com uma placa de alumínio de 6 kg colocada sobre o conjunto para evitar deformação do filme. Para os filmes de PET e PETI, a temperatura da prensa foi programada para 265 °C, já para os filmes com o PETINPG, aplicou-se 210 °C.

3.2.3 Difração de raios X (DRX)

Para determinar o espaçamento basal entre as camadas de argila nos filmes dos nanocompósitos e na argila pura, foi utilizado o difratômetro de raios X da marca RIGAKU, modelo MiniFlex 600, com radiação Cu- α ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$), com leitura realizada no intervalo de 2θ variando de 2 a 10° , com passo de $0,02^\circ$. O espaçamento basal em cada amostra foi calculado usando-se a Equação de Bragg (Equação 1). A comparação dos resultados entre os nanocompósitos com 2,5 e 7,5% de argila foi realizada a partir da aplicação de testes estatísticos t de Student e F, com intervalo de confiança de 95%, sendo três amostras com 2,5% e três amostras com 7,5% de argila.

3.2.4 Análise termogravimétrica (TGA)

Foi realizada a análise termogravimétrica dos polímeros puros e dos nanocompósitos em equipamento Mettler Toledo TGA 2 Star System, com cadinhos de alumínio em atmosfera de nitrogênio (50 mL/min). As amostras, com massa entre 7 e 9 mg, foram aquecidas da temperatura ambiente até 700 °C numa taxa de 10 °C/min.

3.2.5 Análise por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Os materiais poliméricos puros e os nanocompósitos foram analisados em um equipamento de DSC da marca Mettler Toledo, modelo DSC-1, utilizando cadinho de alumínio e atmosfera de nitrogênio, com fluxo de gás de 50 mL/min e com massas de amostras entre 5 e 8 mg.

Nos testes para análise de cristalização não isotérmica de todos os materiais, as amostras foram submetidas a um processo que compreende quatros estágios: a) estágio I - aquecimento de 25 a 300 °C, b) estágio II - isoterma a 300 °C por 3 minutos para apagar o histórico térmico das amostras, c) estágio III - resfriamento de 300 a 25 °C e d) estágio IV - reaquecimento de 25 a 300 °C.

Numa investigação inicial, os segmentos dinâmicos foram executados numa taxa de aquecimento/resfriamento de 10 °C/min. Posteriormente, para o estudo de cinética de cristalização, os materiais que exibiram cristalização na investigação inicial foram testados sob quatro taxas de aquecimento/resfriamento adicionais, a saber: 5 °C/min, 7,5 °C/min, 12,5 °C/min e 15 °C/min.

Nos testes para análise de cristalização isotérmica de materiais com PET, as amostras foram aquecidas de 30 °C a 300 °C numa taxa de 50°C/min, mantidas a 300 °C por 5 minutos para apagar o histórico térmico e remover resíduos de cristais, em seguida foram rapidamente resfriadas até 210 °C, numa taxa de 200 °C/min e, por fim, mantidas em 210 °C. A temperatura do estágio isotérmico final foi escolhida a partir da temperatura de cristalização não isotérmica do PET na taxa de resfriamento de 5 °C/min. O estágio final isotérmico foi mantido até que se observasse o pico de cristalização e sua finalização, com formação de linha de base após o pico, o que levou cerca de 6 minutos para este estágio.

Nos testes para análise de cristalização isotérmica de materiais com PETI, as amostras foram aquecidas de 30 °C a 300 °C numa taxa de 50°C/min, depois mantidas a 300 °C por 5

minutos para apagar o histórico térmico e remover resíduos de cristais, em seguida foram rapidamente resfriadas até 138 °C, numa taxa de 200 °C/min e, por fim, mantidas em 138 °C. A temperatura do estágio isotérmico final foi escolhida a partir da temperatura de cristalização não isotérmica do PETI na taxa de resfriamento de 5 °C/min. O estágio final isotérmico foi mantido até que se observasse o pico de cristalização e sua finalização, com formação de linha de base após o pico, o que levou entre 7 e 13 minutos para este estágio, dependendo da amostra. Os materiais com PETINPG não foram analisados isotermicamente, pois se mostraram amorfos na investigação inicial.

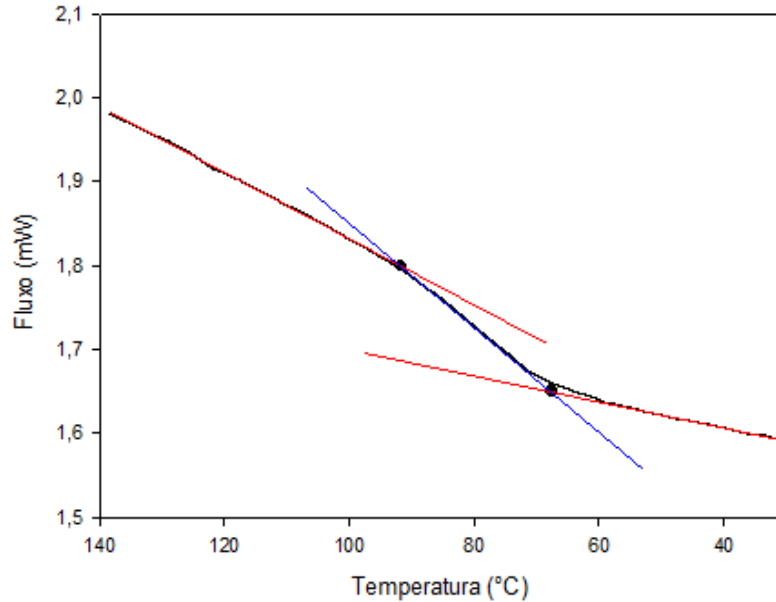
As variáveis primárias fornecidas pelo equipamento são os valores de temperatura da amostra ' $T(t)$ ' e fluxo de calor ' $J(t)$ '. O tratamento dos dados do DSC, que leva à obtenção dos parâmetros de cristalização, está detalhado na seção 2.7. Este tratamento de dados foi realizado com a utilização de um software customizado, que tem como base as equações expostas em Canedo, Wellen e Almeida (2016) e o algoritmo do método dos trapézios para resolução das integrais, considerando a linha de base virtual J_0 como a linha reta que conecta o ponto de início e o ponto final do pico de cristalização. Para cálculo da cristalinidade absoluta, é necessário fornecer ao programa a entalpia de fusão do polímero 100% cristalino, considerada 140 J/g, conforme indicado em Canedo, Wellen e Almeida (2016) para o PET. A utilização deste mesmo valor para o copolímero com ácido isoftálico se justifica pelo fato de que, neste copolímero, a fração que se cristaliza é de segmentos de PET, como indicado no já citado trabalho de Li *et al.* (1999).

Para modelagem da cinética de cristalização de cada evento, com os dados de 'x' em função do tempo (calculados com uso do software), fez-se o tratamento matemático já indicado no item 2.7.1 (considerando, para regressão linear, apenas o intervalo de 'x' entre 5 e 95%) e, a partir dos coeficientes das retas obtidas, foram determinados os parâmetros do modelo de Avrami ou Avrami modificado, conforme o caso, para cada evento de cristalização. Uma vez obtidos estes parâmetros, aplicando-os na Equação 12 ou 14, conforme o caso, pôde-se construir a predição dos modelos.

A partir dos dados de DSC também foi avaliada, para cada amostra, a temperatura de transição vítrea ' T_g ' e a diferença entre o calor específico da fase amorfa no estado vítreo e no estado borrachoso ' Δc_g ', utilizando-se os dados de aquecimento/resfriamento a 10 °C/min. Para determinar a ' T_g ', foi utilizado o procedimento recomendado na norma ASTM D3418-15: no gráfico J versus T , foram determinados os pontos em que a extrapolação (reta) das linhas de

base, antes e depois da transição, intersectam a tangente do ponto de inflexão da curva J vs T (exemplo na Figura 15).

Figura 15- Fluxo vs. temperatura para região onde ocorre transição vítrea do PET puro, com exemplo do traçado para determinação dos pontos para cálculo da T_g .



Fonte: A autora (2021).

A partir das temperaturas T_1 e T_2 nesses pontos, determinou-se a T_g de acordo com a Equação 15:

$$T_g = \frac{1}{2}(T_1 + T_2) \quad (15)$$

A diferença entre o calor específico da fase amorfa no estado vítreo e no estado borrachoso (Δc_g) pôde ser obtida a partir dos fluxos específicos de calor nestes mesmos pontos, de acordo com a Equação 16:

$$\Delta c_g = \frac{|J_1 - J_2|}{(1 - X_c)\phi} \quad (16)$$

onde X_c é a cristalinidade absoluta (que deve ser conhecida) e ϕ é a taxa de aquecimento/resfriamento ($\phi = 10^\circ\text{C}/\text{min} = 0,167^\circ\text{C}/\text{s}$).

Para amostras com PET, que se cristalizaram a partir do fundido (no resfriamento), analisou-se a transição vítrea que ocorreu no segundo aquecimento, pois pôde-se calcular ' X_c ' a partir do evento de cristalização anterior e, para as amostras com PETI, que cristalizaram a frio (em aquecimento), analisou-se a transição vítrea que ocorreu no primeiro aquecimento, considerando a cristalinidade absoluta aproximadamente zero, já que ocorre antes da primeira cristalização a frio. Para as amostras de PETINPG, que não cristalizaram (' X_c ' sempre igual a zero), analisou-se a transição vítrea que ocorreu no segundo aquecimento.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

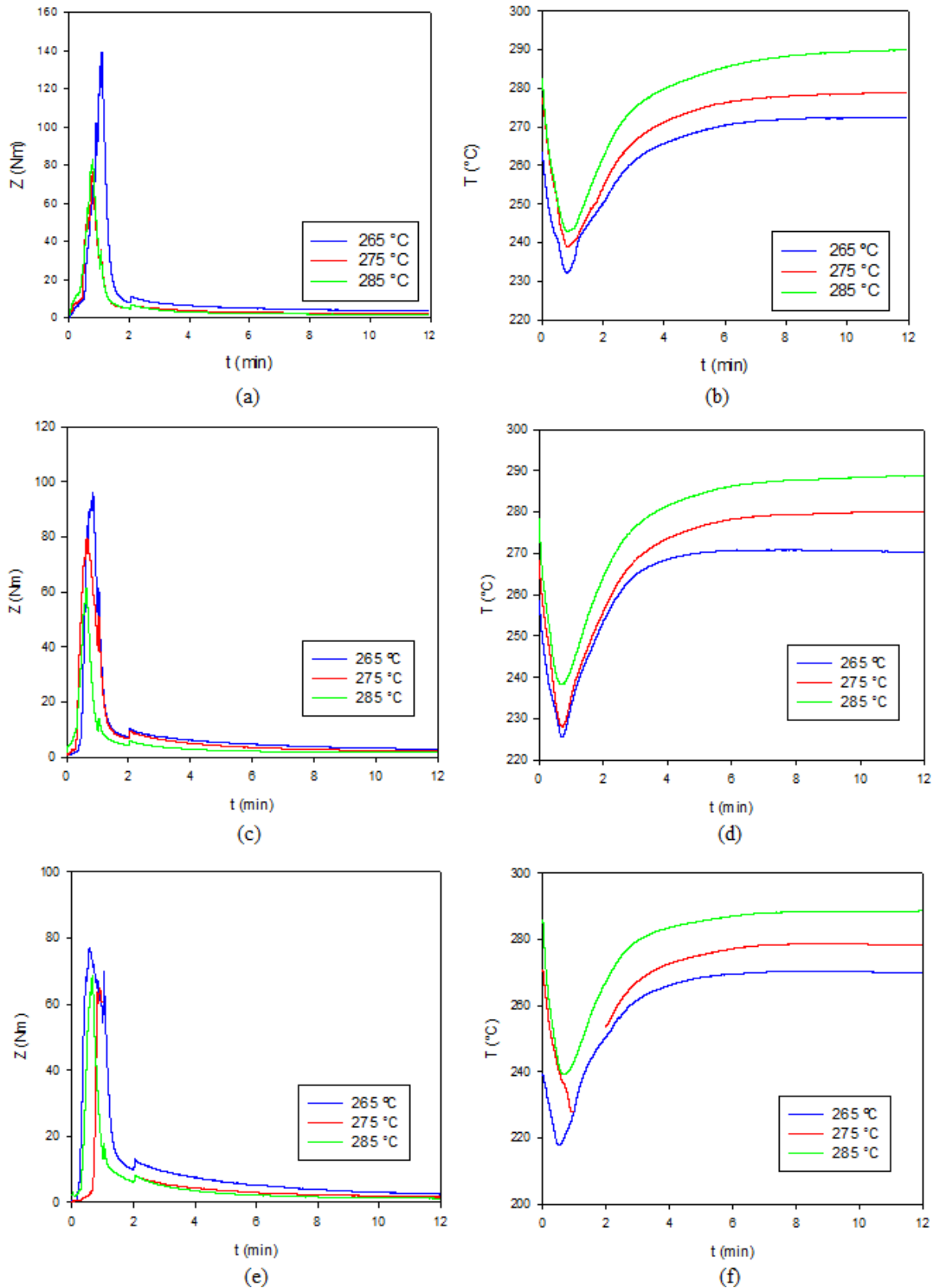
Nesta seção é feita a apresentação dos resultados obtidos neste trabalho e sua discussão, à luz da literatura existente.

4.1 REOMETRIA DE TORQUE

Para os materiais com matriz PET (PET puro, PET com 2,5% de argila e PET com 7,5% de argila) foi realizada uma série de bateladas variando-se a temperatura da parede da câmara (T_p), com rotação fixa de 180 rpm, e uma série de bateladas variando-se a rotação, com temperatura de parede fixa de 265 °C. Na Figura 16, são apresentados os perfis de torque e temperatura da amostra para a primeira série e, na Figura 17, os perfis de torque e temperatura da amostra para a segunda série.

O torque apresenta um aumento no início do processo, associado ao atrito entre as partículas poliméricas e sua deformação plástica, e depois uma diminuição em função da fusão do polímero, passando a um patamar constante quando toda a massa polimérica está fundida e apenas escoando. A altura deste pico do torque é mais relacionada com o protocolo de alimentação e momento de fechamento da câmara do que com a composição de cada material em si, de forma que não faz sentido comparar os picos de torque entre os materiais. A temperatura medida no interior do misturador sofre uma queda no início do processamento, por conta da abertura da câmara e adição dos materiais que se encontram à temperatura ambiente; em seguida, a temperatura aumenta com o fechamento da câmara, conforme o material vai sendo aquecido pela condução de calor a partir das paredes e pela dissipação da energia mecânica em energia térmica; por fim, a temperatura da amostra vai estabilizando, quando esta supera a da parede da câmara e os mecanismos de aquecimento pela dissipação viscosa e resfriamento por condução para a parede vão se equilibrando.

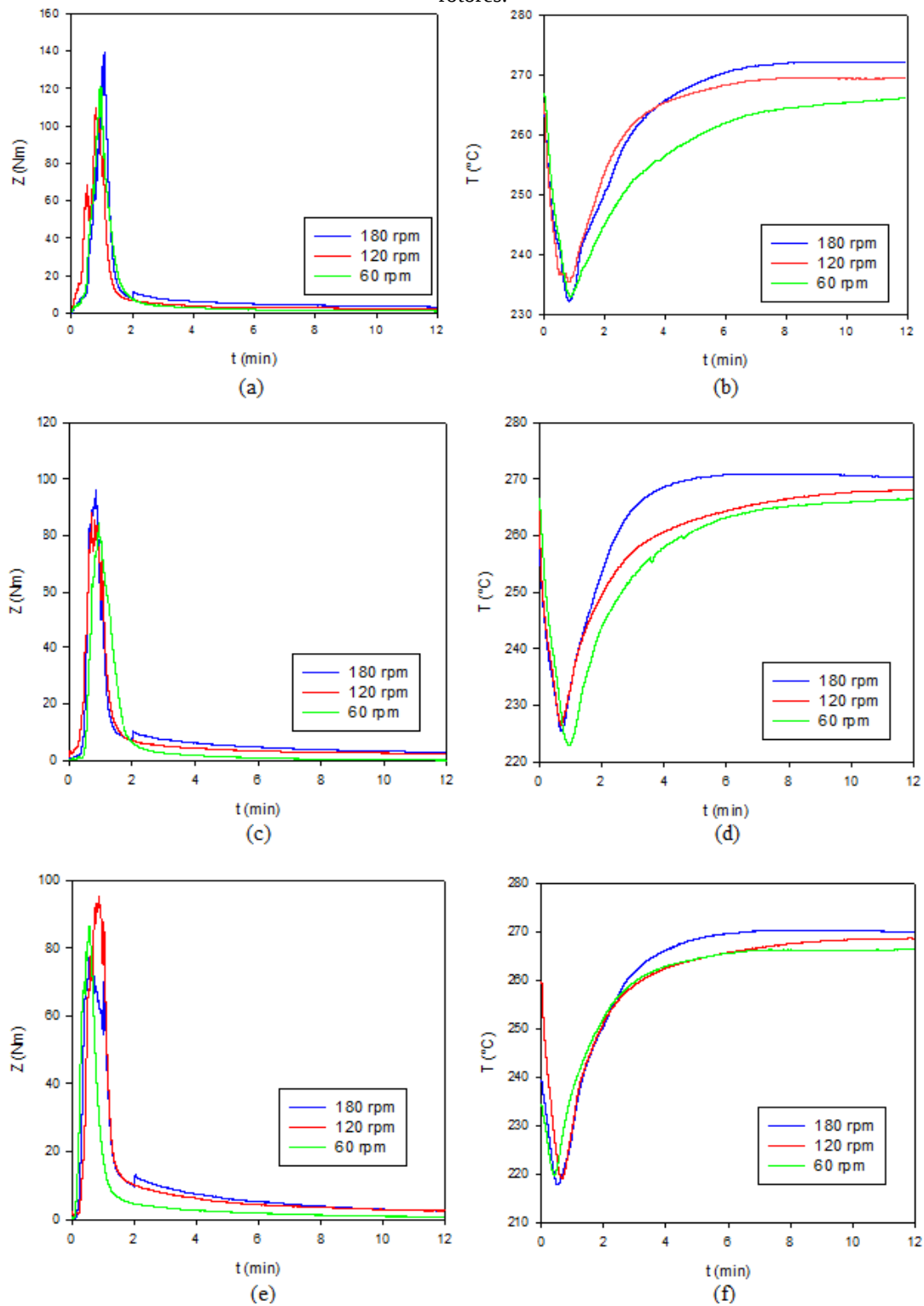
Figura 16- Perfis de (a) torque e (b) temperatura da amostra no processamento do PET puro a 180 rpm; (c) torque e (d) temperatura da amostra no processamento do PET-2,5% C20A a 180 rpm; (e) torque e (f) temperatura da amostra no processamento do PET-7,5% C20A a 180 rpm. A legenda indica a temperatura da parede da câmara T_p .



Fonte: A autora (2021).

Nota: Falha no salvamento da curva vermelha em (e) e (f) entre 1 e 2 min, mas este trecho não afeta cálculos.

Figura 17- Perfis de (a) torque e (b) temperatura da amostra no processamento do PET puro a $T_p=265\text{ }^{\circ}\text{C}$; (c) torque e (d) temperatura da amostra no processamento do PET-2,5% C20A a $T_p= 265\text{ }^{\circ}\text{C}$; (e) torque e (f) temperatura da amostra no processamento do PET-7,5% C20A a $T_p= 265\text{ }^{\circ}\text{C}$. A legenda indica a rotação dos rotores.



Fonte: A autora (2021).

Com relação ao estágio final do processamento, quando torque e temperatura estão aproximadamente estabilizados, pode-se perceber a partir da Figura 16 que, quanto maior a

temperatura de parede da câmara, maior a temperatura da amostra e menor o torque necessário para manter a rotação, em função da redução da viscosidade. A Figura 17 indica que, com relação ao estágio final, quanto maior a rotação, maior a temperatura da amostra e o torque aplicado, pois aumentando-se a rotação dos rotores, a taxa de dissipação de energia por atrito viscoso aumenta, havendo maior conversão de energia mecânica em energia térmica por unidade de tempo, provocando a elevação da temperatura e, quanto ao aumento do torque, se dá pelo aumento da taxa de cisalhamento.

A influência da argila no torque e na temperatura na fase de escoamento do fundido dos nanocompósitos com matriz PET é indicada nas seções 4.1.1 e 4.1.2, a seguir.

4.1.1 Análise dos dados da série com variação da temperatura da parede

Nas Tabelas 8, 9 e 10 são apresentados os valores de torque médio ' $\bar{Z}$ ' e temperatura média ' $\bar{T}$ ' do PET, PET com 2,5% de argila e PET com 7,5% de argila, respectivamente, nos 2 minutos finais de processamento, entre 10 e 12 min, para cada ensaio da série com variação da temperatura da parede da câmara.

Tabela 8- Valores médios de torque e temperatura da amostra nos 2 minutos finais do processamento do PET puro a diferentes temperaturas de parede da câmara e 180 rpm.

Temperatura da parede da câmara (°C)	$\bar{Z}$ (Nm)	$\bar{T}$ (°C)
265	3,5	272,2
275	2,3	278,7
285	1,6	289,7

Fonte: A autora (2021).

Tabela 9- Valores médios de torque e temperatura da amostra nos 2 minutos finais do processamento do PET/2,5% de argila a diferentes temperaturas de parede da câmara e 180 rpm.

Temperatura da parede da câmara (°C)	$\bar{Z}$ (Nm)	$\bar{T}$ (°C)
265	3,5	272,2
275	2,2	280,0
285	1,6	288,6

Fonte: A autora (2021).

Tabela 10- Valores médios de torque e temperatura da amostra nos 2 minutos finais do processamento do PET/7,5% de argila a diferentes temperaturas de parede da câmara e 180 rpm.

Temperatura da parede da câmara (°C)	$\bar{Z}$ (Nm)	$\bar{T}$ (°C)
265	2,8	270,0
275	1,8	278,4
285	1,3	288,6

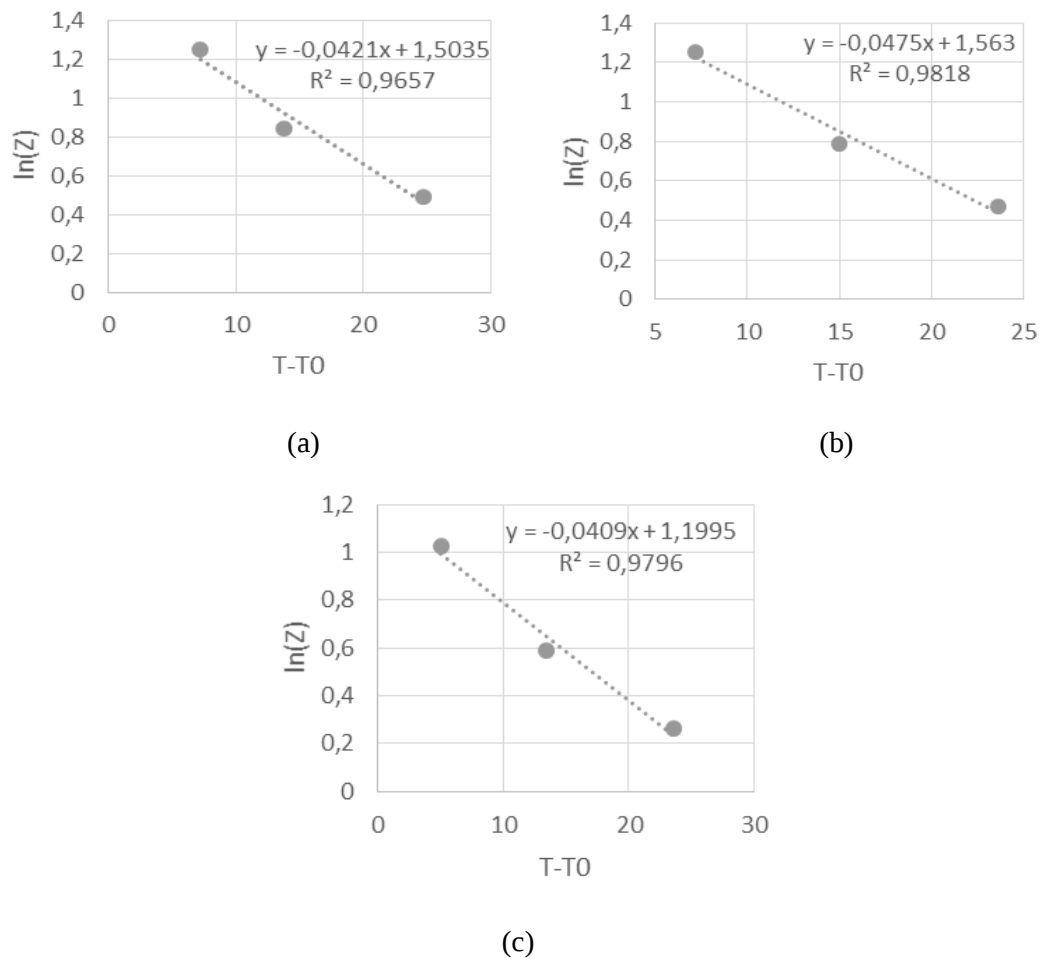
Fonte: A autora (2021).

Comparando-se os dados das Tabelas 8 e 9, vê-se que, para cada temperatura de parede, a adição de 2,5% da organoargila ao PET praticamente não alterou o torque médio final nem a temperatura média final do fundido em relação ao polímero puro; por outro lado, comparando-se os dados da Tabela 10 com os das duas anteriores, vê-se que, para cada temperatura de parede, a adição de 7,5% da organoargila levou a uma queda no valor de torque médio final, o que pode ser um indício de degradação da matriz na presença desta maior quantidade de argila. A leve diminuição da temperatura final nestes casos pode ser decorrente da diminuição do torque, que leva a uma menor dissipação viscosa.

Os dados obtidos nesta série permitem obter o valor de ‘ $n\beta$ ’ (produto do índice de pseudoplasticidade pelo coeficiente de temperatura exponencial da viscosidade) do PET e de cada um de seus nanocompósitos da seguinte forma: aplicando-se logaritmo neperiano em ambos os membros da Equação 4, obtém-se uma relação linear entre $\ln(Z)$ e $(T-T_0)$ em que o coeficiente angular corresponde a ‘ $-n\beta$ ’. Adotando-se T_0 como 265 °C (T_0 é uma temperatura de referência arbitrária) e usando-se os valores de Z e T médios (Tabelas 8, 9 e 10), fez-se a regressão linear dos dados de $\ln(\bar{Z})$ em função de $(\bar{T}-T_0)$ para cada material e, a partir do coeficiente angular, determinou-se ‘ $n\beta$ ’. Na Figura 18, são apresentadas as regressões lineares e as equações das retas, que resultaram nos valores de ‘ $n\beta$ ’ de aproximadamente 0,04 K⁻¹ para o PET e o PET com 7,5% de argila e 0,05 K⁻¹ para o PET com 2,5% de argila.

No trabalho de Andrade *et al.* (2021), onde se utilizou reometria de torque para caracterização de PET grau garrafa com viscosidade intrínseca $0,85 \pm 0,02$ dL.g⁻¹, o valor do coeficiente de temperatura da viscosidade encontrado (equivalente ao produto $n\beta$) foi de 0,053 °C⁻¹. De acordo com Canedo (2017), o coeficiente exponencial de temperatura da viscosidade newtoniana (equivalente ao β) varia entre 0,02 °C⁻¹, para polímeros como polipropileno e polietileno de alta densidade, e 0,2 °C⁻¹, para polímeros como policloreto de vinila. Desta forma, os valores de $n\beta$ encontrados neste trabalho estão em concordância com dados da literatura.

Figura 18- Regressões lineares para determinação de $n\beta$ de (a): PET puro; (b): PET- 2,5% C20A e (c): PET- 7,5% C20A.



Fonte: A autora (2021).

4.1.2 Análise dos dados da série com variação da rotação

É possível obter o valor do índice de pseudoplasticidade ‘ n ’ dos materiais a partir dos dados desta série e do resultado da série anterior. No caso desta série, três parâmetros presentes na Equação 4 variam: Z , T e N . Porém, pode-se descontar a variação da temperatura por meio do uso da Equação 5, ajustando os dados de Z para uma temperatura fixa T^* arbitrária, e usando-se na Equação 5 o valor de ‘ $n\beta$ ’ já determinado na série anterior para cada material. Nas Tabelas 11, 12 e 13, para o PET, o PET 2,5% de argila e o PET 7,5% de argila, respectivamente, são expostos os valores médios de Z e T e os valores de Z^* (para $T^*=265$ °C) para os dois minutos finais de cada ensaio desta série com variação de rotação.

Tabela 11- Valores médios de torque, temperatura da amostra e torque corrigido nos 2 minutos finais do processamento do PET puro a diferentes rotações e 265 °C de temperatura de parede da câmara.

Rotação (N) (rpm)	$\bar{Z}$ (Nm)	$\bar{T}$ (°C)	Z^* (Nm)
60	1,1	265,8	1,1
120	2,4	269,4	2,9
180	3,5	272,2	4,7

Fonte: A autora (2021).

Tabela 12- Valores médios de torque, temperatura da amostra e torque corrigido nos 2 minutos finais do processamento do PET/2,5% argila a diferentes rotações e 265 °C de temperatura de parede da câmara.

