

DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE E ARGILA ORGANOFÍLICA

Tathiane Cordeiro Rodrigues

Tese em Ciência e Tecnologia de Polímeros, submetida ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Doutor em Ciência, em Ciência e Tecnologia de Polímeros sob a orientação das Professoras Maria Inês Bruno Tavares (IMA/UFRJ) Mônica Regina Palermo de Aguiar (IQ/UERJ).

Rio de Janeiro
2008

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Tese de Doutorado: Desenvolvimento de nanocompósitos de polietileno de alta densidade e argila organofílica.

Autor: Tathiane Cordeiro Rodrigues.

Orientador: Maria Inês Bruno Tavares.

Data da defesa: 15 de fevereiro de 2008.

Aprovada por:

Professora Maria Inês Bruno Tavares, D.Sc.
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ
Orientador/Presidente da Banca Examinadora

Márcia Christina Veiga Amorim, D.Sc.
Instituto de Química - IQ/UERJ

Professor Giovanni Chaves Stael, D.Sc.
Observatório Nacional

Professor Luis Claudio Mendes, D.Sc.
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ

Professor Alex da Silva Sirqueira, D.Sc.
UEZO

FICHA CATALOGRÁFICA

Rodrigues, Tathiane Cordeiro.

Desenvolvimento de nanocompósitos de polietileno de alta densidade e argila organofílica / Tathiane Cordeiro Rodrigues. - Rio de Janeiro, 2008.

xxx, 212 f.: il

Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA, 2008.

Orientador: Maria Inês Bruno Tavares.

1. Nanocompósitos. 2. RMN. 3. Ressonância Magnética Nuclear. 4. Polietileno. 5. Argila. 6. Polímeros - Processamento. 7. Polímeros. I. Tavares, Maria Inês Bruno (Orient.). II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano. III. Título

Esta Tese de Doutorado foi desenvolvida nos Laboratórios do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio Janeiro, com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e nos laboratórios de ensaios físicos da empresa RioPol S/A.

Dedicatória

Ao mestre Jesus, pela inspiração

Dedico esta tese à minha mãe Suely, meu pai Iran, minhas irmãs Iane e Izê e ao
meu sobrinho Neto como prova do meu amor

Dedico com todo meu amor ao meu noivo e companheiro eterno de todas as horas

Marcus Lessa

Agradecimentos

A autora expressa seu profundo agradecimento a todos que de alguma forma, colaboraram para que fosse possível a concretização desta Tese.

Agradecimentos Especiais

Como prova de minha gratidão à minha orientadora Maria Inês Bruno Tavares;

À Professora Eloísa Mano por todo carinho;

Aos meus professores pelos ensinamentos necessários;

À minha amiga Mônica Regina Palermo Aguiar;

Agradeço ao CNPq pelo apoio financeiro para a realização da pesquisa;

À empresa Rio Pol pelo apoio no desenvolvimento desse trabalho e por toda sua equipe em especial aos amigos do laboratório de ensaios Físicos;

Aos coordenadores do projeto, Cláudio Neves e Ana Moreira por toda atenção e confiança;

Ao amigo e professor Vitor Pita que com seu conhecimento e experiência, tanto contribuiu para a elucidação de resultados apresentados nessa Tese;

Ao professor Luis Claudio Mendes pela ajuda e apoio;

Aos funcionários da biblioteca por todo auxílio necessário;

A todos do grupo de RMN, pelo apoio e amizade;

À Mônica Preto e Eduardo Miguez pela realização das análises de Ressonância Magnética Nuclear;

À minha amiga Zélia por seu ombro amigo e força durante todos os momentos de minha vida e meu amado afilhado Pedro.

Aos amigos André Luiz, Marcos Anacleto e Juliana Magalhães que sempre estiveram ao meu lado dando força, apoio e carinho.

À minha tia Néia pelo seu apoio e palavras de incentivo em todos os momentos.

A todos os amigos e funcionários do IMA que direta ou indiretamente colaboraram para o desenvolvimento desta Tese.

“Ele te cobrirá com suas plumas; sob suas asas encontrarás refúgio. Sua fidelidade te será um escudo de proteção... Porque aos seus anjos ele mandou que te guarde em todos os teus caminhos (Salmo 91)”

Resumo da Tese apresentada no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (DSc), em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

Desenvolvimento de nanocompósitos empregando polietilenos de alta densidade e argila organofílica

Tathiane Cordeiro Rodrigues

Orientador: Maria Inês Bruno Tavares

O objetivo dessa Tese foi preparar nanocompósitos à base de diferentes tipos de polietilenos de alta densidade e argila organofílica montmorilonita por meio do processo de intercalação por fusão, empregando diferentes parâmetros e condições de processamento. Três grades de polietilenos de alta densidade foram empregados. A modificação orgânica da argila brasileira montmorilonita natural em argilas organofílicas empregando íons alquil amônio foram efetuadas. A incorporação da argila na matriz polimérica foi observada. Os nanocompósitos foram caracterizados estruturalmente. Os resultados de Difração de Raios X e outras análises mostraram que as condições de processamento afetam a delaminação da argila. Nanocompósitos intercalados e delaminados foram obtidos por meio de diferentes condições de processamento empregando as resinas de polietileno e argilas organofílicas. Os nanocompósitos do copolímero de etileno 1-buteno (BF-48100) apresentaram melhores propriedades quando comparados com as demais resinas testadas, empregando extrusora mono-roscas. O propósito do desenvolvimento da metodologia de caracterização, empregando RMN de baixo campo para nanocompósitos, mostrou que a técnica foi muito importante para o entendimento nas mudanças na mobilidade molecular do polietileno, com a incorporação da argila. O desenvolvimento de um método analítico por RMN de baixo campo para sistemas de poliolefinas foi fundamental para entender a dispersão do aluminossilicato na cadeia polimérica.

Rio de Janeiro

2008

Abstract of Thesis presented to Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano of Universidade Federal do Rio de Janeiro, as partial fulfillment of the requirement for the degree of Doctor in Science (DSc), Science and Technology for Polymers.

Development of nanocomposites employing high-density polyethylenes and organoclay

Tathiane Cordeiro Rodrigues

Advisor: Maria Inês Bruno Tavares

The purpose of this study was to prepare nanocomposites of different high-density polyethylenes and montmorillonite organoclay by polymer melt intercalation, employing different processing parameters and processing conditions. Three commercial grades of high-density polyethylene samples were used. The organic modification on layered silicate brazilian natural montmorillonite to obtain organoclays with alkyl ammonium was done. Effective clay incorporation into polyethylene matrix was observed. The nanocomposites were structurally characterized. The XRD results and other analysis showed that the processing conditions affect the organoclay delamination. Intercalated and delaminated nanocomposites were obtained from different process conditions, employing polyethylenes resins and montmorillonite organoclays. The BF-48100 nanocomposites presented the better performance compared with other resins testing, using single-screw extruder. The purpose of characterization of HDPE/organoclay nanocomposite by low-field NMR showed that this technique was important to understand changes in the molecular mobility of polyethylene when organoclay was incorporated. The development of an analytical method by low field NMR for polyolefin systems was fundamental for understanding the dispersion of the aluminosilicate in the polymeric chain.

Rio de Janeiro

2008

Parte desta Tese foi publicada e apresentada nos seguintes Congressos:

- ❖ V Encontro Regional de Polímeros ABPol (25 de OUTUBRO de 2004)

Desenvolvimento de Nanocompósitos poliméricos e caracterização por RMN

- ❖ X Encontro de usuários de RMN (9 DE MAIO DE 2005, Angra, Rio de Janeiro)

Correlation between spin-lattice relaxation time and mechanical properties of LDPE/mango starch blends

- ❖ 8° Congresso Brasileiro de Polímeros / ABPol (6 a 10 de NOVEMBRO/2005)

Avaliação da dinâmica molecular de diferentes tipos de polietilenos e do LDPE/Al proveniente da reciclagem de embalagens longa

- ❖ Congresso Macro 2006

Characterization of different polyethylenes by low and high field NMR

- ❖ IX Jornada Brasileira de Ressonância Magnética Nuclear, Agosto 2006.

Caracterização de diferentes tipos de polietilenos empregando RMN de baixo campo e propriedades físico-mecânicas

❖ CBCIMat, NOVEMBRO de 2006

Emprego e Correlação de diferentes técnicas de caracterização no desenvolvimento de novos materiais à base de HDPE.

❖ POLYCHAR Abril de 2007

Preparation and characterization of different high-density polyethylenes-layered silicate Nanocomposites. (PRÊMIO JOVEM PESQUISADOR DE DOUTORADO)

Parte dessa Tese foi submetida e aceita para publicação nos seguintes periódicos:

Revista Projeções

Characterization of the LDPE/Al composite derived from recycle long life packing using low field NMR in the solid state

Tathiane Cordeiro Rodrigues and Maria Inês Bruno Tavares

Polymer Engineering Society (PES)

Preparation and characterization of different high-density polyethylenes-layered silicate nanocomposites.

Tathiane Cordeiro. Rodrigues*, Maria Inês Bruno Tavares and Victor Pita.

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1: Diferentes tipos de polietilenos [3].....	1
Figura 2: Compósito convencional [3].....	6
Figura 3: Microscopia eletrônica por SCORIM do HDPE (a) visão geral e (b) visão detalhada [27].....	11
Figura 4: Esquema de um nanocompósito (a) intercalado (b) esfoliado [62].....	14
Figura 5: Estrutura da Montmorilonita [56].....	15
Figura 6: Dispersão do polímero entre as camadas da argila mineral [65].....	17
Figura 7: Traços de perda de massa para (a) PE/EVA10%, (b) PE/argila, (c) PE/EVA/argila [42].....	24
Figura 8: Final da combustão para os resíduos de PE/EVA 10%(8a), PE/EVA10%/argila(8b), PE/argila (8c) [42].....	25
Figura 9: Espectrômetro de RMN Varian Mercury 300.....	52
Figura 10: Representação de um material durante ensaio de tração.....	57
Figura 11(a) (b): Equipamentos que foram utilizados para a realização do ensaio de impacto Izod.....	58
Figura 12: Difração de raios X das argilas natural, comercial e tratadas por diferentes métodos.....	63

Figura 13: Medidas de condutividade da argila após diferentes métodos de separação para a obtenção da argila homoiônica.....	64
Figura 14: (a) Argila natural montmorilonita; (b) Argila homoiônica, (c) Argila organofílica.....	65
Figura 15: Difração de raios X das argilas (bruta, tratada e comercial Viscogel B ₈).....	67
Figura 16: Representação da medida de condutividade realizada para a argila organofílica obtida após o processo de filtração e sucessivas lavagens.....	68
Figura 17: Arranjo conformacional da cadeia alquílica formando estrutura bilamelar [127]	69
Figura 18: Espectros de infravermelho (FTIR) das argilas natural(a), argila homoiônica (b), argila organofílica (c) e argila comercial (d).....	71
Figura 19: Análise termogravimétrica da Argila Viscogel B ₈	73
Figura 20: Análise termogravimétrica da argila tratada organofílica.....	73
Figura 21: Sobreposição das curvas de degradação térmica das argilas organofílica e da argila comercial Viscogel B ₈	74
Figura 22: Análise de RMN ¹³ C do agente compatibilizante carbonato de propileno.....	78
Figura 23 (a) e (b): Difração de raios X da argila com agente compatibilizante (2:1)	79
Figura 24: Espectros de RMN de ¹³ C em solução de BF-48100, EI-60070 e ES-58004.....	81

Figura 25: Curva de T_1 para BF 48100.....	84
Figura 26: Curva de T_1 para EI-60070.....	84
Figura 27: Curva de T_1 para ES-58004.....	85
Figura 28: Difração de Raios X da amostra BF-48100.....	86
Figura 29: Difração de Raios X da amostra EI-60070.....	86
Figura 30: Difração de Raios X da amostra ES-58004.....	87
Figura 31: Curva de tensão/deformação para BF-48100.....	88
Figura 32: Curva de tensão/deformação para EI-60070.....	89
Figura 33: Curva de tensão/deformação para ES-58004.....	90
Figura 34: Curvas de DSC (T_m (a) e T_c (b)) de BF-48100.....	92
Figura 35: Curva de DSC (T_m (a) e T_c (b)) de EI-60070.....	93
Figura 36: Curvas de DSC (T_m (a) e T_c (b)) de ES-58004.....	94
Figura 37: Curvas Termogravimétricas das poliolefinas (BF-48100 (a), EI-60070 (b) e ES-58004 (c)).....	97
Figura 38: (a): Materiais obtidos em extrusora mono e dupla rosca, (b) sem e (c) com a adição de agente compatibilizante.....	100
Figura 39: Difração de raios X dos nanocompósitos de BF-48100 e argila B após processamento em extrusora dupla-rosca a 60 e 90 rpm.....	103

Figura 40: Difração de raios X dos nanocompósitos de EI-60070 e argila B após processamento em extrusora dupla-rosca a 60 e 90 rpm.....	103
Figura 41: Difração de raios X dos nanocompósitos de ES-58004 e argila B após processamento em extrusora dupla-rosca a 60 e 90 rpm.....	104
Figura 42: Difração de raios X dos nanocompósitos de BF-48100 e argila B após processamento em extrusora mono-rosca a 60 e 90 rpm.....	106
Figura 43: Difração de raios X dos nanocompósitos de EI-60070 e argila B após processamento em extrusora mono-rosca a 60 e 90 rpm.....	106
Figura 44: Difração de raios X dos nanocompósitos de ES-58004 e argila B após processamento em extrusora mono-rosca a 60 e 90 rpm.....	107
Figura 45: Difração de raios X dos nanocompósitos de BF-48100 e argila B após processamento em Haake / extrusora mono-rosca a 90 rpm.....	111
Figura 46: Difração de raios X dos nanocompósitos de EI-60070 e argila B após processamento em Haake / extrusora mono-rosca a 90 rpm.....	112
Figura 47: Difração de raios X dos nanocompósitos de ES-58004 e argila B após processamento em Haake / extrusora mono-rosca a 90 rpm.....	112
Figura 48: Difração de raios X dos nanocompósitos de BF-48100/argila/Agente compatibilizante (AC) em extrusora mono-rosca a 90 rpm.....	115
Figura 49: Difração de raios X dos nanocompósitos de EI-60070/argila/Agente compatibilizante (AC) em extrusora mono-rosca a 90 rpm.....	115
Figura 50: Difração de raios X dos nanocompósitos de ES-58004/argila/Agente compatibilizante (AC) em extrusora mono-rosca a 90 rpm.....	116

Figura 51: Difração de raios X dos nanocompósitos de BF-48100/argila/Agente compatibilizante (AC) em extrusora dupla-rosca a 90 rpm.....	116
Figura 52: Difração de raios X dos nanocompósitos de EI-60070/argila/Agente compatibilizante (AC) em extrusora dupla-rosca a 90 rpm.....	117
Figura 53: Difração de raios X dos nanocompósitos de ES-58004/argila/Agente compatibilizante (AC) em extrusora dupla-rosca a 90 rpm.....	117
Figura 54: Difração de raios X dos nanocompósitos de BF-48100/argila tratada em processamento empregando extrusora mono-rosca a 90 rpm.....	120
Figura 55: Difração de raios X dos nanocompósitos de ES-58004/argila tratada em processamento empregando extrusora mono-rosca a 90 rpm.....	121
Figura 56: Micrografia de BF-48100 (sem luz polarizada).....	123
Figura 57: Micrografia de BF-48100 (com luz polarizada).....	123
Figura 58: Micrografia de BFB90DUPLA.....	124
Figura 59: Micrografia de EI-60070 com luz polarizada.....	125
Figura 60: Micrografia de EIB90DUPLA com luz polarizada (obtido em extrusora dupla-rosca).....	126
Figura 61: Micrografia de EIB90 com luz polarizada (obtido em misturador).....	126
Figura 62: Esquema do aumento da propagação do fenômeno de crack nas zonas 1e 2 para os polímeros puros (Poletileno) [150].....	128
Figura 63: Micrografia de MEV do BF-48100.....	129
Figura 64: Micrografia de MEV (BF-48100).....	129

Figura 65: Micrografia de MEV do compósito de (BF-48100/argila).....	131
Figura 66: Formação dos microporos.....	131
Figura 67: Micrografias de MEV: (a) Formação de microporos com deformações localizadas em seus ligamentos formando fraturas fibriladas; (b): Processo de fibrilação formando fraturas fibriladas; (c): Estiramento das fibrilas (fibrilação).....	132
Figura 68: Estiramento das fibrilas com representação do encolhimento do material.....	133
Figura 69: Micrografia de MEV das fibrilas com posterior fratura do material BF-48100/argila organofílica.....	134
Figura 70: Micrografia de MEV dos pontos de fratura do material após estiramento das fibrilas	134
Figura 71: Gráficos de propriedades de impacto Izod dos nanocompósitos obtidos em extrusora dupla e mono-rosca com e sem o emprego de agente compatibilizante empregando (a) BF-48100, (b) EI-60070, (c) ES-58004.....	140
Figura 72: Gráficos de propriedades de módulo de Flexão dos nanocompósitos obtidos em extrusora dupla e mono-rosca com e sem o emprego de agente compatibilizante empregando (a) BF-48100, (b) EI-60070, (c) ES-58004.....	143
Figura 73: Perfil da curva de ensaio de tração da amostra ESB90Dupla.....	144
Figura 74: Perfil da curva de ensaio de tração da amostra BFB90Dupla.....	144
Figura 75: BFB90MONO (A)T _m , X _c , ΔH e (B)T _c	155

Figura 76: BFBH90MONO A (T_c), (B) T_m , X_c e ΔH	156
Figura 77: Representação do cálculo do resíduo para o sistema BF-48100/argila organofílica comercial em extrusora mono-rosca.....	159
Figura 78: Influência das condições de processamento nas propriedades térmicas dos sistemas de (A) EI-60070 e (B) ES-58004 / argila organofílica comercial.....	160
Figura 79: Influência dos parâmetros de processamento nas propriedades térmicas dos sistemas de (A) EI-60070, (B) BF-48100 e (C) ES-58004 / argila organofílica comercial.....	162
Figura 80: Influência da incorporação de agente compatibilizante nas propriedades térmicas dos sistemas de (A) EI-60070, (B) BF-48100 e (C) ES-58004 / argila organofílica comercial.....	164
Figura 81: Mecanismo de ação da argila na matriz polimérica.....	166
Figura 82 (a) e (b): Esquema do suporte montado para ensaio de queima dos materiais desenvolvido segundo a norma UL 94-V [156].....	168
Figura 83: Início do processo de queima para a matriz de PE.....	169
Figura 84: Final do processo de queima para a matriz de PE (presença de gotejamento e elevada emissão de fumaça).....	170
Figura 85: Início do processo de queima para o nanocompósito (formação da barreira protetora ao redor do corpo de prova causada pela presença das camadas do aluminossilicato).....	171
Figura 86: Final do processo de queima do nanocompósito com baixa emissão de fumaça, sem a presença de gotejamento e final de combustão com formação de resíduos de queima carbonácea.....	172

Figura 87: Final do processo de combustão com a presença de resíduos de queima carbonácea.....	173
Figura 88: Curvas de distribuição de domínios de T_1 (a) BF-48100 e BFB90Dupla e (b)BF-48100 e BFB90Mono.....	182
Figura 89: Curvas de distribuição de domínios de T_1 para BF-48100 e BFBC90Dupla avaliando a influência do emprego de agente compatibilizante.....	183
Figura 90: Curvas de distribuição de domínios de T_1 para BF-48100, BFB90Dupla e BFBC90Dupla (influência do emprego de agente compatibilizante).....	184
Figura 91: Curvas de distribuição de domínios de T_1 para BFBC90Mono avaliando a influência do emprego de agente compatibilizante.....	184
Figura 92: Influência das condições de processamento para o sistema ES-58004/argila organofílica empregando extrusora mono e dupla-rosca.....	186
Figura 93: Influência dos parâmetros de processamento para o sistema ES-58004/argila organofílica empregando extrusora dupla-rosca.....	186
Figura 94: Influência do emprego de agente compatibilizante para o sistema ES-58004/argila organofílica empregando extrusora dupla-rosca.....	187

ÍNDICE DE TABELAS

	Página
Tabela 1: Propriedades de controle das resinas de polietileno de alta densidade (BF-48100, ES-58004 e EI-60070).....	35
Tabela 2: Reagentes empregados na Tese	36
Tabela 3: Materiais Provenientes do processamento em misturador (H) + extrusora mono – rosca (Material B).....	45
Tabela 4: Catálogo das amostras processadas em extrusora mono e dupla rosca com BF-48100.....	46
Tabela 5: Catálogo das amostras processadas em extrusora mono e dupla rosca com ES-58004.....	46
Tabela 6: Catálogo das amostras processadas em extrusora mono e dupla rosca com EI-60070.....	47
Tabela 7: Materiais obtidos com argila organofílica modificada (Trat Mono).....	47
Tabela 8: Placas que foram empregadas para os ensaios mecânicos.....	56
Tabela 9: Amostras empregadas para teste de flamabilidade.....	60
Tabela 10: Análise por Fluorescência de raios X da argila natural Montmorilonita...61	61
Tabela 11: Análise de Fluorescência de raios X para diferentes alíquotas de argila homoiônica sódica.....	62
Tabela 12: Valores da distância interplanar basal (d_{001}) das argilas empregadas.....	67
Tabela 13: Valores de T_1 para os diferentes polietilenos.....	83

Tabela 14: Propriedades mecânicas e de brilho das poliolefinas.....	87
Tabela 15: Propriedades físicas das poliolenas (T_m , T_c , ΔH J/g, % X_c).....	91
Tabela 16: Espaçamento basal dos nanocompósitos obtidos em extrusora dupla-rosca.....	104
Tabela 17: Espaçamento basal dos nanocompósitos obtidos em extrusora mono-rosca.....	107
Tabela 18: Espaçamento basal dos nanocompósitos obtidos em Haake / extrusora mono-rosca a 90rpm.....	113
Tabela 19: Espaçamento basal dos nanocompósitos obtidos em extrusora mono-rosca e dupla-rosca empregando agente compatibilizante.....	118
Tabela 20: Espaçamento basal dos nanocompósitos obtidos em extrusora mono-rosca empregando argila organofílica tratada.....	121
Tabela 21: Correlação dos resultados argila comercial/argila tratada.....	122
Tabela 22: Propriedades óticas e propriedades mecânicas dos nanocompósitos de BF-48100.....	140
Tabela 23: Propriedades óticas e propriedades mecânicas dos nanocompósitos de EI-60070.....	141
Tabela 24: Propriedades óticas e propriedades mecânicas dos nanocompósitos de ES-58004.....	142
Tabela 25: Parâmetros obtidos durante ensaio de tração.....	150
Tabela 26: Valores de T_m , T_c , ΔH e % X_c para os sistemas de BF-48100.....	154

Tabela 27: Valores de T_m , T_c , ΔH e % X_c para os sistemas de EI-60070.....	155
Tabela 28: Valores de T_m , T_c , ΔH e % X_c para os sistemas de ES-58004.....	155
Tabela 29: Valores de degradação térmica dos nanocompósitos.....	161
Tabela 30: Valores de T_1 para BF-48100 e seus nanocompósitos.....	181
Tabela 31: Valores de T_1 para EI-60070 e seus nanocompósitos.....	181
Tabela 32: Valores de T_1 para ES-58004 e seus nanocompósitos.....	182
Tabela 33: Correlação dos valores de tempo de relaxação (T_1) e grau de esfoliação (d_{001}).....	192
Tabela 34: Correlação dos valores de tempo de relaxação (T_1) e Propriedades mecânicas.....	194

SUMÁRIO

	Página
1. INTRODUÇÃO	1
2 . OBJETIVOS	5
2.1. OBJETIVO GERAL	5
2.2. OBJETIVO ESPECÍFICO	5
3 . REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
3.1. FORMAÇÃO DE MATERIAIS COMPÓSITOS	6
3.1.1. Formação de compósitos à base de PE e fibras naturais.....	8
3.1.2. Formação de compósitos à base de HDPE e hidroxiapatita.....	9
3.1.3. Formação de compósitos à base de PE e Carbonato de Cálcio (CaCO ₃).....	11
3.2. FORMAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS À BASE DE PE E ARGILA	13
3.2.1. Propriedades e aplicações dos nanocompósitos.....	20
4. MATERIAIS E MÉTODOS	29
4.1. CONSIDERAÇÕES PRELIMINARES	29
4.2. MATERIAIS	34

4.2.1. Produtos Químicos.....	36
4.2.2. Equipamentos.....	36
4.3. MÉTODOS.....	39
4.3.1. Tratamentos realizados na argila bruta montmorilonita.....	39
4.3.1.1. Tratamento superficial com cloreto de sódio para obtenção da argila homoiônica sódica.....	39
4.3.1.2. Tratamento para obtenção da argila organofílica.....	40
4.3.2. Preparação dos compósitos e nanocompósitos.....	42
4.3.2.1. Processamento dos materiais em misturador.....	42
4.3.2.2. Processamento em extrusora (Dupla-rosca e Mono-rosca).....	44
4.3.3. Métodos de Caracterização.....	48
4.3.3.1. Caracterização quanto às propriedades estruturais.....	48
4.3.3.1.1. Difração de Raios X.....	48
4.3.3.1.2. Espectrometria na região de absorção do infravermelho (FTIR).....	50
4.3.3.1.3. Fluorescência de Raios X.....	50
4.3.3.1.4. Espectrometria de RMN de ¹³ C.....	51
4.3.3.1.5. Espectrometria de RMN no estado sólido.....	53

4.3.3.2. Análise Térmica.....	53
4.3.3.2.1. Calorimetria Diferencial de Varredura.....	53
4.3.3.2.2. Análise Termogravimétrica.....	55
4.3.3.3. Caracterização Tecnológica dos Materiais.....	55
4.3.3.3.1. Preparo dos corpos de prova.....	56
4.3.3.3.2. Resistência à Tração.....	56
4.3.3.3.3. Resistência ao Impacto.....	57
4.3.3.3.4. Módulo de Flexão.....	58
4.3.3.4. Caracterização da Morfologia dos Materiais.....	59
4.3.3.4.1. Microscopia Ótica (MO).....	59
4.3.3.4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	59
4.3.3.5. Caracterização das Propriedades Óticas dos Materiais.....	59
4.3.3.5.1. Brilho 45° e Brilho 60°.....	59
4.3.3.6. Teste de Flamabilidade.....	60
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	61
5.1. PROCESSO DE MODIFICAÇÃO DA ARGILA NATURAL e CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS (ETAPAS 1 E 2).....	61
5.1.1. Espectroscopia de Infravermelho das argilas.....	69

5.1.2. Análise Termogravimétrica das argilas.....	73
5.2. CARACTERIZAÇÃO DO AGENTE COMPATIBILIZANTE CARBONATO DE PROPILENO (ETAPA 3).....	76
5.3. CARACTERIZAÇÃO DAS RESINAS DE HDPE (BF-48100, EI-60070, ES-58004) (ETAPA 4).....	80
5.3.1. Caracterização das estruturas químicas de BF-48100, EI-60070 e ES-58004), por RMN de carbono-13, empregando espectrômetro de alto campo.....	80
5.3.2. Caracterização da homogeneidade e dinâmica molecular das três resinas de HDPE pela determinação dos tempos de relaxação nuclear do hidrogênio por RMN em estado sólido, empregando RMN de baixo campo.....	82
5.3.3. Análise por Difração de Raios X para determinação do perfil de cristalização das resinas de HDPE.....	85
5.3.4. Quanto à caracterização tecnológica: Determinação das propriedades de Brilho 45°, Brilho 60°, Impacto Izod, Módulo de Flexão e Resistência à Tração.....	87
5.3.5. Análise das propriedades físicas por DSC.....	91
5.3.6. Análise termogravimétrica.....	96
5.4. PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS E NANOCOMPÓSITOS (ETAPA 6).....	98
5.5. CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS EMPREGANDO ARGILA COMERCIAL (ETAPA 7).....	101

5.5.1. Caracterização dos nanocompósitos quanto às propriedades estruturais empregando Difração de Raios X.....	101
5.5.1.1. Análise por Difração de Raios X dos sistemas HDPE/argila organofílica obtidos em diferentes condições e parâmetros de processamento	101
5.5.1.2. Análise por Difração de Raios X dos sistemas HDPE/argila organofílica obtidos em extrusora dupla-rosca a 60 e 90 rpm.....	102
5.5.1.3. Análise por Difração de Raios X dos sistemas HDPE/argila organofílica obtidos em extrusora mono-rosca a 60 e 90 rpm.....	105
5.5.2. Estudo da influência da variação das condições e parâmetros de processamento.....	108
5.5.2.1. Estudo da influência dos parâmetros de processamento	109
5.5.2.2. Estudo da influência da variação das condições de processamento.....	110
5.5.2.2.1. Análise por Difração de Raios X dos sistemas HDPE/argila organofílica obtidos em processamento empregando haake/extrusora mono-rosca.....	111
5.5.2.2.2. Análise por Difração de Raios X dos sistemas HDPE/argila organofílica obtidos em processamento empregando agente compatibilizante e processamento em mono e dupla-rosca a 90 rpm.....	114
5.5.2.2.3. Análise por Difração de Raios X dos sistemas HDPE/argila organofílica obtidos em processamento mono-rosca empregando argila organofílica tratada pelo protocolo desenvolvido nessa Tese.....	120
5.5.2. Microscopia Ótica (MO).....	123

5.5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	127
5.5.3.1. Análise da superfície de fratura do PE puro.....	127
5.5.3.2. Análise da superfície de fratura do nanocompósitos de PE argila/ organofílica.....	130
5.5.4. Caracterização Tecnológica.....	135
5.5.4.1. Propriedades Mecânicas.....	135
5.5.5. Caracterização dos nanocompósitos quanto às propriedades térmicas	150
5.5.5.1. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	150
5.5.5.2. Análise Térmica (TGA).....	157
5.6. ENSAIO DE FLAMABILIDADE (ETAPA 8).....	165
5.7. DESENVOLVIMENTO DA METODOLOGIA DE CARACTERIZAÇÃO EMPREGANDO BAIXO CAMPO (ETAPA 9 e 10).....	176
5.7.1. Caracterização dos nanocompósitos empregando Baixo Campo.....	176
5.7.1.1. Sistema BF-48100: Influência das condições de processamento.....	182
5.7.1.2. Influência do emprego de agente compatibilizante.....	183
5.7.1.3. Sistema ES-58004.....	185
5.7.1.3.1. Influência das condições e parâmetros de processamento e AC	185

5.7.1.4. Correlação de Propriedades.....	187
6. CONCLUSÕES.....	192
7. SUGESTÕES.....	194
8. REFERÊNCIAS.....	195

1. INTRODUÇÃO

Os polímeros podem ser classificados considerando sua escala de produção, nível de consumo e conseqüentemente seu valor agregado. Assim, de uma forma geral, os materiais poliméricos podem ser classificados em três grandes grupos: polímeros para usos gerais (*commodities*); polímeros para usos específicos (*quasi-commodities*) e polímeros de alto desempenho (especialidades). Os polímeros tipo *commodities* são aqueles produzidos em grande escala, tem baixo valor agregado, não apresentam diferenciação, são utilizados para finalidades gerais e são consumidos em grandes quantidades [1]. Como exemplo de polímeros *commodities* cita-se os polietilenos.

O polietileno (PE) é um material termoplástico formado a partir da polimerização do etileno. Em geral, os tipos de polietilenos diferenciam-se entre si pelo tipo de ramificação exibida [2], podendo apresentar diferentes tipos de estruturas dependendo do método de polimerização pelo qual tenha sido obtido. A Figura 1 ilustra os diferentes tipos de estrutura para o polietileno [3]. Essas diferenças na estrutura acarretam diferentes propriedades mecânicas e de processamento para cada tipo de material.

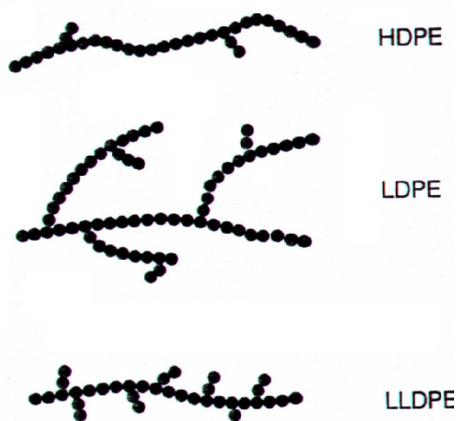


Figura 1: Diferentes tipos de estruturas para o polietileno [3]

O polietileno de alta densidade (HDPE) apresenta uma estrutura preferencialmente linear, produzindo alta cristalinidade (65-90%) e alta densidade

(0,940-0,970 g/cm³) [2]. O polietileno de baixa densidade (LDPE) tem uma estrutura ramificada, com formação de cristais menores e menor teor de cristalinidade (40-60%) e conseqüentemente menor densidade (0,910-0,940g/cm³). O polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) é um polímero linear, que apresenta muitas ramificações curtas com densidade variando na faixa 0.916 – 0.940 g/cm³.

O LDPE foi introduzido pela primeira vez em 1933 pelos laboratórios da Indústria Imperial Chemical (ICI), quando o gás etileno foi comprimido a alta pressão e elevada temperatura. O HDPE foi disponibilizado comercialmente por várias indústrias, no final da década de 50, por meio da polimerização catalítica do etileno.

O HDPE tem propriedades mecânicas moderadas e excelente resistência química. Apresenta boas propriedades de barreira e boas características de processamento. Representa um dos polímeros mais versáteis, sendo muito utilizado na indústria de embalagens dentre as quais se encontram: embalagens de leite, sucos, detergente, cosméticos, filmes flexíveis para alimentos. Outra área de aplicação do HDPE é na indústria automobilística. Seu emprego encontra-se em tanques de combustível, proteção anti-cascalho, reservatório de água, sistema de distribuição de combustível. Suas principais propriedades devem conferir resistência ao calor, solventes, baixa permeabilidade, além de seu baixo custo. As vantagens principais do emprego desses materiais em automóveis referem-se à economia, tanto de combustível quanto de investimentos, possibilidade de *designs* mais modernos e veículos mais silenciosos. As desvantagens como baixa estabilidade dimensional e inflamabilidade, por exemplo, podem ser superadas de acordo com a especificação necessária do material a ser utilizado, podendo existir um tipo de polímero especialmente desenvolvido para atender às exigências de uso, encontradas em um plástico comum [1].

O LDPE apresenta boas propriedades químicas e de barreira, flexibilidade, baixo custo, além de ser altamente resistente a muitos solventes. No entanto, em temperaturas acima de 60°C é atacado por hidrocarbonetos aromáticos [2]. Pode ser aplicado em filmes e frascos para embalagens de produtos alimentícios,

farmacêuticos e químicos, utensílios domésticos e brinquedos [2]. O LLDPE apresenta maior propriedade de tensão e alongamento na ruptura que o LDPE, porém o LDPE apresenta maior brilho e transparência. Ambos são misturados para melhorar algumas propriedades, obtendo benefícios para o produto final, como por exemplo, na confecção do filme termocontrátil (*shrink*), onde para o modelo mono extrusado emprega-se as resinas de LDPE e LLDPE.

O crescente desenvolvimento tecnológico buscando melhor qualidade de vida e maior comodidade gera uma série de resíduos, que provocam a poluição ambiental [4]. Um dos problemas mais sérios de poluição ambiental é proveniente das atividades predatórias do ser humano, que para atender às suas necessidades biológicas e desenvolver suas atividades, faz constantemente o uso de recursos naturais e lança no meio ambiente os resíduos decorrentes de seu organismo ou de suas atividades, nas formas líquida, sólida, gasosa ou de energia [5]. Vários pontos podem contribuir para minimizar o descarte de materiais e favorecer o meio ambiente. A geração de materiais com aplicação mais nobre e com um maior valor agregado, pode contribuir atrativamente para o desenvolvimento sustentável. Esta incidência pode ser aplicada aos materiais poliméricos que são essenciais devido às suas diversas e importantes aplicações.

Dados recentes da Associação Brasileira da Indústria Química (Abiquim) e Associação Brasileira de Embalagens (ABRE) [6] mostram uma radiografia do setor de embalagens plásticas, onde o plástico responde por 30% de participação, dimensionando a sua importância e interação com a economia nacional [6]. Dados referentes ao primeiro semestre de 2006 com perspectivas para o segundo semestre aponta o desempenho do setor econômico com alta de 0,6% no volume produzido. A perspectiva é de que a produção física de embalagens cresça entre 1,5 e 2% no ano, impulsionada pelo mercado interno [6-8]. O crescimento do consumo aparente (em toneladas) dos termoplásticos no primeiro semestre de 2006 aponta que do total de resinas plásticas consumidas pelo setor de embalagem em 2006, cresceu de 808.076 para 962.280 toneladas. O consumo aparente por resina aponta que 46% foram utilizadas para a produção de embalagens rígidas (HDPE = 19%, LDPE = 13% e LLDPE = 14%), nos mais diferentes tipos de formatos [9] onde o HDPE

responde pela maior proporção atingindo cerca de 399.160 toneladas em seu consumo aparente apresentando aumento quando comparado ao seu consumo aparente em 2005 (339,040 toneladas).

Devido ao elevado descarte e consumo de embalagens plásticas à base de HDPE e LDPE, principalmente de HDPE, tem-se tido uma preocupação constante em minimizar esse descarte [10-13]. Para tanto, são de suma importância, estudos voltados para o desenvolvimento de novos materiais com maior tempo de vida útil e maior valor agregado. Estes novos materiais podem ser formados a partir de misturas de polímeros [14-21], materiais compósitos [22-35] e mais recentemente os nanocompósitos [36-43]. Em face do interesse em aumentar as aplicações do LDPE e HDPE, a confecção de materiais compósitos e nanocompósitos representam uma perspectiva de grande importância na inovação tecnológica ampliando as projeções para o mercado de polietilenos.

A preparação de um novo material a base de polietilenos de alta densidade destinados a diferentes segmentos da indústria e argila organofílica (montmorilonita comercial e tratada) por diferentes tipos de processos de obtenção, bem como a caracterização desses materiais por uma nova metodologia de caracterização tem como contribuição inédita no que tange ao modo de preparação bem como o desenvolvimento de um método analítico dos nanocompósitos gerados.

O desenvolvimento de um novo material que desperte interesse industrial potencializando seus horizontes de aplicação bem como a contribuição para a minimização dos impactos ambientais e resíduos sólidos ao meio ambiente, desenvolvendo novos materiais com maior valor agregado e maior tempo de vida útil também constituem pontos importantes dessa Tese.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Nesta Tese, pretende-se estudar, a preparação de novos materiais compósitos/nanocompósitos à base de polietilenos de alta densidade e argila brasileira montmorilonita modificada e argila comercial, além de desenvolver um método analítico por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de baixo campo para a caracterização desses materiais.

2.2. OBJETIVO ESPECÍFICO

- ❖ Obtenção de argila organofílica por meio de modificação orgânica das camadas de silicato de argila brasileira montmorilonita e comparar sua ação com uma argila comercial nos nanocompósitos obtidos;

- ❖ Obtenção de nanocompósitos poliméricos por meio de intercalação por fusão, empregando diferentes condições e parâmetros de processamento em um mesmo trabalho;

- ❖ Emprego do agente compatibilizante carbonato de propileno ainda não encontrado na literatura para obtenção de nanocompósitos;

- ❖ Desenvolver uma metodologia de caracterização empregando RMN de baixo campo, para entender as mudanças na mobilidade molecular da matriz de polietileno por meio da incorporação da argila organofílica, podendo trazer informações únicas e complementares às ferramentas clássicas de caracterização de nanocompósitos;

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. FORMAÇÃO DE MATERIAIS COMPÓSITOS

Um compósito polimérico consiste na combinação de dois ou mais materiais, cada qual permanecendo com suas características individuais, onde a fase contínua ou matriz é representada pelo polímero e a fase dispersa representada pelas cargas, reforçantes ou não [44]. São materiais diferentes em forma e/ou composição química, onde um dos componentes descontínuo oferece a principal resistência ao carregamento e o outro, contínuo, oferece o meio de transferência desse carregamento, matriz, sendo insolúveis entre si com qualidades e características desejadas [31,44,45]. O esquema de um compósito convencional formado por dois constituintes pode ser observado na Figura 2.

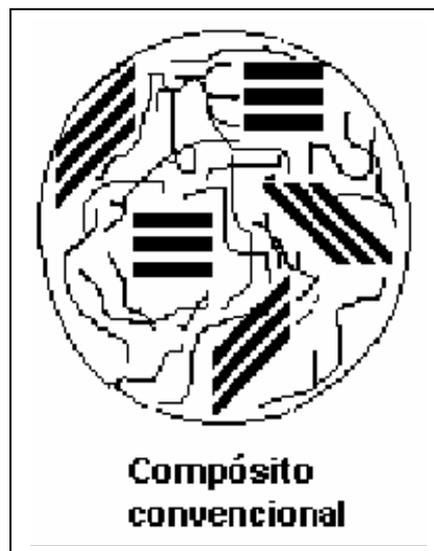


Figura 2: Compósito convencional [3]

O material compósito é constituído de uma matriz, que tem por finalidade agregar o material de reforço e transmitir os esforços entre os mesmos, que geralmente se encontram sob uma orientação preferencial e podem ser classificados em fibrosos, laminados ou particulados. A tendência de se criar materiais compósitos está voltada para redução de custos, aplicações específicas, aperfeiçoamento de propriedades por meio da combinação de materiais caros com materiais baratos.