Rotação (N) (rpm)	$\bar{Z}$ (Nm)	$\bar{T}$ (°C)	Z^* (Nm)
60	0,1	266,2	0,1
120	2,5	267,9	2,8
180	3,5	272,2	5,0

Fonte: A autora (2021).

Tabela 13- Valores médios de torque, temperatura da amostra e torque corrigido nos 2 minutos finais do processamento do PET/7,5% argila a diferentes rotações e 265 °C de temperatura de parede da câmara.

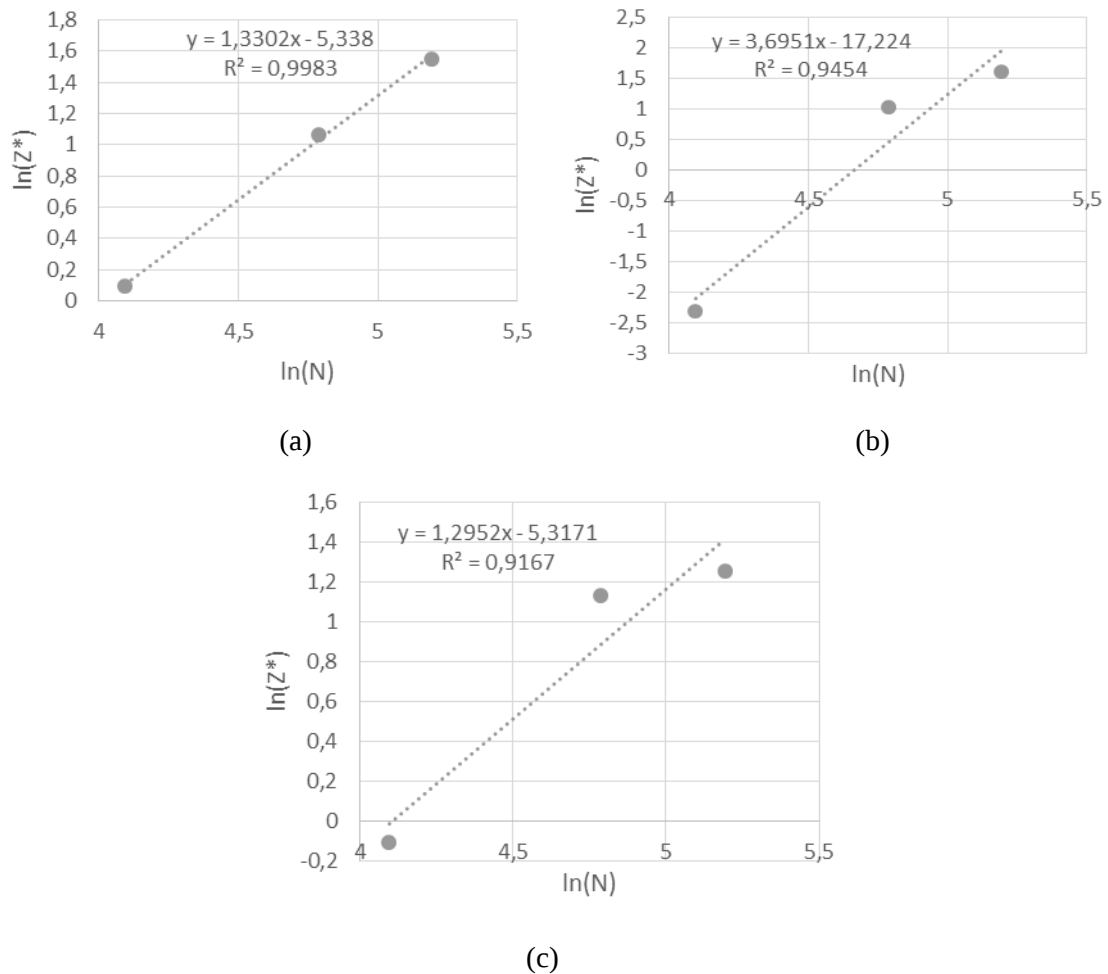
Rotação (N) (rpm)	$\bar{Z}$ (Nm)	$\bar{T}$ (°C)	Z^* (Nm)
60	0,9	266,2	0,9
120	2,7	268,5	3,1
180	2,8	270,0	3,5

Fonte: A autora (2021).

No caso desta série, não foi possível identificar um padrão na influência da argila.

Considerando os dados de Z^* , associados a uma temperatura fixa T^* , em vez de $Z(T)$, e aplicando-se logaritmo neperiano na Equação 4, obtém-se uma relação linear de $\ln(Z^*)$ em função de $\ln(N)$, em que o coeficiente angular é 'n'. Na Figura 19 estão representadas as regressões lineares relativas a esta série e as equações das retas correspondentes.

Figura 19- Regressões lineares para determinação de 'n' de (a) PET puro; (b) PET- 2,5% C20A e (c) PET- 7,5% C20A.



Fonte: A autora (2021).

Foi possível observar que o uso do modelo apresentado na Equação 4 resultou em valores do índice de pseudoplasticidade 'n' maiores que 1, indicando comportamento dilatante e não pseudoplástico, característico desse tipo de resina polimérica, como apresentado na seção 2.5. No trabalho de Andrade *et al.* (2021), por exemplo, o índice de pseudoplasticidade encontrado para o PET grau garrafa, em testes com velocidades de rotação dos rotores entre 30 e 120 rpm, foi de 0,78.

Não foi possível identificar por qual razão o modelo apresentou resultados inesperados no presente trabalho. Foram testadas as seguintes variações para os cálculos relativos ao PET puro:

- Tentou-se refinar o ajuste de temperatura, substituindo na Equação 5 o fator de deslocamento pelo do modelo de Arrhenius, indicado na Equação 17:

$$\alpha_T = \exp\left[\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T^*} - \frac{1}{T}\right)\right] \quad (17)$$

No entanto, com o uso deste fator, o resultado alterou muito pouco, apenas na segunda casa decimal de ‘n’;

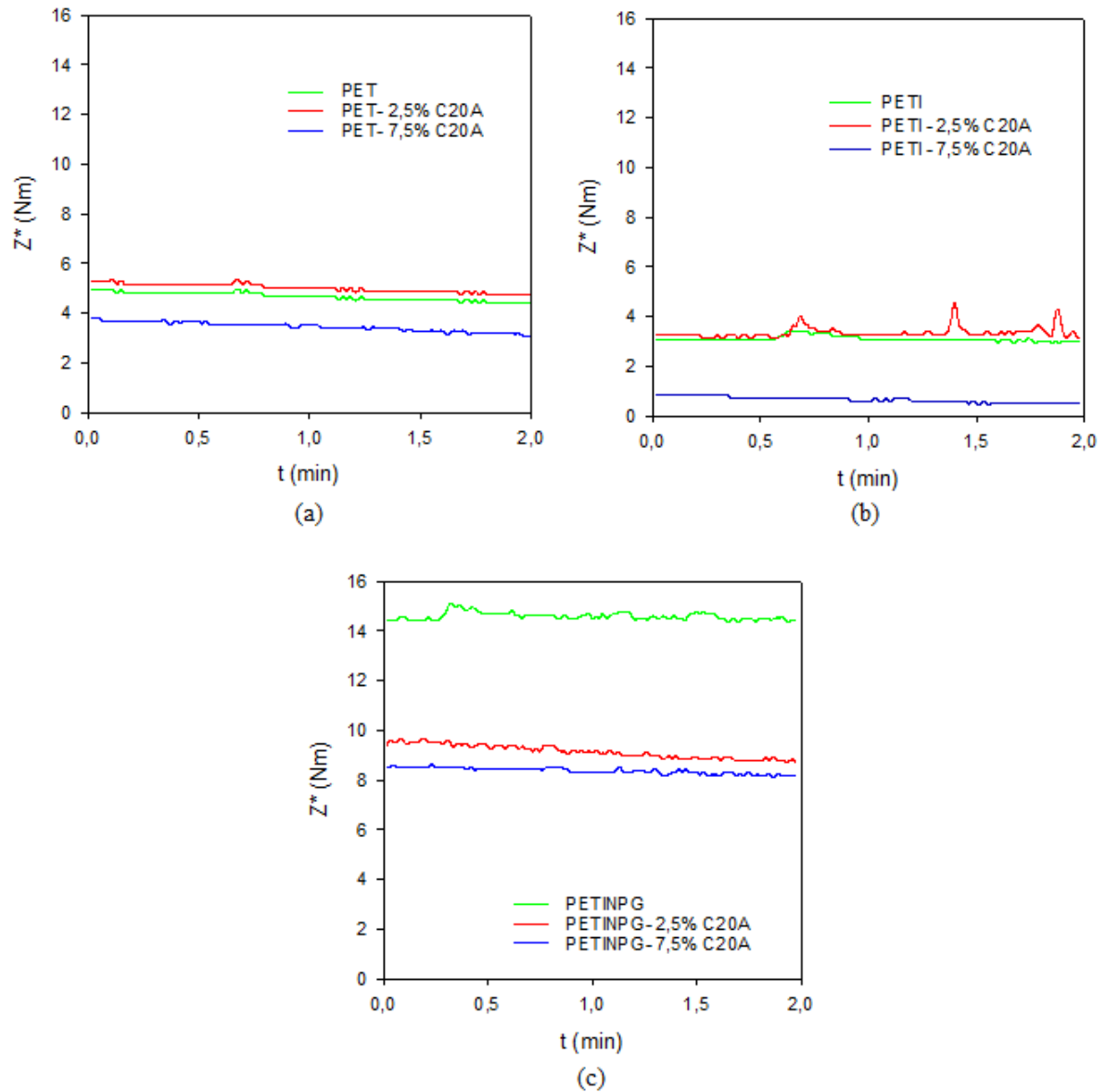
- Supondo que torque e temperatura não estivessem bem estabilizados nos 2 minutos finais, foram refeitos os cálculos utilizando o valor final de Z e T em vez dos valores médios; neste caso, o ‘n’ mudou de 1,33 para 1,22;
- Considerando que a temperatura de referência ‘T₀’ ou ‘T*’ escolhida, de 265 °C, estivesse muito abaixo das temperaturas medidas nas amostras no final do processamento e que isto estivesse distorcendo os dados de torque ajustado (talvez extrapolando o intervalo de aplicação do modelo), foram refeitos os cálculos adotando 275 °C como referência (por ser mais próximo da temperatura medida); neste caso, o ‘n’ passou de 1,33 para 1,29.

Todas as modificações analisadas continuaram gerando valor de ‘n’ maior que 1. Nos trabalhos de pesquisa realizados pelo grupo, este modelo já foi usado para cálculo do índice de pseudoplasticidade em trabalhos como os de Lima *et al.* (2019) e Sousa *et al.* (2019), ambos para materiais à base de policaprolactona, resultando em valores dentro do esperado, assim como o supracitado trabalho de Andrade *et al.* (2021). Considerando que o foco do presente trabalho estava nas propriedades térmicas dos materiais estudados, a investigação aprofundada da aplicabilidade do modelo reológico não pôde ser contemplada até a conclusão desse trabalho.

4.1.3 Degradação durante o processamento

A partir da Equação 5 e dos valores de $n\beta$ calculados para o PET e seus nanocompósitos, foram calculados os torques corrigidos para o PET e seus nanocompósitos sob a condição de processamento de 265 °C e 180 rpm, para o PETI e seus nanocompósitos e para o PETINPG e seus nanocompósitos. Para PET, PETI e os nanocompósitos destas matrizes, os torques foram corrigidos para a temperatura de 265 °C, já para o PETINPG e seus nanocompósitos, foram corrigidos para 222 °C, de modo a ficar próximo da temperatura real da amostra e não gerar muito erro no uso do modelo. Na Figura 20 são apresentados os torques corrigidos no intervalo dos 2 minutos finais do processamento.

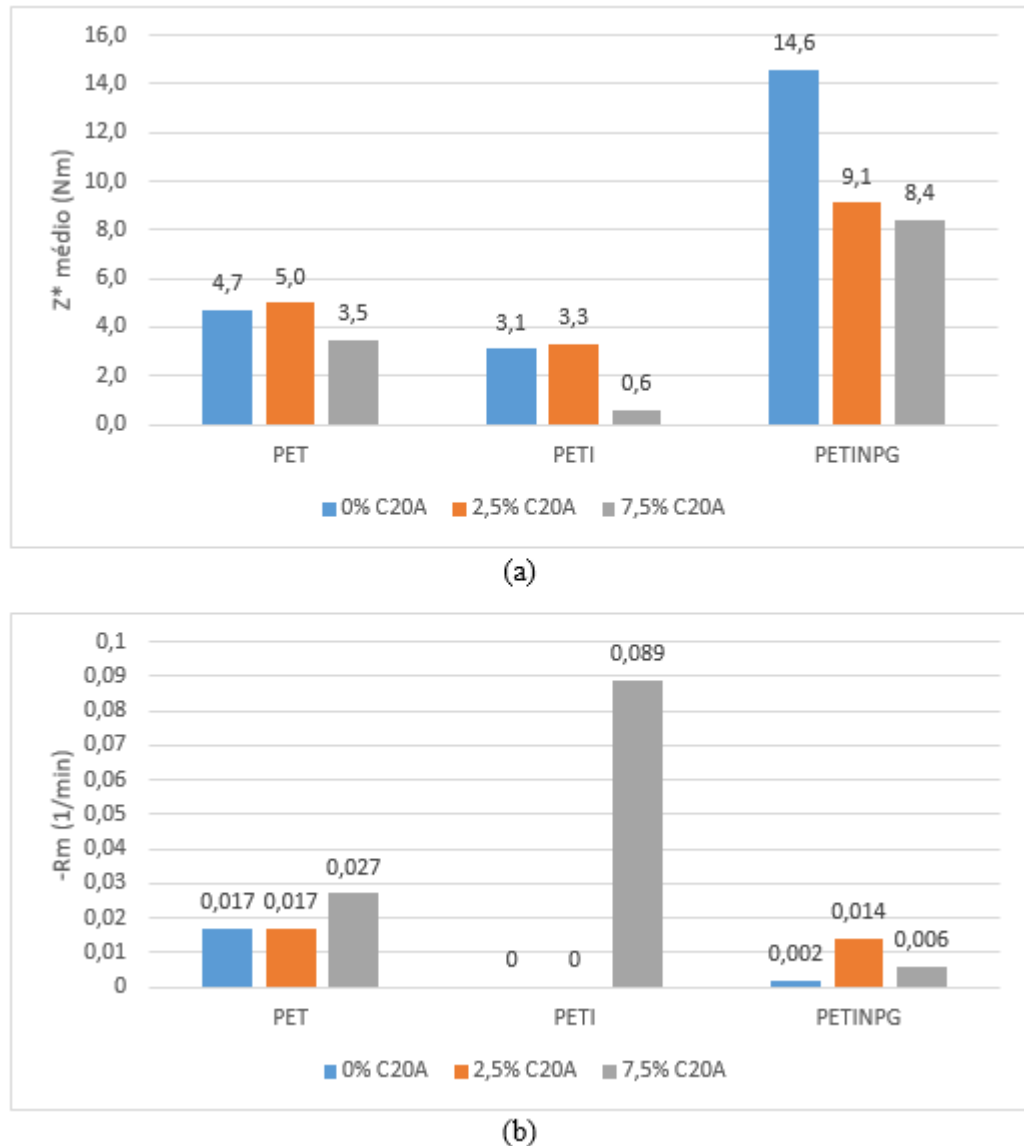
Figura 20- Torques corrigidos nos 2 minutos finais de processamento. (a) PET e seus nanocompósitos, corrigidos a $T^*=265\text{ }^{\circ}\text{C}$; (b) PETI e seus nanocompósitos, corrigidos a $T^*=265\text{ }^{\circ}\text{C}$; (c) PETINPG e seus nanocompósitos, corrigidos a $T^*=222\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Fonte: A autora (2021).

No Apêndice B, consta a Tabela B1, onde estão listados os valores médios de Z^* nos dois minutos finais de processamento de cada amostra citada, bem como sua taxa de variação dZ^*/dt e os parâmetros R_z e R_m , calculados conforme descrito na seção 2.5.1, considerando $\alpha = 3,5$. A Figura 21-a ilustra os dados de torque corrigido médio $\bar{Z}^*$ e a Figura 21-b a taxa de variação da massa molar média ' R_m ' relativos a cada material.

Figura 21- Indicativos de degradação durante processamento: (a) torque corrigido médio e (b) taxa de diminuição da massa molar média.



Fonte: A autora (2021).

Como o torque é proporcional à viscosidade do fluido para temperatura constante, que é o caso, já que os torques foram corrigidos para uma temperatura fixa, o torque corrigido médio nos dois minutos finais ' $\overline{Z^*}$ ' reflete a viscosidade do material ao fim do processamento, sendo afetado pelo efeito da degradação ocorrida desde o início do processamento. Por sua vez, a taxa de diminuição da massa molar média ' R_m ' reflete o percentual de queda da massa molar nos momentos finais do processamento, ou seja, a degradação *em curso nos instantes finais* sem, no entanto, indicar o quanto foi degradado antes deste período final.

A partir da Figura 21, observa-se que para o PET e o PETI, o acréscimo de 2,5% de argila leva a um pequeno aumento em Z^* , sugerindo viscosidade ligeiramente maior com a adição de argila, enquanto a queda relativa da massa molar (R_m) quase não se altera, ou seja, a adição de 2,5% de argila torna esses materiais levemente mais viscosos, por conta do atrito interno do polímero com a argila, sem favorecer a degradação. Com a inserção de 7,5% de argila, estas duas matrizes apresentaram R_m de módulo maior, indicando incremento na degradação em curso nos dois minutos finais, e Z^* menor que da matriz pura, refletindo a degradação já ocorrida, que levou à queda de viscosidade. Para o PETINPG, qualquer das adições de argila leva a uma queda em Z^* e aumento na taxa de degradação em relação ao polímero puro, indicando também degradação na presença da argila.

Não é frequente na literatura o estudo da reometria de torque de nanocompósitos de PET com argila em misturador interno, no entanto, uma análise reológica frequentemente realizada é a de reometria de placas paralelas, a qual indica que a viscosidade complexa do PET diminui com a inserção de nanoargila (CALDERAS *et al.*, 2011; GHANBARI *et al.*, 2013; DINI *et al.*, 2014; MAJDZADEH-ARDAKANI *et al.*, 2017), o que alguns autores, como Ghanbari *et al.* (2013) e Dini *et al.* (2014), atribuem à degradação da matriz.

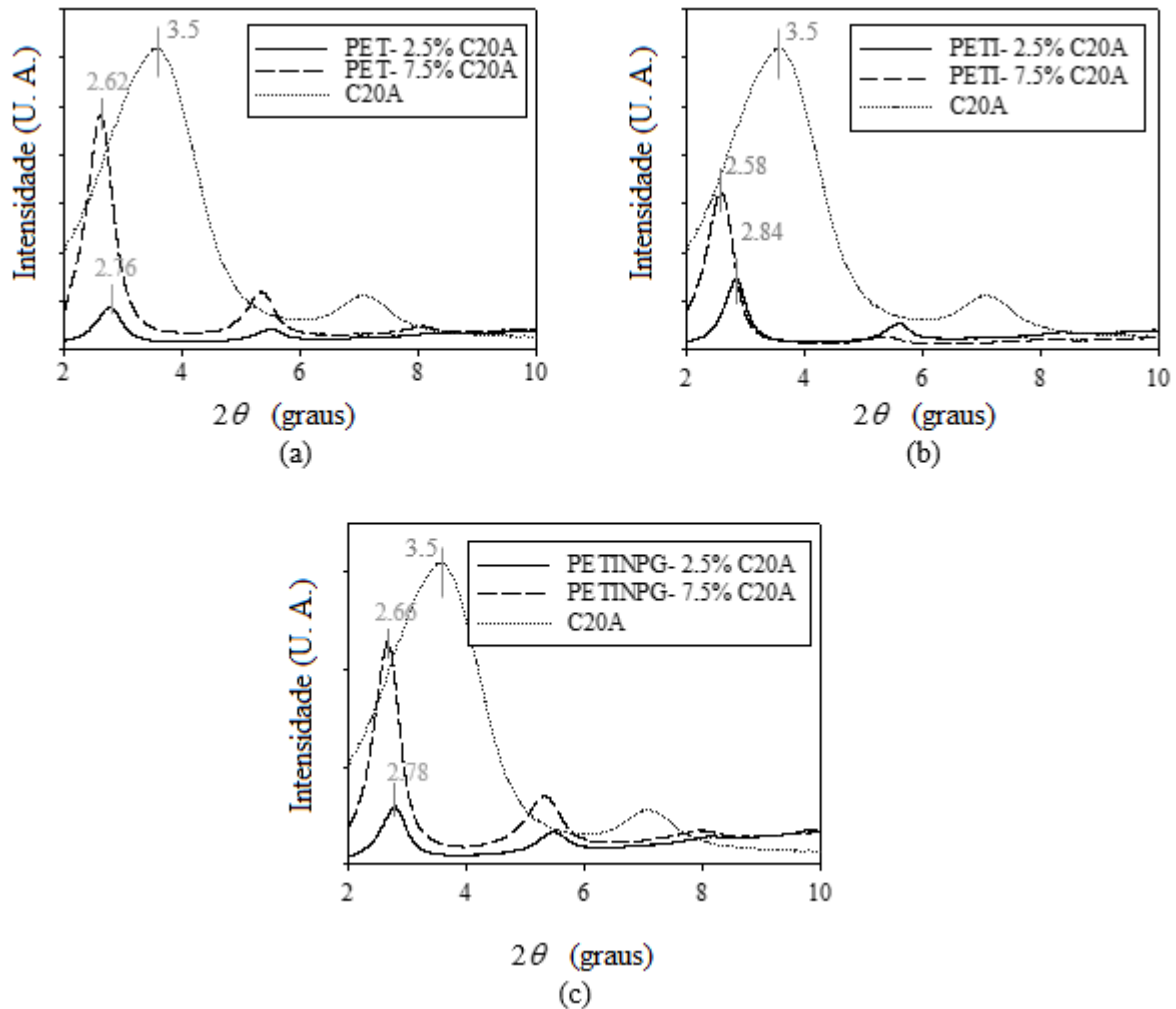
Comparando-se as diferentes matrizes com relação à queda de massa molar, vê-se que a que mais foi afetada pela presença da argila foi o PETI, que saiu de 0% de queda da massa molar no polímero puro para uma queda de 9% por minuto com a presença de 7,5% de argila, apresentando também, nesta condição, o menor valor de Z^* médio, indicando menor viscosidade e maior degradação sofrida. A questão da degradação térmica dos materiais será melhor elucidada na seção 4.3.

4.2 ANÁLISE POR DRX

Os difratogramas de raios X da organoargila e dos nanocompósitos podem ser vistos na Figura 22, onde se destaca a posição dos picos referentes ao espaçamento basal da argila em cada caso. Foi possível observar que a intensidade dos picos aumenta com o teor de argila, dado que uma maior concentração de argila aumenta a intensidade da difração. Os nanocompósitos apresentaram picos deslocados para a esquerda (2θ menores) em relação à organoargila pura, indicando um maior espaçamento basal ' d_{001} ' nos nanocompósitos, o que sugeriu haver intercalação das plaquetas de argila com a matriz polimérica.

Na Tabela 14, são apresentados os valores de ' d_{001} ' para cada amostra, calculados através da Equação de Bragg (Eq. 1).

Figura 22- Difractogramas de raios X da argila e dos nanocompósitos com (a): matriz de PET; (b) matriz de PETI e (c) matriz de PETINPG. Os números indicados nos picos correspondem ao valor de 2θ na posição de máxima intensidade.



Fonte: A autora (2021).

Tabela 14- Espaçamento basal da argila.

Material	Teor de Cloisite 20A	Posição do pico (2θ)	d_{001} (nm)
-	Pura	3,50	2,52
PET	2,5%	2,76	3,20
PETI	2,5%	2,84	3,11
PETINPG	2,5%	2,78	3,18
PET	7,5%	2,62	3,37
PETI	7,5%	2,58	3,42
PETINPG	7,5%	2,66	3,32

Fonte: A autora (2021).

A partir dos dados da Tabela 14, observa-se que, em todos os nanocompósitos, a argila apresentou espaçamento basal maior do que no seu estado puro, indicando que todos os sistemas são nanocompósitos intercalados. Os três nanocompósitos com 2,5% de argila apresentaram um espaçamento basal com média de 3,16 nm e desvio padrão de 0,05 nm, enquanto os três nanocompósitos com 7,5% de argila apresentaram um espaçamento basal com média de 3,37 nm e desvio padrão de 0,05 nm; assim, por meio dos testes estatísticos, foi confirmado com 95% de confiança que os nanocompósitos com 7,5% de argila apresentaram espaçamento intercamadas significativamente diferente dos nanocompósitos com 2,5% de argila, o que indica que houve maior intercalação da argila pelas cadeias poliméricas nos nanocompósitos com maior teor de argila. Uma hipótese para explicar este resultado seria que, com maior quantidade de carga, o atrito interno no material durante o cisalhamento seria maior, favorecendo a interação do polímero com a argila e, conseqüentemente, o fenômeno de intercalação. Vidotti *et al.* (2007), que trabalharam com nanocompósitos de PET com a organoargila Cloisite 20A, também encontraram tendência semelhante nos seus resultados: a organoargila pura apresentou espaçamento basal de 2,45 nm, o nanocompósito com 1% de C20A apresentou 3,25 nm, o nanocompósito com 3% de C20A apresentou 3,36 nm e o nanocompósito com 5% de C20A apresentou 3,4 nm.

A relativa intensidade dos picos está relacionada com o número de estruturas dispersivas, enquanto a largura dos picos está relacionada com a distribuição por tamanhos das estruturas no domínio dispersivo; assim, o formato estreito e alto dos picos apresentados pelos nanocompósitos indica a presença de tactoides numerosos e com espaçamentos basais semelhantes (DAVIS *et al.*, 2002; TODOROV; VIANA, 2007). Como os picos foram relativamente estreitos, isto indica que a intercalação ocorreu de forma relativamente uniforme nas partículas de argila. O segundo pico de cada curva corresponde ao espaçamento d_{002} da argila (DURMUS; KASGOZ; MACOSKO, 2007).

A variação da matriz (tipo de polímero usado) não alterou significativamente o espaçamento basal da argila, ou seja, a copolimerização do PET, nos casos presentes, não afetou a capacidade de intercalação da argila pela matriz. Na literatura pode-se encontrar exemplo de caso em que a copolimerização do PET pôde melhorar a compatibilidade da matriz com nanoargila, como no trabalho de Li *et al.* (2006), em que a introdução de cadeias de poliamida 6 ao PET levou a uma melhor dispersão da montmorilonita na matriz polimérica, como

mentionado na seção 2.4.2. Este caso decorre do fato de que existe uma forte interação entre a poliamida 6 e a superfície da argila, como mostrado no trabalho de Liu, Qi e Zhu (1999).

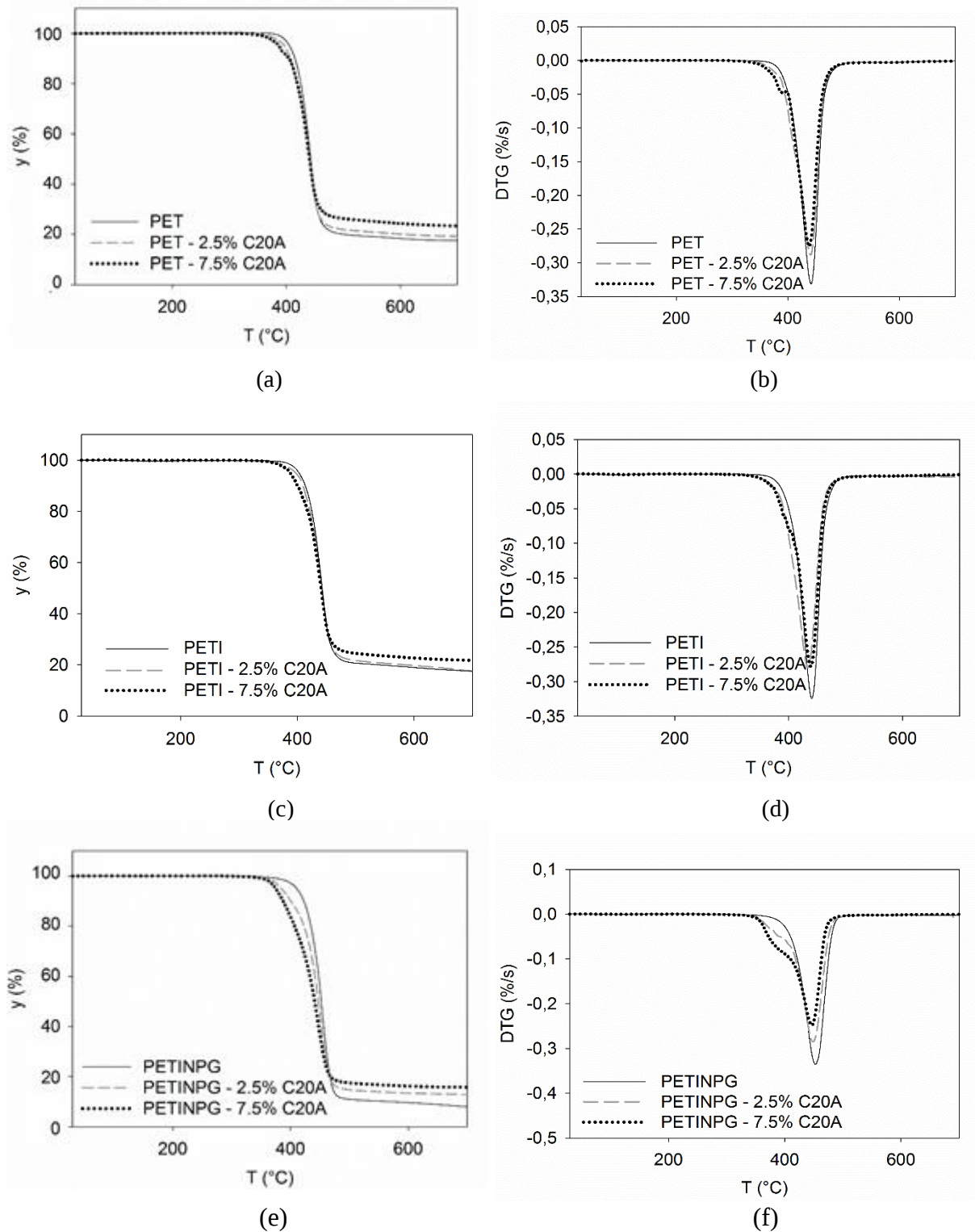
4.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A Figura 23 apresenta as curvas TGA/DTG para cada material analisado. As temperaturas de início de degradação extrapolado (T_{onset}) e as temperaturas de pico do DTG, em que a taxa de degradação é máxima (T_{peak}) estão apresentadas na Tabela 15, juntamente com a massa normalizada (y) residual.

A partir da Tabela 15, pode-se perceber que a adição da argila levou a uma diminuição de todos os valores de T_{onset} e da maioria dos valores de T_{peak} , indicando uma leve diminuição da estabilidade térmica dos nanocompósitos, aspecto que será mais evidenciado através do cálculo da energia de ativação de pirólise pelo método de Broido na seção seguinte. A queda da estabilidade térmica destes materiais com a inserção da organoargila pode ser, em parte, devida à presença de cátion quaternário de amônio, modificador orgânico da argila, o qual se decompõe termicamente produzindo amônia e a oleofina correspondente, de acordo com o mecanismo de Hofmann (MARRAS; ZUBURTIKUDIS; PANAYIOTOU, 2007). Xie *et al.* (2001) mostraram que a temperatura de início de degradação da montmorilonita modificada com diferentes sais quaternários de alquil-amônio foi inferior a 200 °C, sendo a degradação inicial do surfactante pela reação de eliminação de Hofmann. Além disso, a degradação do modificador orgânico cria sítios ácidos de Lewis na argila, que podem catalisar a pirólise do polímero (DIMITRY; MANSOUR; SAAD, 2016).

Percebe-se, ainda, que a matriz de PETINPG é a que sofre maior queda na temperatura de degradação com a adição de argila, o que pode ser um reflexo da degradação sofrida por esta matriz durante o processamento no misturador interno, discutida na seção 4.1.3.

Figura 23- Curvas de (a) TG e (b) DTG do PET e seus nanocompósitos; curvas de (c) TG e (d) DTG do PETI e seus nanocompósitos; curvas de (e) TG e (f) DTG do PETINPG e seus nanocompósitos.



Fonte: A autora (2021).

Tabela 15- Resultados da análise de TGA

Material	T _{onset} (°C)	T _{peak} (DTG) (°C)	y residual (%)
PET	418	441	17,4
PET- 2,5% C20A	412	441	19,2
PET- 7,5% C20A	410	438	23,3
PETI	417	441	17,5
PETI- 2,5% C20A	412	434	17,5
PETI- 7,5% C20A	407	439	21,7
PETINPG	430	453	7,9
PETINPG- 2,5% C20A	419	448	12,8
PETINPG- 7,5% C20A	407	446	15,7

Fonte: A autora (2021).

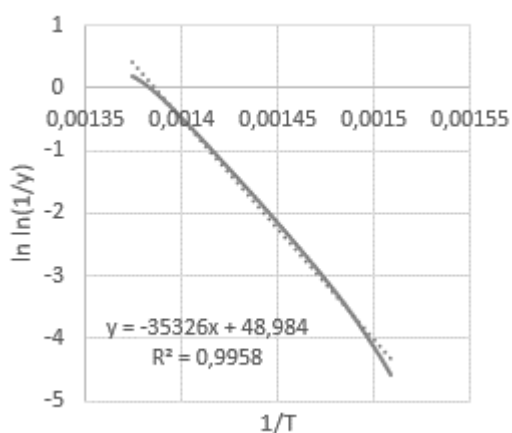
A partir da Tabela 15, vê-se também que, no caso dos polímeros puros, o PET e o PETI apresentaram cerca de 17% de massa residual, enquanto o PETINPG apresentou um valor bem menor, cerca de 8%. Estes resultados são semelhantes aos encontrados por Holland e Hay (2002), cujo estudo mostrou que: a) dois diferentes tipos de PET comercial, copolimerizados com pequenas quantidades de ácido isoftálico e dietilenoglicol, apresentaram massas residuais de 18 a 20%, sendo este resíduo não volátil composto quase que totalmente de anéis aromáticos, provavelmente consistindo numa rede de anéis interconectados, e b) outros poliésteres sintetizados com maior teor de dietilenoglicol e ácido isoftálico apresentaram massas residuais menores, o que foi atribuído a uma maior flexibilidade de cadeias e ângulos de ligação mais favoráveis a reações de degradação.

É possível observar também, a partir da Tabela 15, que os nanocompósitos apresentam massas residuais maiores que os polímeros puros correspondentes; isto é esperado, pois a organoargila é formada majoritariamente por material inorgânico que não se volatiliza, basta observar na tabela de dados da Cloisite 20A (Tabela 6) que a perda de massa por ignição desta argila é de apenas 38%, ou seja, a maior parte deste material não se volatiliza nem na degradação térmica oxidativa.

4.3.1 Cálculo da energia de ativação de pirólise pelo método de Broido

O método de Broido (Eq. 7) foi utilizado para determinar a energia de ativação da reação de pirólise de cada material. Para isso, foram plotados os dados de $\ln \ln(1/y)$ em função de $1/T$ para cada material; todos os gráficos destes plots constam nas figuras do Apêndice C, sendo apresentado na Figura 24 apenas o do PET puro, para ilustração.

Figura 24- Plot da aplicação do método de Broido aos dados termogravimétricos do PET. Apenas pontos no intervalo de $0,3 < y < 0,99$.



Fonte: A autora (2021).

De acordo com o método de Broido, os coeficientes angulares encontrados nas regressões lineares destes dados correspondem a $-E_a/R$; sendo assim, multiplicando-se estes coeficientes por $-R$ (sendo $R=1,99$ cal/mol K, a constante universal dos gases perfeitos), foram calculados os valores de energia de ativação, que estão expostos na Tabela 16.

Como se pode observar a partir da Tabela 16, para os três diferentes polímeros, a energia de ativação da pirólise diminui consideravelmente com a adição de argila, com redução entre 21 e 36% nos casos presentes, evidenciando que a organoargila diminuiu a estabilidade térmica dos materiais. Este considerável decréscimo da energia de ativação, comparado às pequenas diferenças em valores de temperaturas características, é um bom exemplo de como a abordagem do método de Broido é mais sensível para captar diferenças no comportamento de pirólise do que a determinação de valores de temperaturas associadas à degradação térmica.

Tabela 16- Resultados da energia de ativação de pirólise de cada material

Material	Energia de ativação de pirólise E_a (kcal/mol)
PET	70,3
PET- 2,5% C20A	55,5
PET- 7,5% C20A	45,1
PETI	63,1
PETI- 2,5% C20A	49,9
PETI- 7,5% C20A	46,0
PETINPG	56,7
PETINPG- 2,5% C20A	41,3
PETINPG- 7,5% C20A	39,8

Fonte: A autora (2021).

No entanto, considerando que as temperaturas de processamento de materiais à base de PET vão geralmente até cerca de 285 °C (ou até menores, no caso de copolímeros menos cristalinos), e observando-se que todos os valores de T_{onset} estão acima de 400 °C, pode-se considerar que as temperaturas de degradação encontradas permaneceram muito acima das temperaturas típicas de processamento.

O intervalo de dados usado para regressão linear foi apenas entre $y=0,99$ e $y=0,3$, pois houve pequenas flutuações de y no início do aquecimento e, no fim, houve um desvio considerável da reta motivado pela formação de resíduo sólido (as amostras não se volatilizaram completamente, principalmente pela presença da argila), sendo este um dos fatores facilmente identificáveis no plot de Broido, como já mostrado na simulação de Broido (1969).

4.4 DSC- INVESTIGAÇÕES PRELIMINARES

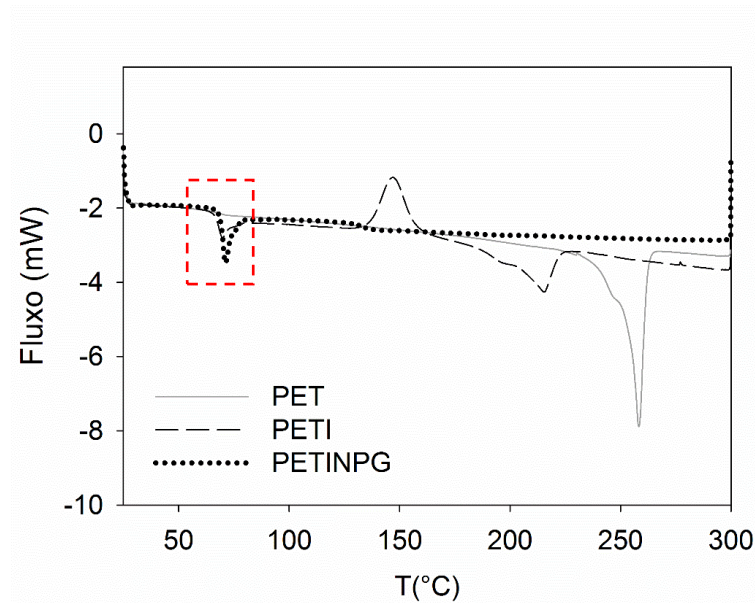
Nesta seção são apresentados resultados referentes à primeira etapa de testes de DSC, com taxa de aquecimento/resfriamento de 10 °C/min.

4.4.1 Eventos térmicos

As investigações iniciais foram realizadas com testes não isotérmicos com taxa de aquecimento/resfriamento de 10 °C/min. As Figuras 25, 26 e 27 apresentam as curvas de DSC do PET, PETI e PETINPG para cada um dos segmentos dinâmicos: aquecimento, resfriamento

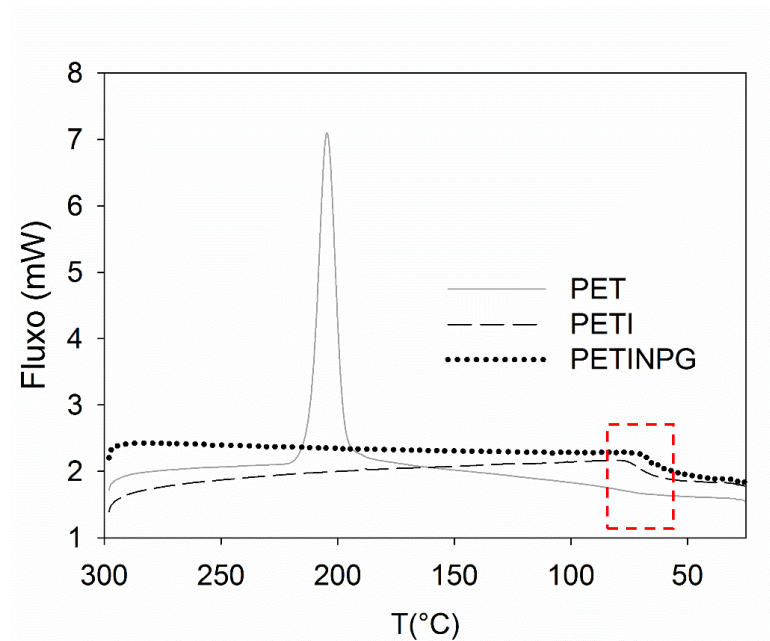
e reaquecimento. O estágio isotérmico a 300 °C por 3 minutos (entre o aquecimento e o resfriamento, como indicado na seção de métodos) foi realizado apenas para garantir completa fusão dos materiais e nenhum evento térmico foi estudado neste estágio.

Figura 25-Curvas de DSC dos polímeros puros no primeiro aquecimento a 10 °C/min. O retângulo tracejado em vermelho sinaliza o evento de transição vítrea.



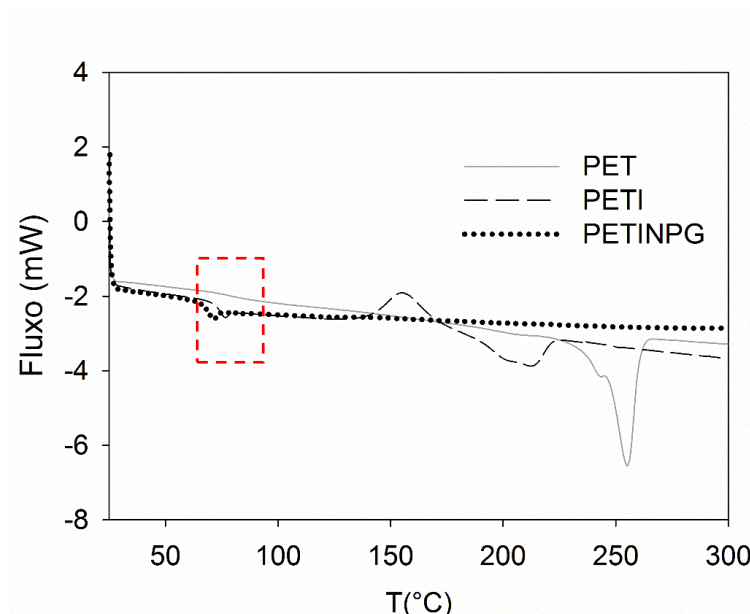
Fonte: A autora (2021).

Figura 26-Curvas de DSC dos polímeros puros no resfriamento a 10 °C/min. O retângulo tracejado em vermelho sinaliza o evento de transição vítrea.



Fonte: A autora (2021).

Figura 27- Curvas de DSC dos polímeros puros no segundo aquecimento a 10 °C/min. O retângulo tracejado em vermelho sinaliza o evento de transição vítrea.



Fonte: A autora (2021).

Os sinais de DSC para os nanocompósitos com Cloisite 20A foram muito semelhantes aos das Figuras 25, 26 e 27, tendo cada nanocompósito exibido os mesmos tipos de eventos térmicos que o respectivo polímero usado como matriz. Os sinais de DSC dos nanocompósitos são apresentados no Apêndice D.

O PET e seus nanocompósitos exibiram cristalização apenas no resfriamento (cristalização a partir do fundido), enquanto o PETI e seus nanocompósitos apresentaram cristalização a frio (tanto no primeiro como no segundo aquecimento) e desprezível cristalização a partir do fundido. A análise dos dados nos casos de cristalização a frio foi focada no evento do reaquecimento (segundo aquecimento), uma vez que o primeiro aquecimento foi feito para apagar o histórico térmico das amostras. Vale mencionar que, para os materiais à base de PETI sob aquecimento a 10 °C/min, a cristalização a frio foi imediatamente seguida pela fusão, de forma que os picos de cristalização e fusão estão ligados, sem linha de base entre eles, como pode ser visto na Figura 27. Portanto, os resultados quantitativos da cristalização a frio podem apresentar um pequeno erro associado ao fato de que a fusão pode ter antecipado o fim da cristalização a frio.

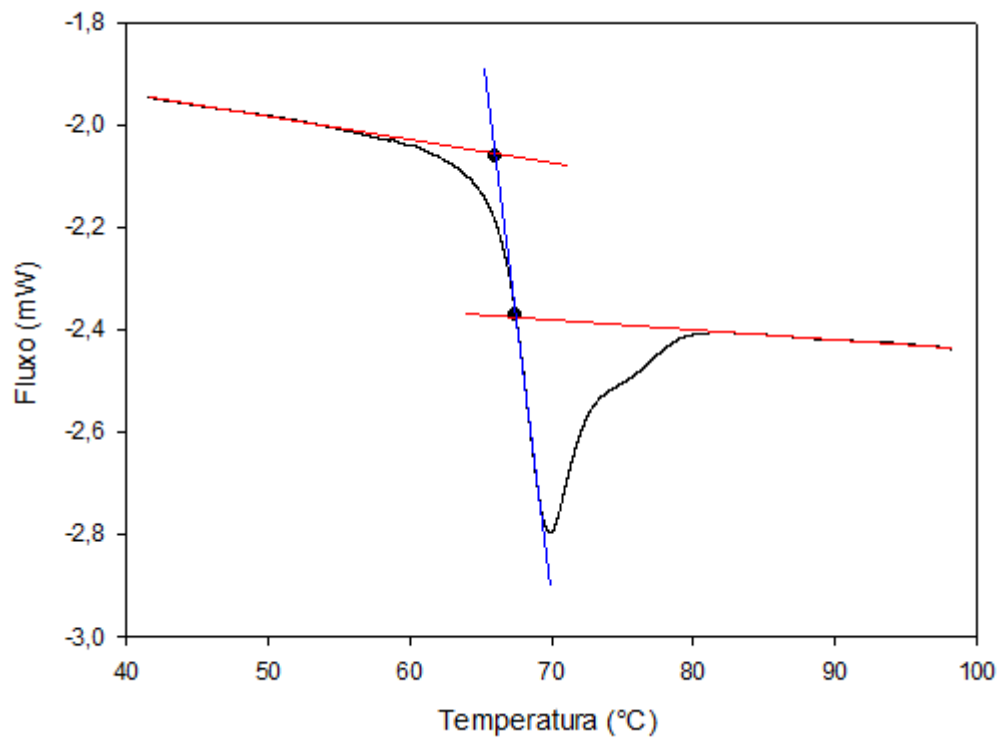
O PETINPG não apresentou cristalização ou fusão, como pode ser visto nas Figuras 25, 26 e 27; portanto, apenas a transição vítrea foi analisada para o PETINPG e seus nanocompósitos, que são todos amorfos.

Esta diferença de comportamentos de cristalização entre as matrizes já era esperada, dado que a propensão à cristalização está relacionada à regularidade das cadeias poliméricas e a inserção de comonômeros diminui esta regularidade; além disso, conforme indicado na Tabela 7, sobre a composição das matrizes poliméricas, o percentual de unidades monoméricas diferentes das originais do PET é maior para o PETINPG do que para o PETI, daí o PETINPG ser o menos propenso à cristalização. Na seção 2.4.1 foi mencionada literatura a respeito da diminuição da cristalinidade de copolímeros de PET com ácido isoftálico e neopentilglicol em relação ao homopolímero PET. Desta forma, o comportamento das matrizes com relação à cristalização é justificado pelas suas estruturas moleculares e está de acordo com a literatura.

4.4.2 Transição vítrea

Como foi possível observar nas Figuras 25, 26 e 27, a transição vítrea se apresenta como uma leve mudança na linha de base para o PET (o que se repetiu para seus nanocompósitos), porém apresenta um pico endotérmico para o PETI e o PETINPG (que também se repetiu em seus nanocompósitos). Segundo Ehrenstein *et al.* (2004) e Wagner (2018), este pico endotérmico na transição vítrea é atribuído ao relaxamento de tensões acumuladas no polímero em estado vítreo (imobilizado). Na Figura 28, está apresentado em detalhe um exemplo deste pico e o traçado das retas para cálculo da T_g , conforme metodologia já citada.

Figura 28- Pico de relaxação de cadeias poliméricas na transição vítrea do PETI puro, com traçado das retas para determinação da T_g .



Fonte: A autora (2021).

Na Tabela 17 se encontram os valores de ' T_g ' e ' Δc_g ' calculados para todos os materiais analisados.

Tabela 17- Temperatura de transição vítrea e Δc_g dos materiais analisados.

Material	T_g (°C)	Δc_g (J/g °C)
PET	79,7	0,23
PET - 2,5% C20A	77,7	0,18
PET - 7,5% C20A	76,2	0,20
PETI	66,8	0,36
PETI - 2,5% C20A	65,3	0,35
PETI - 7,5% C20A	65,4	0,34
PETINPG	67,3	0,28
PETINPG - 2,5% C20A	66,0	0,27
PETINPG - 7,5% C20A	65,1	0,31

Fonte: A autora (2021).

A partir da Tabela 17, observa-se que a temperatura de transição vítrea do PET e dos copolímeros sofre uma leve diminuição com o aumento do teor de organoargila; Vidotti *et al.* (2017) haviam reportado tal efeito para nanocompósitos PET/Cloisite 20A. Aqui foi mostrado, portanto, que tal comportamento se repete com os copolímeros PETI e PETINPG. De acordo com Jancar *et al.* (2010), cadeias poliméricas em contato direto com nanopartículas mostram um aumento na mobilidade (com consequente diminuição na T_g) quando as interações polímero-nanopartícula são repulsivas.

Com relação à variação da matriz, os nanocompósitos à base de PETI e PETINPG apresentaram temperaturas de transição vítrea muito próximas entre si e bem abaixo da dos nanocompósitos à base de PET. Isto já era esperado para os nanocompósitos, pois, para os polímeros puros correspondentes às matrizes, já havia sido reportado este comportamento, como em Finelli *et al.* (2004), que mostraram que em copolímeros de PET/poli(isoftalato de etileno) (PEI) a T_g diminuía com o aumento da proporção de PEI, e no trabalho de Srivastava (2017), em que a T_g do PET diminuiu cerca de 10 °C após copolimerização com neopentilglicol. Este fenômeno ocorre pois o PET homopolímero apresenta maior regularidade nas cadeias, gerando maior empacotamento (maior cristalinidade) e menor mobilidade das cadeias, necessitando de maior temperatura para que a parte amorfa se torne borrachosa.

Com relação ao copolímero PET/PEI, a queda da T_g com inserção do PEI também pode ser atribuída pelo método de contribuição de grupos, que estima propriedades termodinâmicas a partir da estrutura molecular dos materiais; segundo Van Krevelen e Te Nijenhuis (2009), grupos fenílicos substituídos em posição ‘para’ (ou ‘tere’, como em tereftalato) tem maior contribuição para a T_g do que grupos fenílicos substituídos em posição ‘meta’ (ou ‘iso’, como em isoftalato).

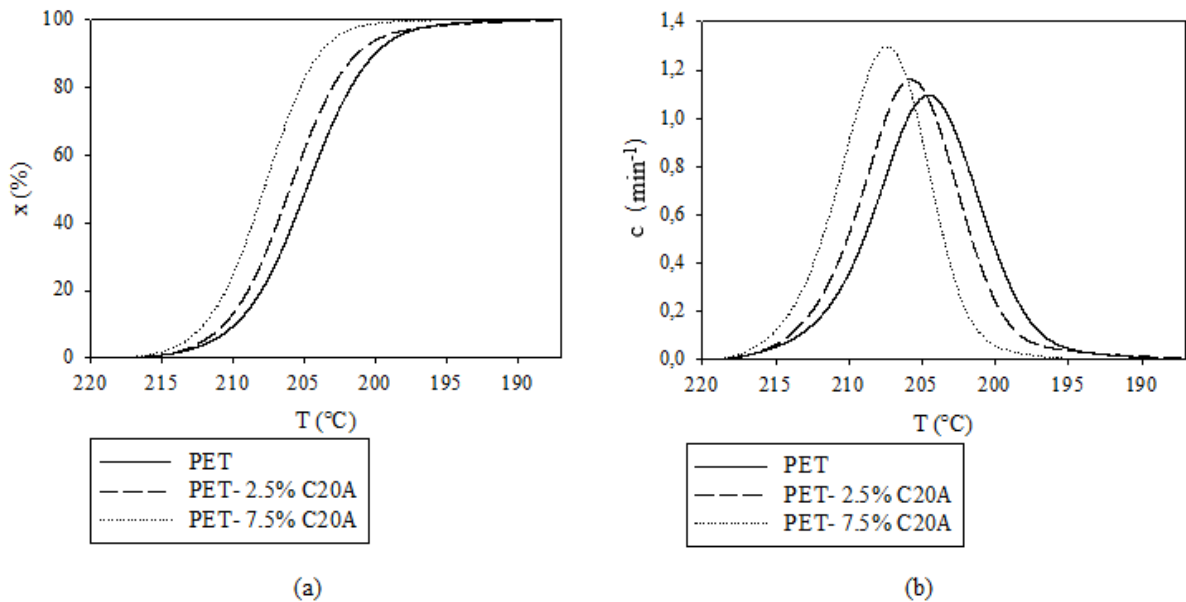
Para os materiais com PET, o cálculo de Δc_g considerou os valores de X_c da Tabela 18 (já que foi escolhida a transição vítrea que ocorre após a cristalização a partir do fundido), enquanto para os materiais com PETI e PETINPG, considerou-se X_c igual a zero (o primeiro por se avaliar antes da cristalização e o segundo por ser amorfo). Levando em consideração que o cálculo do Δc_g envolve o uso do valor de X_c (que pode apresentar um erro na faixa de 10%), pode-se considerar que não há variação significativa neste parâmetro em função do teor de argila para uma mesma matriz polimérica.

4.4.3 Cristalização

Na Figura 29 são apresentados os perfis da cristalinidade relativa e taxa de cristalização em função da temperatura para o PET e seus nanocompósitos, para cristalização a partir do fundido sob taxa de resfriamento de 10 °C/min. A Figura 30 apresenta os perfis análogos para o PETI e seus nanocompósitos, para cristalização a frio sob taxa de aquecimento de 10 °C/min e a Tabela 18 resume alguns dos parâmetros de cristalização para estes materiais.

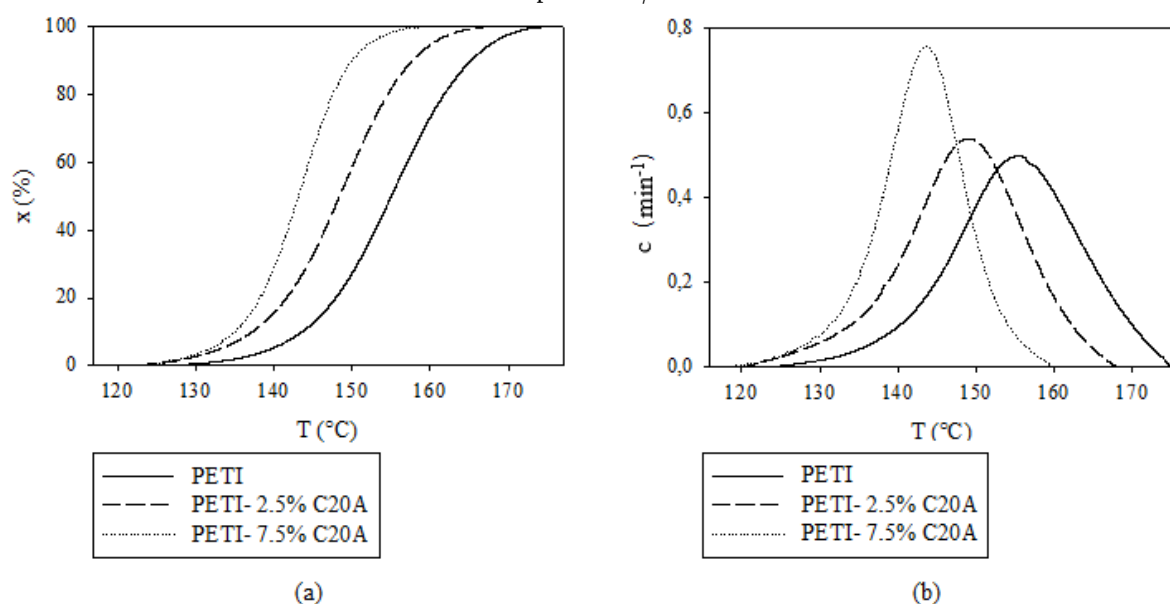
A partir das Figuras 29 e 30 e da Tabela 18, pode-se observar que, para ambas as matrizes, o aumento no teor de argila aumenta a taxa de cristalização máxima e antecipa a cristalização (desloca para temperaturas mais altas na cristalização a partir do fundido ou mais baixas na cristalização a frio). No trabalho de Vidotti *et al.* (2017), em que o PET e seus nanocompósitos com argila apresentaram cristalização tanto a partir do fundido como a frio, foi observado comportamento semelhante: aumento da T_c e queda da T_{cc} com a adição de organoargila, o que foi interpretado como um efeito nucleante da carga.

Figura 29- (a) Perfis de cristalinidade relativa e (b) perfis de taxa de cristalização para o PET e seus nanocompósitos a $\phi=10$ °C/min.



Fonte: A autora (2021).

Figura 30- (a) Perfis de cristalinidade relativa e (b) perfis de taxa de cristalização para o PETI e seus nanocompósitos a $\phi = 10^\circ\text{C}/\text{min}$.



Fonte: A autora (2021).

Tabela 18- Resultados de cristalização dos materiais analisados (a $\phi = 10^\circ\text{C}/\text{min}$): Temperatura de cristalização (T_c), temperatura de cristalização a frio (T_{cc}), taxa máxima de cristalização ($c_{\max}$) e cristalinidade absoluta (X_c).