As propriedades dos compósitos dependem não só de seus componentes, mas também da proporção entre eles, da natureza da interface e da morfologia do sistema. O tamanho, a forma da partícula da carga e a distribuição interfacial carga-polímero são parâmetros que devem ser considerados para prever as características de reforço do polímero [46].

Quando cargas são aplicadas aos termoplásticos, elas propiciam melhorias em suas propriedades físicas e térmicas, modificam a sua aparência superficial e as características de processamento, além de reduzir o custo do material [22-24].

Com o avanço da ciência e tecnologia, o interesse pela obtenção de novos materiais, torna-se muito importante para o entendimento das interações interfaciais de sistemas multifásicos as quais determinam suas propriedades onde entre as fases, existe uma interface, podendo existir interações entre as mesmas [47]. Alguns estudos encontram-se voltados para a interação carga-carga sobre as propriedades mecânicas, verificando a diferença existente entre a percolação geométrica (cargas estão em contato) e a percolação mecânica (com interações fortes entre as cargas) gerando informações sobre o comportamento dessas cargas [48]. Os modelos clássicos ignoram o comportamento de possíveis interações entre as cargas, mas os estudos recentes preocupam-se não apenas com a interação da carga com a matriz, como também, com a interação da carga com a própria carga inferindo nas propriedades do sistema. Sumarizando as propriedades de um sistema heterogêneo, pode-se dizer que o mesmo é determinado pela morfologia do sistema (forma, aspecto, distribuição da carga); interações carga-matriz e carga-carga (interação interfacial); composição e estrutura [47,48].

A falta de afinidade inerente entre polímeros apolares, como o PE e a carga gera a necessidade de uma modificação superficial da carga, sendo de grande importância no desenvolvimento do compósito. Assim, vários estudos têm sido realizados, empregando cargas orgânicas e inorgânicas como enchimento e, também, como reforço com o objetivo de gerar novos materiais a base de PE, visando aprimorar suas propriedades bem como direcioná-los para novas aplicações.

3.1.1. Formação de compósitos à base de PE e fibras naturais

A formação de compósitos contendo cargas celulósicas tem tido um grande interesse devido à sua capacidade em melhorar as propriedades mecânicas dos materiais quando comparados aos materiais não carregados. O uso de fibras naturais em matrizes termoplásticas é altamente benéfico devido às propriedades de tenacidade dos compósitos resultantes bem como ser ambientalmente favoráveis [21,25,26]. O desempenho e propriedades desses compósitos são geralmente função do tipo de fibra, fração em volume, aspecto da fibra, orientação, dispersão, método de processamento e propriedades da matriz [28]. A forma fibrosa da celulose e suas características estruturais proporcionam a esse material requisitos necessários para diversas aplicações na área de engenharia.

Um estudo sobre a avaliação do comportamento da fibra de madeira e de suas características durante o processamento teve por objetivo determinar as melhores condições de processamento. O estudo da concentração, tipo e tamanho da fibra, buscando obter um material com propriedades superiores ao polímero puro foi realizado [22]. Os resultados experimentais indicaram que a madeira pulverizada, que apresentava tamanho de partículas menores, demonstrou melhor dispersão e uma coloração mais uniforme na matriz de PE quando comparada com a madeira particulada nas diferentes concentrações testadas. Portanto, por meio desse estudo, foi observado que tamanhos uniformes de partículas acarretaram em uma melhor interação da carga com o polímero.

Um outro estudo que visava a interferência das condições de processamento em uma extrusora dupla rosca co-rotatória na morfologia dos compósitos à base de HDPE/pó de madeira foi realizado [23]. Durante o processamento foi observado que, as mudanças operacionais tais como: variação de temperatura e velocidade de rotação do parafuso influenciaram significativamente nos compósitos HDPE/pó de madeira produzidos. Um aumento na rotação do parafuso (de 80 para 150) durante o processamento, com a variação de temperatura (130-160°C) causou um escurecimento pronunciado dos compósitos resultantes propiciando a degradação térmica da madeira pulverizada. Dessa forma, o material compósito obtido apresentou propriedades não adequadas, reduzindo a sua aplicação. Por meio

desse estudo foi possível concluir que as condições de processamento influenciam nas propriedades do produto final.

3.1.2. Formação de compósitos à base de HDPE e hidroxiapatita

Na área biomédica, existe grande interesse na substituição do tecido biológico por osso sintético. No entanto, um dos maiores problemas encontrados está relacionado à dificuldade de atingir o desempenho mecânico requerido pelo implante. O material implantado deve ser biocompatível, não causar uma alteração significativa no tecido, ser capaz de suportar peso e realizar trabalho mecânico [30]. Bonfield e colaboradores [49,50] iniciaram os estudos voltados para o uso de compósitos de HDPE com hidroxiapatita (HA), introduzindo como implante ósseo. Os objetivos do uso das partículas de hidroxiapatita são dois: o primeiro para assegurar a bioatividade do implante tornando-o compatível com o tecido e o segundo, o ato de reforçar a matriz polimérica [30,49,50]. Resultados experimentais apontam que a natureza particulada da HA limita seu efeito de reforço, comandando fraca transferência de carga e conseqüentemente diminuindo seu desempenho mecânico quando aplicada em implantes ósseos.

Uma alternativa para o aumento do desempenho mecânico dos compósitos de HDPE/HA foi estudada com o emprego do processamento com orientação controlada de cisalhamento de moldagem por injeção (SCORIM) [50]. SCORIM é baseado na aplicação de tensão de cisalhamento macroscópica na interface sólido/fundido do polímero durante o ciclo de moldagem. Essa técnica de moldagem prova ser um sucesso no acesso de induzir um caráter anisotrópico ao HDPE e aos respectivos compósitos reforçados com HA [31]. A concentração laminada aumenta progressivamente durante a aplicação de tensão de cisalhamento na esfera sólido/fundido resultando em estruturas do tipo Sish-Kebab (Figura 3).

Dentro desta linha de pesquisa, um outro estudo sugeriu a utilização de uma estrutura altamente anisotrópica na fase polimérica por meio da utilização de SCORIM e o aumento da interação interfacial do compósito HDPE/HA, por meio do uso de agentes de acoplamento tais como zirconato e titanato. Nesse trabalho [30],

foram comparadas as estruturas dos biocompósitos obtidos por orientação controlada em moldagem por injeção (SCORIM) e por moldagem convencional de compósitos de HDPE/HA bem como o efeito da incorporação de agente de acoplamento. As propriedades mecânicas foram avaliadas por meio de testes de tensão na superfície de fratura entre a carga e a matriz. Foi observado um aumento substancial no módulo (E:1,86 / 5,91MPa) e na tensão na ruptura do compósito (37 / 81,4 MPa) pelo processo de SCORIM. Este fato é devido à maior orientação submetida ao material por essa técnica, quando comparada ao processo convencional. A combinação do processamento por SCORIM, seguido com o reforço por HA, provocou redução da deformação (21,4 / 13,9%) devido sua maior resistência. O efeito da incorporação dos agentes de acoplamento revelou um aumento considerável na plasticidade da matriz do compósito, reduzindo sua rigidez. Ambos agentes de acoplamento A1: Zirconato (0,50%) e A2: Titanato (0,50%) demonstraram eficiência na redução do número de aglomerados e aumento na dispersão da carga. Para os compósitos produzidos por SCORIM além do aumento da plasticidade: A1: 26,1% com zirconato e A2: 23,9% com titanato foram aprimoradas as propriedades de módulo (A1: 6,13 MPa, A2: 6,23 MPa) e tensão:(A1: 84,3 MPa, A2: 87,8 MPa). Esses resultados demonstraram que o aumento das propriedades mecânicas está relacionado à melhor distribuição e dispersão da carga por meio de SCORIM e com o tratamento superficial com agentes de acoplamento, melhorando a adesão interfacial e aumentando a performance do material compósito à base de HDPE/HA, para ambientes onde um efetivo esforço mecânico seja requerido. Mais uma vez a importância de condições de processamento é ressaltada para possibilitar maior desempenho aos materiais gerados.

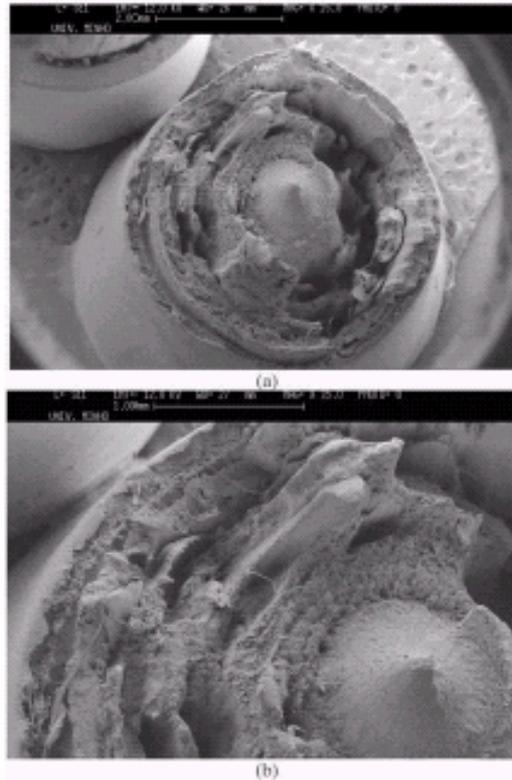


Figura 3: Microscopia eletrônica por SCORIM do HDPE (a) visão geral e (b) visão detalhada [27]

3.1.3. Formação de compósitos à base de PE e carbonato de cálcio (CaCO_3)

O carbonato de cálcio (CaCO_3) é uma das cargas mais empregadas e é considerado quimicamente inerte quando misturado com poliolefinas [32]. Como o polietileno é um polímero hidrófobo, e o carbonato de cálcio (CaCO_3) é uma carga hidrofílica, para evitar a redução das propriedades mecânicas, as cargas são modificadas, visando a obtenção de uma superfície hidrófoba aumentando a adesão interfacial com os polímeros. Ácidos são comumente usados como agente interfacial como cobertura para a carga CaCO_3 [32]. O ácido esteárico aumenta a dispersão da carga na matriz reduzindo a tensão superficial entre a parte apolar (PE) e as partículas hidrofílicas da carga (CaCO_3) devido ao seu grupo polar de cadeia alifática, sem formar fortes ligações. A determinação de uma quantidade ótima de agente é um fator crítico na eficiência do tratamento. Uma camada ultrafina representa a interface entre a carga e a matriz polimérica influenciando nas

propriedades de adesão das duas fases envolvidas e conseqüentemente determinando as propriedades finais do compósito.

Observações similares foram feitas recentemente para determinar o efeito de ácido esteárico nas propriedades mecânicas do compósito PE/CaCO₃ onde o tratamento superficial das partículas foi efetuado variando de 0 a 9% a concentração de surfactante [51]. A adição de 10% de CaCO₃ causou um aumento significativo no módulo de Young (75%) e uma queda aguda nas propriedades de impacto onde este fator decorre de que a elevada área superficial pode acarretar em uma interface rígida. Em contraste, a adição progressiva de ácido, causou um decréscimo no módulo (45%), porém maior que o PE puro enquanto que a propriedade de impacto aumentou progressivamente. Essa tendência de aumento das propriedades de impacto é decorrente da tendência das cargas revestidas com ácido esteárico diminuírem de tamanho, evitando a formação de aglomerados e a fratura prematura do material. Uma quantidade insuficiente de ácido esteárico está associada com a aglomeração das partículas, enquanto que o excesso poderá causar problemas durante o processamento como também a deteriorização das propriedades mecânicas e da aparência superficial do produto [51]. Esse estudo demonstrou a importância do emprego do agente compatibilizante bem como o conhecimento de suas características para o aumento de propriedades dos compósitos resultantes.

As interações das moléculas do polímero com cargas inorgânicas podem afetar suas propriedades em nível microscópico (conformação, cristalinidade, dinâmica molecular) e a nível macroscópico (tenacidade, dureza) [33,34]. A adição da carga no polímero aumenta a rigidez do compósito resultante, causando um decréscimo na mobilidade das regiões cristalinas. A presença de carga afeta o processo de cristalização promovendo perda da estrutura cristalina e redução do tamanho dos cristalitos, demonstrando que as cargas causam mudanças na morfologia do material.

3.2. FORMAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS À BASE DE PE E ARGILA

Um outro tipo de carga inorgânica empregada em materiais compósitos é a argila. O compósito polímero/argila pode ser classificado como compósito convencional quando a argila atua como uma carga convencional. No final da década de 80, interesse foi voltado para o emprego da argila em nanocompósitos poliméricos constituindo uma classe emergente de materiais onde partículas de argila com dimensões na ordem de nanômetros, são misturadas com o polímero base. A tecnologia de preparação de nanocompósitos tem sido descrita como a próxima fronteira genial da ciência de materiais [38]. A promessa dos compósitos híbridos de engenharia provenientes de polímeros e componentes em escala nanométrica, tais como o uso de argilas representa um grande número de pesquisas para aplicação em ciência de materiais. [49].

A nanociência engloba as áreas da física, química e biologia onde cada uma dessas disciplinas evoluiu suas pesquisas para um objetivo em comum, o desenvolvimento de novos materiais em escala nanométrica projetando materiais com propriedades combinadas e superiores em determinadas aplicações. A nanotecnologia é hoje um dos principais focos das atividades de pesquisa, desenvolvimento e inovação na área da Ciência e Tecnologia, a qual gera um grande entusiasmo por grupos de pesquisa que utilizam os métodos derivados da nanociência, propiciando a criação de novos produtos, apresentando um benefício para a sociedade [52,53].

O primeiro trabalho feito com nanocompósitos foi realizado pelos laboratórios da Central de Pesquisas da Toyota no final dos anos 80 [53,54]. Desde então, o desenvolvimento científico e tecnológico da escala nanométrica vem crescendo em um ritmo acelerado.

Os materiais compósitos no qual uma carga inorgânica é dispersa dentro da matriz polimérica, em uma escala nanométrica, são chamados de nanocompósitos [55]. A diferença para o compósito convencional encontra-se exatamente nas dimensões nanométricas em que se apresenta a fase dispersa, gerando assim novos materiais com propriedades e características próprias [56]. A fase

descontínua (argila) encontra-se embutida na matriz polimérica conferindo resistência ao esforço, e o componente contínuo, a matriz polimérica, é o meio onde ocorre a transferência desse esforço [57].

O interesse voltado para a preparação dos nanocompósitos está na busca do aumento da interação entre os componentes do compósito, por meio da utilização da potencialidade de cada material, aliado à ampliação do número de superfícies e interfaces [58]. Com a descoberta do potencial de aplicação desses materiais em face de suas características quando comparadas as dos compósitos convencionais, diversos estudos têm sido realizados com diferentes polímeros, composições e uma variedade de nanopartículas [56,57].

Os nanocompósitos podem ser classificados em três categorias: compósito convencional, nanocompósitos intercalados e nanocompósitos esfoliados. A estrutura esfoliada é mais desejada, porque melhora as propriedades dos nanocompósitos especialmente com baixa quantidade de carga. A completa esfoliação não é facilmente obtida onde a maioria dos nanocompósitos reportados na literatura apresenta nanoestruturas intercaladas e parcialmente esfoliadas [60,61], onde as duas situações podem coexistir no mesmo material. O esquema representativo de um nanocompósito organofílico argila-polímero encontra-se na Figura 4 [62].

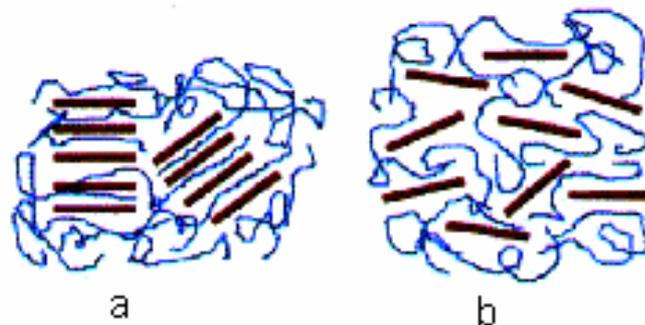


Figura 4: Esquema de um nanocompósito (a) intercalado (b) esfoliado [62]

No estado intercalado (a), as cadeias do polímero são inseridas entre as lamelas do argilo mineral preservando a ordenação das multicamadas do aluminossilicato. Por outro lado, o estado esfoliado (b) mostra uma completa delaminação das multicamadas da argila, fazendo com que suas interações não sejam efetivas [63]. Em todo caso, para se obter um nanocompósito com sucesso, é muito importante conseguir dispersar o material inorgânico na matriz polimérica. Se uma dispersão uniforme não for alcançada, aglomerados junto à matriz polimérica serão formados, limitando a melhoria das suas propriedades [54].

Dentre os silicatos geralmente empregados encontram-se a família das esmectitas as quais compreendem a montmorilonita, beidelita, nontronita, saponita e hectorita sendo a montmorilonita (MMT) o argilomineral mais empregado para a produção de nanocompósitos [54].

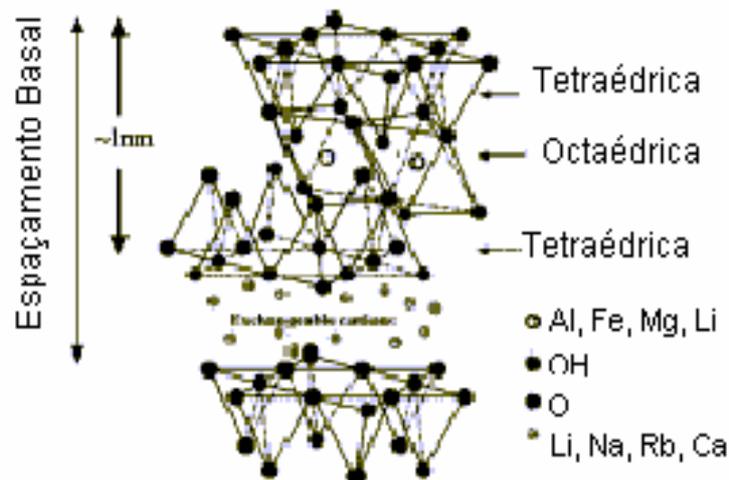


Figura 5: Estrutura da Montmorilonita [56]

A argila montmorilonita (Figura 5) [56] é constituída por duas camadas de silicato tetraédrico, com uma camada central octaédrica, unidas entre si por átomos de oxigênio comuns às camadas. O empilhamento das camadas leva a uma abertura regular denominada de intercamadas ou lamelas. Uma substituição isomórfica do Si^{+4} por Al^{+3} na rede tetraédrica e do Al^{+3} por Mg^{+2} na rede octaédrica geram um excesso de cargas negativas que são naturalmente contra balanceadas por cátions hidratados de Na^+ e Ca^{+2} , que residem nas intercamadas [54]. Em

suspensão aquosa, estes íons podem permutar com íons da solução e são então chamados de cátions trocáveis. A quantidade de cátions adsorvidos pela argila expressa em miliequivalentes por cem gramas de argila seca é denominada de capacidade de troca de cátions (CTC). A soma da espessura de cada camada com a espessura da intercâmara representa a unidade repetida do material multicamada, denominada espaçamento basal. O espaçamento basal depende do cátion presente na intercâmara: 9,8Å (Na^+) ou 12,1Å (Ca^{+2}) quando a argila é exposta ao ar. Quando a argila é dispersa em meio líquido, a expansão pode progredir chegando a um máximo de 40 Å quando o cátion associado à estrutura da argila é o sódio e para 18 Å quando o cátion é o cálcio. A diferença na expansão das argilas montmorilonitas sódicas e cálcicas deve-se à força de atração entre as camadas, que é acrescida pela presença do cálcio, reduzindo a quantidade de água que poderá ser adsorvida, enquanto que o cátion sódio provoca uma menor força atrativa, permitindo que uma maior quantidade de água penetre entre as camadas e seja adsorvida [54].

A argila MMT, assim como as demais esmectitas são hidrofílicas, induzindo inerentemente uma separação de fases com polímeros de natureza hidrófoba, dificultando a interação ou mistura com a maioria das matrizes poliméricas [54]. Desta forma, não pode ser obtida uma dispersão adequada nem uma boa interação da argila com os polímeros [64]. Devido à presença de cátions nas intercâmaras, as mesmas estão fortemente unidas por forças eletrostáticas, um dos caminhos para se atingir uma estabilidade de dispersão é a introdução de uma repulsão entre as folhas da argila.