Material	T_c ($^\circ\text{C}$)	T_{cc} ($^\circ\text{C}$)	$c_{\max}$ (min^{-1})	X_c (%)
PET	204,6	-	1,09	32,6
PET - 2,5% C20A	205,8	-	1,16	32,9
PET - 7,5% C20A	207,4	-	1,30	33,7
PETI	-	155,5	0,50	13,9
PETI - 2,5% C20A	-	149,0	0,54	12,3
PETI - 7,5% C20A	-	143,6	0,76	13,1

Fonte: A autora (2021).

Segundo Perez e Alvarez (2009), muitos autores já demonstraram o efeito nucleante e acelerador de nanopartículas de argila na cristalização de polímeros através de diferentes parâmetros experimentais, como o aumento da T_c , o aumento na taxa de cristalização, a redução da barreira energética efetiva e a diminuição no tempo para atingir 50% da cristalinidade relativa, além de parâmetros de modelos cinéticos. Este efeito é amplamente indicado na literatura, como pode ser observado no trabalho de revisão sobre cristalização de nanocompósitos PET/argila feito por Sharma, Joshi e Jain (2011).

De acordo com o estudo de Wellen *et al.* (2013), sobre reprodutibilidade de parâmetros obtidos por DSC, as temperaturas características determinadas por DSC apresentaram boa reprodutibilidade ($\pm 0,5$ °C); portanto as variações de temperaturas (T_g , T_c e T_{cc}) encontradas neste estudo foram interpretadas como significativas. Por outro lado, este mesmo estudo apresentou variações de 10% na reprodutibilidade para a determinação da cristalinidade absoluta, portanto, as variações de X_c em função do teor de argila no presente trabalho não foram consideradas significativas, uma vez que as variações para uma mesma matriz são comparáveis ao erro da medição. Sendo assim, a presença da argila antecipa o processo de cristalização e o faz ocorrer num menor intervalo de tempo, porém sem alterar significativamente a proporção cristalizada do material.

A não alteração da cristalinidade é interessante porque o grau de cristalinidade pode afetar diversos aspectos, como desempenho mecânico e condições de processamento. No entanto, com relação à mobilidade das cadeias na fase amorfa, não se pode assumir que tenha permanecido a mesma na presença da argila, pois é sabido que uma fase amorfa rígida é formada na vizinhança de cristais e nanopartículas dispersas em matriz polimérica (PERKINELMER INC., 2016).

Observa-se também que as curvas da cristalização a frio parecem terminar mais abruptamente; isto pode ser explicado pelo fato já mencionado de que a cristalização a frio foi seguida imediatamente pela fusão, aparentemente não tendo se estendido completamente.

Com relação à cristalização, foi observado, portanto, que cada matriz apresentou comportamento bem distinto: os nanocompósitos com PET apresentaram cristalização a partir do fundido, com taxa de cristalização e cristalinidade absoluta maiores que os nanocompósitos com PETI, que sofreram cristalização apenas a frio. O PETINPG, por sua vez, não se cristalizou, nem mesmo com a presença de argila. O fato de os materiais à base de PET apresentarem maiores valores de $C_{m\acute{a}x}$ e X_c se deve à maior regularidade nas suas cadeias poliméricas, que favorece o seu empacotamento ordenado e cristalização.

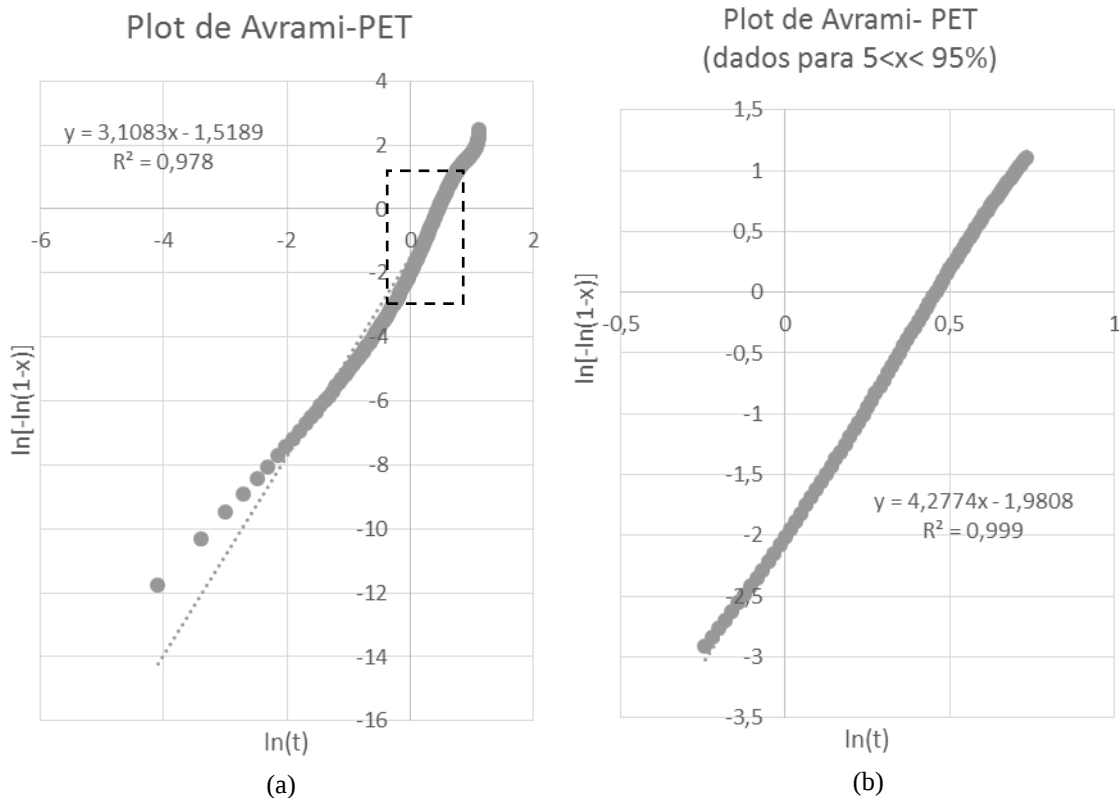
4.5 DSC- ESTUDO DA CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO

Esta seção trata da modelagem cinética dos eventos de cristalização observados.

4.5.1. Escolha do intervalo de correlação e validade do modelo

Para ilustrar a escolha do intervalo de correlação para modelagem cinética da cristalização, está exposto na Figura 31-a o plot de Pseudo-Avrami para regressão linear referente ao PET puro a 10 °C/min, considerando todos os pontos experimentais e, na Figura 31-b, o plot com apenas os dados entre 5 e 95% de cristalinidade relativa. As equações obtidas por regressão linear dos dados estão também apresentadas na Figura 31.

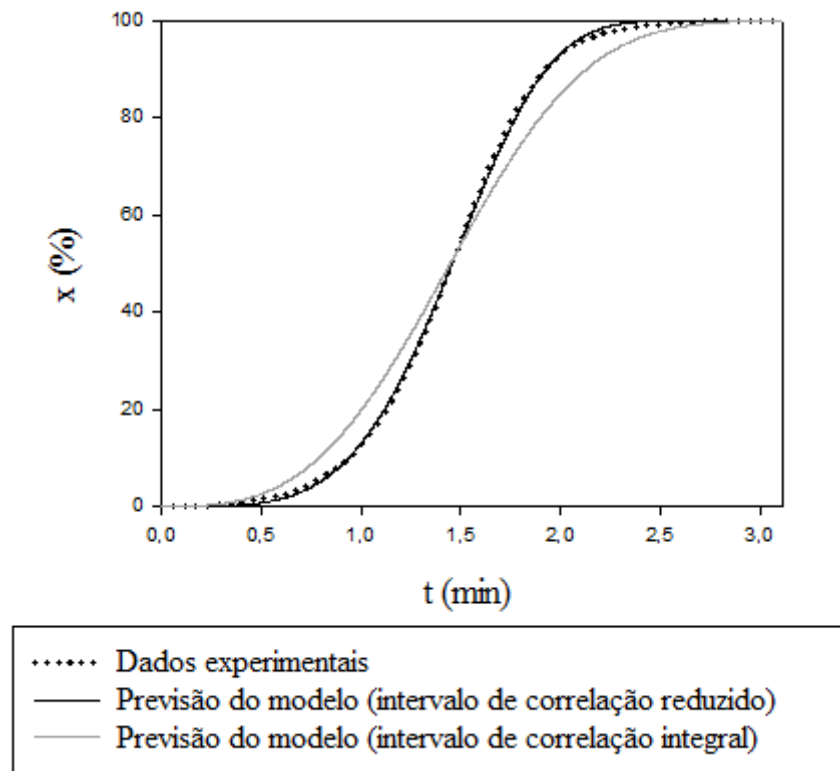
Figura 31- Plots de Pseudo-Avrami para a cristalização do PET resfriado a 10 °C/min: (a): com todos os dados obtidos, com destaque num retângulo tracejado a região na qual $5 < x < 95\%$; (b) considerando apenas os dados para 'x' entre 5 e 95% de cristalinidade relativa (o intervalo destacado na 'a').



Fonte: A autora (2021).

Pode-se observar que os dados no plot de Pseudo-Avrami não seguem uma reta perfeita e que a escolha do intervalo de correlação, portanto, influencia os coeficientes da reta obtida e, conseqüentemente, os parâmetros do modelo. A Figura 32 apresenta o perfil experimental de x versus t junto com as previsões do modelo calculadas com base nas duas regressões lineares exibidas na Figura 31.

Figura 32- Perfis de x vs t para o PET: comparação entre os dados experimentais e previsões do modelo feitas a partir de diferentes intervalos de correlação.



Fonte: A autora (2021).

Como indicado na Figura 32, a escolha pelo intervalo de correlação reduzido, de $5 < x < 95\%$, gerou melhor ajuste do modelo aos resultados do que o uso do conjunto inteiro dos dados para a regressão linear. No primeiro caso houve superposição quase perfeita aos dados experimentais, enquanto no segundo houve erros absolutos para ‘ x ’ maiores que 8 pontos percentuais.

Sendo assim, está explicado que, embora o intervalo de correlação seja reduzido, a validade do modelo não se resume a este intervalo, podendo abranger todos os dados com previsões precisas, tornando o modelo válido para simulação do evento de cristalização em toda sua extensão. Papageorgiou *et al.* (2014) também aplicaram intervalo de correlação reduzido, de 5 a 90% da cristalinidade relativa, e obtiveram um bom ajuste a uma reta neste intervalo. Esta análise é importante para subsidiar a ideia de que o modelo pode representar bem um evento de cristalização como um todo mesmo quando o plot linearizado do conjunto inteiro de dados do evento não se adequa perfeitamente a uma reta, como na Figura 31-a.

4.5.2 Modelagem cinética de cristalização não isotérmica

Após as investigações preliminares, quando novas taxas de aquecimento/resfriamento foram testadas, os materiais à base de PET permaneceram apresentando apenas a cristalização a partir do fundido; por outro lado, os materiais com PETI mostraram cristalização a frio em taxas superiores a 10 °C/min e cristalização a partir do fundido (ou ambos os tipos) quando aquecidos/resfriados em taxas abaixo de 10 °C/min, o que mostra que o comportamento de cristalização dos materiais à base de PETI é altamente dependente da taxa de aquecimento/resfriamento. Esta seção traz a modelagem cinética de todos os eventos de cristalização não isotérmica observados, incluindo os das investigações preliminares. Os parâmetros de cristalização $c_{\max}$, X_c , T_c e T_{cc} sob todas as taxas testadas estão apresentados nas Tabelas 19, 20 e 21.

Tabela 19-Parâmetros de cristalização do PET e seus nanocompósitos sob diferentes taxas de resfriamento.

Material	Taxa de resfriamento (°C/min)	$c_{\max}$ (min ⁻¹)	X_c (%)	T_c (°C)
PET	5	0,623	35,5	210,3
	7,5	0,876	35,2	206,2
	10	1,095	32,6	204,6
	12,5	1,275	36,3	200,3
	15	1,488	37,5	199,6
PET 2,5% C20A	5	0,729	36,5	210,9
	7,5	1,045	36,8	207,6
	10	1,160	32,9	205,8
	12,5	1,520	33,9	202,7
	15	1,734	36,2	201,2
PET 7,5% C20A	5	0,751	38,2	212,9
	7,5	1,036	37,4	209,4
	10	1,296	33,7	207,4
	12,5	1,511	36,7	204,5
	15	1,727	38,2	202,4

Fonte: A autora (2021).

Tabela 20-Parâmetros de cristalização do PETI e seus nanocompósitos sob diferentes taxas de resfriamento.

Material	Taxa de resfriamento (°C/min)	$c_{\max}$ (min ⁻¹)	X_c (%)	T_c (°C)
PETI	5	0,219	19,0	139,7
	7,5	0,275	9,0	132,8
PETI 2,5% C20A	5	0,161	12,7	138,9
	7,5	0,247	3,4	136,5
PETI 7,5% C20A	5	0,211	19,7	143,0
	7,5	0,256	12,5	136,5

Fonte: A autora (2021).

Nota: Nenhum destes materiais apresentou cristalização a partir do fundido sob taxas de resfriamento mais altas.

Tabela 21-Parâmetros de cristalização a frio do PETI e seus nanocompósitos sob diferentes taxas de aquecimento

Material	Taxa de aquecimento (°C/min)	$c_{\max}$ (min ⁻¹)	X_c (%)	T_{cc} (°C)
PETI	5 ^A	-	-	-
	7,5	0,282	10,2	136,2
	10	0,499	13,9	155,5
	12,5	0,603	15,0	151,7
	15	0,691	14,0	157,3
PETI 2,5% C20A	5	0,307	7,7	134,2
	7,5	0,517	15,6	141,2
	10	0,540	12,3	149,0
	12,5	0,806	16,3	151,6
	15	0,927	15,2	155,4
PETI 7,5% C20A	5 ^A	-	-	-
	7,5	0,388	8,1	132,0
	10	0,757	13,1	143,6
	12,5	0,827	17,2	143,6
	15	1,008	16,8	146,4

Fonte: A autora (2021).

(A) Sob a taxa $\phi = 5$ °C/min, as amostras de PETI e nanocompósito PETI- 7,5% C20A não apresentaram cristalização a frio.

A partir das Tabelas 19, 20 e 21, pode-se perceber alguns efeitos da argila, da presença do comonômero e da taxa de aquecimento/resfriamento na cristalização dos materiais, alguns desses efeitos já citados na seção 4.4.3. A introdução da argila, no caso do PET, gerou aumento da $C_{máx}$, aumento da T_c e variações de X_c não muito significativas; no caso do PETI, gerou diminuição de $C_{máx}$ na cristalização a partir do fundido e aumento da $C_{máx}$ na cristalização a frio, geralmente com aumento de T_c e diminuição de T_{cc} . Com relação à cristalinidade desenvolvida pelos materiais com PETI, as variações consideráveis ocorreram mais em função da taxa de aquecimento/resfriamento aplicada, que pode fazer a cristalização ocorrer inteiramente no resfriamento, inteiramente no aquecimento ou uma parcela em cada um destes estágios. As referidas alterações das temperaturas de cristalização e aumento da taxa de cristalização, vistos nas Tabelas 19, 20 e 21, são associados com o efeito nucleante da argila, como já mencionado anteriormente.

Comparando-se os materiais com relação às matrizes, vê-se que a presença do comonômero causa menor propensão à cristalização, traduzida em fatores como cristalinidades desenvolvidas mais baixas, taxas menores de cristalização e temperaturas de cristalização menores, o que já era esperado, pela menor regularidade nas cadeias poliméricas do copolímero, como discutido na seção 4.4.1.

Os plots de Pseudo-Avrami, dos dados de $\ln\{\ln[1/(1-x)]\}$ em função de $\ln(t)$, são apresentados no Apêndice E. Os coeficientes angulares e lineares das retas obtidas, no intervalo de correlação de 5 a 95% de cristalinidade relativa, permitem o cálculo dos parâmetros do modelo de Avrami modificado, como já explicado anteriormente. Estes parâmetros cinéticos são apresentados nas Tabelas 22, 23 e 24; a Tabela 22 é referente ao PET e seus nanocompósitos sob cristalização a partir do fundido, a Tabela 23 ao PETI e seus nanocompósitos sob cristalização a partir do fundido e a Tabela 24 ao PETI e seus nanocompósitos sob cristalização a frio.

Tabela 22- Parâmetros do modelo de Avrami modificado para o PET e nanocompósitos PET/C20A sob cristalização a partir do fundido

	PET		PET 2,5% C20A		PET 7,5% C20A	
Taxa de resfriamento (°C/min)	n'	Z _t '	n'	Z _t '	n'	Z _t '
5	4,10	0,014	4,24	0,022	4,07	0,038
7,5	4,56	0,032	4,52	0,071	4,37	0,095
10	4,28	0,138	4,17	0,197	4,06	0,385
12,5	4,15	0,267	4,28	0,512	4,07	0,690
15	4,29	0,457	4,42	0,671	4,64	0,667

Fonte: A autora (2021).

Tabela 23- Parâmetros do modelo de Avrami modificado para o PETI e nanocompósitos PETI/C20A sob cristalização a partir do fundido

	PETI		PETI 2,5% C20A		PETI 7,5% C20A	
Taxa de resfriamento (°C/min)	n'	Z _t '	n'	Z _t '	n'	Z _t '
5	3,39	0,0018	3,12	0,0017	2,92	0,0061
7,5	3,22	0,0067	3,57	0,0021	3,15	0,0070

Fonte: A autora (2021).

Nota: Nenhum destes materiais apresentou cristalização a partir do fundido sob taxas de resfriamento mais altas.

Tabela 24- Parâmetros do modelo de Avrami modificado para o PETI e nanocompósitos PETI/C20A sob cristalização a frio

	PETI		PETI 2,5% C20A		PETI 7,5% C20A	
Taxa de aquecimento (°C/min)	n'	Z _t '	n'	Z _t '	n'	Z _t '
5 ^A	-	-	3,80	0,0010	-	-
7,5	3,37	0,0049	4,71	0,0012	3,76	0,0037
10	4,58	0,0025	3,85	0,0129	4,80	0,0084
12,5	4,04	0,0166	4,47	0,0304	4,73	0,0177
15	4,10	0,0293	4,12	0,0973	4,54	0,0667

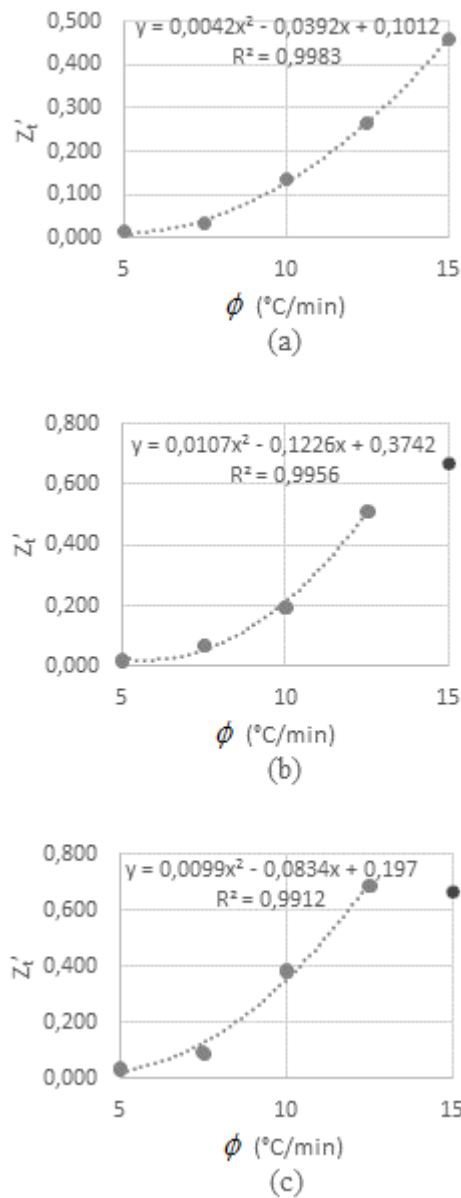
Fonte: A autora (2021).

(A) Sob a taxa $\phi = 5$ °C/min, as amostras de PETI e nanocompósito PETI- 7,5% C20A não apresentaram cristalização a frio.

Foi possível observar que os valores de n' para o PET e nanocompósitos de PET são bastante semelhantes, sob todas as taxas de resfriamento, sendo em média 4,28 com desvio padrão de 0,19. Para o PETI e seus nanocompósitos, o n' médio foi 3,23 sob cristalização a partir do fundido e 4,22 sob cristalização a frio, com maior variabilidade (desvios padrões de

0,23 e 0,45 respectivamente). Os valores de Z_t' , no entanto, são altamente dependentes da taxa; no caso do PET e seus nanocompósitos, essa dependência pode ser descrita satisfatoriamente por equações quadráticas para certos intervalos de taxa, como ilustrado na Figura 33.

Figura 33- Z_t' em função da taxa de resfriamento para (a) PET; (b) PET 2,5% C20A; (c) PET 7,5% C20A.



Fonte: A autora (2021).

As equações indicadas na Figura 33 podem ser usadas para predição do valor de Z_t' para estes materiais sob qualquer taxa de resfriamento dentro do intervalo de correlação (de 5 a 15 °C/min para o PET e de 5 a 12,5 °C/min para os nanocompósitos de PET/C20A). Para os

materiais com PETI, Z_t' também é altamente dependente da taxa de aquecimento/resfriamento, porém esta dependência não pôde ser bem ajustada por equações do segundo grau.

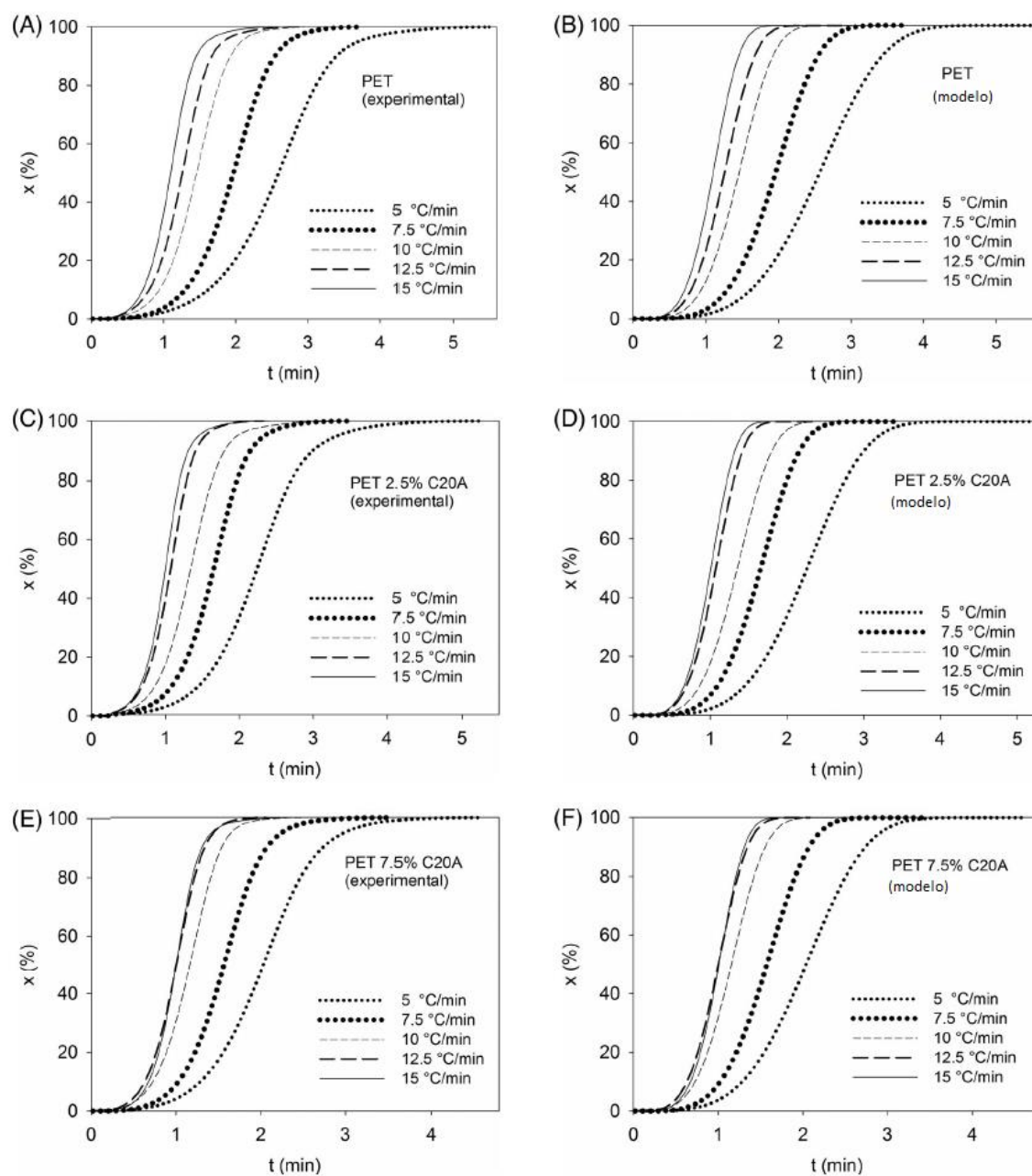
A partir das Tabelas 22, 23 e 24 pode ser observado também que Z_t' é maior para matriz PET do que PETI e é normalmente maior para materiais com a argila do que polímeros puros, demonstrando as taxas de cristalização mais altas para o PET e o efeito nucleante da carga.

Vale mencionar que a importância da obtenção destes parâmetros de cinética de cristalização não isotérmica é de ordem prática, apenas para permitir simulações e previsões. O modelo de *Avrami para cristalização isotérmica* traz interpretações físicas associadas ao expoente de Avrami ' n_A ', relacionando-o ao mecanismo de nucleação e geometria de crescimento cristalino, como mencionado em Mucha, Tylman e Mucha (2015); mas no caso do modelo de *Avrami modificado para cristalização não isotérmica* (Pseudo-Avrami), os parâmetros são obtidos sob temperatura variável, e essa variação da temperatura modifica as taxas de nucleação e crescimento dos cristais, então não se pode manter para o expoente n' a mesma interpretação física que é dada ao expoente no modelo isotérmico (HUANG *et al.*, 2010). Por outro lado, os parâmetros obtidos sob condições não isotérmicas são mais úteis para simulações de processamento do material, uma vez que a maioria dos processos ocorre sob condições não isotérmicas (HUANG *et al.*, 2010).

As comparações entre os dados experimentais e as previsões calculadas com o modelo, construídas a partir dos parâmetros das Tabelas 22, 23 e 24, podem ser vistas nas Figuras 34 e 35, para os nanocompósitos de PET e PETI respectivamente.

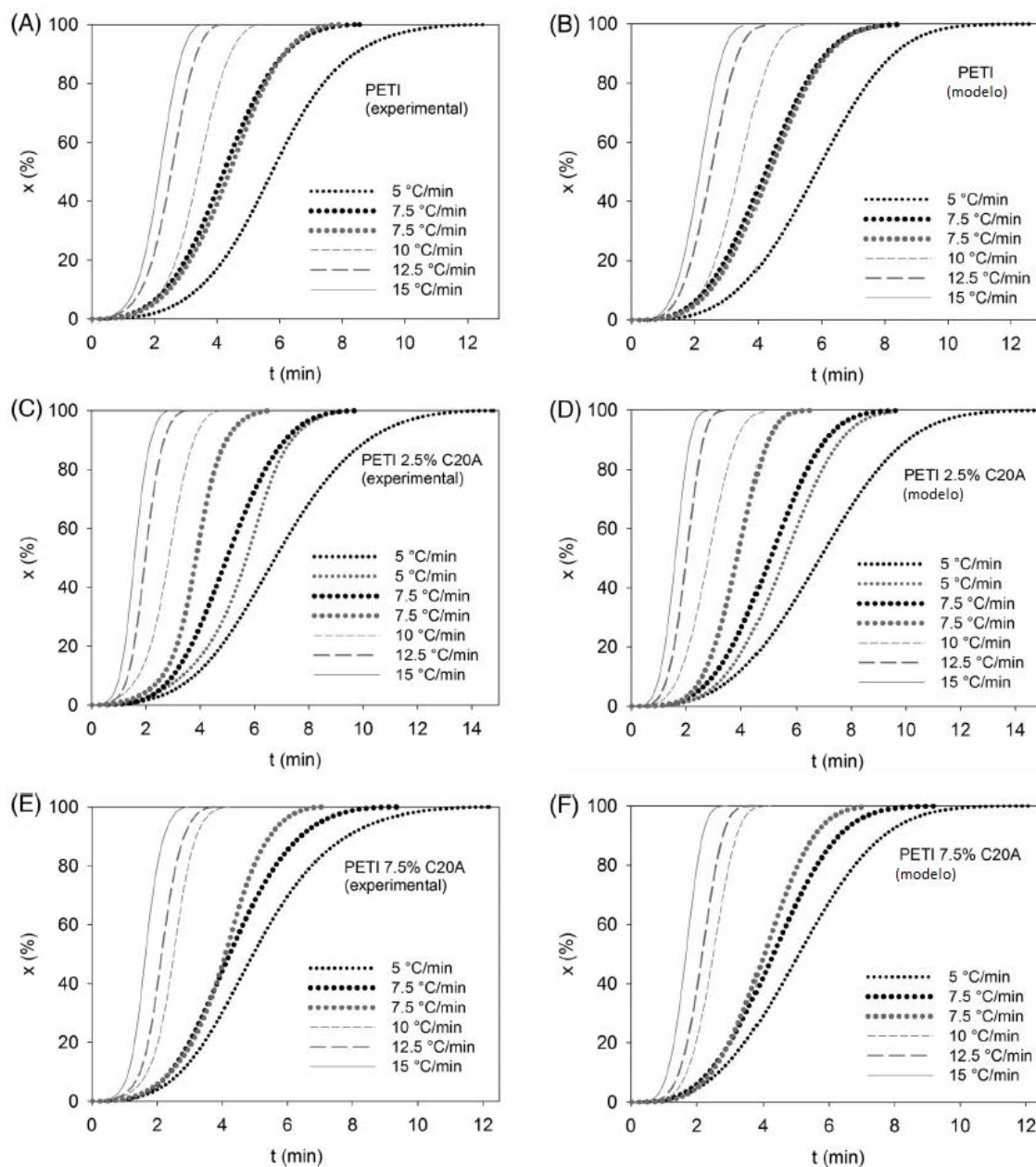
A partir das Figuras 34 e 35, comparando-se os gráficos dos dados experimentais (coluna da esquerda) com os gráficos da previsão do modelo (coluna da direita), pode ser observado que o modelo cinético de Avrami modificado apresentou excelente ajuste aos dados cinéticos de todos os materiais sob estudo, para ambos os tipos de cristalização. Na maioria das curvas do modelo, o erro absoluto não excedeu 3 pontos percentuais; o pior caso de ajuste foi para o PETI-2,5% C20A sob cristalização a frio a 5 °C/min, para o qual o erro absoluto atingiu valores de até 5 pontos percentuais. Gráficos do erro do modelo são apresentados no Apêndice F.