Assim, o passo mais importante para a produção dos nanocompósitos envolve a modificação da argila por meio da troca iônica dos cátions localizados nas intercâmaras do silicato por íons de sal de amônio quaternário de cadeias alquílicas longas, $(\text{CH}_3\text{--CH}_2)_n\text{--NH}_3^+$ onde n está entre 1 e 18 [65]. Essa modificação fará com que ocorra maior afinidade da argila com o polímero, combinando sua polaridade e também expandindo a distância entre as camadas dos argilominerais, facilitando a intercalação do polímero entre as camadas do mineral. Por essa razão, a argila deve possuir uma elevada capacidade de expandir em presença de solventes e facilidade de troca de cátions, sendo as sódicas as mais indicadas para as reações de troca

com os sais de amônio [65]. Desse modo, as moléculas carregadas, resultam em uma forte repulsão as quais podem ser dispersas homogêneas na matriz polimérica (Figura 6) [65].



Figura 6: Dispersão do polímero entre as camadas da argila mineral [65].

A perda de entropia associada com o confinamento do polímero entre as camadas da argila é compensada pela entropia associada com o aumento conformacional livre das moléculas do surfactante quando a distância das galerias aumenta, devido à intercalação com o polímero. Estudos recentes apontam as características intrínsecas do surfactante onde seu aspecto estrutural, número e comprimento da cadeia alquílica bem como concentração, podem afetar significativamente no processo de esfoliação da argila e conseqüentemente nas propriedades do nanocompósito [66].

Três modos básicos podem ser empregados para o preparo dos nanocompósitos incluindo: solubilidade do polímero e suspensão da partícula nanométrica, polimerização “in situ” ou processamento por fusão. Esta última é apropriada para a preparação industrial de polímeros termoplásticos como é o caso do polietileno, material alvo do presente estudo. Esse processo pode ocorrer em uma câmara de mistura ou extrusora [42,54].

Para ilustrar a amplitude dos avanços mais recentes na nanociência podemos citar um número significativo de nanocompósitos gerados durante os últimos anos.

Voltados para a proposta de desenvolvimento de novos materiais com um maior tempo de vida útil, maior valor agregado e melhoria de propriedades, demonstrando a ampliação de escala de aplicação do polietileno, principalmente de HDPE, serão abordados alguns estudos envolvendo a obtenção de nanocompósitos a partir desse polímero.

Devido ao caráter apolar do PE, é um desafio para os pesquisadores, o desenvolvimento de seus nanocompósitos [38]. Várias rotas são descritas na literatura para promover a compatibilização do polímero com a nanopartícula. A finalidade está voltada para obtenção de materiais com maior desempenho mecânico, sendo que as principais características envolvem a capacidade de reduzir a energia interfacial entre as fases; melhorar a adesão interfacial e promover uma boa dispersão das cargas durante o processamento reduzindo o tamanho dos domínios [67].

Devido à polaridade do polietileno, a modificação da argila não é suficiente para alcançar sua efetiva dispersão na matriz polimérica, nesse caso, a incorporação de grupos polares pendentes sob a forma de graftização, como anidrido maleico (AM), etileno acetato de vinila (EVA), facilitam a interação da superfície da argila com a matriz da poliolefina [37,42]. É reportado na literatura que a modificação química do PE, pela graftização com AM, minimiza os problemas de baixa adesão de fases em sistema polímero-argila [68-71].

Portanto, duas condições importantes devem ser requeridas para o preparo do nanocompósito à base de PE/argila, produzindo uma intensidade na interação da superfície para esfoliar e dispersar a argila na matriz polimérica. Uma delas está ligada com a modificação da argila reduzindo a força coesiva, assim como foi demonstrado anteriormente, e a outra deve ser feita na poliolefina, conferindo um aumento de adesão entre a matriz polimérica e a argila.

Tanto a modificação da argila, bem como o tratamento superficial na poliolefina foram efetuados para demonstrar a eficiência da esfoliação das camadas da argila pela introdução do polímero, para a produção do nanocompósito à base de HDPE/argila organofílica onde a influência da argila esfoliada sobre suas propriedades foi observada [37]. Para tal experimento, uma argila homoiônica sódica com 70% de C_{18} foi empregada, HDPE e PE-g-AM (1% de AM).

Por meio da difração de raios X [37], baseados na argila I.44PA (a), em compósitos contendo 5% de argila organofílica (I.44PA) (b) e de 5% de I44PA e PE-g-AM (c), foi possível observar uma substancial redução na intensidade do pico de

difração derivados do espaçamento das intercamadas de argila. É evidente o efeito da incorporação de 5% de I44PA e PE-g-AM indicando uma esfoliação das camadas do aluminossilicato e a obtenção da estrutura efetiva do nanocompósito. A intensidade do pico está ligada à parte cristalina onde foi observado que 5% de (I.44PA) afeta as propriedades, indicando que uma boa parte da argila foi esfoliada. Por outro lado, compósitos de PE-g-AM contendo 10% de I.44PA não apresentaram completa esfoliação. A pequena mudança dos picos para menores ângulos indica a presença de uma estrutura híbrida de argila parcialmente esfoliada e intercalada [61].

Nesse mesmo trabalho, a exoterma de cristalização dos nanocompósitos de PE(a), PE-g-AM (b) e I.44PA/PE-g-AM (c) foram obtidas por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). A depressão da temperatura de cristalização do PE-g-AM em relação ao PE (a) foi atribuída à presença dos grupos anidridos presentes, sendo necessário o emprego de uma temperatura mais elevada para fundir o material devido à maior coesão existente entre as cadeias. A adição da argila provocou uma mudança na forma cristalina do material. Os valores de temperatura de cristalização (T_c) para todos os compósitos, por exemplo: T_c (I.44PA)/PE-g-AM (10/90) = 123 °C foi mais elevada que para o PE-g-AM e PE (T_c) HDPE = 117 °C. Esse aumento foi relacionado com a incorporação de argila e é típico para o controle da cristalização do polímero. O grau de cristalinidade (α_c) também foi alterado onde um decréscimo foi observado para PE-g-AM: (α_c) HDPE \cong 0,50 e (α_c) HDPE-g-AM \cong 0,37. Esse decréscimo pôde ser atribuído à alta área interfacial e adesão entre a matriz de PE-g-AM e argila esfoliada, a qual pode reduzir a mobilidade e segmentos de cadeias cristalizáveis. Por meio desse estudo, foi possível concluir que as modificações realizadas no polímero e na MMT foram necessárias para formar efetivamente os nanocompósitos bem como o efeito da argila nas mudanças da morfologia do sistema. Observações similares foram recentemente estudadas por meio da influência da adição de AM sobre as propriedades dos nanocompósitos à base de PE/MMT [72,73].

Com vistas à necessidade de complementarem os estudos voltados para o efeito da incorporação de AM ao PE, sobre o efeito da formação efetiva de nanocompósitos, o AM graftizado com HDPE foi preparado por extrusão reativa obtendo o PE-g-AM onde posteriormente a argila MMT organofílica foi incorporada [73]. Os nanocompósitos obtidos foram observados por meio das ferramentas clássicas de caracterização. Para PE-g-AM, a MMT foi esfoliada na matriz polimérica comparado ao sistema sem agente compatibilizante. A forte interação entre PE-g-AM e as camadas de silicato podem ter causado uma melhor dispersão da argila na matriz de PE. O PE-g-AM pode penetrar nas intercamadas de silicato e se intercalar facilmente nas galerias da argila [69,73]. Mais uma vez o efeito da concentração da argila foi observado onde para os sistemas contendo 3 e 5%, além de uma estrutura esfoliada, uma parte intercalada também foi observada para o sistema com 5% de argila. Além de avaliar os efeitos de esfoliação e dispersão da argila na matriz polimérica, a análise térmica dos materiais foi observada por meio de (DSC) alta temperatura de cristalização quando comparados à matriz original. Como foi observado similarmente por Gopakumar et al [37], por meio de DSC, Zhai e colaboradores [73], verificaram que o efeito da incorporação de argila no sistema com ou sem agente compatibilizante, aumentou a temperatura de cristalização do sistema (T_c PE=117,3°C e T_c do LDPE/MMT 1% = 119,3°C). No sistema com PE-g-AM / MMT 5% (119,6°C) a T_c também é mais elevada em comparação com o LDPE puro (117,3°C). Para tal, os autores concluíram que a cadeia dos grupos pendentos promove uma nucleação heterogênea do polímero e as camadas de silicato agem como eficientes agentes nucleantes para a cristalização, aumentando os valores de T_c e alterando a morfologia do sistema. Esses resultados corroboram com os obtidos por Morawiec e colaboradores [72].

3.2.1. Propriedades e aplicações dos nanocompósitos

O recente interesse em nanocompósitos baseados no sistema polímero-argila é decorrente do aumento significativo das propriedades com baixo teor de carga empregada [66,72]. As propriedades mecânicas são potencialmente superiores. Dentre elas destacam-se aumento do módulo [64], compressão, flexão. Apresenta aumento nas propriedades elétricas [74,75]. Dentre as propriedades de barreira,

aumento na resistência a solventes e redução de permeabilidade a gases é observado. Apresenta maior estabilidade dimensional, maior condutividade iônica [54] e apresenta propriedades superiores como retardantes de chama [61], maior estabilidade térmica, onde a flamabilidade pode ser reduzida sem o usual emprego de compostos halogenados através da modificação adequada da argila [54]. Experimentos demonstram que a presença de 3% de argila causa uma redução de 30-40% do traço de desprendimento de calor [38]. Dados mais recentes apontam que os traços de desprendimento de calor e de perda de massa foram reduzidos em 70-80% em nanocompósitos com baixa concentração de silicato (2-5%) [42]. Esse aumento nas propriedades tende a ampliar as aplicações desses materiais em várias esferas tais como: indústria automobilística (partes do corpo interior e exterior dos veículos); indústria de embalagens (garrafas, filmes plásticos); indústria eletrônica; indústria aeroespacial (parte do corpo de aviões e camadas da superfície exterior) [54], navios [76]. A performance desses materiais durante o uso, constitui a chave de sua aplicação.

Estudos têm sido voltados para a investigação sobre o aumento da ação dos nanocompósitos à base de HDPE/argila organofílica como efetivos retardadores de chama. Anteriormente, existia um grande interesse no processo de extinção da chama. Hoje em dia, o interesse pela prevenção e redução da chama é mais acentuado.

Durante o processo de combustão do polímero, a chama libera calor e conseqüentemente produtos voláteis. O interesse por aditivos que são capazes de interromper o ciclo de combustão bem como agir como retardantes de chama é de grande interesse. Existe uma constante demanda na indústria de plásticos na procura por retardantes de chama que sejam mais eficientes e mais atrativos ambientalmente que os já existentes no mercado. A investigação dos nanocompósitos à base de poliolefinas que possuem boas propriedades antichama quando comparados aos polímeros virgens indicam que os mesmos podem ser empregados para esse propósito. Muitos polímeros têm sido empregados para preparar compósitos intercalados ou completamente esfoliados, que exibem aumento na propriedade de retardante de chama. O HDPE é um dos polímeros mais

amplamente utilizados e a possibilidade de reduzir sua capacidade de queima, pela formação de nanocompósitos, é muito interessante.

O mecanismo de retardantes de chama não é completamente conhecido e poucos métodos são sugeridos, entretanto, muitos autores têm reportado os efeitos fenomenológicos como um aumento na queima e no desprendimento de carbonáceos [38,39,41,42,57]. A redução de massa sugere que o mecanismo retardante de chama ocorra na fase sólida e não na fase gasosa. A mais nova evidência de observação do efeito protetor que as camadas de silicato têm sobre o polímero tem sido observada por cone calorimétrico (Cone Calorimetry). Neste instrumento mede-se a quantidade de calor, ou energia, emitida pelo material durante a combustão. Outros parâmetros podem ser medidos simultaneamente, os quais incluem: desprendimento de fumaça, geração de CO e CO₂, tempo de ignição, traço de combustão, especificação da área de extensão e ainda perda de massa.

Um estudo voltado para o preparo de HDPE/argila MMT homoiônica sódica (Na⁺), empregando sal de amônio quaternário (C₁₆) e (C₄) como compatibilizante foi efetuado [39]. Neste trabalho as propriedades de chama do nanocompósito resultante foram avaliadas. Além disso, os autores avaliaram o efeito da incorporação dos compatibilizantes reativos (C₁₆ e C₄) na morfologia dos compostos resultantes. Diferentes proporções de HDPE e compatibilizante foram empregados, respectivamente, obtendo os seguintes picos de difração (d₀₀₁)(Å): 1(a): 95/ 5% MMT- 15,1Å; 1(b): 94/ 5%MMT/ 1%C₁₆: 38,7 - 43,5Å; 1(c): 93 / 5%MMT/ 2%C₁₆: 40,6Å; 1(d): 90/ 5%MMT/ 5%C₁₆: 38,8Å. Esses resultados combinados indicam que a adição de 2% de C₁₆ causa um aumento no espaçamento basal, porém, 5% decresce esse valor indicando que a capacidade de intercalação tem um certo limite não sendo necessário o emprego do surfactante acima de uma concentração ótima. Outro fator que pôde ser observado relaciona o efeito do comprimento da cadeia carbônica onde C₄ apresenta um valor de (d₀₀₁)= 16,9Å inferior quando comparado com C₁₆(2%)=40,6Å. Por meio desses resultados, a indicação efetiva do comprimento da cadeia do surfactante sobre a expansão das camadas de argila, é evidente, afetando a morfologia do sistema e conseqüentemente as propriedades finais do nanocompósito resultante assim como foi citado anteriormente,

demonstrando a importância do comprimento da cadeia alquílica do surfactante afetando o processo de esfoliação [66].

O emprego do cone calorimétrico, caracterizando as propriedades de chama dos nanocompósitos foi observado. Este equipamento, descrito anteriormente, tem sido revelado como um eficaz método de se estudar as propriedades de chama dos materiais. Um importante parâmetro observado relacionou os traços de desprendimento de calor por meio da intensidade do pico Figura . Os valores para o HDPE puro (1), HDPE/5%MMT (2) e HDPE/5%MMT/4%C₁₆ (3) à 50KW/m² foram observados. O pico (2):1500KW/m², apresentou-se similar ao pico (1): 1640KW/m², porém, o pico (2) foi ligeiramente menor devido à presença de 95% de HDPE e 5% de MMT. Entretanto, o pico (3) sofreu um decréscimo de 32% quando comparado ao pico (1) indicando que os traços de desprendimento de calor foram reduzidos para os nanocompósitos contendo 5%MMT e 4% de C₁₆. Esse suposto mecanismo tem sido estudado por alguns autores [38, 41, 42].

Um estudo mais profundo [42] envolveu a produção de compósitos poliméricos baseados na argila modificada e PE preparadas por processo de fusão para estudar sua combustão. Anteriormente, foi observado a formação de nanocompósitos de PE/argila adicionando AM como compatibilizante durante a mistura. O propósito desse trabalho foi verificar a eficiência do copolímero etileno acetato de vinila (EVA), sendo utilizado como um compatibilizante a favor da formação de nanocompósitos baseados no PE. 19% de EVA e a MMT modificada empregando (C₁₈) (848). Os diferentes compósitos foram preparados adicionando 5% de argila tratada em misturador por 10 minutos à 60rpm/150°C.

Os resultados da obtenção do nanocompósito foram observados por raios X propiciando a informação sobre a interação da argila e da matriz polimérica. Esses resultados corroboram com os apresentados anteriormente [41,42] pela importância do tratamento superficial do polímero para que seja possível obter uma efetividade nos resultados da obtenção do nanocompósito.

Nesse trabalho, o primeiro parâmetro responsável pelo menor desprendimento de traços de calor dos nanocompósitos formados, são os traços de perda de massa durante a combustão, a qual é significativamente reduzida comparada com os valores observados para polímeros puros. Este fator pode ser observado na Figura 7. Existe uma comparação dos traços de perda de massa durante a combustão de (a) PE/EVA10% (b) PE/argila e (c) PE/EVA/argila. Na ausência de argila, a combustão do PE/EVA 10% é típica do PE puro, onde a ignição é seguida pela aceleração de traços de perda de massa, a qual corresponde à aceleração dos traços de combustão, porém com menor intensidade de perda de massa. Para PE/EVA10%/argila, é possível observar um decréscimo da perda de massa, com um máximo de 0,76% que corresponde à metade do PE puro. O nanocompósito demonstrou uma redução na perda de massa devido ao acúmulo de aluminossilicato na superfície abrasiva, a qual criou uma barreira protetora para o desprendimento de calor.

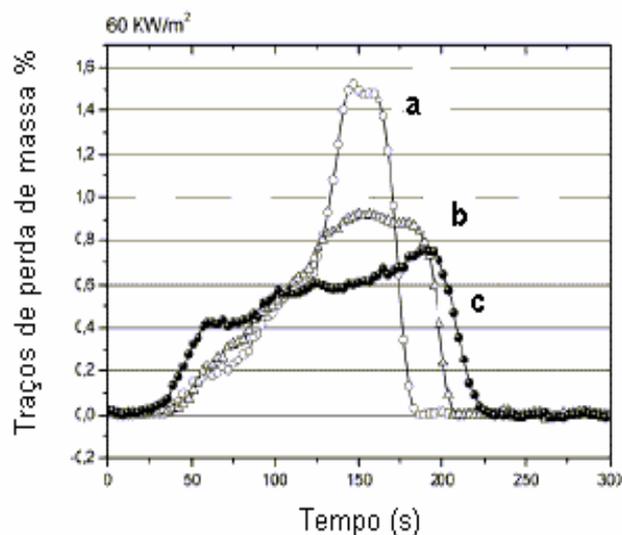


Figura 7: Traços de perda de massa para (a) PE/EVA10%, (b) PE/argila, (c) PE/EVA/argila [42]

Ao final da combustão, PE/EVA não apresentaram resíduos de queima (Fig.8a), PE/EVA10%/argila, apresentaram um resíduo sólido, preto e uma

queima consistente (Fig.8b). A quantidade desses resíduos é de 6 a 7% em massa da amostra. Este resíduo é composto de 95% de argila e 5% de queima carbonácea determinados por TGA. Para PE/argila, as camadas de argila colapsaram e o resíduo apresenta-se como um composto em forma de pó cinza (Fig.8c). A pequena quantidade de queima presente no resíduo do nanocompósito contribui para o efeito de retardante de chama desse material, agindo como uma camada protetora.

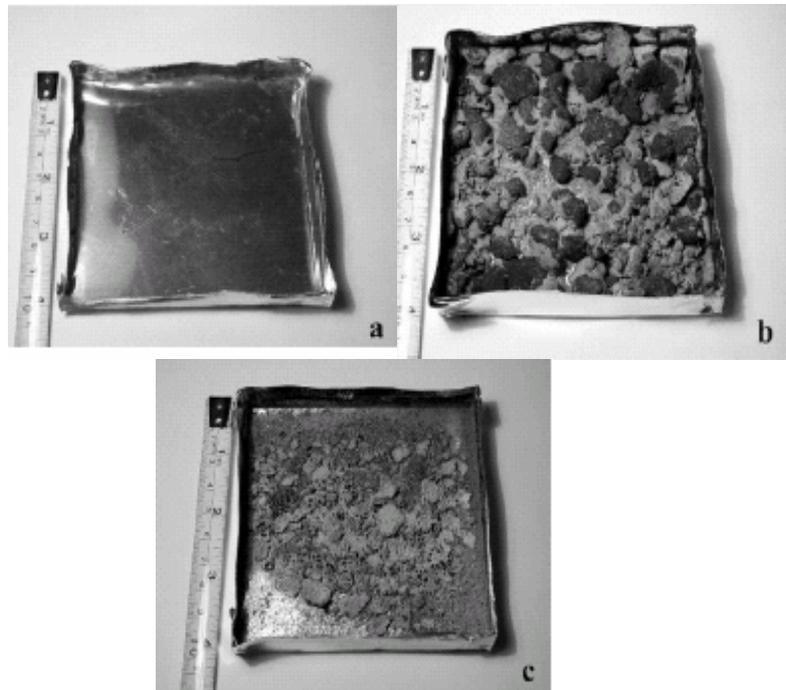


Figura 8 a,b,c: Final da combustão para os resíduos de PE/EVA 10%(8a), PE/EVA10%/argila(8b), PE/argila (8c) [42].

Foi observado que a morfologia nano dispersa segue por um substancial decréscimo nos traços de combustão da matriz do polímero. Este fator está voltado para a formação de uma superfície refratária (queima/argila) a qual cria uma barreira protetora para o polímero baixando a alimentação da chama proveniente da decomposição térmica do nanocompósito. Esse efeito pode ser atribuído a uma intercalação *in situ* ocorrida durante a combustão. As características da chama de um nanocompósito podem derivar de um controle de morfologia das propriedades de proteção da camada superficial da argila criada durante a ablação. Com isso, o mecanismo de ação retardadora de chama desses materiais tão interessantes industrialmente pode depender da dispersão da argila na matriz polimérica, mobilidade da argila e difusão de fragmentos da cadeia.

Como foi possível observar, as propriedades dos materiais poliméricos, como o HDPE, podem ser drasticamente aumentadas pela incorporação de silicatos em baixas concentrações. Esses silicatos têm atraído muita atenção devido ao seu baixo custo e abundância bem como novas pesquisas tem sido realizadas [79-100].

A durabilidade desses materiais quando expostos a fatores externos, tais como: luz, calor, radiações UV, são importantes quando da performance dos mesmos onde por consequência da degradação, o material pode resultar em pequenos fragmentos onde sua deteriorização pode limitar suas aplicações. Dependendo do destino desse polímero, sob condições ambientais, o mesmo deve ser bem resistente. O estudo de degradação e estabilidade dos polímeros é extremamente importante para a área científica e tecnológica voltada para o desenvolvimento de nanocompósitos sendo possível verificar o tempo de vida útil desse material. A degradação ambiental de nanocompósitos tem recebido recente atenção [76].

Um estudo [79], verificou a degradação dos nanocompósitos de PE/MMT quando comparados ao PE puro. Foi observado que a degradação do PE/MMT foi maior que para o PE puro após 200h de exposição à irradiação. A intensidade da região da carbonila foi observada em um espectro de FTIR evidenciando a

degradação do material em comparação ao PE puro, a qual foi menor. Portanto, além de contribuir para o aumento das propriedades, a argila, também contribui para a degradação do material. O mecanismo de degradação e produtos degradados ainda tem sido estudados sendo estudos importantes para verificar as condições que os nanocompósitos poderão ser submetidos e também verificar as medidas corretivas para solucionar possíveis problemas.

Os estudos apresentados sobre algumas propriedades dos nanocompósitos à base de HDPE empregando pequenas concentrações de silicato demonstraram claramente a liderança desses materiais e a possibilidade do seu emprego em escala comercial potencializando os horizontes de aplicação dessa poliolefina.

Foi possível observar que a proposta de desenvolvimento de materiais com um maior tempo de vida útil e um maior valor agregado, por meio da geração de materiais compósitos e nanocompósitos, incentiva a ampliação da sinergia transdisciplinar e o aumento das pesquisas nessa área, propiciando a geração de novos materiais. Dentro desses requisitos surge o interesse em desenvolver nanocompósitos empregando diferentes tipos de polietilenos os quais são destinados a diferentes segmentos da indústria de plásticos.

Para mostrar a amplitude dos avanços mais recentes na área da ciência e tecnologia, com o objetivo de desenvolver um novo material com propriedades superiores e maior valor agregado, bem como contribuir para a minimização do descarte dessas poliolefinas, que em função de sua densidade causam um elevado impacto ambiental, a proposta do desenvolvimento de nanocompósitos à base de HDPE empregando argila Montmorilonita (MMT) como carga poderá contribuir para o desenvolvimento de um material que desperte interesse no ponto de vista tecnológico, econômico, social e ambiental.

Poucos são os trabalhos reportados na literatura para obtenção de nanocompósitos que empregam distintos métodos de processamento. Por meio das análises de RMN, diferentes tipos de compostos podem ser estudados, propiciando informações importantes sobre a estrutura molecular desses materiais. A avaliação

da homogeneidade bem como a interação existente em sistemas cristalinos ou amorfos podem ser estudadas [101-104]. O emprego da técnica de RMN no estado sólido tem sido crescente devido ao grande interesse de se estudar a dinâmica molecular, miscibilidade, compatibilidade e homogeneidade em sistemas insolúveis [105-109].

Não foram encontrados na literatura estudos voltados para a utilização de RMN de baixo campo para caracterização de nanocompósitos à base de HDPE.

O acompanhamento do comportamento dos nanocompósitos empregando diferentes condições e parâmetros de processamento, a utilização de um novo tipo de agente compatibilizante, bem como a elucidação da dinâmica molecular do sistema após a incorporação da argila na matriz de HDPE por meio dos valores de tempo de relaxação (T_1), obtendo dados únicos e complementares às ferramentas clássicas de caracterização de nanocompósitos, tornando a RMN de baixo campo uma nova técnica para caracterização de nanocompósitos, constituem etapas inéditas dessa Tese.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. CONSIDERAÇÕES PRELIMINARES

Nesta Tese foram utilizados polietilenos de alta densidade fornecidos pela indústria Rio Pol S/A. As argilas empregadas foram fornecidas pela Bentonit S/A (argila Montmorilonita bruta) e Bentec S/A (argila comercial organofílica Viscogel B₈).

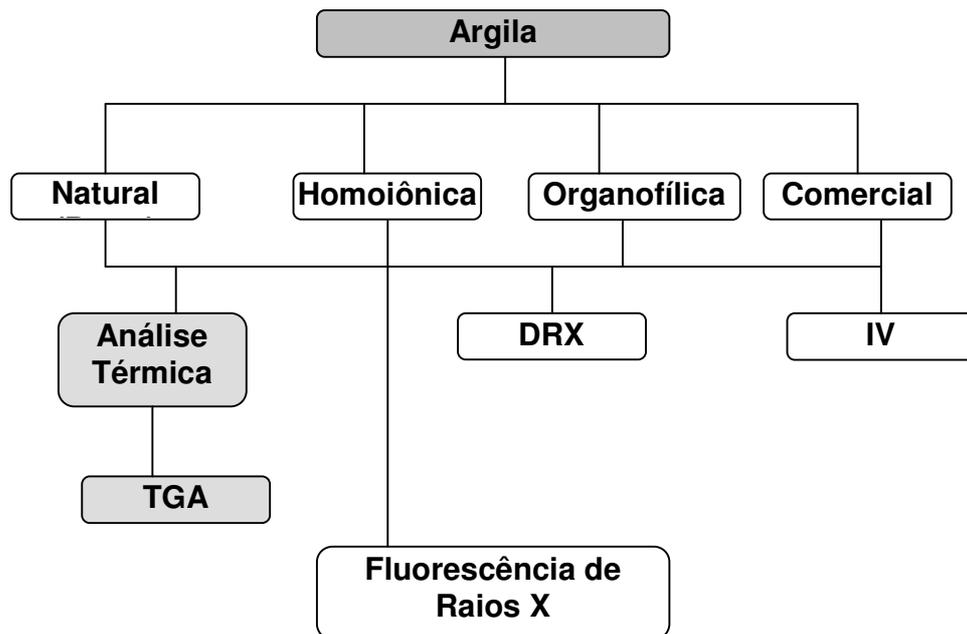
Todo o processamento dos compósitos e nanocompósitos foi realizado no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, assim como a caracterização por RMN e raios X e a caracterização térmica e mecânica desses materiais foi efetuada nos laboratórios de ensaios físico-químicos da indústria RioPol S/A.

O desenvolvimento da metodologia de caracterização empregando RMN de baixo campo, para determinação da modificação estrutural imposta pela argila e da dispersão e homogeneidade dos compósitos e nanocompósitos foi efetuada no laboratório de RMN do IMA/UFRJ.

O trabalho consistiu basicamente de 10 etapas.

A primeira etapa teve como objetivo o processo de enriquecimento da argila natural montmorilonita na forma homoiônica sódica e posteriormente na forma organofílica. Esse procedimento consistiu na etapa lenta da Tese, tendo como objetivo principal atingir o melhor método de modificação da argila empregando técnicas diferentes. Após a caracterização do material obtido, a próxima etapa teve como objetivo principal, otimizar o tipo de tratamento para enriquecimento da argila e viabilizar o seu emprego quando comparada à argila comercial, bem como utilizar esse processo de modificação em trabalhos futuros.

A segunda etapa consistiu na avaliação das características da argila natural, argila modificada pela obtenção das argilas homoiônica e organofílica e argila comercial a fim de se avaliar suas características. É importante ressaltar que como o interesse principal desse trabalho focalizou diretamente o processamento em escala industrial, trabalhando-se com diferentes tipos de polietilenos, uma grande quantidade de material para avaliação das condições e parâmetros ideais de processamento foi requerida. Esse pode ser apontado como um dos motivos de ter-se optado por utilizar uma argila comercial, ao invés de empregar a argila modificada em laboratório, tendo em vista o longo tempo de obtenção de pequenas quantidades desta, logo esta foi empregada apenas em uma única condição de processamento, para gerar dados a serem correlacionados com os resultados obtidos quando do emprego da argila comercial. As etapas desse estudo encontram-se representadas no Fluxograma 1.

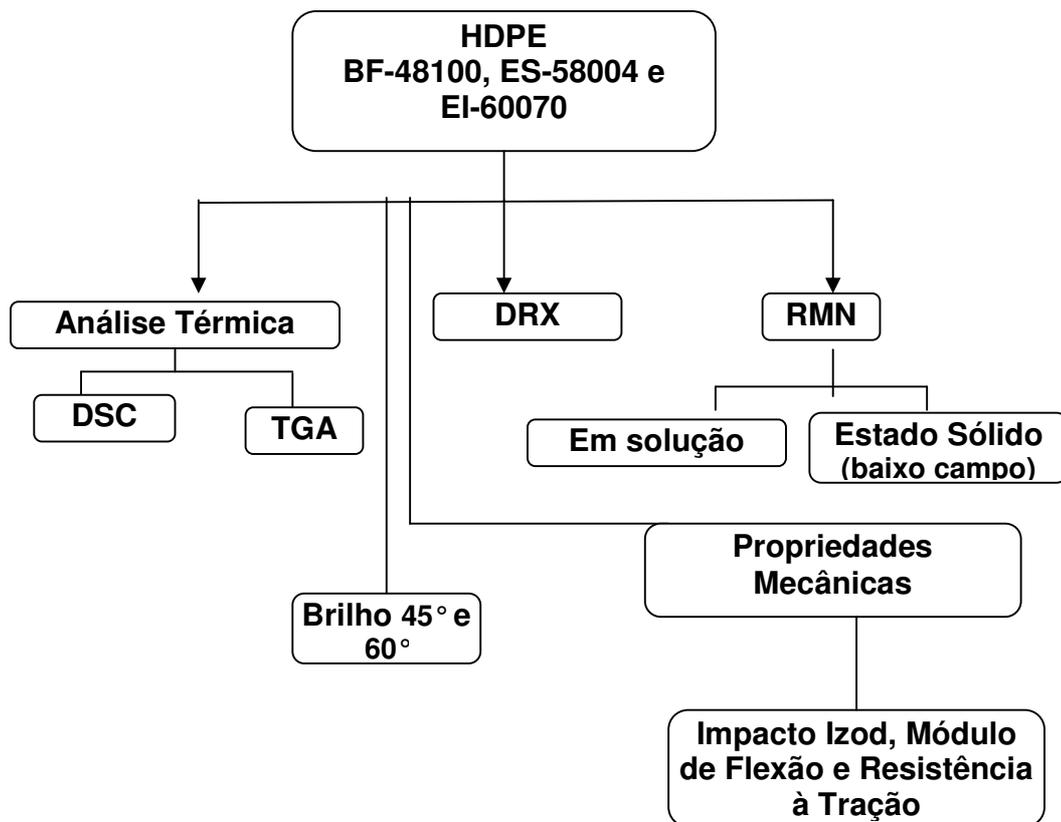


Fluxograma 1: Técnicas de caracterização empregadas para as argilas

A terceira etapa envolveu a caracterização do agente compatibilizante (carbonato de propileno) para avaliar suas propriedades e possível interação com a carga e a

matriz polimérica. As técnicas de caracterização empregadas foram ressonância magnética nuclear (RMN) de carbono-13 em solução e Difração de raios X (DRX).

A quarta etapa foi à avaliação das características das resinas de HDPE empregadas na Tese para obtenção dos nanocompósitos. As técnicas de caracterização empregadas encontram-se no Fluxograma 2.

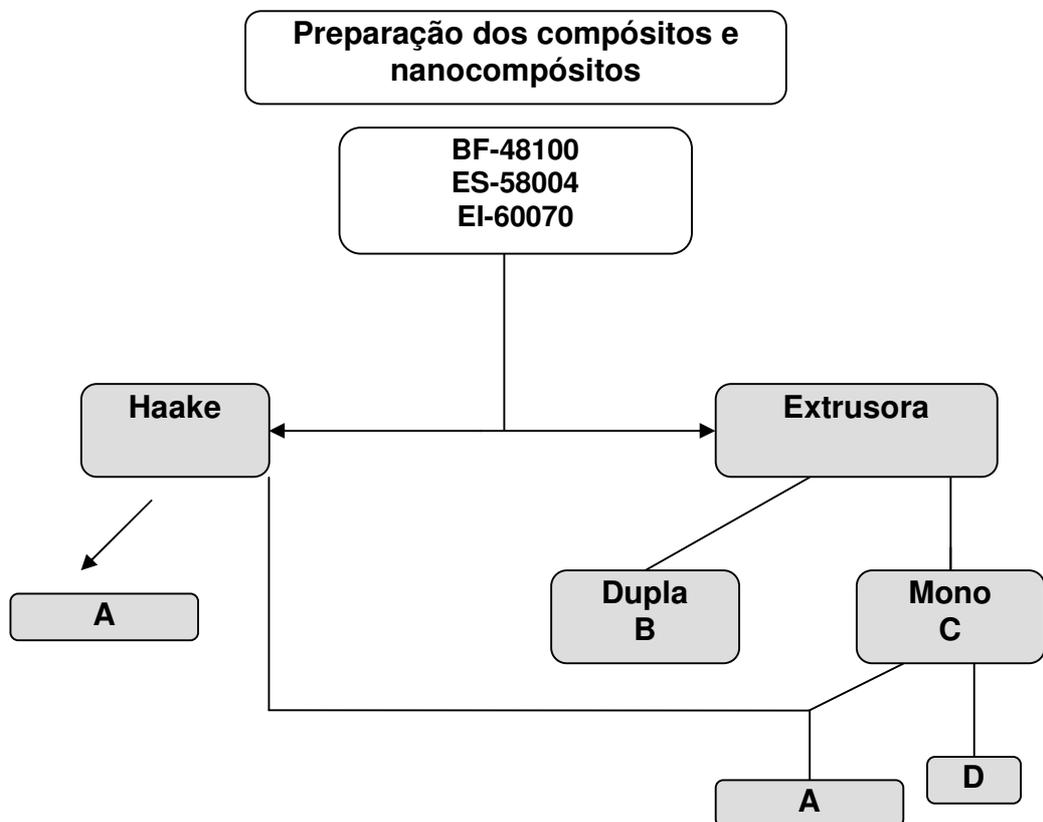


Fluxograma 2: Metodologia simplificada de caracterização das poliolefinas

A quinta etapa teve como objetivo a utilização de uma argila MMT organofílica comercial (Viscogel B₈) bem como do carbonato de propileno, não encontrado na literatura, como agente compatibilizante para obtenção de nanocompósitos.

A etapa seguinte visou à obtenção dos nanocompósitos de HDPE/ argila organofílica comercial empregando diferentes condições e parâmetros de processamento com e sem a presença de agente compatibilizante por meio da técnica

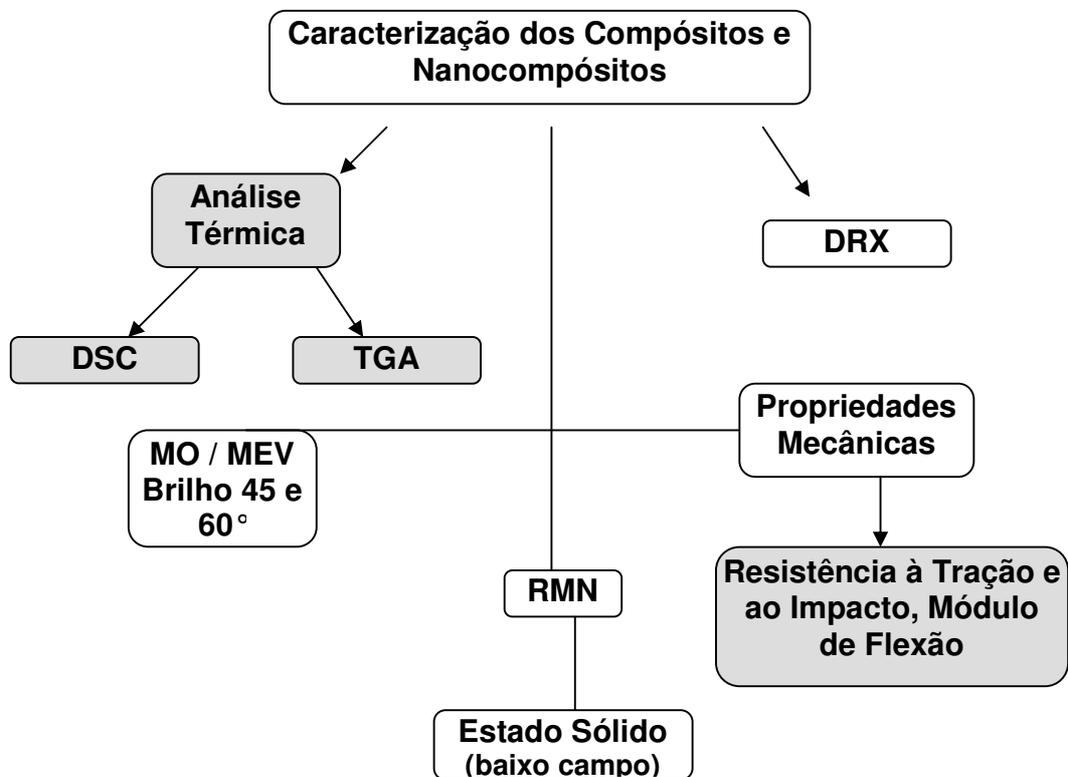
de intercalação por fusão. A caracterização estrutural dos materiais obtidos avaliando a dispersão das partículas de argila nessas condições foi realizada por DRX observando as características dos nanocompósitos obtidos por diferentes meios de processamento em um mesmo trabalho. Nessa etapa, também foram obtidos os nanocompósitos provenientes do processamento em Haake/Mono obtendo o material B bem como os nanocompósitos de HDPE com argila modificada (organofílica), obtendo o material D. Para uma melhor compreensão da metodologia de preparação dos nanocompósitos as etapas encontram-se ilustradas no Fluxograma 3.



Fluxograma 3: Metodologia simplificada de preparação dos compósitos e nanocompósitos empregando diferentes condições e parâmetros de processamento

A sétima etapa envolveu o processo de caracterização dos nanocompósitos obtidos na etapa anterior quanto às propriedades estruturais, por DRX, para avaliar a possibilidade de intercalação/esfoliação das camadas de argila após incorporação ao

polímero, visando-se identificar o tipo de nanocompósito formado. A influência dos parâmetros, condições e a presença de agente compatibilizante foram avaliadas nessa etapa. Os materiais que foram obtidos em extrusora mono e dupla-rosca a 90 rpm foram submetidos à caracterização quanto às propriedades estruturais (RMN, DRX), propriedades térmicas (DSC e TGA), óticas (Brilho 45° e 60°), morfológicas (MO - Microscopia ótica e Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV) e mecânicas (resistência à tração, impacto, módulo de flexão). Uma simplificação dos métodos de caracterização empregados para esses materiais pode ser observado no Fluxograma 4.



Fluxograma 4: Principais métodos de caracterização empregados para os nanocompósitos obtidos em extrusora dupla e mono-rosca

Devido o interesse em se estudar o processo de flamabilidade de nanocompósitos, a oitava etapa envolveu o ensaio de queima para um tipo de sistema obtido com argila comercial e agente compatibilizante em diferentes condições de processamento para avaliar as propriedades de barreira e o efeito de proteção das camadas da argila durante o processo de queima.

A nona etapa, também não encontrada na literatura, promoveu o desenvolvimento de uma metodologia de caracterização, empregando RMN de baixo campo, como uma nova ferramenta para caracterização de nanocompósitos. A possibilidade de correlação de propriedades foi efetuada durante essa etapa da Tese avaliando-se mudanças na dinâmica molecular do sistema como um todo.

Por meio das etapas apresentadas, visando o interesse industrial e projeção do material para o mercado, bem como seu comportamento quando processado em escala industrial, a décima etapa consistiu da produção, em escala piloto, empregando a melhor condição e parâmetros de processamento da resina BF-48100, na granuladora RioPol, gerando um material denominado de Nanopol. Esse material foi caracterizado por DRX e por RMN de baixo campo.

Esse trabalho evidenciou a produção de nanocompósitos de polietileno de alta densidade provenientes das resinas estudadas nessa Tese, as quais são destinadas a diferentes segmentos da indústria de plásticos e a possível projeção desses materiais para o mercado.