Figura 34- Perfis x vs t . (a) dados experimentais do PET puro; (b) predições do modelo para o PET puro; (c) dados experimentais do PET- 2,5% C20A; (d) predições do modelo para PET- 2,5% C20A; (e) dados experimentais do PET- 7,5% C20A; (f) predições do modelo para PET- 7,5% C20A.



Fonte: A autora (2021).

Figura 35- Perfis x vs t . (a) dados experimentais do PETI puro; (b) previsões do modelo para o PETI puro; (c) dados experimentais do PETI- 2,5% C20A; (d) previsões do modelo para PETI- 2,5% C20A; (e) dados experimentais do PETI- 7,5% C20A; (f) previsões do modelo para PETI- 7,5% C20A. Os plots em cinza representam cristalização a frio.



Fonte: A autora (2021).

Como já mencionado na revisão bibliográfica, Papageorgiou *et al.* (2014), Ghasemi, Carreau e Kamal (2012), Wang *et al.* (2004) e Durmus *et al.* (2010) trouxeram estudos envolvendo a cinética de cristalização não isotérmica de nanocompósitos PET/argila. Nos trabalhos de Wang *et al.* (2004) e Durmus *et al.* (2010) foi indicado que o modelo de Avrami modificado descreveu a cinética de cristalização não isotérmica de nanocompósitos de

PET/argila de forma satisfatória apenas no primeiro estágio de cristalização, pois houve um desvio da linearidade dos dados no plot de Avrami (logarítmico) num estágio secundário (como já foi ilustrado na Figura 13); mas, como demonstrado na seção 4.5.1, isto não significa que o modelo não seja capaz de representar satisfatoriamente os dados de 'x' vs 't' em toda a extensão do evento (o que só pode ser verificado com a comparação entre os resultados experimentais e as previsões do modelo para 'x' em função de 't', não no plot logarítmico). Inclusive, no presente trabalho, caso se observasse apenas o plot de Avrami (como exemplo na Figura 31-a), poderia ser gerado o mesmo entendimento que nos trabalhos citados, pois os pontos não se adequaram todos a uma mesma reta; no entanto, foi observado que, selecionando-se para regressão linear apenas os pontos para os quais $5\% < x < 95\%$, os parâmetros do modelo assim calculados geram previsões de 'x' versus 't' com ótimo ajuste aos eventos de cristalização em toda sua extensão. Papageorgiou *et al.* (2014), que reportaram bom ajuste do modelo aos dados, também usaram um intervalo de correlação reduzido, como foi mencionado na seção 4.5.1.

É importante ressaltar que a validade do modelo cinético do ponto de vista prático está na sua capacidade de predição dos dados experimentais (ou ajuste aos dados experimentais) de 'x' versus 't', não na obtenção de uma reta perfeita no plot de Avrami (logarítmico), o que é muitas vezes usado como critério de avaliação da validade do modelo.

Desta forma, pode-se afirmar que o modelo Pseudo-Avrami pode ser usado para representar satisfatoriamente a cinética de cristalização não isotérmica dos materiais investigados neste estudo, sendo válido ao longo de toda a extensão dos eventos de cristalização.

4.5.3 Modelagem cinética de cristalização isotérmica

Os plots de Avrami, dos dados de $\ln\{\ln[1/(1-x)]\}$ em função de $\ln(t)$, se encontram no Apêndice G; os coeficientes angulares e lineares das regressões lineares destes dados permitem o cálculo dos parâmetros de Avrami, como já explicado anteriormente. Na Tabela 25 são expostos a taxa máxima de cristalização ' $c_{máx}$ ', a cristalinidade absoluta ' X_c ' e os parâmetros cinéticos do modelo de Avrami, ' n_A ' e ' Zt ', calculados para os eventos de cristalização isotérmica estudados, considerando, para ajuste do modelo, o intervalo de correlação de 5 a 95% de cristalinidade relativa.

Tabela 25- Parâmetros da cristalização isotérmica.

Material	T (°C)	$c_{\max}$ (min ⁻¹)	X _c (%)	n _A	Z _t (min ^{-n_A})
PET	210	1,00	29,3	2,81	0,72
PET - 2,5% C20A	210	1,33	27,8	2,91	1,50
PET - 7,5% C20A	210	1,42	27,2	2,75	1,94
PETI	138	0,43	19,5	2,71	0,06
PETI - 2,5% C20A	138	0,23	19,4	2,82	0,01
PETI - 7,5% C20A	138	0,32	20,7	2,87	0,02

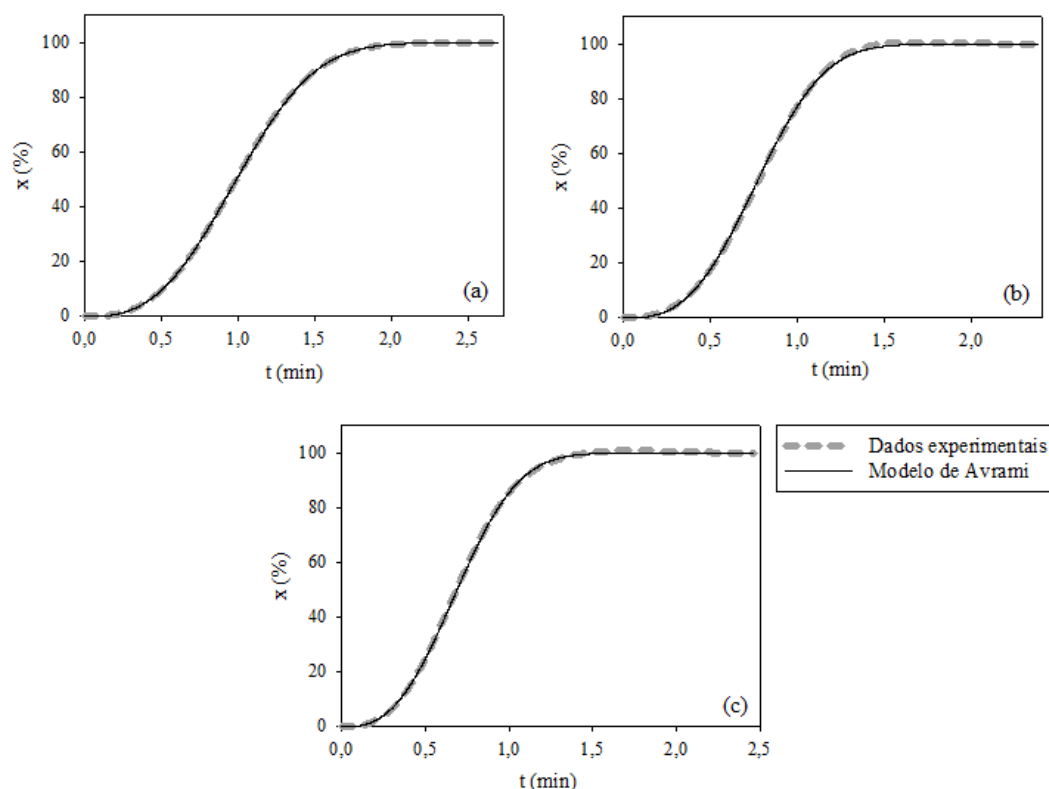
Fonte: A autora (2021).

Como se pode observar a partir da Tabela 25, os valores do expoente de Avrami ‘n_A’ para todos os materiais à base de PET ou PETI estão próximos a 3, o que, segundo Schultz (2001), pode permitir a interpretação microcinética de que a cristalização nestes materiais ocorre por nucleação heterogênea, com geometria tridimensional (esférica) a uma taxa de crescimento cristalino constante. Vale mencionar, porém, que a teoria de Avrami é baseada em simplificações e aproximações, de forma que é útil a observação microscópica para confirmação de suas predições (CANEDO; WELLEN; ALMEIDA, 2016).

No caso do PET, a adição de organoargila levou ao crescimento de Z_t, indicando aumento na taxa global de cristalização por efeito desta, o que também foi observado nos trabalhos de Wan *et al.* (2004) e Ghasemi, Carreau e Kamal (2012), que também trabalharam com nanocompósitos de PET com argila montmorilonita organicamente modificada. Para o PETI, no entanto, a presença da organoargila levou à diminuição de Z_t, ou seja, houve diminuição da taxa de cristalização isotérmica (como também pode ser observado pelos valores de c_{máx}). Esta diminuição da taxa de cristalização do PETI com a presença da argila também aconteceu na cristalização não isotérmica a partir do fundido, com efeito contrário na cristalização não isotérmica a frio, como indicado anteriormente. Vale mencionar que, embora tenha havido mudanças nas taxas de cristalização, a cristalinidade absoluta desenvolvida por cada polímero não foi significativamente afetada pela presença da argila, pois as variações deste parâmetro para cada matriz foram semelhantes ao erro do instrumento.

Nas Figuras 36 e 37, podem ser vistos os gráficos dos dados experimentais de x *versus* t confrontados com as predições do modelo de Avrami, calculadas a partir dos parâmetros da Tabela 25.

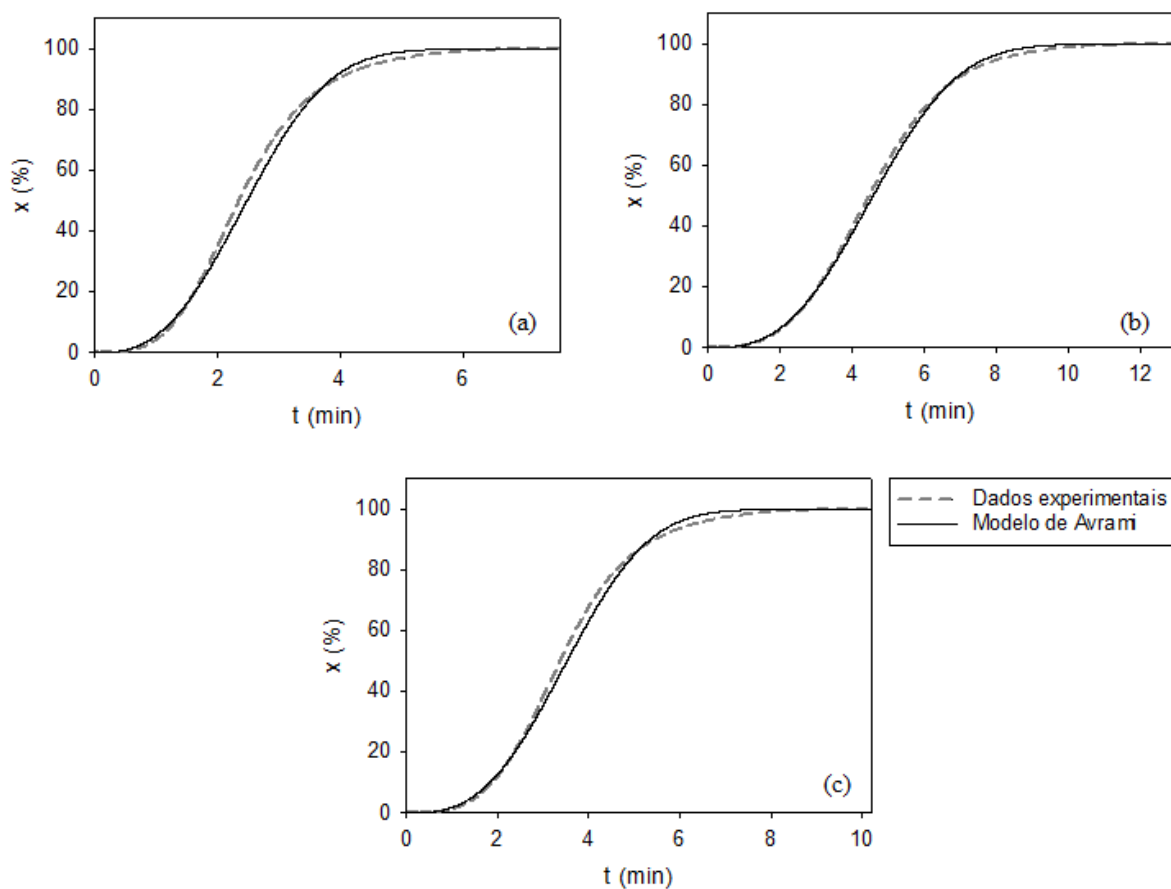
Figura 36- Perfil experimental de 'x' versus 't' e do perfil predito através do modelo de Avrami para (a) PET; (b) PET- 2,5% C20A e (c) PET- 7,5% C20A.



Fonte: A autora (2021).

Como se pode observar a partir das Figuras 36 e 37, as predições do modelo de Avrami apresentaram ótimo ajuste aos dados experimentais. Para o PET e seus nanocompósitos, todos os erros absolutos das predições do modelo de Avrami ($X_{\text{modelo}} - X_{\text{exp}}$) foram menores que 1 ponto percentual (pp) e para o PETI e seus nanocompósitos, os erros absolutos foram entre -5 e +3 pp (os gráficos dos erros absolutos constam no Apêndice H). Sendo assim, pode-se dizer que o modelo de Avrami reproduz satisfatoriamente a cinética de cristalização isotérmica dos materiais à base de PET e PETI aqui testados.

Figura 37- Perfil experimental de 'x' versus 't' e do perfil predito através do modelo de Avrami para (a) PETI; (b) PETI- 2,5% C20A e (c) PETI- 7,5% C20A.



Fonte: A autora (2021).

A maioria dos resultados obtidos nas análises térmicas deste trabalho (TGA e DSC), bem como na caracterização por DRX, constam no artigo “*Thermal behavior of polyethylene terephthalate/organoclay nanocomposites: investigating copolymers as matrices*”, publicado na revista Polymer Composites (ver Apêndice I).

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho, nanocompósitos de PET e de copolímeros de PET com a organoargila Cloisite 20A foram produzidos por processamento no estado fundido.

Na avaliação por reometria de torque do PET e de seus nanocompósitos com a organoargila Cloisite 20A, os valores de $n\beta$ variaram entre 0,04 e 0,05 K⁻¹. Os valores calculados do índice de pseudoplasticidade n , no entanto, foram superiores a 1, o que não era esperado, não sendo identificado o motivo deste resultado inesperado. A partir dos dados de torque e temperatura no processamento dos materiais estudados, foi observado também que alguns deles apresentaram uma incipiente degradação durante o processamento, sendo mais notada no PETI com 7,5% de argila.

Os nanocompósitos foram identificados, por meio de análise de difração de raios X, como nanocompósitos intercalados, sendo maior a intercalação nos nanocompósitos com 7,5% de argila do que nos nanocompósitos com 2,5%.

As análises de TGA indicaram uma estabilidade térmica ligeiramente menor para os nanocompósitos, em relação aos polímeros puros, o que foi mais claramente evidenciado pela avaliação da energia de ativação de pirólise calculada pelo método de Broido. Porém, as temperaturas de degradação encontradas permaneceram muito acima das temperaturas típicas de processamento.

A temperatura de transição vítrea diminuiu levemente com a adição da organoargila às matrizes poliméricas testadas, sendo menor para os copolímeros que para o homopolímero.

Com relação à cristalização não isotérmica, a presença da organoargila influenciou a cristalização do PET e do PETI, geralmente antecipando o início da cristalização nestas duas matrizes e aumentando a taxa máxima de cristalização, mostrando ação nucleante. O PETINPG não apresentou cristalização, nem com adição da argila. O PET cristalizou apenas a partir do fundido, enquanto o PETI cristalizou a partir do fundido e/ou a frio, dependendo da taxa de resfriamento/aquecimento aplicada. O modelo macrocinético Pseudo-Avrami exibiu excelente ajuste aos dados experimentais de cinética de cristalização não isotérmica do PET, do PETI e dos nanocompósitos com estes polímeros.

A modelagem cinética da cristalização isotérmica pelo modelo de Avrami sugeriu a interpretação microcinética de que a cristalização nos materiais sob estudo ocorre por nucleação heterogênea, com geometria tridimensional (esférica) a uma taxa de crescimento cristalino

constante. As predições do modelo de Avrami apresentaram ótimo ajuste aos dados experimentais da cinética de cristalização isotérmica dos materiais com PET e PETI testados.

Os resultados térmicos da incorporação da Cloisite 20A nestes copolímeros são úteis do ponto de vista tecnológico, pois estes copolímeros são normalmente usados em aplicações que dependem de suas propriedades térmicas e podem se beneficiar de vantagens tipicamente associadas à presença da argila.

Sugestões de perspectivas futuras seriam analisar propriedades de barreira a gases destes materiais, avaliar suas propriedades mecânicas, realizar microscopias para complementar a análise da morfologia dos nanocompósitos, realizar espectroscopia de infravermelho para comprovar a interação da matriz com o modificador orgânico da argila e investigar as propriedades destes materiais após estiramento mecânico (uniaxial ou biaxial), já que na produção de filmes estes passam por estiramento e este processo pode afetar características de cristalização.

REFERÊNCIAS

- AHANI, M.; KHATIBZADEH, M.; MOHSENI, M. Preparation and characterization of poly(ethylene terephthalate)/hyperbranched polymer nanocomposites by melt blending. **Nanocomposites**, v. 2, n. 1, p. 29-36, 2016.
- AHARONI, S. M. Industrial-Scale Production of Polyesters, Especially Poly(ethylene terephthalate). In: FAKIROV, S. (ed.). **Handbook of Thermoplastic Polyesters: Homopolymers, Copolymers, Blends, and Composites**. Weinheim: Wiley-VCH, 2002. p. 59-103.
- ALVES, T. S.; SILVA NETO, J. E.; SILVA, S. M. L.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L. Process simulation of laboratory internal mixers. **Polymer Testing**, v. 50, p. 94-100, 2016.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry. **ASTM D3418-15**. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2015.
- ANDRADE, D. S. C.; CANEDO, E. L.; CARVALHO, L. H.; BARBOSA, R.; ALVES, T. S. Characterization of Poly(Ethylene Terephthalate) by Torque Rheometry. **Materials Research**, v. 24, n. 2, 2021. DOI: 10.1590/1980-5373-MR-2020-0238.
- ARMSTRONG, G. An introduction to polymer nanocomposites. **European Journal of Physics**, v. 36, n. 6, 2015.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO-ABIPLAST. **Perfil 2019**, 2020. Disponível em: <http://www.abiplast.org.br/publicacoes/perfil2019/>. Acesso em: 28 mai. 2021.
- AWAJA, F.; PAVEL, D. Recycling of PET. **European Polymer Journal**, v. 41, n. 7, p. 1453-1477, 2005.
- BAHNG, GW.; ENDOH, M. K.; RYU, J.; HWANG, J. Crystalline structure and mechanical properties of poly(ethylene terephthalate) filament embedded with nanosize clay particles. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 22, p. 46321, 2018.
- BILLMEYER, F. W. **Textbook of Polymer Science**. 3. ed. New York: J. Wiley, 1984.
- BRAZEL, C. S.; ROSEN, S. L. **Fundamental Principles of Polymeric Materials**. 3. ed. Hoboken: J. Wiley, 2012.
- BROIDO, A. A Simple, Sensitive Graphical Method of Treating Thermogravimetric Analysis Data. **Journal of Polymer Science: Part A-2**, v. 7, n. 10, p. 1761-1773, 1969.
- BYK. **Cloisite-20 A**: Phyllosilicate for use as a flame retardant synergist in halogen-free flame retardant thermoplastics and to improve the physical and barrier properties in thermoplastic compounds. Disponível em: https://additives.byk.com/output/ag_download.aspx?file=TDS_CLOISITE-20_A_EN.pdf. Acesso em: 19 set. 2018.

CALCAGNO, C. I. W.; MARIANI, C. M.; TEIXEIRA, S. R.; MAULER, R. S. The effect of organic modifier of the clay on morphology and crystallization properties of PET nanocomposites. **Polymer**, v. 48, n. 4, p. 966-974, 2007.

CALDERAS, F.; SÁNCHEZ-OLIVARES, G.; HERRERA-VALENCIA, E. E.; SÁNCHEZ-SOLÍS, A.; MANERO, O. PET-MMT and PET-PEN-MMT Nanocomposites by Melt Extrusion. In: REDDY, B. (ed.). **Advances in Nanocomposites: Synthesis, Characterization and Industrial Applications**. InTech, 2011. p. 101-120.

CALLANDER, D. D. Properties and Applications of Poly(Ethylene 2,6-Naphthalene), its Copolyesters and Blends. In: SCHEIRS, J.; LONG, T. E. (ed.). **Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters**. Chichester: J. Wiley, 2003. p. 323-334.

CALLISTER JR., W.D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

CANEDO, E. L.; WELLEN, R. M. R.; ALMEIDA, Y. M. B. **Cristalização de Polímeros: Tratamento de Dados e Modelagem Macrocinética**. 3. ed. Recife: ANP PRH-28/DEQ/UFPE, 2016. DOI: 10.13140/RG.2.2.18611.48160.

CANEDO, E. L. **Processamento de Polímeros no Misturador Interno de Laboratório**. 2. ed. Campina Grande: PPGCEMat-UFCG, 2017. DOI: 10.13140/RG.2.2.23644.64647.

CASSAGNAU, P. Melt rheology of organoclay and fumed silica nanocomposites. **Polymer**, v. 49, n. 9, p. 2183-2196, 2008.

CHANDA, M.; ROY, S. K. **Industrial Polymers, Specialty Polymers, and Their Applications**. Boca Raton: CRC Press, 2009.

CHOWREDDY, R. R.; NORD-VARHAUG, K.; RAPP, F. Recycled Poly(Ethylene Terephthalate)/Clay Nanocomposites: Rheology, Thermal and Mechanical Properties. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 27, n. 1, p. 37-49, 2019.

COSTA, F. R.; WAGENKNECHT, U.; JEHNICHEN, D.; GOAD, M. A.; HEINRICH, G. Nanocomposites based on polyethylene and Mg-Al layered double hydroxide. Part II. Rheological characterization. **Polymer**, v. 47, n. 5, p. 1649-1660, 2006.

DAVIS, C. H.; MATHIAS, L. J.; GILMAN, J. W.; SCHIRALDI, D. A.; SHIELDS, J. R.; TRULOVE, P.; SUTTO, T. E.; DELONG, H. C. Effects of Melt-Processing Conditions on the Quality of Poly(ethylene terephthalate) Montmorillonite Clay Nanocomposites. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 40, n. 23, p. 2661-2666, 2002.

DEALY, J. M.; LARSON, R. G. **Structure and Rheology of Molten Polymers: From Structure to Flow Behavior and Back Again**. Munich: Hanser, 2006.

DIMITRY, O. I. H.; MANSOUR, N. A.; SAAD, A. L. G. Influence of Organic Modifier Loading on Particle Dispersion of Biodegradable Polycaprolactone/Montmorillonite Nanocomposites. **International Journal of Chemical and Molecular Engineering**, v. 10, n. 2, p. 283-297, 2016.

DINI, M.; MOUSAVAND, T.; CARREAU, P. J.; KAMAL, M. R.; TON-THAT, M.-T. Effect of Water-Assisted Extrusion and Solid-State Polymerization on the Microstructure of PET/Clay Nanocomposites. **Polymer Engineering and Science**, v. 54, n. 8, p. 1723-1736, 2014.

DONG, X-G. Study on the heat sealable property of biaxially oriented polyester film. **Advanced Materials Research**, v. 311-313, p. 1798-1801, 2011.

DONG, S.; JIA, Y.; XU, X.; LUO, J.; HAN, J.; SUN, X. Crystallization and properties of poly(ethylene terephthalate)/layered double hydroxide nanocomposites. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 539, p. 54-64, 2019.

DUH, B. Reaction Kinetics for Solid-State Polymerization of Poly(ethylene terephthalate). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 81, n. 7, p. 1748–1761, 2001.

DURMUS, A.; ERCAN, N.; SOYUBOL, G.; DELIGÖZ, H.; KASGÖZ, A. Nonisothermal crystallization kinetics of Poly(ethylene terephthalate)/clay nanocomposites prepared by melt processing. **Polymer Composites**, v. 31, n. 6, p. 1056-1066, 2010.

DURMUS, A.; KASGOZ, A.; MACOSKO, C. W. Linear low density polyethylene (LLDPE)/clay nanocomposites. Part I: Structural characterization and quantifying clay dispersion by melt rheology. **Polymer**, v. 48, n. 15, p. 4492-4502, 2007.

EASTMAN. **Neopentyl Glycol (NPG) - Glycol Platelets**. Disponível em: <https://www.eastman.com/Pages/ProductHome.aspx?Product=71000146&list=products>. Acesso em: 21 fev. 2021.

EHRENSTEIN, G. W.; RIEDEL, G.; TRAWIEL, P. **Thermal Analysis of Plastics: Theory and Practice**. Munich: Hanser, 2004.

FARHOODI, M.; MOUSAVI, S. M.; SOTUDEH-GHAREBAGH, R.; EMAM-DJOMEH, Z.; OROMIEHIE, A. Migration of Aluminum and Silicon from PET/Clay Nanocomposite Bottles into Acidic Food Simulant. **Packaging Technology and Science**, v. 27, n. 2, p. 161-168, 2014.

FINELLI, L.; FIORINI, M.; SIRACUSA, V.; LOTTI, N.; MUNARI, A. Synthesis and Characterization of Poly(ethylene isophthalate-co-ethylene terephthalate) Copolyesters. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 92, n. 1, p. 186–193, 2004.

GHANBARI, A., HEUZEY, M.-C., CARREAU, P. J.; TON-THAT, M.-T. Morphological and rheological properties of PET/clay nanocomposites. **Rheologica Acta**, v. 52, n. 1, p. 59-74, 2013.

GHASEMI, H.; CARREAU, P. J.; KAMAL, M. R. Isothermal and Non-Isothermal Crystallization Behavior of PET Nanocomposites. **Polymer Engineering and Science**, v. 52, n. 2, p. 372-384, 2012.

GHASEMI, H.; CARREAU, P. J.; KAMAL, M. R.; URIBE-CALDERON, J. Preparation and Characterization of PET/Clay Nanocomposites by Melt Compounding. **Polymer Engineering and Science**, v. 51, n. 6, p. 1178-1187, 2011a.

GHASEMI, H.; CARREAU, P. J.; KAMAL, M. R.; CHAPLEAU, N. Effect of Processing Conditions on Properties of PET/Clay Nanocomposite Films. **International Polymer Processing XXVI**, v. 2011, n. 2, p. 219-228, 2011b.

GRECO, A.; GENNARO, R.; RIZZO, M. Glass transition and cooperative rearranging regions in amorphous thermoplastic nanocomposites. **Polymer International**, v. 61, n. 8, p. 1326-1333, 2012.

HOLLAND, B. J.; HAY, J. N. The thermal degradation of PET and analogous polyesters measured by thermal analysis-Fourier transform infrared spectroscopy. **Polymer**, v. 43, n. 6, p. 1835-1847, 2002.

HSIAO, B. S.; ZUO, F.; MAO, Y.; SCHICK, C. Experimental Techniques. In: PIORKOWSKA, E.; RUTLEDGE, G. C. (ed.). **Handbook of Polymer Crystallization**. 1. ed. Hoboken: J. Wiley, 2013. p. 1-29.

HUANG, Y.; LIU, H.; HE, P.; YUAN, L.; XIONG, H.; XU, Y.; YU, Y. Nonisothermal Crystallization Kinetics of Modified Bamboo Fiber/PCL Composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 116, n. 4, p. 2119-2125, 2010.