4.2. MATERIAIS

Os materiais empregados nessa Tese foram todos de procedência industrial. Foram utilizados três tipos de polietileno de alta densidade fornecidos pela empresa RioPol S/A (BF-48100, ES-58004 e EI-60070). O critério de uso estabelecido para o emprego desses tipos diferenciados de resina de PE visou a utilização de PE's destinados a diferentes segmentos da indústria para avaliar o comportamento e as propriedades dos nanocompósitos a serem obtidos. O BF-48100 é um polietileno de alta densidade de alto peso molecular, copolímero de buteno-1, produzido pelo processo Unipol, indicado para a extrusão de filmes tubulares. O ES-58004 é um polietileno de alta densidade, homopolímero, produzido pelo processo Unipol, indicado para moldagem por sopro de frascos e bombonas de até 30 litros. O EI-60070 é um

polietileno de alta densidade, homopolímero, produzido pelo processo Unipol e indicado para o segmento de injeção. As propriedades e informações dos fabricantes encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1: Propriedades de controle das resinas de polietileno de alta densidade (BF-48100, ES-58004 e EI-60070)

Propriedades de controle	BF-48100	ES-58004	EI-60070
Índice de Fluidez	(190 °C/21,6Kg) 10,0g/10 min	(190 °C/2,16Kg) 0,35g/10 min	(190 °C/2,16Kg) 7,0g/10 min
Densidade	0,948 g/cm ³	0,958 g/cm ³	0,960 g/cm ³
Perfil de temperatura	180-230 °C	150°-170 °C	180-220 °C
Aditivação	Antioxidante Lubrificante	Antioxidante Lubrificante	Antioxidante Lubrificante
Aplicações	Sacolas de saída de caixa Bobinas picotadas Sacos Blocados	Frascos para óleos lubrificantes Frascos para cosméticos, sucos Brinquedos	Brinquedos Utilidades domésticas Assentos sanitários

A argila utilizada na forma bruta para posterior processo de modificação para a forma homoiônica e organofílica foi a argila MMT natural, com capacidade de troca catiônica (CTC) de 84 meq/100g, com capacidade de troca catiônica (CTC) de 84 meq/100g fornecida pela Bentonit União Nordeste (BUN) Campina Grande, PB. A argila organofílica comercial empregada para o preparo de todos os nanocompósitos sendo empregada como carga nanoparticulada foi a Viscogel B₈, de cor creme, densidade 1,7 g/cm³, tratada com sal de amônio quaternário (C₁₈) tendo procedência da Bentec S/A e o agente compatibilizante carbonato de propileno sendo cedido por Multi Chemie S/A.

4.2.1. Produtos Químicos

Os produtos químicos utilizados na parte experimental desta Tese estão listados na Tabela 2. Todos os produtos químicos foram empregados conforme recebidos pelos fornecedores.

Tabela 2: Reagentes empregados na Tese

Reagentes	Fórmula	Procedência	Grau de Pureza
Cloreto de Sódio	NaCl	Merck	P.A.
Ácido clorídrico	HCl	Tedia Brasil	P.A.
Octadecilamina	C ₁₈ H ₃₉ N	Merck	P.A.
Etanol	C ₂ H ₅ OH	Tedia Brasil	P.A.
Clorofórmio Deuterado	CDCl ₃	Tedia Brasil	P.A.
Tetracloroetano	C ₂ H ₂ Cl ₄	Tedia Brasil	P.A.

4.2.2 Equipamentos

Além dos equipamentos tradicionais de laboratório de pesquisa tecnológica como: estufa, agitador mecânico e funil de buckner, dentre outros, também foram utilizados nesta Tese os seguintes equipamentos:

- ❖ Analisador Termogravimétrico TA Instruments, modelo 2950 ^(a)
- ❖ Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC), TA Instruments ^(a)

- ❖ Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC), TA Instruments ^(a)
- ❖ Difrátômetro de Raios X Rigaku, Miniflex ^(b)
- ❖ Condutivímetro Microprocessado Quimis ^(b)
- ❖ Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear Varian, modelo Inova 300 ^(b)
- ❖ Espectrômetro Maran Ultra 23 ^(b)
- ❖ Bomba de Vácuo Primatec ^(b)
- ❖ Balança Analítica, Mettler Instruments, modelo P1200, com precisão de +/- 0,1g ^(b)
- ❖ Prensa Industrial Rio Pol S/A
- ❖ Reômetro de Torque Haake Rheocord 9000, acoplado à câmara de mistura Rheomix 600, com dois rotores contra-rotacionais alinhados do tipo Roller ^(b)
- ❖ Reômetro de Torque Haake Rheocord 9000, acoplado com extrusora Rheomex dupla-rosca contra-rotatória, com matriz tipo capilar e banho de H₂O à temperatura ambiente ^(b)
- ❖ Reômetro de Torque Haake Rheocord 9000, acoplado com extrusora Rheomex mono-rosca 252, com matriz tipo capilar e banho de H₂O à temperatura ambiente ^(b)
- ❖ Micro Gloss 45°, n°4535, Byk-Gardner, Germany ^(a)

- ❖ Micro Gloss 60°, n°4460, Byk-Gardner, Germany ^(a)
 - ❖ Espectrômetro infravermelho com transformata de Fourier modelo number one Perkin-Elmer, FTIR, Universal ATR-Sample Accessory ^(b) e Espectrômetro Varian Excalibur 3.100 ^(a)
 - ❖ Microscópio ótico marca Olympus, modelo BXS0 ^(b)
 - ❖ Microscópio eletrônico de varredura Jeol, modelo JSM 5610 LV ^(b)
 - ❖ Equipamento Resil Impactor-Ceast (Impacto Izod ASTM D-256) ^(a)
 - ❖ Entalhador Notchvis Ceast Italy ^(a)
 - ❖ Paquímetro Mitutoyo, digimatic caliper ^(a)
 - ❖ Equipamento Instron 5565 para ensaio de Módulo de Flexão e Ensaio de Tração ^(a)
 - ❖ Prensa Hidráulica Ceast Italy ^(a)
 - ❖ Centrífuga CT 6000 Cientec ^(b)
- (a) Laboratórios Rio Pol S/A
- (b) Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano (IMA/UFRJ)

4.3. MÉTODOS

4.3.1. Tratamentos realizados na argila bruta montmorilonita

4.3.1.1. Tratamento superficial com cloreto de sódio para obtenção da argila homoiônica

Para tornar a argila compatível com o polímero, o processo de troca iônica teve como objetivo deixar a camada interlamelar predominantemente homoiônica sódica, de modo a tornar o espaçamento interlamelar o mais homogêneo e regular ao longo de sua extensão, facilitando a inserção posterior de grupos maiores, já que o íon sódio possui grande interação com o íon cloreto.

O presente trabalho teve como objetivo durante o processo de modificação da argila MMT natural, discutir e propor métodos alternativos para obtenção de melhores resultados. Para o preparo da suspensão, a argila natural foi suspensa em solução aquosa de 2% p/v de NaCl. Homogeneizou-se o material neste meio salino, com auxílio de um bastão de vidro, em becker de 3.000 mL, mantendo-se sob agitação magnética vigorosa por 24 horas. No primeiro método, após retirada do sobrenadante, a argila foi transferida para tubos e a solução foi centrifugada por 30 minutos à velocidade de 3.500rpm. Após a retirada do sobrenadante a argila depositada foi lavada, adicionando água destilada e deionizada e agitando com bastão de vidro até atingir a suspensão da argila. Diferentes soluções foram empregadas avaliando a necessidade do número de lavagens. Esse procedimento foi feito para a retirada dos íons Cl^- , avaliando a concentração salina até atingir condutividade constante tornando a argila preferencialmente homoiônica sódica. Esses materiais gerados foram analisados por Fluorescência de Raios X para avaliar a eficiência do método de modificação, os quais foram avaliados e a partir desses dados foram propostos métodos diferenciados para obtenção de melhores quanto a maior troca iônica possível. A argila homoiônica sódica foi seca em estufa com circulação forçada de ar a 60°C, para retirada do excesso de água. Foi armazenada uma quantidade suficiente para a próxima etapa de tratamento.

4.3.1.2. Tratamento para obtenção da argila organofílica

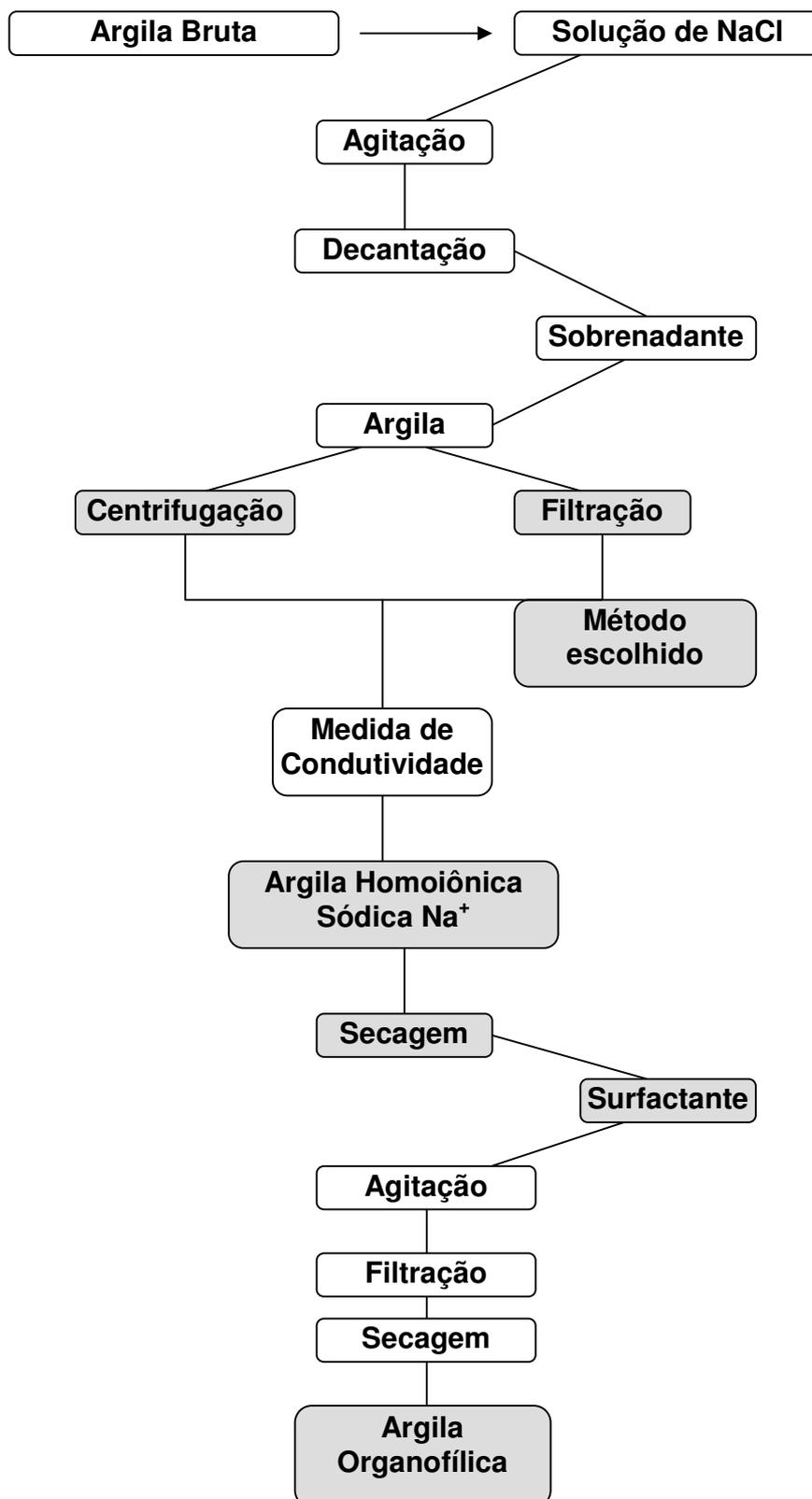
Para tornar a argila compatível com o polímero, os íons de sódio presentes entre as lamelas da argila foram trocados por íons de sal de amônio quaternário, no caso C-18, estearil, para produzir a argila organofílica.

O sal de amônio quaternário foi preparado a partir de 3g de estearil amina, após adição de 5,22 mL de ácido clorídrico concentrado, de modo a formar uma solução equimolar. Esta solução foi diluída em 1.818 mL de mistura 1:1 de água/etanol (909 de água e 909 de álcool etílico), sendo aplicada agitação magnética vigorosa por 5 minutos. Em seguida, 7,71g de argila homoiônica sódica foram suspensas na solução de estearil amônio. Homogeneizou-se o material neste meio em becker de 3.000 mL aplicando agitação magnética vigorosa durante 24 horas, em seguida iniciou-se o processo de separação escolhido.

No segundo método foi empregado o processo de separação por filtração. O método de filtração também foi iniciado após a retirada do sobrenadante onde a solução restante foi filtrada em funil de buchner acoplado a um Kitassato no qual se utilizou papel de filtro de menor granulometria e vácuo com 635 mmHg. A argila também foi lavada com água destilada e deionizada até condutividade constante.

Os aglomerados de argila obtidos foram secos em estufa a 60°C por 48 horas. A desagregação dos aglomerados secos foi realizada com auxílio de almofariz manual até a obtenção de materiais pulverulentos.

Os tratamentos realizados na argila MMT natural para obtenção da argila homoiônica sódica e organofílica encontram-se representados no Fluxograma 5.



Fluxograma 5: Tratamentos realizados na argila MMT natural

4.3.2. Preparação dos compósitos e nanocompósitos

O processamento dos materiais foi efetuado em câmara de mistura, no reômetro de torque Haake 9000, em extrusora mono e dupla-rosca. Essas condições serão descritas a seguir.

Para a preparação dos nanocompósitos de HDPE/argila organofílica empregando as diferentes matrizes de HDPE (BF-48100, EI-60070 e ES-58004), uma série de parâmetros foram avaliados. Testes preliminares foram efetuados utilizando-se apenas as poliolefinas comerciais para adequação e determinação das condições reológicas.

4.3.2.1. Processamento dos materiais em misturador

Os polietilenos foram processados empregando diferentes parâmetros de processamento. Estudos preliminares foram realizados em câmara de mistura modelo Rheomix 600 (capacidade aproximada de 55g de polímero), no reômetro de torque Haake 9000, no qual foram adaptados dois rotores contra-rotacionais alinhados do tipo roller. Os parâmetros de processamento foram variados de acordo com a rotação (taxa de cisalhamento): 60 e 90 rpm. O tempo e a temperatura de processamento para as resinas de PE foram estipulados por meio da observação do platô da curva de torque verificando o comportamento do material durante sua processabilidade e a estabilização do torque dos materiais obtidos após a realização de uma série de misturas [110].

O cálculo da quantidade de material necessário a ser processado no misturador foi efetuado segundo a fórmula [110]:

$$m = \rho \times V_1 \times 0,7 \quad \text{Equação 2}$$

em que: m = massa do polímero, (g); ρ = densidade de cada polímero, (g/cm³); V_1 = volume livre da câmara, cm³ ($V_L=69$ cm³, rotor *roller*).

Algumas misturas de HDPE/argila foram testadas em misturador a fim de verificar o comportamento das amostras quando a argila foi incorporada à matriz polimérica. O cálculo da quantidade de material necessário a ser processado no misturador foi efetuado segundo a fórmula [110]:

$$m = (\rho_1 x_1 + \rho_2 x_2) \times V_1 \times 0,7 \quad \text{Equação 2}$$

em que: m = massa do polímero, (g); ρ = densidade de cada polímero, (g/cm³); x = fração percentual de cada polímero na mistura; V_1 = volume livre da câmara, cm³ ($V_L=69$ cm³, rotor *roller*).

Como o trabalho apresenta um foco industrial, essas misturas foram realizadas apenas para adequação das características reológicas as quais foram posteriormente incorporadas ao processamento empregando extrusora.

A massa do polímero e da argila foi calculada para a proporção 95/5 a partir da massa total utilizada no misturador (44,4g). Os valores obtidos foram os seguintes:

BF-48100: polímero: 45,22 g / argila: 2,4 g

ES-58004: Polímero: 45,66 g / argila: 2,4 g

EI-60070: Polímero: 45,75 g / argila: 2,4 g

Os parâmetros de processamento variados foram: temperatura e taxa de cisalhamento. A quantidade de argilomineral foi mantida constante para todos os sistemas (5%).

Para o emprego do agente compatibilizante carbonato de propileno, foi estipulada uma proporção de 2:1 (argila/agente compatibilizante), (2,4g de argila organofílica comercial e 1,2g de carbonato de propileno BC), conforme indicação do fabricante. O tempo de residência das amostras no misturador foi 10 minutos. As condições ideais de processamento foram baseadas na literatura e por meio de testes preliminares efetuados.

A partir da escolha da temperatura de processamento para os polímeros puros no misturador, foi possível determinar as temperaturas de processamento para serem empregadas nas zonas da extrusora. Somatizando as amostras realizadas até serem atingidas as condições ideais de processamento, 250 misturas foram efetuadas.

4.3.2.2. Processamento em extrusora (Dupla-rosca e Mono-rosca)

Para o processamento em extrusora, os materiais foram processados em Reômetro de Torque Haake Rheocord 9000 acoplado com uma extrusora dupla-rosca contra rotatória e uma extrusora mono-rosca mantendo-se fixa a composição de argila organofílica comercial (5%). A capacidade aproximada de material foi de 400g mantendo-se a proporção de 95/5 e para adição de agente compatibilizante de 2:1. Além da variação nas condições de processamento dos materiais extrusados (extrusora dupla e mono-rosca), também foram variados os parâmetros de processamento por meio da variação da rotação do parafuso com a taxa de cisalhamento de 60 e 90 rpm. Tanto a resina quanto a carga foram adicionadas simultaneamente no funil de alimentação de forma que o material entrasse homoganeamente na zona de alimentação percorrendo continuamente pelas demais zonas.

O perfil de aquecimento das zonas da extrusora estabelecido para os nanocompósitos de HDPE/OMMT nas diferentes condições de processamento foram os seguintes:

- ❖ BF-48100
190 – 190 – 195 - 200 °C
- ❖ ES-58004
170 – 180 – 190 – 190 °C
- ❖ EI-60070
170 – 180 – 190 – 190 °C

Os melhores resultados obtidos foram utilizados no processamento em escala industrial (Granuladora RioPol).

Conforme indicado no Fluxograma 4, os materiais obtidos em misturador à 90 rpm, foram posteriormente submetidos ao reprocessamento em extrusora mono-roscas obtendo o material B. A seguir está apresentado o catálogo dessas amostras (Tabela 3). Esses materiais foram caracterizados por DRX e baixo campo a fim de avaliar possíveis mudanças em suas características estruturais após a incorporação da argila.

Tabela 3: Materiais Provenientes do processamento em misturador (H) + extrusora mono – rosca (Material B)

Amostra	Rotação	Composição
BFBH Mono 90	90 rpm	BF (BF-48100) + argila (B)
ESBH Mono 90	90 rpm	ES (ES-58004) + argila (B)
EIBH Mono 90	90 rpm	EI (EI-60070) + argila (B)

O catálogo dos materiais provenientes do processamento em extrusora dupla e mono-roscas com argila organofílica comercial e agente compatibilizante encontra-se representados nas Tabelas 4, 5, 6. Conforme indicado no Fluxograma 4, os materiais obtidos em extrusora mono-roscas à 90 rpm empregando argila organofílica modificada deram origem ao material D (Tabela 7). Esses materiais foram caracterizados por DRX a fim de avaliar possíveis mudanças em suas características estruturais após a incorporação da argila e posteriormente comparar seus resultados com os obtidos com argila organofílica comercial.

Tabela 4: Catálogo das amostras processadas em extrusora mono e dupla rosca com BF-48100

Amostra	Rotação	Composição
BFBC90 Dupla	90 rpm	BF (BF-48100) + argila (B) + Agente Compatibilizante (C)
BFBC90 Mono	90 rpm	BF (BF-48100) + argila (B) + Agente Compatibilizante (C)
BFB60 Dupla	60 rpm	BF (BF-48100) + argila (B)
BFB90 Dupla	90 rpm	BF (BF-48100) + argila (B)
BFB60 Mono	60 rpm	BF (BF-48100) + argila (B)
BFB90 Mono	90 rpm	BF (BF-48100) + argila (B)
BF Puro 60 Dupla	60 rpm	BF-48100
BF Puro 90 Dupla	90 rpm	BF-48100
BF Puro 60 Mono	60 rpm	BF-48100
BF Puro 90 Mono	90 rpm	BF-48100

Tabela 5: Catálogo das amostras processadas em extrusora mono e dupla rosca com ES-58004

Amostra	Rotação	Composição
ESBC 90 Dupla	90 rpm	ES (ES-58004) + argila (B) + Agente Compatibilizante (C)
ESBC 90 Mono	90 rpm	ES (ES-58004) + argila (B) + Agente Compatibilizante (C)
ESB60 Dupla	60 rpm	ES (ES-58004) + argila (B)
ESB90 Dupla	90 rpm	ES (ES-58004) + argila (B)
ESB60 Mono	60 rpm	ES (ES-58004) + argila (B)
ESB90 Mono	90 rpm	ES (ES-58004) + argila (B)
ES Puro 60 Dupla	60 rpm	ES-58004
ES Puro 90 Dupla	90 rpm	ES-58004
ES Puro 60 Mono	60 rpm	ES-58004
ES Puro 90 Mono	90 rpm	ES-58004

Tabela 6: Catálogo das amostras processadas em extrusora mono e dupla rosca com EI-60070

Amostra	Rotação	Composição
EIBC90 Dupla	90 rpm	EI (EI-60070) + argila (B) + Agente Compatibilizante (C)
EIBC90 Mono	90 rpm	EI (EI-60070) + argila (B) + Agente Compatibilizante (C)
EIB60 Dupla	60 rpm	EI (EI-60070) + argila (B)
EIB90 Dupla	90 rpm	EI (EI-60070) + argila (B)
EIB60 Mono	60 rpm	EI (EI-60070) + argila (B)
EIB90 Mono	90 rpm	EI (EI-60070) + argila (B)
EI Puro 60 Dupla	60 rpm	EI-60070
EI Puro 90 Dupla	90 rpm	EI-60070
EI Puro 60 Mono	60 rpm	EI-60070
EI Puro 90 Mono	90 rpm	EI-60070

Tabela 7: Materiais obtidos com argila organofílica modificada (Trat Mono)

Amostra	Rotação	Composição
BF Trat Mono 90	90 rpm	BF (BF-48100) + argila tratada (Trat)
ES Trat Mono 90	90 rpm	ES (ES-58004) + argila tratada (Trat)
EI Trat Mono 90	90 rpm	EI (EI-60070) + argila tratada (Trat)

4.3.3. Métodos de Caracterização

As argilas, MMT natural, argila homoiônica, argila organofílica e argila organofílica comercial foram caracterizadas por espectroscopia de infravermelho, difração de raios X e análise termogravimétrica. Essas técnicas foram empregadas para avaliar as características estruturais e a estabilidade térmica dessas cargas. Os polímeros puros também foram caracterizados.

O efeito da incorporação da argila organofílica comercial bem como tratada na matriz dos diferentes tipos de polietilenos obtidos em diferentes condições e parâmetros de processamento empregou o método de caracterização por difração de raios X (DRX) como sendo a primeira ferramenta para avaliar o possível grau de intercalação e ou esfoliação do nanocompósito obtido.

Para uma caracterização mais detalhada dos nanocompósitos obtidos com argila comercial, a 90 rpm em extrusora mono e dupla-rosca foram avaliadas as propriedades mecânicas (resistência à tração, impacto, módulo de flexão), propriedades térmicas (DSC e TGA), morfológicas (MO), propriedades óticas (brilho 45 e 60°), flamabilidade, e o desenvolvimento de uma metodologia de caracterização empregando RMN de baixo campo via determinação do tempo de relaxação spin-rede do núcleo de hidrogênio. A descrição detalhada dos métodos de caracterização que foram empregados na Tese está apresentada a seguir.

4.3.3.1. Caracterização quanto às propriedades estruturais

4.3.3.1.1 Difração de Raios X

A difração de raios X é uma técnica muito empregada na caracterização de materiais como, por exemplo, as argilas fornecendo informações sobre os estados cristalinos. Os raios X são fótons de alta energia com baixos comprimentos de onda (λ :

0,5 a 2,5 Å), que interagem com os elétrons. É um método comumente empregado para caracterizar nanoestruturas uma vez que é possível avaliar o espaço entre as lamelas da argila por meio da posição, forma e intensidade da flexão basal de suas camadas [111]. As duas lamelas da argila que estão separadas por uma distância (d) interceptam os raios X no ângulo de incidência θ onde os valores do ângulo e do espaço intralamelar serão obtidos através da equação de Bragg [111]:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad \text{Equação 3}$$

Quando o feixe de raios X atinge uma amostra, alguns fótons são absorvidos, outros são transmitidos e outros são espalhados devido à interação com os elétrons da amostra. Essa interação resulta em um espalhamento que é função de um ângulo, ângulo de espalhamento (2θ) e guarda uma relação com o comprimento de onda dos raios X e com a distância entre os planos atômicos. A posição do pico será usada para calcular a distância interlamelar da argila sendo um indicativo da qualidade de dispersão [112]. A forma e intensidade dos picos indicarão a regularidade de dispersão da argila. Portanto, essa metodologia de caracterização foi realizada com o objetivo de verificar o efeito de adição da argila na cristalização do PE e da inserção das cadeias poliméricas entre as lamelas da argila aumentando assim o espaçamento interlamelar bem como determinar a ocorrência de intercalação e/ou esfoliação visando-se identificar o tipo de nanocompósito formado. Técnicas complementares foram empregadas para a interpretação concreta dos resultados.

As medidas de difração de raios X (DRX) foram conduzidas em aparelho difratométrico Shimadzu 6000 colocadas em um porta amostra e analisadas com emissão de radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), operando em 40 KV e 30 mA. As condições de análise foram as seguintes:

- ❖ Ângulo inicial: 2
- ❖ Ângulo final: 40
- ❖ Passo: 0,05

- ❖ Taxa de varredura: 1 ° por minuto

4.3.3.1.2. Espectrometria na região de absorção do infravermelho (FTIR)

As análises de espectroscopia de infravermelho foram realizadas em um espectrômetro de infravermelho de marca Perkin-Elmer, FTIR, modelo number one com transformata de Fourier, células de KBr. Os espectros de FTIR foram obtidos nas seguintes condições de análise:

Tipo de análise: ATR

Resolução 4 cm^{-1}

Acumulação: 64

Faixa de varredura para as argilas: 4000 a 500 cm^{-1}

Faixa de varredura para avaliação do comportamento das amostras após envelhecimento acelerado: 4000 a 600 cm^{-1}

Esse procedimento foi empregado para a caracterização das argilas avaliando a diferença entre a argila natural, tratada e comercial, para verificação das bandas características provenientes da intercalação com sal de amônio quaternário, caracterização do agente compatibilizante carbonato de propileno

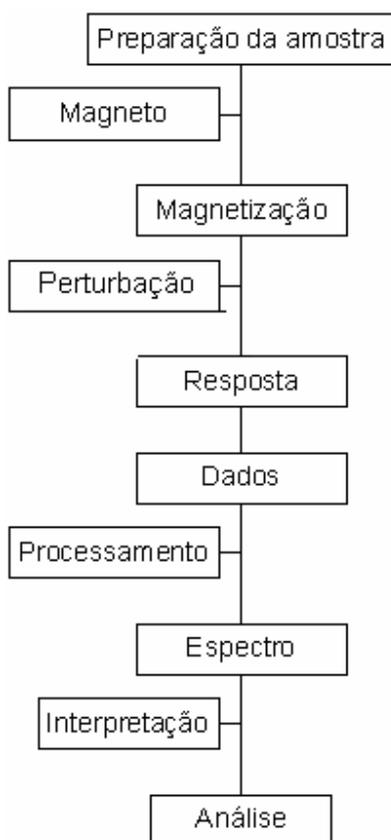
4.3.3.1.3. Fluorescência de Raios X

Apenas a argila na forma homoiônica sódica, após tratamento com NaCl, foi submetida à caracterização por fluorescência de raios a fim de verificar dados sobre a composição química do material e o teor de Na^+ na argila.

4.3.3.1.4. Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13 (^{13}C).

Com o objetivo de caracterizar, primeiramente, a estrutura molecular dos polietilenos de alta densidade que foram empregados para a preparação dos compósitos e nanocompósitos, os mesmos foram analisados por RMN em solução de ^{13}C . As amostras analisadas na forma de pelets foram introduzidas em tubo de 10mm empregando TCE, como solvente e posteriormente aquecidas, seguindo o procedimento de rotina, como mostrado no esquema do experimento de RMN (Figura 10). As análises foram realizadas em espectrômetro Varian Mercury 300 (Figura 11), operando a frequência de 75,4MHz nas seguintes condições:

- ❖ Frequência: 75,4 MHz
- ❖ Temperatura: 95°
- ❖ Janela espectral: 18.800 Hz
- ❖ Tempo de aquisição: 1,59 s
- ❖ Pulso: 90°
- ❖ Intervalo entre os pulsos: 1 s
- ❖ Número de transientes: Variável



Fluxograma 6: Esquema do procedimento de análise empregado na caracterização por ressonância



Figura 9: Espectrômetro de RMN Varian Mercury 300

4.3.3.1.5. Espectroscopia de RMN no estado sólido

As análises de RMN no estado sólido, empregando RMN de baixo campo avaliaram o tempo de relaxação longitudinal do núcleo de H por meio de T_1 (tempo de relaxação spin-rede), que analisa os domínios de mobilidade diferentes, foram realizadas em um espectrômetro Resonance Maran Ultra de RMN de baixo campo, 23 MHz para o núcleo de H nas seguintes condições de análise:

- ❖ Freqüência de observação de H: 23MHz
- ❖ Técnica de inversão / recuperação ($180 - \tau - 90$)
 - ❖ Faixa de Tau (τ): 0,1 a 5.000 ms
 - ❖ Número de medidas: 20
 - ❖ Tempo de reciclo: 5s
 - ❖ Número de acúmulos: 4

O desenvolvimento da metodologia de caracterização por RMN de baixo campo foi efetuado para os materiais que foram obtidos por processamento em extrusora mono e dupla-rosca, empregando taxas de cisalhamento de 60 e 90 rpm, com e sem o emprego de agente compatibilizante, visando à comparação das mudanças na dinâmica molecular do sistema com os polímeros puros.

4.3.3.2. Análise Térmica

4.3.3.2.1. Calorimetria diferencial de varredura

A calorimetria diferencial de varredura pode ser definida como uma técnica que mede as temperaturas e o fluxo de calor associadas com as transições dos materiais em função da temperatura e do tempo. A temperatura de fusão cristalina das poliolefinas (polietileno de alta densidade) BF-48100, ES-58004, EI-60070 foram avaliadas por DSC sendo possível obter suas temperaturas de transição as quais

poderão ser comparadas às dos nanocompósitos obtidos. Sendo assim será possível avaliar a influência do material lamelar quanto às variações de T_m (temperatura de fusão cristalina), T_c (temperatura de cristalização), X_c (grau de cristalinidade) e ΔH_f J/g (entalpia do processo de fusão).

Para a determinação dessas variáveis, por DSC, as condições empregadas foram as seguintes:

- ❖ Velocidade de aquecimento: 10 °C/min.
- ❖ Velocidade de resfriamento: 10 °C/min.
- ❖ Faixa de temperatura: 20 – 190 °C, sendo resfriadas bruscamente até temperatura inicial.
- ❖ Atmosfera: Nitrogênio.

Os resultados foram determinados a partir da segunda curva de aquecimento a fim de eliminar a história térmica do polímero determinando a temperatura de fusão cristalina. A temperatura de cristalização (T_c) foi obtida a partir do pico exotérmico no primeiro resfriamento. Os cálculos do grau de cristalização (X_c) foram feitos com valores do segundo aquecimento, pois no primeiro aquecimento ocorre a destruição da história térmica das amostras. A área sob o pico de fusão da curva calorimétrica determinou e correspondeu numericamente a entalpia de fusão (ΔH_f).

O grau de cristalinidade das amostras foi determinado por DSC a partir dos dados de calor de fusão através da seguinte equação [113-114].

$$\chi_{DSC} = \Delta H_f / \Delta H_{100\%} \times 100 \quad \text{Equação 4}$$

Onde: χ_{DSC} : Grau de cristalinidade (%)

ΔH_f : entalpia do processo de fusão, em J/g

$\Delta H_{100\%}$: Entalpia de referência do PE 100% cristalino

Foi empregado como calor de fusão do PE hipoteticamente 100% cristalino ΔH_f : 293 °C conforme citado na literatura. Essas análises foram realizadas para os polímeros puros e para os nanocompósitos.

4.3.3.2.2. Análise Termogravimétrica

A estabilidade térmica dos polímeros foi avaliada por análise termogravimétrica medindo-se a temperatura que se inicia a degradação (perda de massa) e a temperatura em que se observa uma degradação mais acentuada. Os valores obtidos referentes à estabilidade térmica da matriz das poliolefinas foram comparados com as curvas de decomposição térmica dos nanocompósitos obtidos, visando avaliar o efeito que a argila pode ter causado na resistência térmica dos materiais.

Para a realização dos ensaios, os nanocompósitos foram analisados na forma de peletes e também prensados. As condições operacionais foram realizadas a uma faixa de aquecimento de 30 a 1000 °C, razão de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de Nitrogênio N₂ com fluxo de 25 mL min⁻¹

4.3.3.3. Caracterização Tecnológica dos materiais

O efeito mais importante da presença de nanocamadas de argila na matriz polimérica é a promessa de uma melhora significativa das propriedades mecânicas que podem ser atribuídas à presença de interações iônicas fortes na interface polímero/carga [115]. Voltados para o interesse de verificar o comportamento da matriz de polietileno após a adição da argila através de processamento em extrusora mono e dupla-rosca a 90 rpm com e sem o emprego de agente compatibilizante, três propriedades foram avaliadas tais como: resistência à tração, resistência ao impacto e módulo de flexão.

4.3.3.3.1. Preparo dos corpos de prova

Placas poliméricas foram preparadas para confecção dos corpos de prova em dimensões adequadas para ensaio mecânico. Esses ensaios foram realizados no laboratório de ensaios físicos da RioPol. As placas foram preparadas em prensa industrial sendo o molde utilizado colocado entre placas de metal e prensado à temperatura de 190°C. O sistema de aquecimento e resfriamento foi efetuado na mesma prensa, simultaneamente. Após a obtenção das placas, os corpos de prova foram cortados de acordo com a norma correspondente ao ensaio a ser realizado com o cunho correspondente e a espessura definida. A Tabela 8 apresenta as placas que foram empregadas para os ensaios mecânicos.

Tabela 8 : placas que foram empregadas para os ensaios mecânicos.

<i>Tipos de ensaios</i>	<i>BF-48100</i>	<i>EI-60070</i>	<i>ES-58004</i>
Impacto	1 Placa de 3 mm	1 Placa de 3 mm	1 Placa de 3 mm
Tração	1 Placa de 2 mm	1 Placa de 2mm	1 Placa de 2mm
Flexão	1 Placa de 3 mm	1 Placa de 3 mm	1 Placa de 3 mm
Total de placas	3 Placas	3 Placas	3 Placas

Número total de placas para mono e dupla sem compatibilizante: 18 placas

Número total de placas para mono e dupla com compatibilizante: 18 placas

TOTAL DE PLACAS: 36 placas

4.3.3.3.1. Resistência a Tração

As amostras foram analisadas por meio de ensaios de tração em um equipamento Instron 5565, equipado com garras pneumáticas, sob velocidade de 50mm/min com célula de 5 KNewton e a distância entre as garra de 25,4 mm. As amostras foram analisadas de acordo com a norma ASTM D638 [116] em corpos de prova do tipo V. Foram utilizados 10 corpos de prova com largura média de: 5,9 e espessura: 2,5. O valor mediano de 5 determinações originou alguns parâmetros que foram determinados como: resistência a tração no ponto de escoamento, resistência à

tração na ruptura, alongamento no ponto de escoamento e na ruptura, módulo de Young (determinado para alguns materiais). Para a resina EI-60070 a velocidade de teste foi de 5mm/min.

Segundo a norma ASTM D618 [117], após a obtenção dos corpos de prova as amostras foram condicionadas por um período de 48 horas à 23 ± 2 °C e $50 \pm 5\%$ de umidade relativa do ar e posteriormente serem submetidas aos ensaios. A Figura a seguir representa o ensaio de tração de um polímero puro.

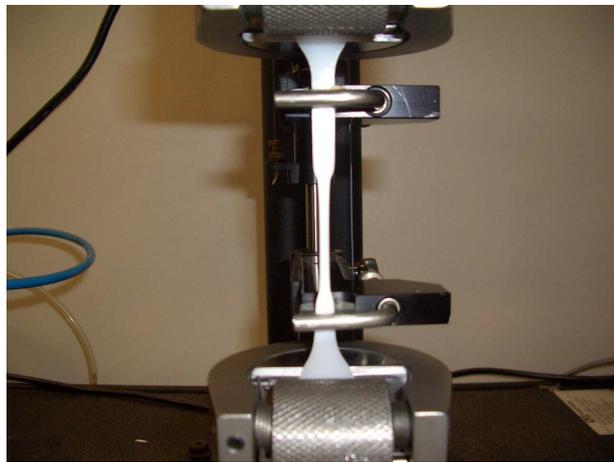


Figura 10: Representação de um material durante ensaio de tração

4.3.3.3. Resistência ao Impacto

Essa análise foi realizada em um equipamento Resil Impactor (Ceast) segundo a norma ASTM D256 [118], método A, modelo tipo III, para ensaio de Impacto Izod, com pêndulo de 2,0 J com Todos os corpos de prova obtidos apresentaram dimensões compatíveis com a norma: altura $\cong 12,7$ mm; espessura $\cong 3,17$ mm; ângulo de 45 ± 1 com profundidade de $10,20 \pm 0,05$ mm. As amostras foram cortadas e posteriormente entalhadas, sendo mantidas em condicionamento segundo a norma ASTM D618 [117]. O valor mediano de 10 determinações originou a média de energia (J/m) durante o

ensaio. A Figura 11 a e b mostra os equipamentos que foram utilizados para a realização desse método de caracterização.



(a) Entalhador



(b) Impacto Izod

Figura 11(a) (b): Equipamentos que foram utilizados para a realização do ensaio de impacto Izod

4.3.3.3.4. Módulo de Flexão

Essa análise foi realizada segundo a norma ASTM D- 790-02 [119] em um equipamento Instron, modelo 5565 para ensaio de módulo de Flexão, com velocidade de teste operando a 1,37000 mm/min, célula de carga de 1 Kg/N. O valor mediano de 5 determinações deu origem ao valor de módulo de elasticidade em (MPa). Os corpos de prova obtidos para essa análise, foram mantidos em condicionamento segundo a norma ASTM 618 [117].

4.3.3.4. Caracterização da morfologia dos materiais

4.3.3.4.1. Microscopia Óptica (MO)

Os corpos de prova obtidos para ensaio de tração bem como as placas utilizadas para os ensaios de DRX foram examinadas pelo Microscópio Óptico Olympus, modelo BXSO, com ampliação de 40 e 10 x à temperatura ambiente com luz polarizada. Apenas BF-48100, BFB90DUPLA, EI-60070, EIB90DUPLA e EIB90 (misturador), foram analisados para verificar possíveis mudanças na cristalinidade bem como a dispersão superficial da argila na matriz de PE.

4.3.3.4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os ensaios de microscopia eletrônica de varredura foram realizados através da observação direta da superfície de fratura resultantes da quebra mecânica de amostras após ensaio de impacto do polímero puro e dos nanocompósitos em um microscópio eletrônico de varredura, marca Jeol modelo JSM-5610 LV Scanning Electron Microscope Magnitude do IMA/UFRJ. Para essa análise, revestiu-se a superfície de fratura das amostras com película de ouro.

4.3.3.5. Caracterização das propriedades óticas dos materiais

4.3.3.5.1. Brilho 45° e Brilho 60°

A qualidade ótica é um fator muito importante para a aplicação de alguns tipos de materiais, sendo, portanto o motivo de propor esse tipo de avaliação para os sistemas estudados nessa Tese. Antes de serem obtidos os corpos de prova para ensaios mecânicos, as placas prensadas dos materiais obtidos em extrusora mono e dupla-rosca a 90 rpm com e sem agente compatibilizante foram analisadas em um medidor de

brilho Byk Gardner. A média de 10 determinações em pontos distintos das placas originou o valor de brilho das amostras. A medida de brilho segue a norma ASTM D 523 [120].

4.3.3.6. Teste de Flamabilidade UL 94-V

No ensaio de flamabilidade UL 94-V [121] a amostra é fixada verticalmente e a chama é colocada por 10 segundos na extremidade da amostra e depois é removida. O tempo de extinção da chama é determinado, sendo o ensaio repetido cinco vezes e o material é classificado. Os resultados são classificados em:

- ❖ V-0 – o tempo de combustão não é superior a 50 segundos para 10 aplicações em um grupo de 5 amostras. Não apresentar queima com chama ou brasa ou gotejamento das amostras.
- ❖ V-1 – o tempo de combustão não é superior a 250 segundos para 10 aplicações em um grupo de 5 amostras. Não apresentar gotejamento das amostras.
- ❖ V-2 – igual a V-1, mas permite o gotejamento.

Para a realização deste ensaio foram utilizados corpos de prova de dimensões 12,3x3 mm. Grupos de cinco amostras de cada sistema estudado foram condicionados por 48 horas em temperatura de 23+/- 2°C e umidade relativa de 50+/- 5%. A seguir, as amostras foram armazenadas em um dessecador até o momento do ensaio. As amostras testadas foram as seguintes (Tabela 9):

Tabela 9: Amostras empregadas para teste de flamabilidade

Amostras
BF-48100
BFB90 Dupla
BFBC90 Dupla
BFB90 Mono
BFBC90 Mono

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados experimentais obtidos nesta Tese serão apresentados e discutidos a seguir, obedecendo ao critério que foi estabelecido nas etapas mencionadas na metodologia experimental.