IHS MARKIT. **Polyethylene Terephthalate**. PEP Report 18D, 2017. Disponível em: <https://ihsmarkit.com/products/chemical-technology-pep-polyethylene-terephthalate.html>. Acesso em: 15 jan. 2021.

IROH, J. O. Poly(ethylene terephthalate). In: MARK, J. E. (ed.). **Polymer Data Handbook**. New York: Oxford University Press, 1999. p. 558-560.

JAIN, S.; SHARMA, R.; SHARMA, A. K. Solid State Kinetics, Spectroscopic, Thermal Degradation and Fungicidal Studies of Biodegradable Copper Surfactants Derived from Lauric Acid. **Anti-Infective Agents**, v. 18, n. 1, p. 59-71, 2020.

JANCAR, J.; DOUGLAS, J. F.; STARR, F. W.; KUMAR, S. K.; CASSAGNAU, P.; LESSER, A. J.; STERNSTEIN, S. S.; BUEHLER, M. J. Current Issues in Research on Structure-property Relationships in Polymer Nanocomposites. **Polymer**, v. 51, n. 15, p. 3321-3343, 2010.

JEZIORNY, A. Parameters characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate) determined by DSC. **Polymer**, v. 19, n. 10, p. 1142-1144, 1978.

JONES, K. M. PET materials and applications. In: BROOKS, D. W.; GILES, G. A. (ed.). **PET Packaging Technology**. Sheffield: Sheffield Academic Press, 2002. p. 36-97.

KE, Y.; LONG, C.; QI, Z. Crystallization, Properties, and Crystal and Nanoscale Morphology of PET-Clay Nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 71, n. 7, p. 1139-1146, 1999.

KIM, K. C.; JANG, S. S. Effect of Thermal Shrinkage Temperatures and Comonomers on Thermal Shrinkage of Uniaxially-Stretched PET Copolymer Film: Molecular Dynamics Simulation Approach. **New Journal of Chemistry**, v. 42, n. 7, p. 4991-4997, 2018.

KIM, H. G.; KIM, E. H.; KIM, S. S. The Effects of Clay Platelets Orientation Achieved via a Dry Lamination Process on the Barrier Properties of Clay Polymer Nanocomposites. **Macromolecular Research**, v. 26, n. 5, p. 454-458, 2018.

KINT, D. P. R.; MUÑOZ-GUERRA, S. Modification of the thermal properties and crystallization behaviour of poly(ethylene terephthalate) by copolymerization. **Polymer International**, v. 52, n. 3, p. 321-336, 2003.

KOTEK, R.; PANG, K.; SCHMIDT, B.; TONELLI, A. Synthesis and Gas Barrier Characterization of Poly(ethylene isophthalate). **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 42, n. 23, p. 4247-4254, 2004.

KRACALIK, M. Recycled clay/PET nanocomposites evaluated by novel rheological analysis approach. **Applied Clay Science**, v. 166, p. 181-184, 2018.

LEITE, I. F.; RAPOSO, C. M. O.; MALTA, O. M. L.; SILVA, S. M. L. Efeito do tipo e do teor de argila na estabilidade térmica de compósitos de PET. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 5, n. 3, p. 5-11, 2010.

LI, B.; YU, J.; LEE, S.; REE, M. Poly(ethylene terephthalate co ethylene isophthalate)-relationship between physical properties and chemical structures. **European Polymer Journal**, v. 35, n. 9, p. 1607-1610, 1999.

LI, C.; XIAO, Y.; GUAN, G.; LIU, X.; ZHANG, D. Preparation and Properties of PET/PA6 Copolymer/Montmorillonite Hybrid Nanocomposite. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 101, n. 4, p. 2512-2517, 2006.

LIMA, J. C.; SOUSA, J. C.; ARRUDA, S. A.; ALMEIDA, Y. M. B.; CANEDO, E. L. Polycaprolactone Matrix Composites Reinforced With Brown Coir: Rheological, Crystallization, and Mechanical Behavior. **Polymer Composites**, v. 40, n. S1, p. E678-E686, 2019.

LITCHFIELD, D. W.; BAIRD, D. G. The role of nanoclay in the generation of poly(ethylene terephthalate) fibers with improved modulus and tenacity. **Polymer**, v. 49, n. 23, p. 5027-5036, 2008.

LIU, L.; QI, Z.; ZHU, X. Studies on nylon 6/clay nanocomposites by melt-intercalation process. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 71, n. 7, p. 1133-1138, 1999.

LIU, R. Y. F.; HU, Y. S. HIBBS, M. R.; COLLARD, D. M.; SCHIRALDI, D. A.; HILTNER, A.; BAER, E. Improving Oxygen Barrier Properties of Poly(ethylene Terephthalate) by Incorporating Isophthalate. I. Effect of Orientation. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 98, n. 4, p. 1615-1628, 2005.

MAJDZADEH-ARDAKANI, K.; ZEKRIARDEHANI, S.; COLEMAN, M. R.; JABARIN, S. A. A Novel Approach to Improve the Barrier Properties of PET/Clay Nanocomposites. **International Journal of Polymer Science**, v. 2017, ID 7625906, p. 1-10, 2017.

MARRAS, S. I.; ZUBURTIKUDIS, I.; PANAYIOTOU, C. Nanostructure vs. microstructure: Morphological and thermomechanical characterization of poly(L-lactic acid)/layered silicate hybrids. **European Polymer Journal**, v. 43, n. 6, p. 2191-2206, 2007.

MATAYABAS, J. C. Jr.; TURNER, S. R.; SUBLETT, B. J.; CONNELL, G. W.; GILMER, J. W.; BARBEE, R. B. **High I.V. Polyester Compositions Containing Platelet Particles**. Depositante: Eastman Chemical Company. Procurador: HARDING, K. A. WO/1998/029499. Depósito: 30 dez. 1997. Concessão: 9 jul. 1998.

MORDOR INTELLIGENCE. **Polyethylene Terephthalate (PET) Resin Market: Growth, Trends, and Forecast (2020 - 2025)**, 2020. Disponível em: <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/polyethylene-terephthalate-market>. Acesso em: 15 jan. 2021.

KELLY, A.; MORTENSEN, A. COMPOSITE MATERIALS: OVERVIEW. In: MORTENSEN, A. (ed.). **Concise Encyclopedia of Composite Materials**. 2. ed. Oxford: Elsevier, 2007.

MUCHA, M.; TYLMAN, M.; MUCHA, J. Crystallization kinetics of polycaprolactone in nanocomposites. **Polimery**, v. 60, n. 11-12, p. 686- 692, 2015.

OKADA, K. N.; HIKOSAKA, M. Polymer Nucleation. In: PIORKOWSKA, E.; RUTLEDGE, G. C. (ed.). **Handbook of Polymer Crystallization**. 1. ed. Hoboken: J. Wiley, 2013. p. 124-163.

OKAMOTO, M. Polymer/Layered Silicate Nanocomposites. **Rapra Review Reports**, v. 14, n. 7, report 163, 2003.

OU, C. F.; HO, M. T.; LIN, J.R. The Nucleating Effect of Montmorillonite on Crystallization of PET/Montmorillonite Nanocomposite. **Journal of Polymer Research**, v. 10, n. 2, p. 127-132, 2003.

OU, C. F.; HO, M. T.; LIN, J.R. Synthesis and Characterization of Poly(ethylene terephthalate) Nanocomposites with Organoclay. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91, n. 1, p. 140-145, 2004.

ÖZEN, I.; GÜNES, S. Physical and Dyeing Properties of Poly(Ethylene Terephthalate)/Montmorillonite Nanocomposite Filament Yarns. **Polymer Engineering and Science**, v. 53, n. 5, p. 1031-1039, 2013.

PAPAGEORGIOU, G. Z.; KARANDREA, E.; GILIOPOULOS, D.; PAPAGEORGIOU, D. G.; LADAVOS, A.; KATERINOPOULOU, A.; ACHILIAS, D. S.; TRIANTAFYLIDIS, K. S.; BIKIARIS, D. N. Effect of clay structure and type of organomodifier on the thermal properties of poly(ethylene terephthalate) based nanocomposites. **Thermochimica Acta**, v. 576, p. 84-96, 2014.

PAPANANOU, H.; PERIVOLARI, E.; CHRISOPOULOU, K.; ANASTASIADIS, S. H. Tuning polymer crystallinity via the appropriate selection of inorganic nanoadditives. **Polymer**, v. 157, p. 111-121, 2018.

PEREZ, C. J.; ALVAREZ, V. A. Overall Crystallization Behavior of Polypropylene–Clay Nanocomposites; Effect of Clay Content and Polymer/Clay Compatibility on the Bulk Crystallization and Spherulitic Growth. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 114, n. 5, p. 3248–3260, 2009.

PERKINELMER INC. Studying the Rigid Amorphous Fraction in Polymer Nano-Composites by Differential Scanning Calorimetry. **AzoNano**, 2016. Disponível em: <https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=4235>. Acesso em: 29 Fev. 2020.

PHANG, I. Y.; PRAMODA, K. P.; LIU, T.; HE, C. Crystallization and melting behavior of polyester/clay nanocomposites. **Polymer International**, v. 53, n. 9, p. 1282-1289, 2004.

PLASTICS INSIGHT. **Polyethylene Terephthalate (PET)**: Production, Price, Market and its Properties. Disponível em: <https://www.plasticsinsight.com/resin-intelligence/resin-prices/polyethylene-terephthalate/>. Acesso em: 15 jan. 2021.

PRACELLA, M. Crystallization of Polymer Blends. In: PIORKOWSKA, E.; RUTLEDGE, G. C. (ed.). **Handbook of Polymer Crystallization**. 1. ed. Hoboken: J. Wiley, 2013. p. 287-325.

PUGGAL, S.; DHALL, N.; SINGH, N.; LITT, M. S. A Review on Polymer Nanocomposites: Synthesis, Characterization and Mechanical Properties. **Indian Journal of Science and Technology**, v. 9, n. 4, p. 1-6, 2016.

REDDY, K. R.; REDDY, CH. V.; BABU, B.; RAVINDRANADH, K.; NAVEEN, S.; RAGHU, A. V. Recent advances in layered clays-intercalated polymer nanohybrids: Synthesis strategies, properties, and their applications. In: MERCURIO, M.; SARKAR, B.; LANGELLA, A. (ed.). **Modified Clay and Zeolite Nanocomposite Materials: Environmental and Pharmaceutical Applications**, 1. ed., Elsevier, 2019. p. 197-218.

REUL, L. T. A.; PEREIRA, C. A. B.; SOUSA, F. M.; SANTOS, R. M.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L. Polycaprolactone/babassu compounds: Rheological, thermal, and morphological characteristics. **Polymer Composites**, v. 40, n. S1, p. E540-E549, 2019.

RONKAY, F.; MOLNÁR, B.; SZALAY, F.; NAGY, D.; BODZAY, B.; SAJÓ, I. E.; BOCZ, K. Development of Flame-Retarded Nanocomposites from Recycled PET Bottles for the Electronics Industry. **Polymers**, v. 11, n. 2, p. 233, 2019.

ROSA, C. de; AURIEMMA, F. Crystal Structures of Polymers. In: PIORKOWSKA, E.; RUTLEDGE, G. C. (ed.). **Handbook of Polymer Crystallization**. 1. ed. Hoboken: J. Wiley, 2013. p. 30-72.

SCHIRALDI, D. A. New Poly (Ethylene Terephthalate) Copolymers. In: SCHEIRS, J.; LONG, T. E. (ed.). **Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters**. Chichester: J. Wiley, 2003. p. 245-265.

SCHULTZ, J. M. **Polymer Crystallization: The Development of Crystalline Order in Thermoplastic Polymers**. New York: American Chemical Society/Oxford University Press, 2001.

SHARMA, R.; JOSHI, H.; JAIN, P. Short review on the crystallization behavior of PET/clay nanocomposites. **Journal of Chemical Engineering and Materials Science**, v. 2, n. 3, p. 39-43, 2011.

SOUSA, F. M.; COSTA, A. R. M.; REUL, L. T. A. ; CAVALCANTI, F. B. ; CARVALHO, L. H. ; ALMEIDA, T. G. ; CANEDO, E. L. Rheological and thermal characterization of PCL/PBAT blends. **Polymer Bulletin**, v. 76, n. 3, p. 1573-1593, 2019.

SRIVASTAVA, A. **Investigating the Effect of Tetrahydrofuran (THF) Plasticizer on the Crystallization and Solvent Seaming of PET/NPG Copolymer Films**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- Oregon State University, Corvallis, OR, 2017.

TODOROV, L. V.; VIANA, J. C. Characterization of PET Nanocomposites Produced by Different Melt-Based Production Methods. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 106, n. 3, p. 1659-1669, 2007.

UTRACKI, L. A. **Clay-Containing Polymeric Nanocomposites**, v. 1. Shrewsbury: Rapra Technology Limited, 2004.

VAN KREVELEN, D. W.; TE NIJENHUIS, K. **Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions**. 4. ed. Amsterdam: Elsevier, 2009.

VERGNES, B. The Use of Apparent Yield Stress to Characterize Exfoliation in Polymer Nanocomposites. **International Polymer Processing**, v. 26, n. 2, p. 229-232, 2011.

VIDOTTI, S. E.; CHINELLATO, A. C.; HU, G.-H.; PESSAN, L. A. Preparation of Poly(ethylene terephthalate)/Organoclay Nanocomposites Using a Polyester Ionomer as a Compatibilizer. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 45, n. 22, p. 3084-3091, 2007.

VIDOTTI, S. E.; CHINELLATO, A. C.; HU, G.-H.; PESSAN, L. A. Effect of an Organo-Modified Montmorillonite on the Barrier Properties of PET Nanocomposites Using a Polyester Ionomer as a Compatibilizing Agent. **Materials Research**, v. 20, n. 3, p. 826-834, 2017.

WAGENER, R.; REISINGER, T. J. G. A rheological method to compare the degree of exfoliation of nanocomposites. **Polymer**, v. 44, n. 24, p. 7513-7518, 2003.

WAGNER, M. **Thermal Analysis in Practice: Fundamental Aspects**. Munich: Hanser, 2018.

WAN, T.; CHEN, L.; CHUA, Y. C.; LU, X. Crystalline Morphology and Isothermal Crystallization Kinetics of Poly(ethylene terephthalate)/Clay Nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 94, n. 4, p. 1381-1388, 2004.

WANG, Y.; SHEN, C.; LI, H.; LI, Q.; CHEN, J. Nonisothermal Melt Crystallization Kinetics of Poly(Ethylene Terephthalate)/Clay Nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91, n. 1, p. 308–314, 2004.

WANG, Y.; ZHANG, X.; FU, Y.; JIANG, X. Fire performances of unvulcanized rubbers and influences of horizontal flowing melts. **Polymer Testing**, v. 91, Artigo 106760, 2020.

WELLEN, R. M. R.; RABELLO, M. S.; FECHINE, G. J. M.; CANEDO, E. L. The melting behaviour of poly(3-hydroxybutyrate) by DSC. Reproducibility study. **Polymer Testing**, v. 32, n. 2, p. 215-220, 2013.

WEN, B.; XU, X.; GAO, X.; DING, Y.; WANG, F.; ZHANG, S.; YANG, M. Highly Exfoliated Poly(Ethylene Terephthalate)/Clay Nanocomposites via Melt Compounding: Effects of Silane Grafting. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 50, n. 4, p. 362-371, 2011.

XIE, W.; GAO, Z.; PAN, W-P; HUNTER, D.; SINGH, A.; VAIA, R. Thermal Degradation Chemistry of Alkyl Quaternary Ammonium Montmorillonite. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 9, p. 2979-2990, 2001.

YANG, F.; QIU, Z. Preparation, Crystallization, and Properties of Biodegradable Poly (butylene adipate-co-terephthalate)/Organomodified Montmorillonite Nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 119, n. 3, p. 1426-1434, 2010.

YELKOVAN, S.; YILMAZ, D.; AKSOY, K. A study of organo-modified clay type on pet-clay based nanocomposite properties. **Usak University Journal of Material Sciences**, v. 3, n. 1, p. 33-46, 2014.

ZOLLER, P.; WALSH, D. **Standard Pressure-Volume-Temperature Data for Polymers**. Lancaster PA: Technomic, 1995.

APÊNDICE A- PARÂMETROS DO PROCESSAMENTO NO MISTURADOR INTERNO

A1- CÁLCULO DAS MASSAS DE POLÍMERO E ORGANOARGILA

Para calcular as massas de organoargila e polímero necessárias para cada batelada, foi preciso conhecer os valores de densidade (ou, alternativamente, volumes específicos) de cada material. A densidade da organoargila foi considerada 1,80 g/cm³ (BYK, 2018) e supôs-se que a mesma não varia de forma considerável com a temperatura. Para as matrizes poliméricas, foram usados os dados de volume específico do PET em função da temperatura fornecidos por Zoller e Walsh (1995) para, por interpolação, encontrar os volumes específicos nas temperaturas desejadas (Tabela A1.1).

Tabela A1.1- Volume específico do PET para as temperaturas de interesse.

Temperatura (°C)	Volume específico (cm ³ /g)
30	0,72
210	0,77
265	0,83
275	0,85
285	0,86

Para calcular as massas de organoargila e polímero para cada composição de mistura, calculou-se primeiramente o volume específico de cada mistura como a média ponderada (pela fração mássica) dos volumes específicos (inversos das densidades) de seus componentes na temperatura de processamento desejada (Equação A1.1); no caso, as temperaturas de processamento foram 210, 265, 275 e 285 °C.

$$\nu_{mistura}(T_p) = w \nu_{argila}(T_p) + (1 - w) \nu_{polímero}(T_p) \quad (A1.1)$$

Onde $\nu_{mistura}$, ν_{argila} e $\nu_{polímero}$ são os volumes específicos da mistura, da argila e do polímero, respectivamente; T_p é a temperatura de processamento, considerada como a temperatura de parede da câmara, e w é a fração mássica de argila no compósito. Na Tabela A1.2 podem ser vistos os volumes específicos das misturas, calculados com a Equação A1.1.

Tabela A1.2- Volumes específicos das misturas nas temperaturas de interesse.

Teor de argila (%) m/m	$\nu_{mistura}(30^{\circ}\text{C})$ (cm ³ /g)	$\nu_{mistura}(210^{\circ}\text{C})$ (cm ³ /g)	$\nu_{mistura}(265^{\circ}\text{C})$ (cm ³ /g)	$\nu_{mistura}(275^{\circ}\text{C})$ (cm ³ /g)	$\nu_{mistura}(285^{\circ}\text{C})$ (cm ³ /g)
0	0,72	0,77	0,83	0,85	0,86
2,5	0,72	0,77	0,82	0,84	0,85
7,5	0,71	0,76	0,81	0,83	0,84

O volume livre da câmara de processamento no equipamento utilizado, considerando o rotor tipo *roller*, é 310 cm³, e o fator de preenchimento nas condições de processamento foi escolhido como 0,7. Dividindo-se o volume a ser ocupado no misturador (70% do volume livre, que é aproximadamente 217 cm³) pelo volume específico de cada mistura, obteve-se a massa total relativa a cada composição. Com estes valores e o percentual em massa de argila para cada composição, calculou-se a massa de argila e a de polímero para cada composição. Para assegurar boas condições de mistura desde o início, é importante checar se nas condições de alimentação (T= 30 °C) o fator de preenchimento da câmara está entre 0,6 e 0,9 (CANEDO, 2017). Para isso, calculou-se o volume ocupado por cada material na temperatura inicial, multiplicando a massa de cada mistura pelo seu volume específico na temperatura inicial, e então dividindo o volume resultante pelo volume livre da câmara, obtendo-se o fator de preenchimento na temperatura inicial. Os valores calculados dos parâmetros mencionados se encontram na Tabela A1.3.

Tabela A1.3- Massas usadas nas misturas e fator de preenchimento na temperatura inicial. (Continua)

Percentual de argila (%) m/m	Temperatura de processamento (°C)	m _{mistura} (g)	m _{Polimero} (g)	m _{argila} (g)	f (T=30°C)
0	210	280	280	0	0,6
0	265	261	261	0	0,6
0	275	255	255	0	0,6
0	285	252	252	0	0,6
2,5%	210	282	275	7	0,6
2,5%	265	264	257	7	0,6

Tabela A1.3- Continuação.

Percentual de argila (%) m/m	Temperatura de processamento (°C)	m _{mistura} (g)	m _{Polimero} (g)	m _{argila} (g)	f (T=30°C)
2,5%	275	257	251	6	0,6
2,5%	285	255	248	6	0,6
7,5%	210	286	265	21	0,6
7,5%	265	268	248	20	0,6
7,5%	275	262	242	20	0,6
7,5%	285	259	240	19	0,6

A2- CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO NO MISTURADOR INTERNO E INDICAÇÃO DAS AMOSTRAS USADAS NOS TRATAMENTOS DE DADOS E ANÁLISES SUBSEQUENTES

QUADRO A2.1- CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO NO MISTURADOR INTERNO E INDICAÇÃO DAS AMOSTRAS USADAS NOS TRATAMENTOS DE DADOS E ANÁLISES SUBSEQUENTES.

(Continua)

Material	Condição de processamento no misturador interno (reômetro de torque)	Cálculo de parâmetros reológicos	Análise da degradação durante processamento	Preparação de filme e análise de DRX	Análises de TGA e DSC
PET	T _p = 265 °C N=180 rpm	X	X		X
	T _p = 275 °C N=180 rpm				
	T _p = 285 °C N=180 rpm				
	T _p = 265 °C N=120 rpm				
	T _p = 265 °C N=60 rpm				
PET - 2,5% C20A	T _p = 265 °C N=180 rpm	X	X	X	X
	T _p = 275 °C N=180 rpm				
	T _p = 285 °C N=180 rpm				
	T _p = 265 °C N=120 rpm				
	T _p = 265 °C N=60 rpm				
PET - 7,5% C20A	T _p = 265 °C N=180 rpm	X	X	X	X
	T _p = 275 °C N=180 rpm				
	T _p = 285 °C N=180 rpm				
	T _p = 265 °C N=120 rpm				
	T _p = 265 °C N=60 rpm				
PETI	T _p = 265 °C N=180 rpm		X		X
PETI - 2,5% C20A	T _p = 265 °C N=180 rpm		X	X	X
PETI - 7,5% C20A	T _p = 265 °C N=180 rpm		X	X	X

QUADRO A2.1- Continuação.

PETINPG	T _p = 210 °C N=180 rpm		X		X
PETINPG - 2,5% C20A	T _p = 210 °C N=180 rpm		X	X	X
PETINPG - 7,5% C20A	T _p = 210 °C N=180 rpm		X	X	X

APÊNDICE B- DADOS DE DEGRADAÇÃO DURANTE PROCESSAMENTO

Tabela B1- Torque corrigido e parâmetros de degradação durante processamento.

Material	Z* médio (Nm)	dZ*/dt (Nm/min)	R _z (min ⁻¹)	R _m (min ⁻¹)
PET	4,7	-0,27	-0,058	-0,017
PET - 2,5% C20A	5,0	-0,29	-0,058	-0,017
PET - 7,5% C20A	3,5	-0,33	-0,096	-0,027
PETI	3,1	0,00	0,000	0,000
PETI - 2,5% C20A	3,3	0,00	0,000	0,000
PETI - 7,5% C20A	0,6	-0,20	-0,312	-0,089
PETINPG	14,6	-0,09	-0,006	-0,002
PETINPG - 2,5% C20A	9,1	-0,45	-0,049	-0,014
PETINPG - 7,5% C20A	8,4	-0,19	-0,023	-0,006

APÊNDICE C- PLOTS DOS DADOS TERMOGRAVIMÉTRICOS LINEARIZADOS PELO MÉTODO DE BROIDO

Figura C1- Plots linearizados dos dados termogravimétricos de (a) PET; (b) PET- 2,5% C20A e (c) PET- 7,5% C20A.

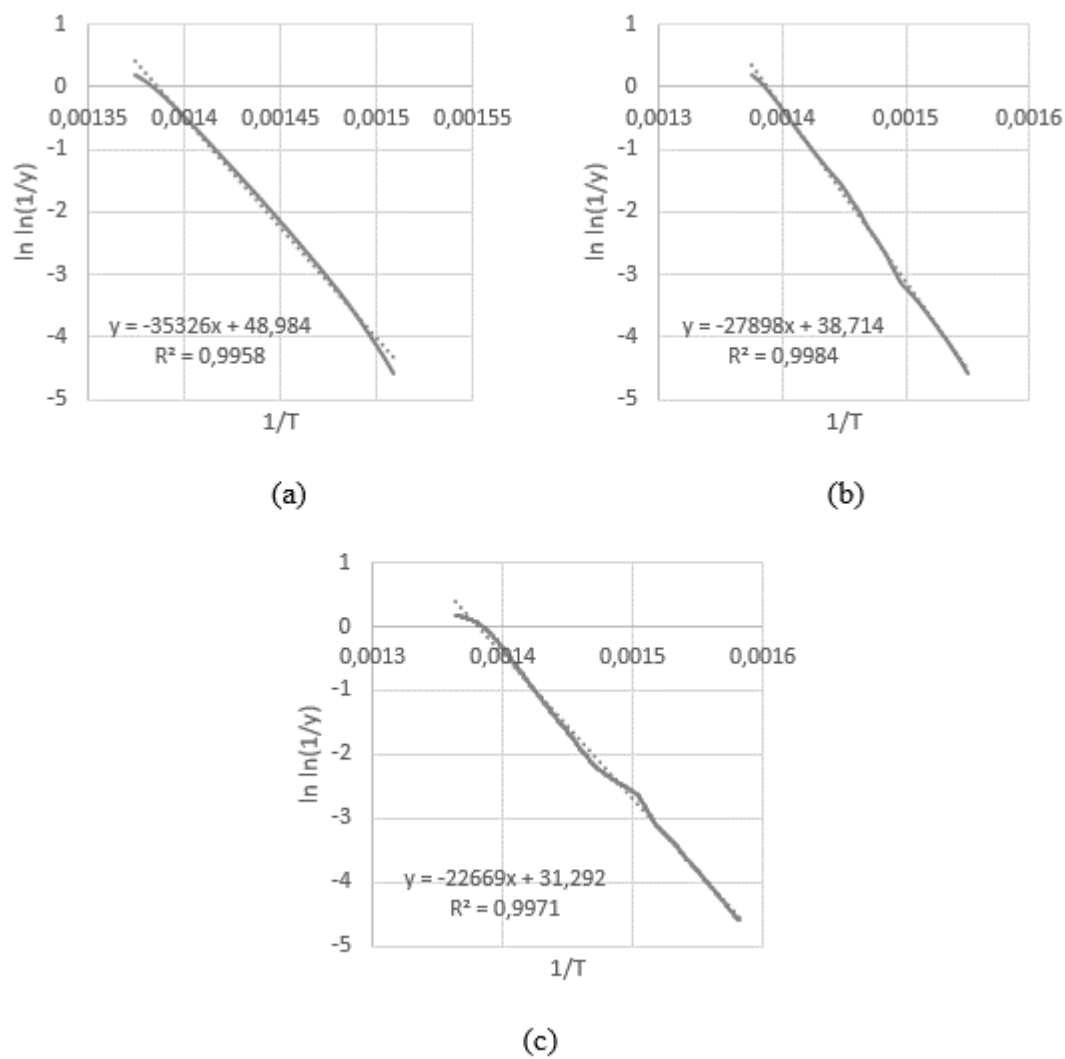
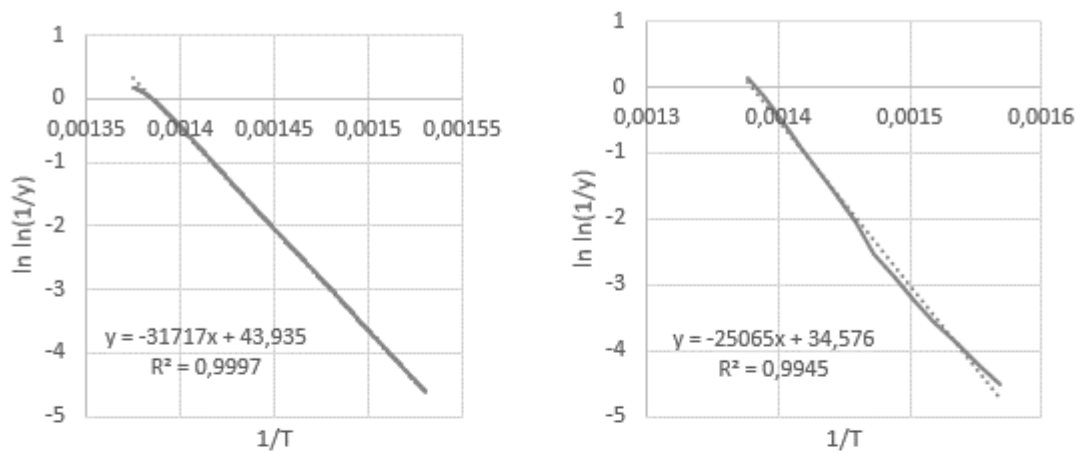
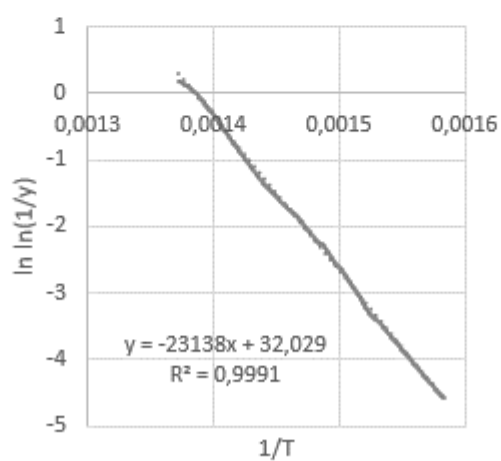


Figura C2- Plots linearizados dos dados termogravimétricos de (a) PETI; (b) PETI- 2,5% C20A e (c) PETI- 7,5% C20A.



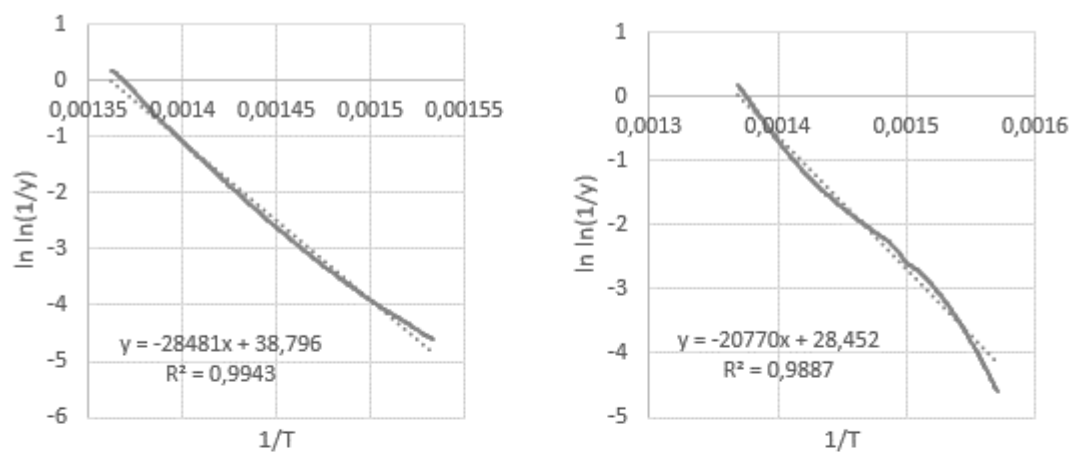
(a)

(b)



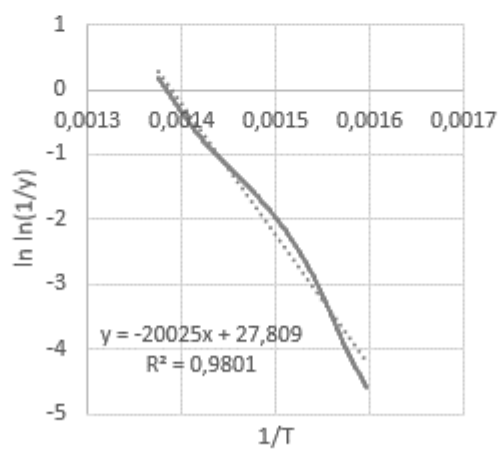
(c)

Figura C3- Plots linearizados dos dados termogravimétricos de (a) PETINPG; (b) PETINPG- 2,5% C20A e (c) PETINPG- 7,5% C20A.



(a)

(b)



(c)

APÊNDICE D- SINAIS DE DSC NOS ESTÁGIOS DINÂMICOS PARA OS NANOCOMPÓSITOS

Figura D1- Sinais de DSC para os nanocompósitos com 2,5% de argila no primeiro aquecimento.

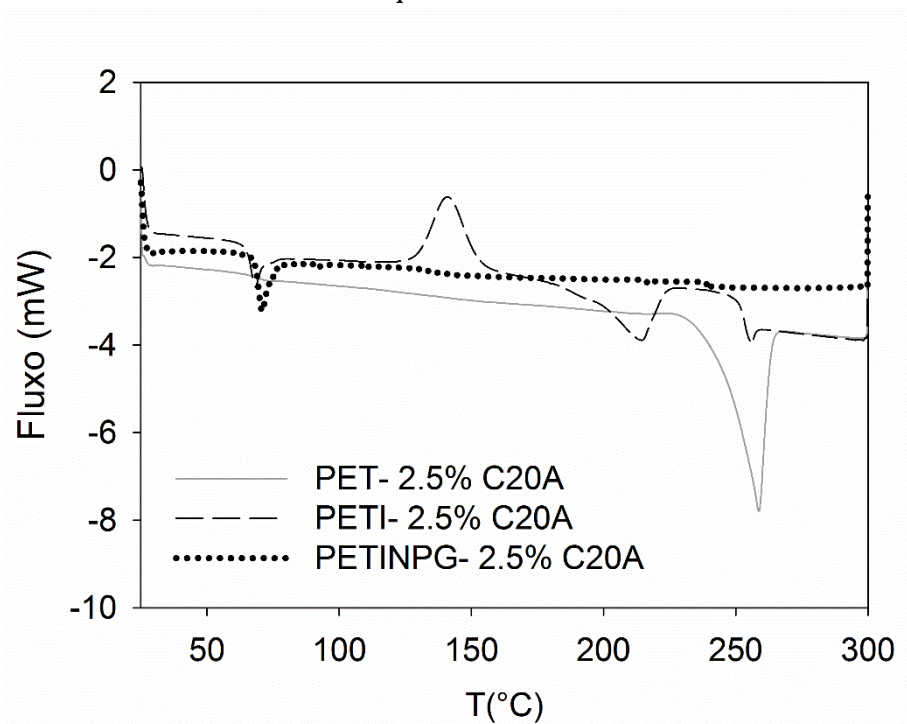


Figura D2- Sinais de DSC para os nanocompósitos com 2,5% de argila no resfriamento.

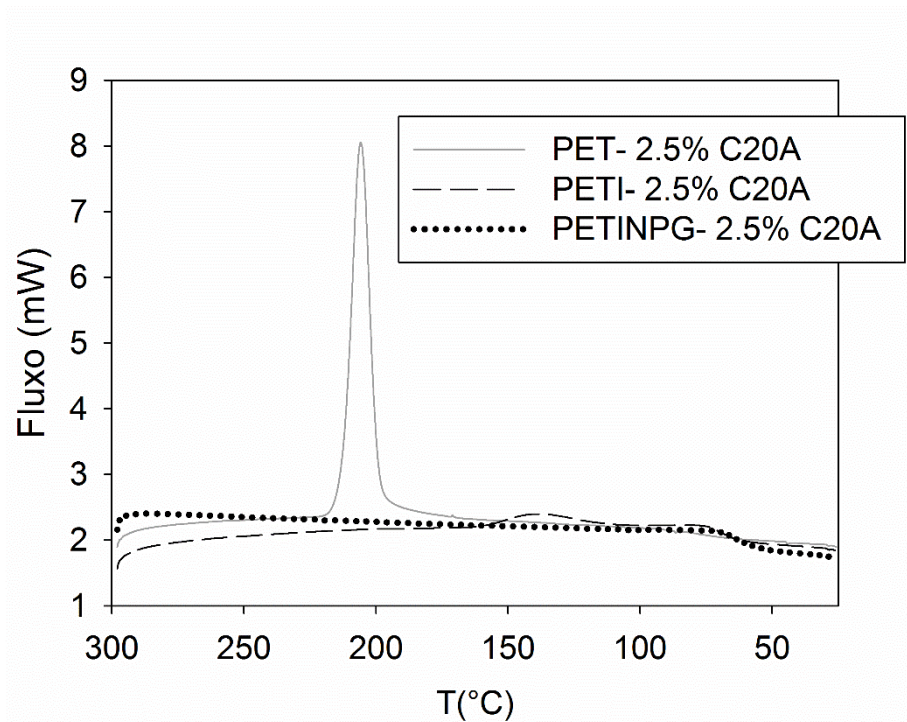


Figura D3- Sinais de DSC para os nanocompósitos com 2,5% de argila no segundo aquecimento.

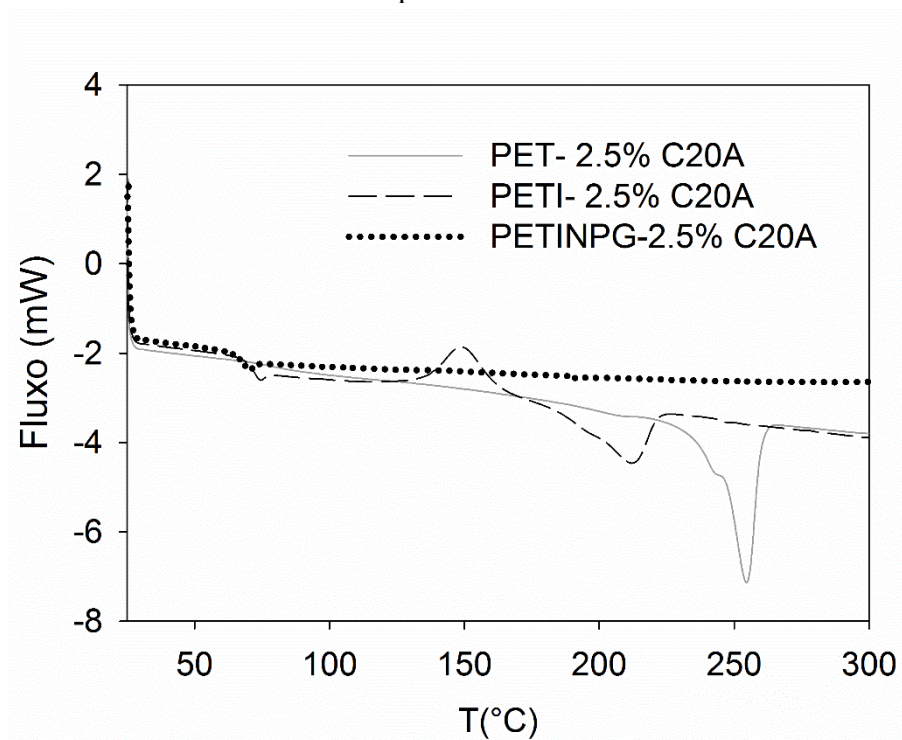


Figura D4- Sinais de DSC para os nanocompósitos com 7,5% de argila no primeiro aquecimento.

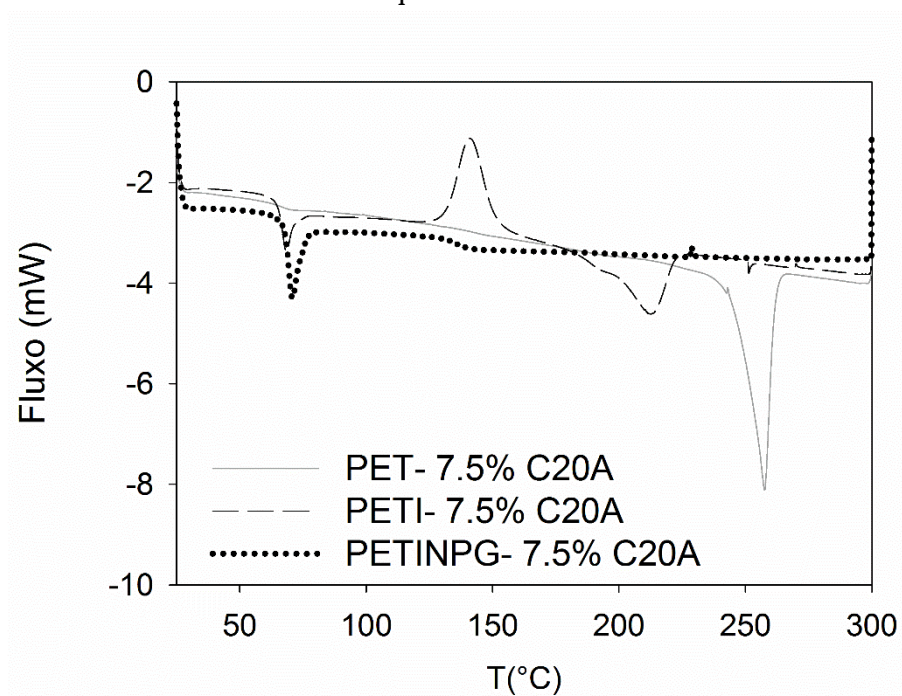


Figura D5- Sinais de DSC para os nanocompósitos com 7,5% de argila no resfriamento.

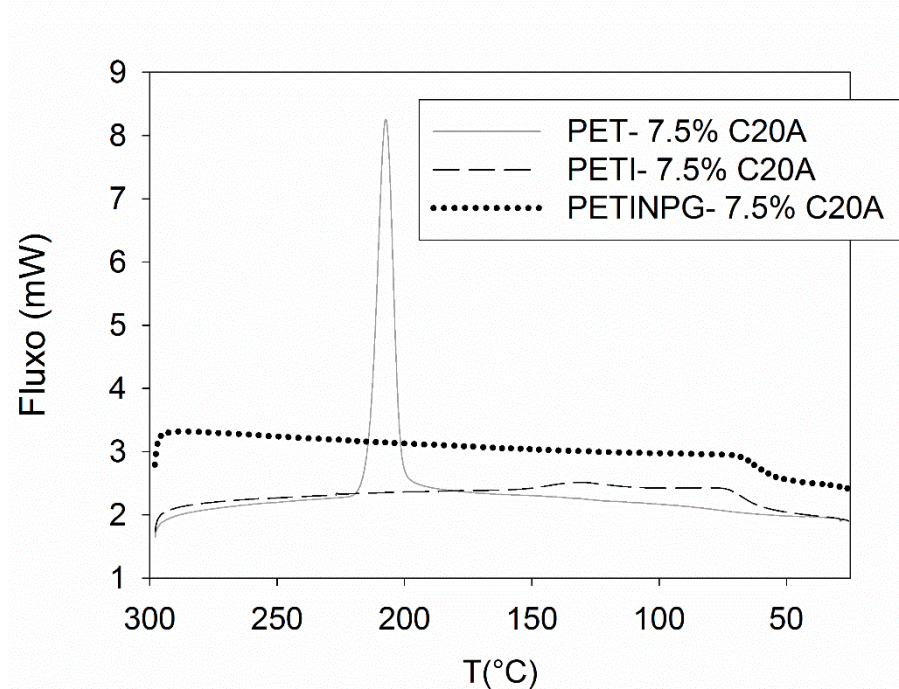
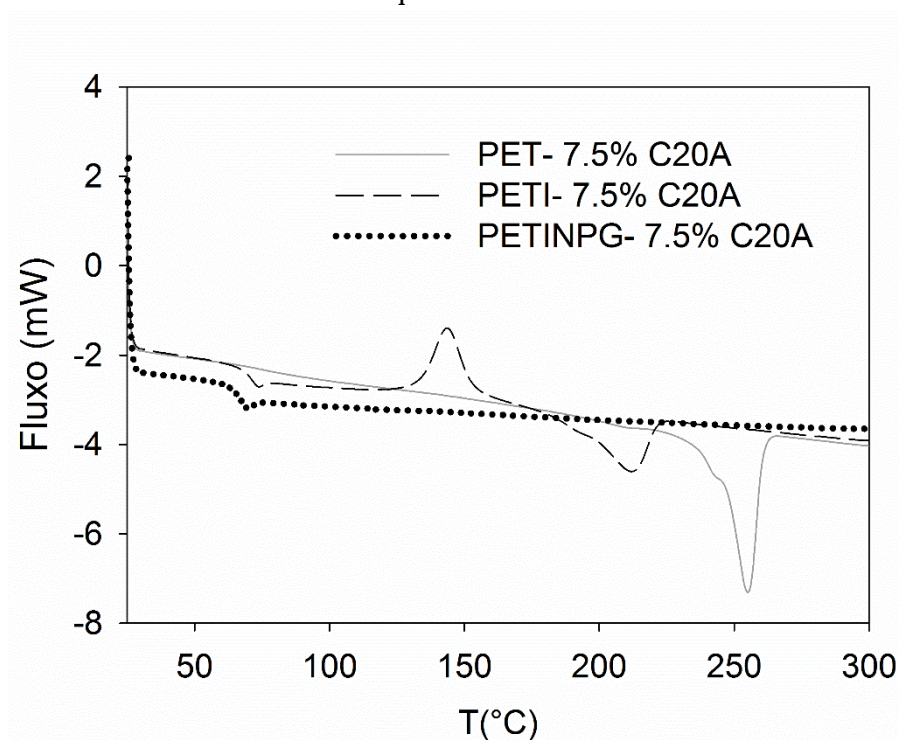


Figura D6- Sinais de DSC para os nanocompósitos com 7,5% de argila no segundo aquecimento.



APÊNDICE E- PLOTS DE PSEUDO-AVRAMI

Figura E1- Plots de Pseudo-Avrami para o PET puro nas taxas de (a) -5 °C/min; (b) -7,5 °C/min; (c) -10 °C/min; (d) -12,5 °C/min; (e) -15 °C/min.

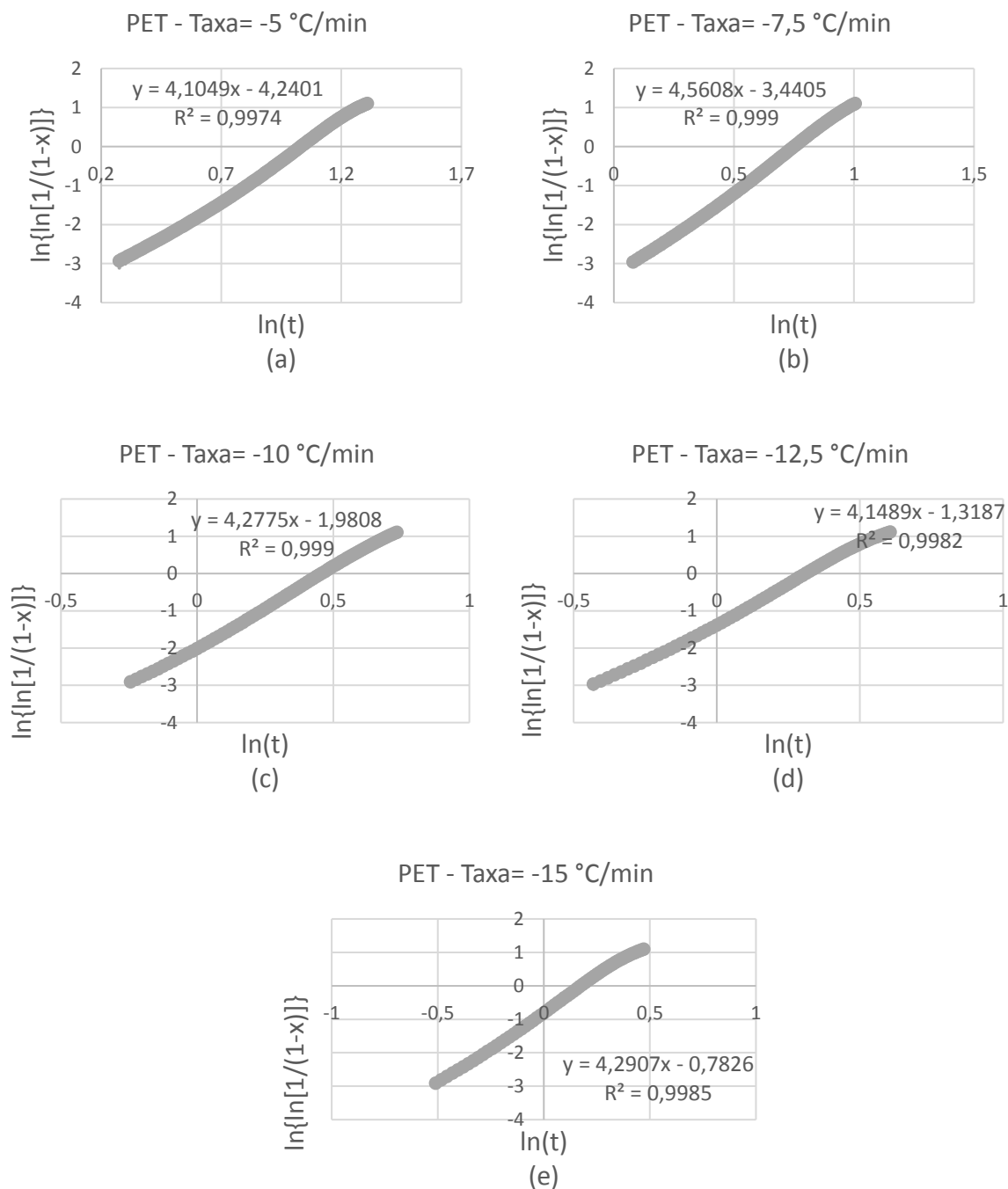


Figura E2- Plots de Pseudo-Avrami para o nanocompósito PET- 2,5% C20A nas taxas de (a) -5 °C/min; (b) -7,5 °C/min; (c) -10 °C/min; (d) -12,5 °C/min; (e) -15 °C/min.

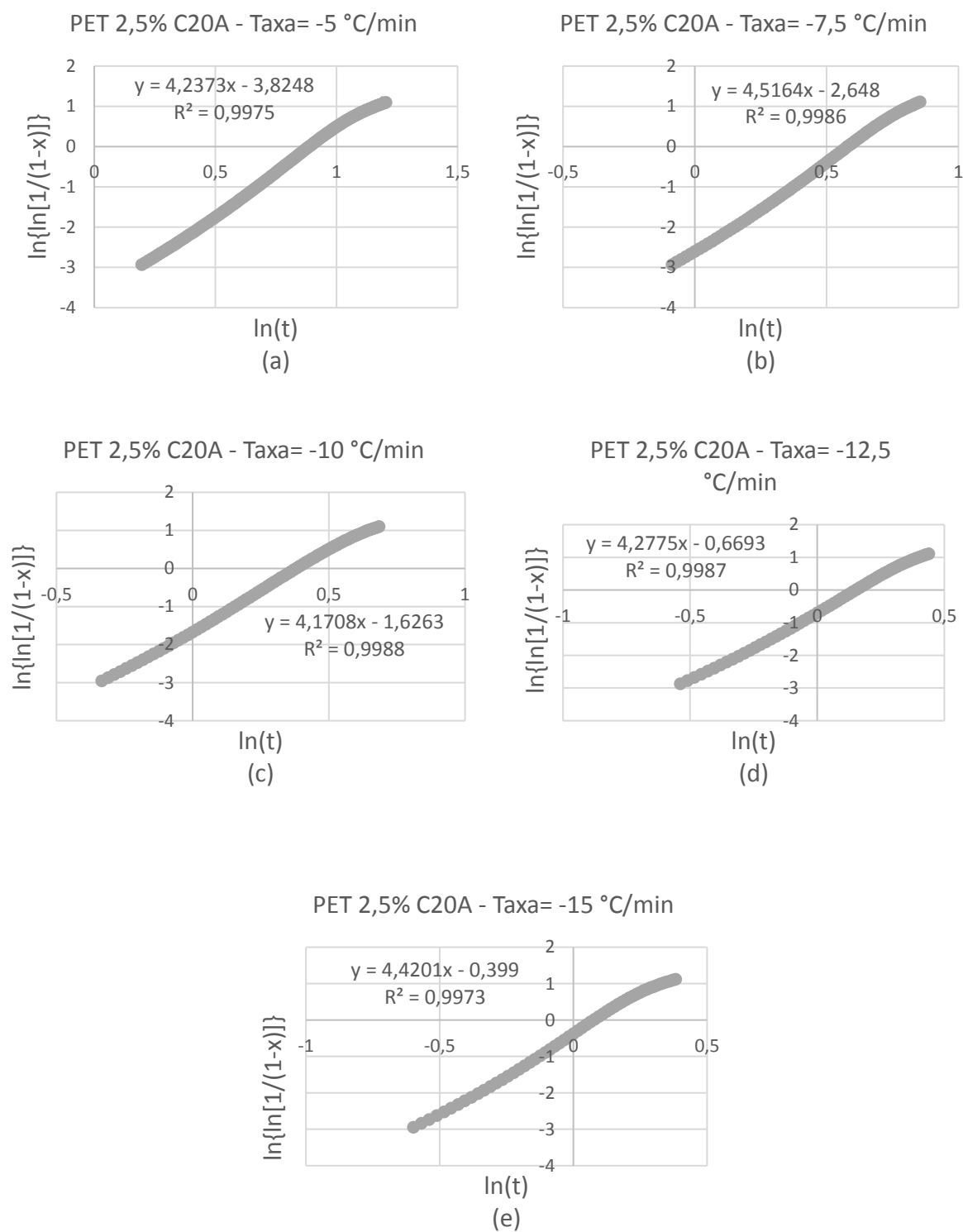


Figura E3- Plots de Pseudo-Avrami para o nanocompósito PET- 7,5% C20A nas taxas de (a) -5 °C/min; (b) -7,5 °C/min; (c) -10 °C/min; (d) -12,5 °C/min; (e) -15 °C/min.

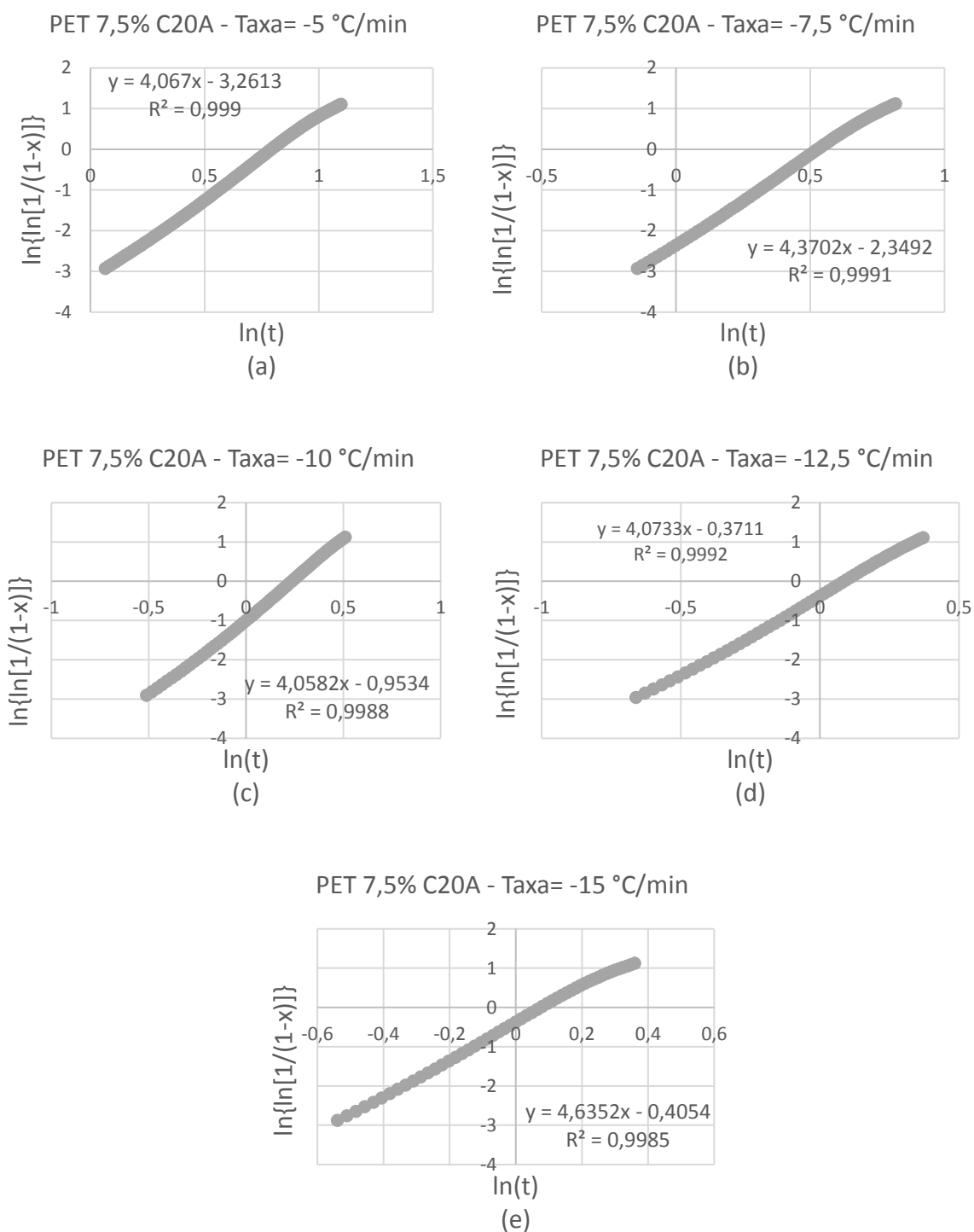


Figura E4- Plots de Pseudo-Avrami para o PETI puro nas taxas de (a) -5 °C/min; (b) -7,5 °C/min; (c) +7,5 °C/min; (d) +10 °C/min; (e) +12,5 °C/min; (f) +15 °C/min.

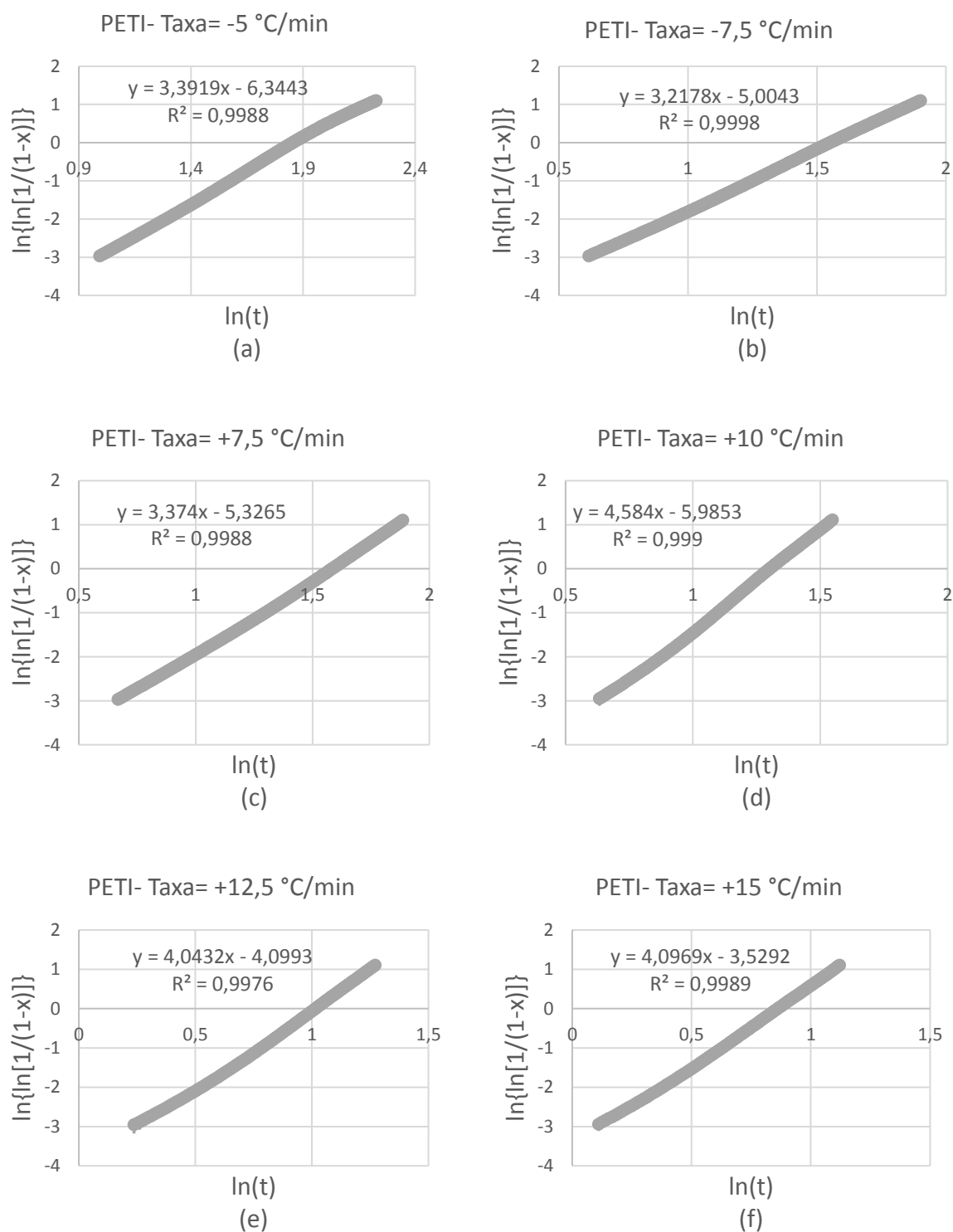


Figura E5- Plots de Pseudo-Avrami para o nanocompósito PETI- 2,5% C20A nas taxas de (a) -5 °C/min; (b) +5 °C/min; (c) -7,5 °C/min; (d) +7,5 °C/min; (e) +10 °C/min; (f) +12,5 °C/min; (g) +15 °C/min. (Continua)

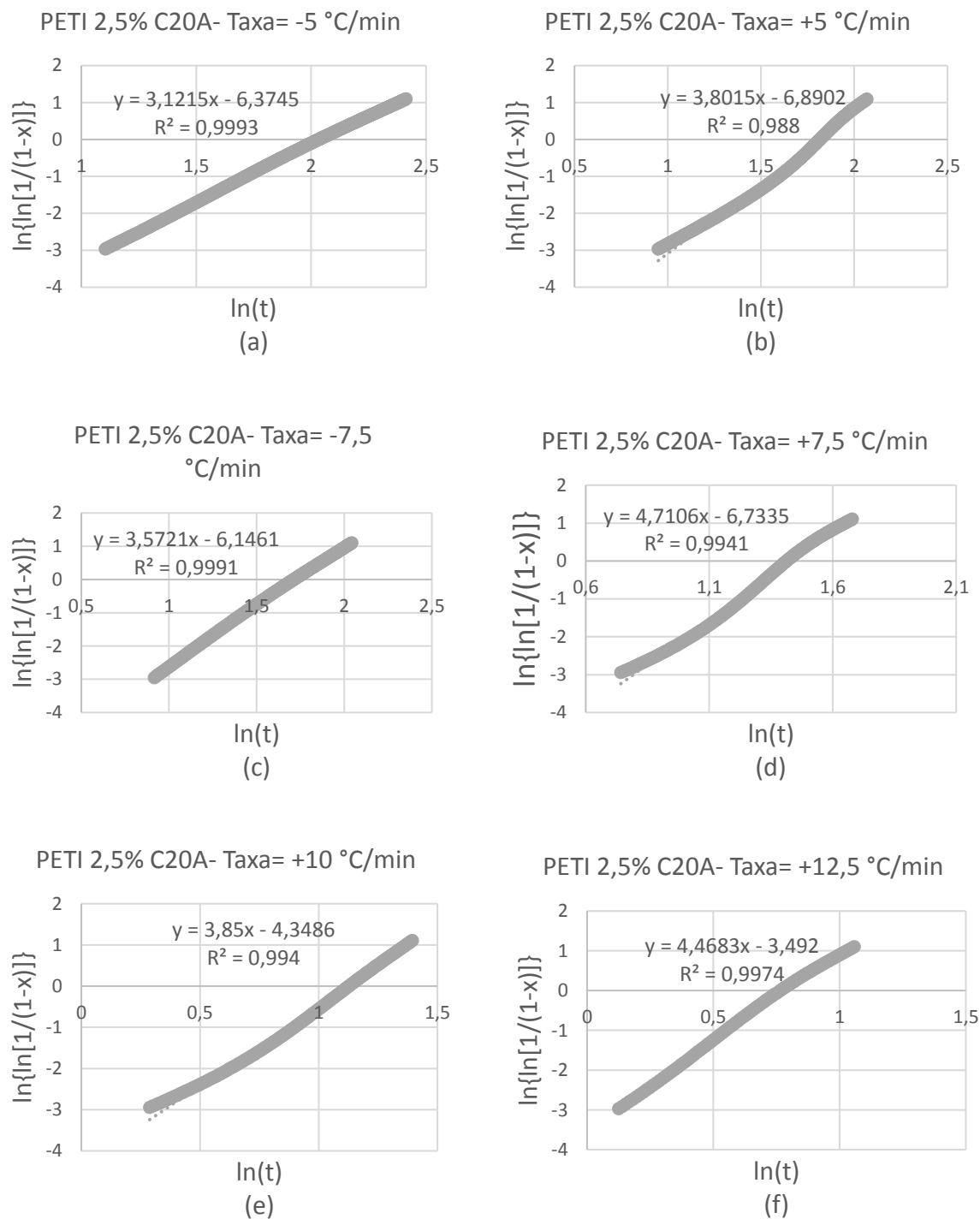


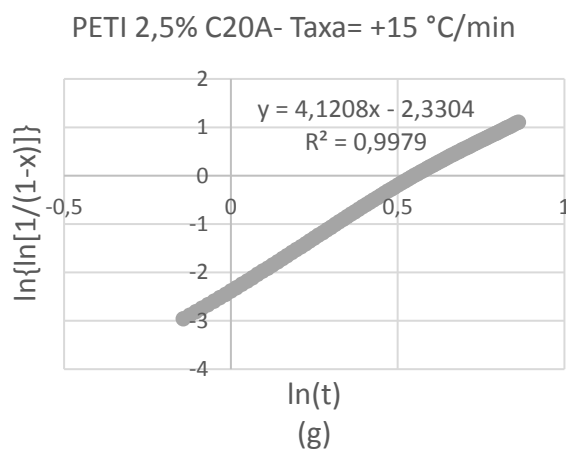
Figura E5-Continuação.

Figura E6- Plots de Pseudo-Avrami para o nanocompósito PETI- 7,5% C20A nas taxas de (a) -5 °C/min; (b) -7,5 °C/min; (c) +7,5 °C/min; (d) +10 °C/min; (e) +12,5 °C/min; (f) +15 °C/min.
(Continua)

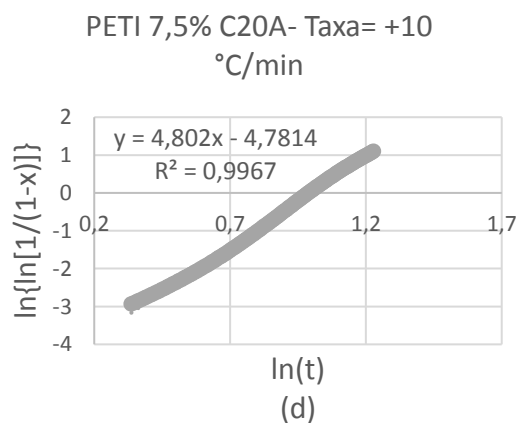
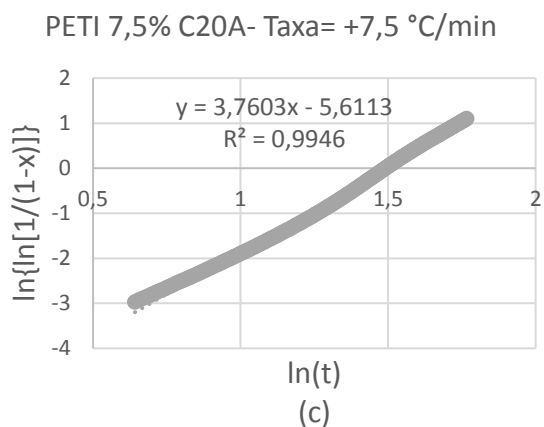
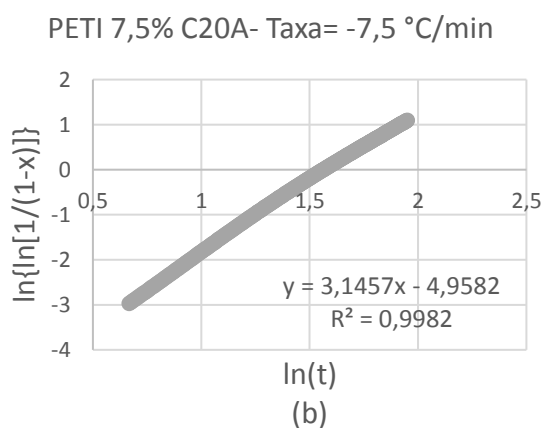
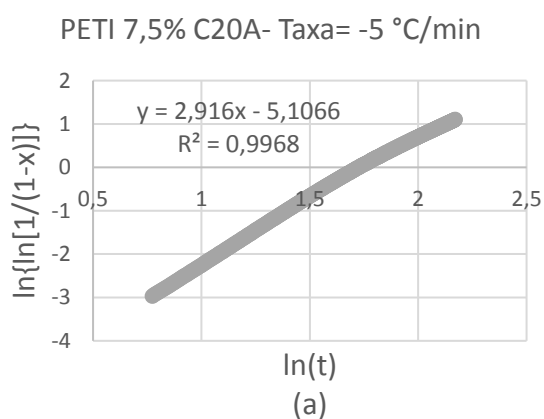
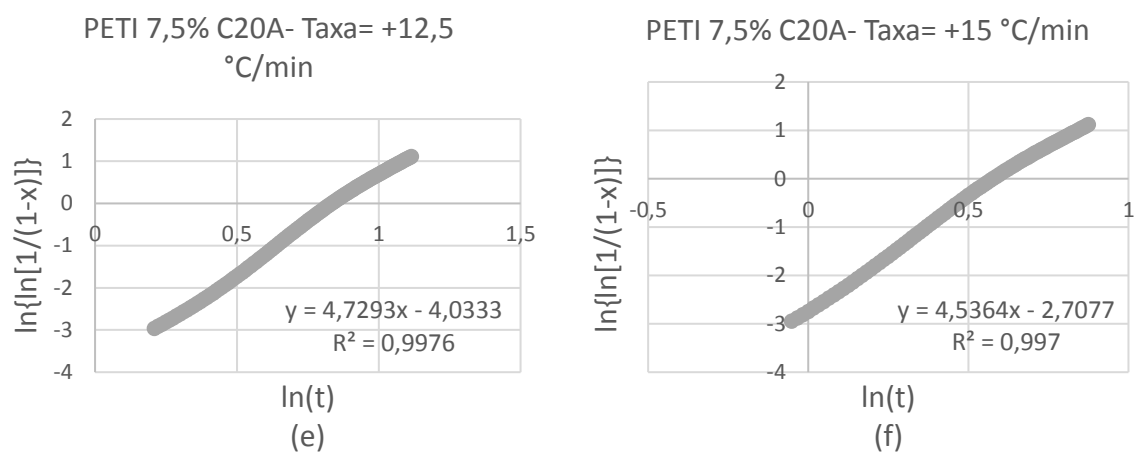
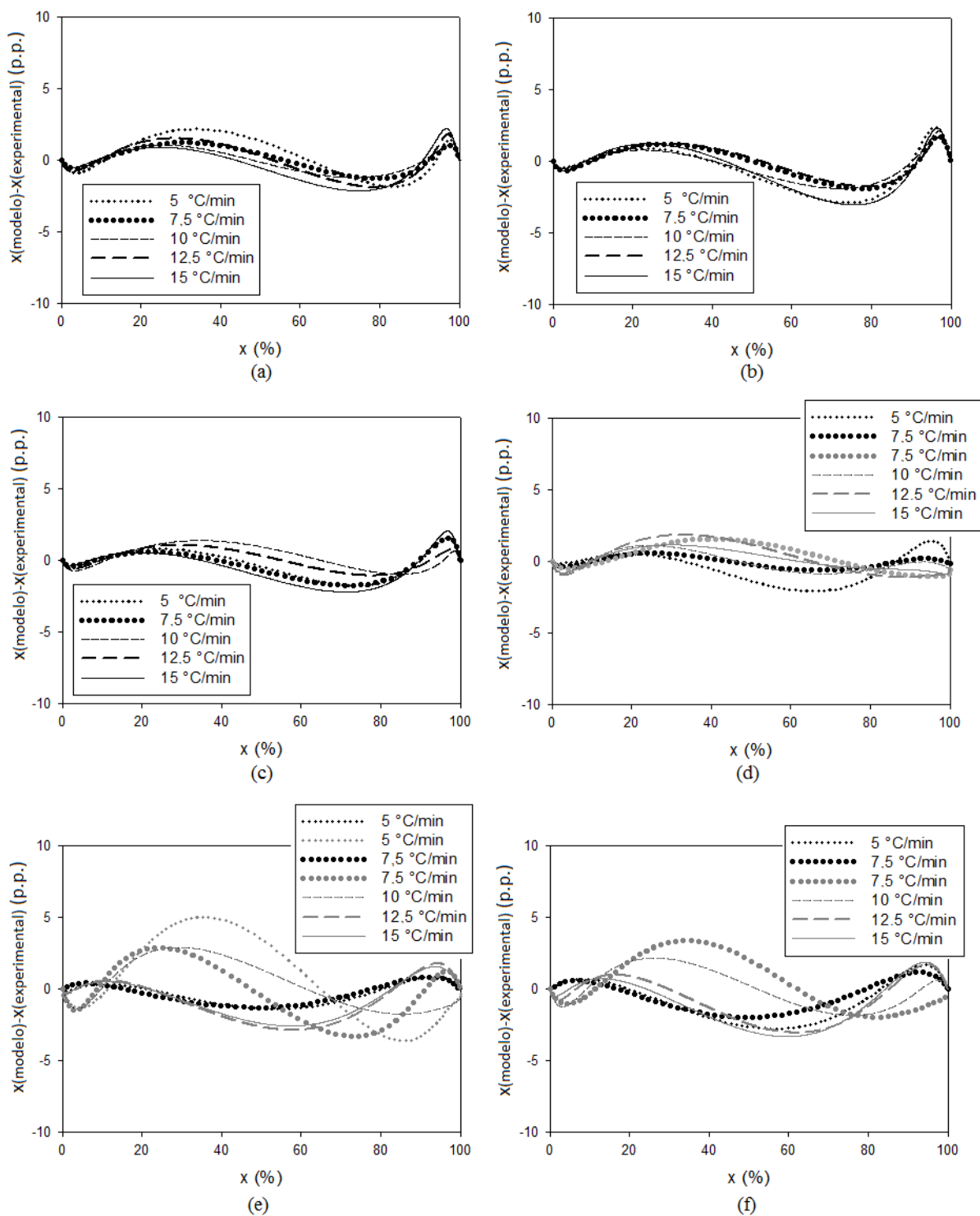


Figura E6-Continuação.

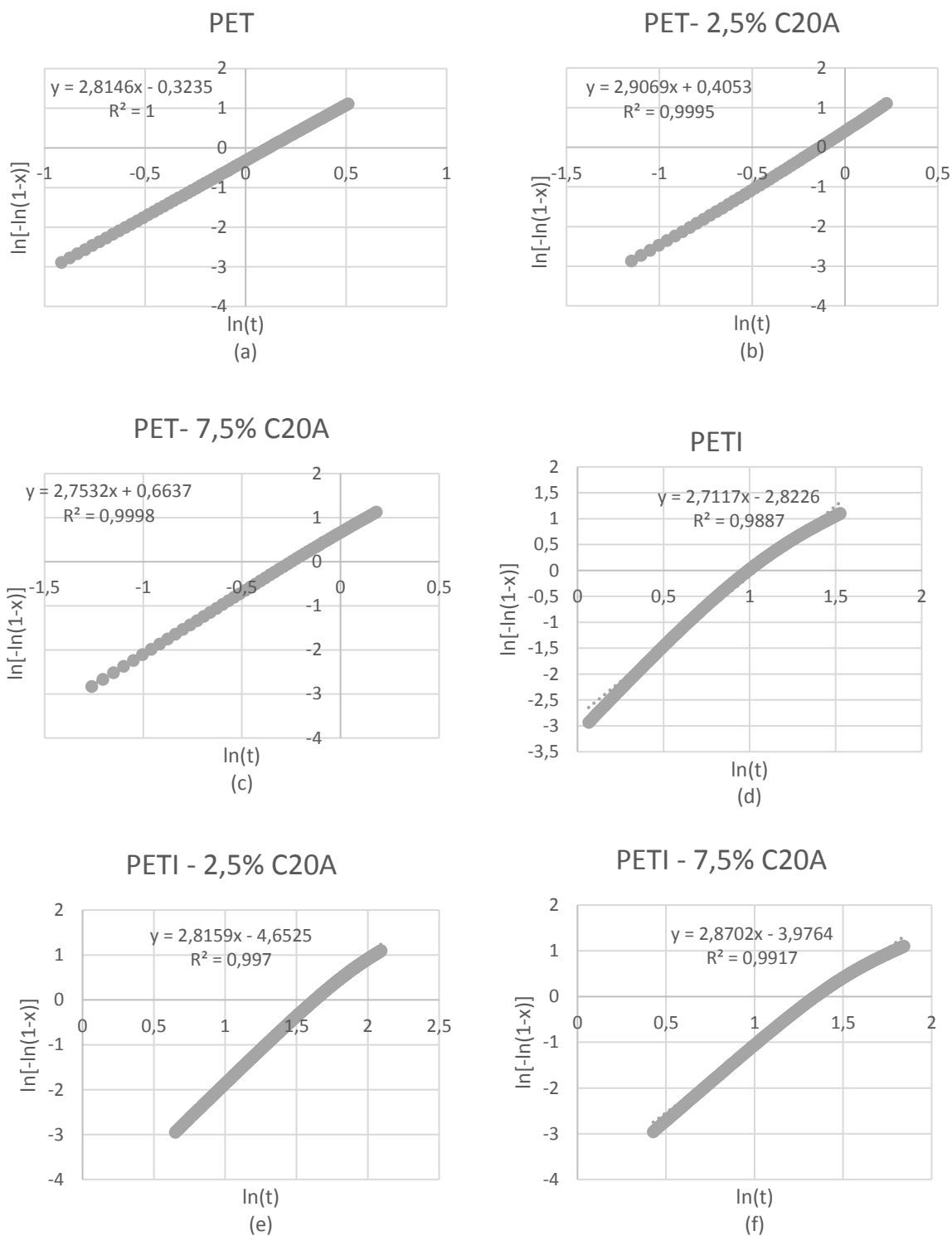
APÊNDICE F- ERROS ABSOLUTOS DAS PREDIÇÕES DO MODELO PSEUDO-AVRAMI

Figura F1- Erro absoluto do modelo de Avrami modificado ($x_{\text{modelo}} - x_{\text{experimental}}$), em pontos percentuais (p.p.), para (a) PET; (b) PET 2,5% C20A; (c) PET 7,5% C20A; (d) PETI; (e) PETI 2,5% C20A; (f) PETI 7,5% C20A. Os plots em cinza representam cristalização a frio.



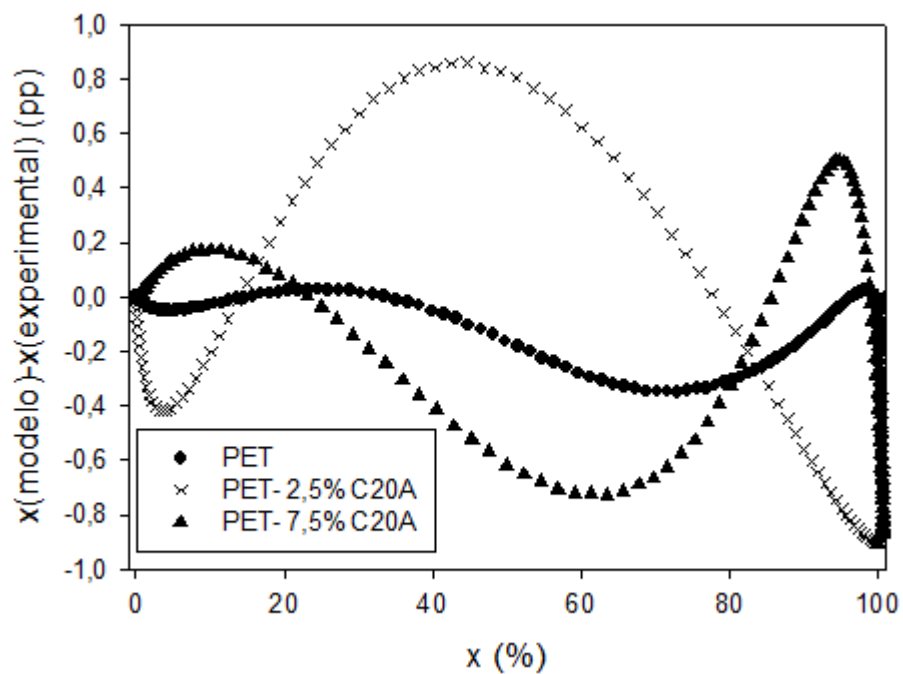
APÊNDICE G- PLOTS DE AVRAMI

Figura G1- Gráficos das regressões lineares para modelagem da cinética de cristalização isotérmica pelo modelo de Avrami. (a) PET; (b) PET- 2,5% C20A; (c) PET - 7,5% C20A; (d) PETI; (e) PETI- 2,5% C20A; (f) PETI- 7,5% C20A.

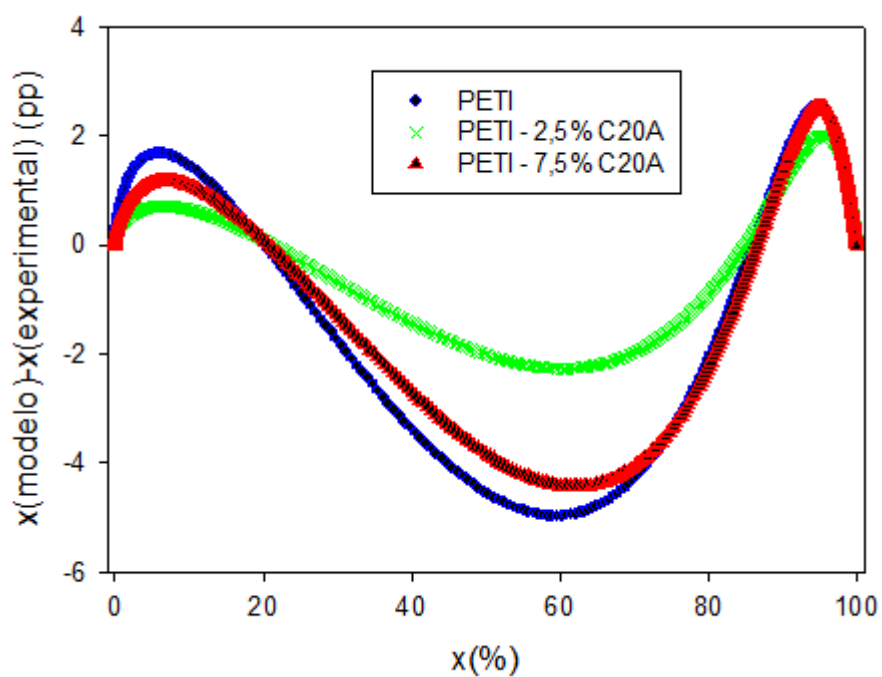


APÊNDICE H- ERROS ABSOLUTOS DAS PREDIÇÕES DO MODELO DE AVRAMI

Figura H1- Erros absolutos das predições do modelo de Avrami para a cristalização isotérmica de (a) PET e seus nanocompósitos a 210 °C e (b) PETI e seus nanocompósitos a 138 °C.



(a)



(b)

APÊNDICE I- PRODUÇÃO CIENTÍFICA

LIMA, J. C.; COSTA, A. R. M.; SOUSA, J. C.; ARRUDA, S. A.; ALMEIDA, Y. M. B. Thermal behavior of polyethylene terephthalate/organoclay nanocomposites: investigating copolymers as matrices. **Polymer Composites**, v. 42, n. 2, p. 849-864, 2021. DOI: 10.1002/pc.25870.

Online ISSN: 1548-0569

Fator de impacto (JCR 2019): 2,265

Qualis (classificação de periódicos quadriênio 2013-2016) - Engenharias II: A1

Received: 26 March 2020 | Revised: 26 October 2020 | Accepted: 29 October 2020
DOI: 10.1002/pc.25870

RESEARCH ARTICLE



Thermal behavior of polyethylene terephthalate/organoclay nanocomposites: investigating copolymers as matrices

Juliana C. Lima | Anna Raffaella M. Costa | Jokderléa C. Sousa |
Salim A. Arruda | Yêda M. B. Almeida

Department of Chemical Engineering,
Federal University of Pernambuco, Recife,
Pernambuco, Brazil

Correspondence

Juliana C. Lima, Department of Chemical
Engineering, Federal University of
Pernambuco, Recife PE 50.740-520, Brazil.
Email: jul.c.lima@ufpe.br

Funding information

Conselho Nacional de Desenvolvimento
Científico e Tecnológico, Grant/Award
Number: 130496/2015-4, 306574/2018-7;
Fundação de Amparo à Pesquisa e
Tecnologia do Estado de Pernambuco,
Grant/Award Number: 5779-
0158-3.06/18, 11FPG-0699-3.06/15, 11FPG-
1479-3.06/16

Abstract

Polyethylene terephthalate (PET)/clay nanocomposites have been widely studied. However, different PET copolymers are also produced in large scale but not commonly investigated as matrices for nanocomposites. In this work, PET-based nanocomposites, with PET homopolymer and two PET copolymers as matrices, were prepared by melt blending with a commercial organoclay. The focus of this study was to investigate the thermal behavior of these materials by differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis and to provide a satisfactory crystallization kinetic modeling. X-ray diffraction analysis showed that the nanocomposites exhibited clay intercalation. The glass transition temperature and the thermal stability of the materials decreased with an increase in clay content. The presence of clay did not affect the degree of crystallinity developed by the materials, although it caused the anticipation and acceleration of the crystallization events. A discussion is made about the application of a modified Avrami model for non-isothermal crystallization and its validity. The modified Avrami model has proven to be a good choice for the non-isothermal crystallization kinetic modeling of these nanocomposites under various heating/cooling rates, being useful for simulations under processing conditions.

KEYWORDS

copolymer, crystallization kinetics, nanocomposites, organoclay, polyethylene terephthalate, thermal behavior

1 | INTRODUCTION

The interest on polymer nanocomposites has grown because, even at low loadings, they present better performances concerning mechanical properties, thermal and dimensional stability, gas barrier properties, processability and optical properties when compared to the corresponding microcomposites.^{1,2} These nanocomposites have been used in a wide variety of applications, such as in automotive industry, sports

equipment, electronics and packaging (films and bottles).^{2,3,4}

Clays are frequently used as nanoparticles for polymer nanocomposites, once they are composed of silicate layers which can be exfoliated into nanoplatelets amidst the polymer matrix, yielding better gas barrier properties for the material.⁵ Apart from this, the addition of nanoclays into polymers improves thermal, mechanical, optical and physicochemical properties, comparing to the neat polymers or microcomposites.⁶