5.1. PROCESSO DE MODIFICAÇÃO DA ARGILA NATURAL E CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS (ETAPAS 1 E 2)

Conforme mencionado no Fluxograma 1 (técnicas de caracterização empregadas para as argilas), as argilas natural, homoiônica sódica, organofílica e comercial foram caracterizadas por Fluorescência de raios X (natural e homoiônica), DRX, IV e TGA para avaliar suas propriedades.

Os resultados da análise química da argila montmorilonita estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10: Análise por Fluorescência de raios X da argila natural Montmorilonita

Argila MMT natural	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl
% em massa	64.018	16.205	2.732	3.951	0.398	1.680	9.390	0.206	0.138	0.328

Foi observado que a argila natural empregada para sofrer o processo de modificação é preferencialmente sódica, já que o teor do cátion Na⁺ é superior ao do cátion Ca⁺², ambos presentes na intercamada. Devido à heterogeneidade ocasionada pelos raios iônicos distintos dos cátions de troca presentes no espaçamento interlamelar, para aumentar sua homogeneidade, procedeu-se a troca dos cátions presentes na superfície e no espaço interlamelar do argilomineral por um único tipo de íon, sendo o escolhido o íon Na⁺ o qual já havia em maior proporção.

Evidenciando a primeira etapa de nosso trabalho, o processo de troca catiônica teve como objetivo, escolher, por meio dos resultados encontrados, o

melhor método de modificação, viabilizando esse procedimento para que o mesmo pudesse ser empregado em nosso estudo bem como em trabalhos futuros.

A argila homoiônica sódica foi preparada por suspensão da argila natural em uma solução salina 2%p/v. Após o processo de centrifugação e sucessivas lavagens, o acompanhamento das trocas iônicas foi realizado por meio das medidas de condutividade dos sobrenadantes oriundos de cada troca até valores constantes. Três alíquotas desse primeiro procedimento foram retiradas e analisadas por fluorescência de raios X. Os resultados observados da análise química das alíquotas do sobrenadante, após 3 lavagens e após 5 lavagens encontram-se na Tabela 11.

Tabela 11: Análise de Fluorescência de raios X para diferentes alíquotas de argila homoiônica sódica

Argila MMT	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl
Sobrenadante	8,91	2,67	44,56	0,485	0,066	0,483	5,561	0,12	0,016	36,74
3 lavagens	58,29	14,02	1,937	3,449	0,406	1,114	8,335	0,20	0,062	0,061
5 lavagens	57,35	12,36	4,183	3,136	0,441	1,205	8,225	0,20	0,080	3,926

A alíquota analisada referente ao sobrenadante, apresentou uma elevada concentração de sódio e íons Cl⁻, o que já era o esperado porque devido às partículas dispersas serem muito finas, a eficácia de remoção dos íons Cl⁻ torna-se mais difícil.

Para a argila obtida após 3 lavagens com água destilada e deionizada, observou-se baixa incorporação de sódio em comparação com a argila obtida após 5 lavagens, a qual, porém manteve a concentração de cloro em sua solução. O aumento do teor de sódio pode indicar maior homogeneidade no espaçamento interlamelar e também a efetividade de incorporação, porém, novos meios para retirada de Cl⁻ da solução foram avaliados e discutidos.

Avaliando os resultados observados, com o objetivo de promover o processo de modificação da argila na forma sódica, um novo método foi proposto e desenvolvido para ser aplicado nos próximos tratamentos:

- ❖ Aumentar a concentração de NaCl na solução para 4% p/v
- ❖ Aumentar o número de lavagens
- ❖ Acompanhar o processo de troca até condutividade constante
- ❖ Promover a união dos dois métodos de separação, empregando centrifugação (5 lavagens) e posteriormente filtração em Funil de Buckner, com papel de filtro de menor granulometria, para que seja possível obter o mínimo de perda, isto é, para que não haja tanta argila dispersa no sobrenadante
- ❖ Avaliar apenas o processo de filtração acompanhando a medida de condutividade bem como o processo de troca iônica

Todos os procedimentos propostos tiveram como objetivo principal a escolha do processo de modificação viável e mais rápido para que o mesmo fosse empregado nessa etapa e na etapa seguinte de tratamento com sal de amônio quaternário, obtendo a argila organofílica de nosso principal interesse.

O difratograma de raios X das argilas: argila 1 (argila tratada: centrifugação/filtração), argila 2 (argila comercial), argila 3 (filtração), argila 4 (argila natural) (Figura12) confirmou que os diferentes tipos de tratamentos empregados para o processo de troca catiônica não apresentou mudança significativa no deslocamento dos sinais.

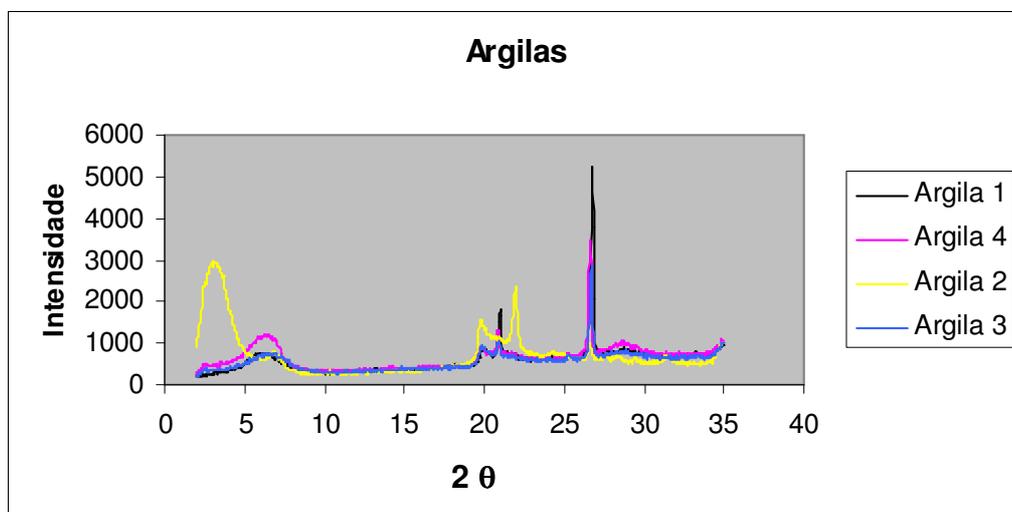


Figura 12: Difração de raios X das argilas natural, comercial e tratadas por diferentes métodos

O sucesso do processo de troca iônica foi confirmado pelo deslocamento do plano de difração d_{001} de $5,7^\circ$ ($15,5 \text{ \AA}$) da argila natural para $6,3^\circ$ ($14,02 \text{ \AA}$) da argila homoiônica, devido à troca de íons Na^+ (raio iônico menor do que Ca^{+2}) tornando o espaçamento interlamelar mais homogêneo. Os demais picos são característicos da argila montmorilonita.

Outra comprovação que foi diagnosticada para escolha do método de separação, foi por meio da avaliação dos valores de condutividade onde independente do processo de separação (centrifugação e filtração) esses valores eram bem elevados, ocorrendo uma queda significativa após o processo de lavagem com água destilada e deionizada para obtenção da argila homoiônica, o que indica a ausência de íons Cl^- na solução. A Figura 13 apresenta claramente esses valores.

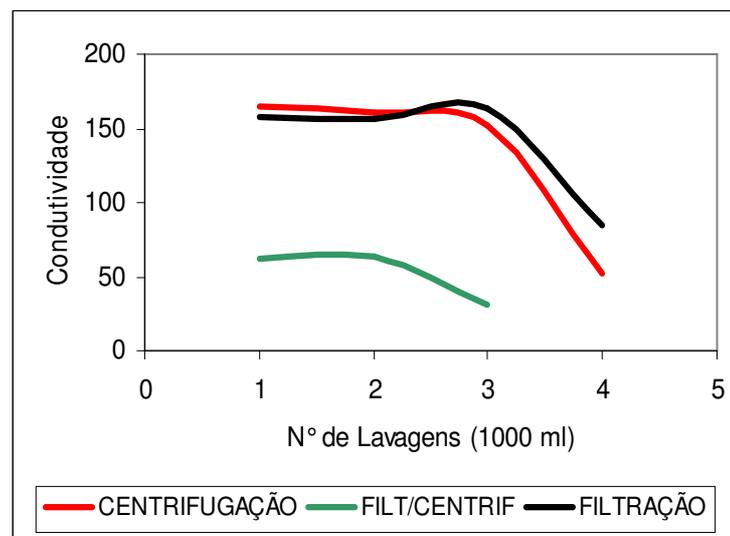


Figura 13: Medidas de condutividade da argila após diferentes métodos de separação para a obtenção da argila homoiônica

Sendo assim, com o objetivo de aperfeiçoar o processo de troca, tentando obter o mínimo de perda de material bem como agilidade durante o procedimento de modificação, apenas o processo de separação por filtração com sucessivas lavagens até condutividade constante foi empregado, tanto para obtenção da argila homoiônica quanto para a obtenção da argila organofílica.

Para obter argilas compatíveis com as matrizes poliméricas, as mesmas devem ser modificadas para se tornarem organofílicas. Geralmente isto pode ser feito através de reação de troca-iônica dos cátions trocáveis, presentes na superfície e no espaço interlamelar dos argilominerais, por cátions surfactantes do tipo alquilamônio primário, secundário, terciário ou quaternário. A preparação de argilas organofílicas vem sendo realizada por diversos autores [122-126].

Finalmente, após a escolha do processo de separação, a obtenção da argila organofílica, ou seja, intercalada com estearil amônio foi realizada por meio da suspensão da argila homoiônica sódica em uma solução ácida de estearilamina. O acompanhamento da condutividade foi realizado durante as sucessivas lavagens até atingir valores constantes, mostrando a ausência de íons livres no sobrenadante. A Figura 14 a,b,c apresenta os diferentes tipos de argilas empregadas.

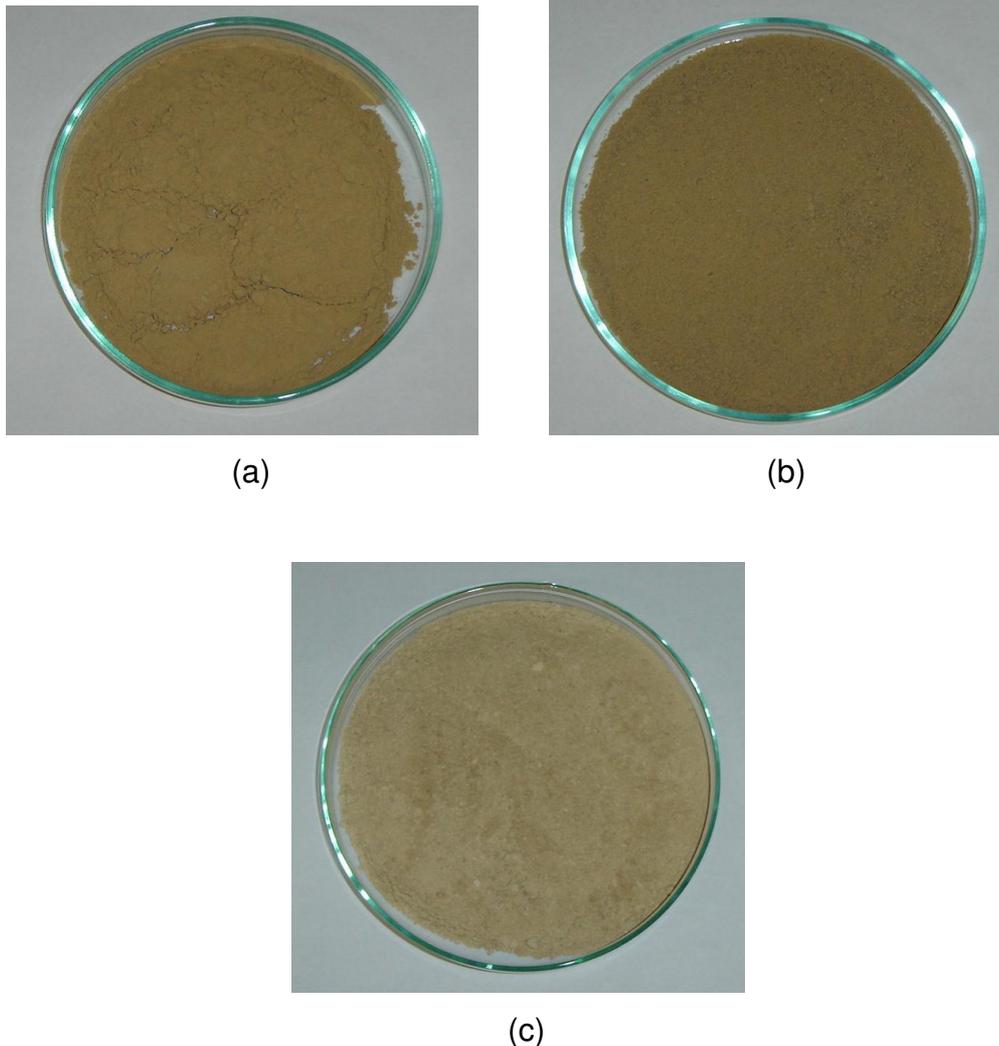


Figura 14: (a) Argila natural montmorilonita; (b) Argila homoiônica, (c) Argila organofílica.

A existência da modificação orgânica por meio do sal de amônio quaternário nas camadas do silicato para formação da argila organofílica foi acompanhada por meio de difração de raios X. O difratograma de raios X (Figura 15) apresenta o espaçamento basal obtido para as argilas natural (bruta), organofílica e comercial. Esse resultado mostra que além dos picos característicos da argila natural, o deslocamento do d_{001} foi observado.

Observando-se os resultados, a argila natural montmorilonita apresenta um pico característico em 5.7° . Após a modificação para a forma homoiônica sódica, o espaçamento basal aumenta para maiores ângulos devido a maior homogeneidade do espaçamento interlamelar através da incorporação dos íons sódio o qual irá facilitar a incorporação do sal de amônio quaternário. Para a argila organofílica, foi possível observar que o espaçamento basal mudou para menores ângulos devido incorporação da cadeia longa orgânica alifática (C_{18}) entre as lamelas da argila. Por meio dos resultados obtidos foi possível verificar que essa modificação promoveu a expansão das galerias da argila. Sendo assim verificou-se que o efeito e atividade obtidos pela troca do aluminossilicato com os íons alquilamônio foram eficientes permitindo um aumento do espaçamento basal de 14 \AA para 16 \AA , porém sendo ainda menor que o espaçamento basal da argila comercial 27.6 \AA . Esse resultado comprova que a modificação orgânica foi efetiva e o protocolo desenvolvido nessa Tese propiciou a troca dos íons Na^+ por $^+NH_3R$ e a obtenção efetiva da argila organofílica em função do maior espaçamento interlamelar devido à inserção do grupo volumoso de sal de amônio quaternário entre as lamelas da argila. A Figura 15 ilustra o espaçamento basal obtido para as argilas.

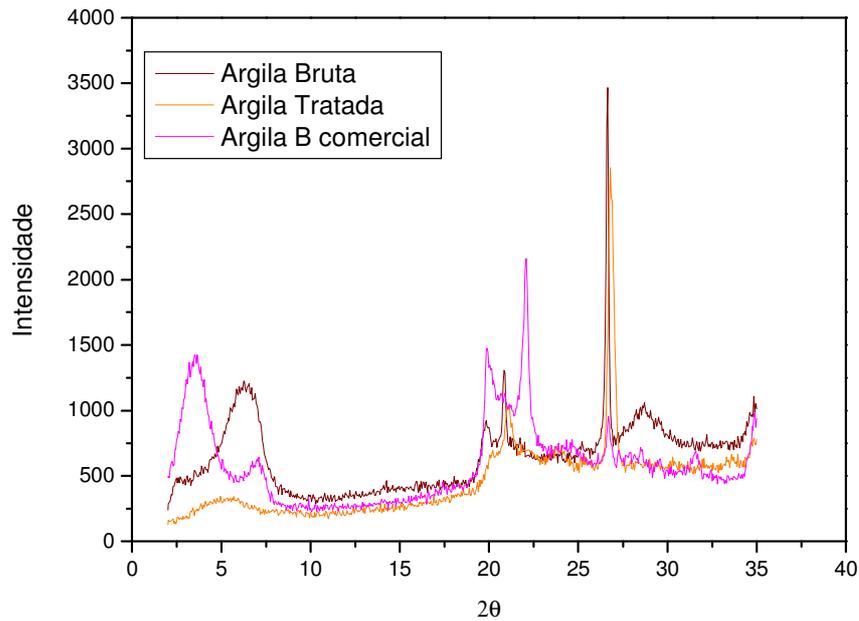


Figura 15: Difração de raios X das argilas (bruta, tratada e comercial Viscogel B₈)

As distâncias basais das argilas natural, organofílica e comercial foram calculadas a partir dos valores do ângulo 2θ , segundo a equação de Bragg [111] e os resultados estão reportados na Tabela 12.

Tabela 12: Valores da distância interplanar basal (d_{001}) das argilas empregadas

Amostra	2θ	d_{001} (Å)
MMT natural	5,7	15,5
MMT homoiônica	6,3	14,0
MMT organofílica	5,5	16,0
Argila comercial	3,2	27,6

Após a obtenção da argila organofílica aplicando o processo de separação por filtração, uma queda significativa na condutividade foi observada após os processos de lavagens sucessivas com água deionizada e destilada evidenciando a ausência de íons de Cl livres na solução com aumento da troca iônica. A Figura 16 apresenta os resultados obtidos.

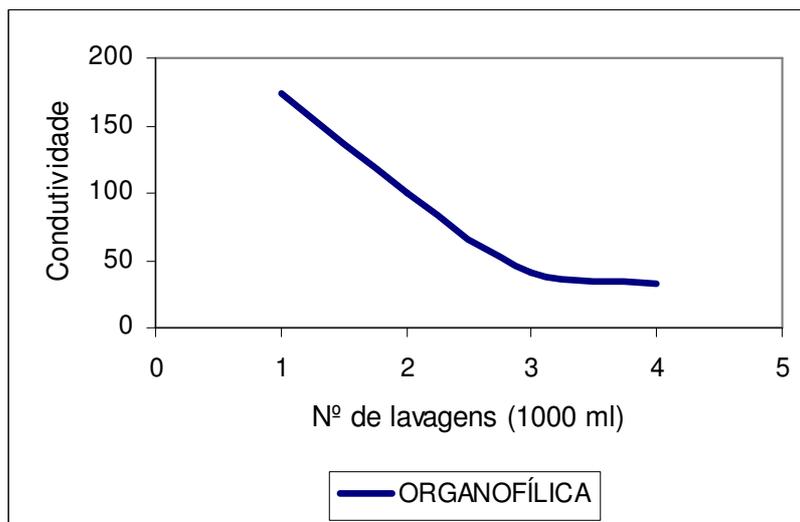


Figura 16 : Representação da medida de condutividade realizada para a argila organofílica obtida após o processo de filtração e sucessivas lavagens

Foi possível observar que o processo de troca e modificação da argila natural para as formas homoiônica e organofílica é lento e como o objetivo principal dessa Tese foi a geração de novos produtos empregando polietilenos direcionados para diversos segmentos da indústria, por meio de diferentes condições e parâmetros de processamento uma grande quantidade de carga foi necessária. Dessa forma decidimos trabalhar apenas com a argila comercial, empregando a argila modificada apenas para uma única condição e parâmetro de processamento correlacionando seus resultados com os obtidos com a argila comercial.

Outro fator que também pode ser levado em consideração para a escolha da argila comercial foi a estrutura conformacional de sua intercamada, onde o comprimento da cadeia alquílica promove sua agregação e empacotamento no espaçamento interlamelar do aluminossilicato formando estruturas do tipo parafínicas tipo bicamadas, com ângulo de $3,2^\circ$ e d_{001} de $(27,6 \text{ \AA})$ [127] sendo maior quando comparado ao espaçamento interlamelar da argila tratada (d_{001} 16 \AA) a qual forma estrutura com arranjo conformacional do tipo monolamelar. O menor valor em graus é função do aumento do espaçamento interlamelar sendo uma característica da argila comercial o que pode facilitar a intercalação com o polímero. A Figura 17 ilustra apenas como pode ocorrer arranjo conformacional da cadeia alquílica no espaçamento interlamelar das camadas do silicato formando uma estrutura do tipo

bilamellar [127]. É importante ressaltar que a troca catiônica na superfície das intercadas da argila não serve apenas para aumentar a polaridade da argila com a polaridade do polímero como também para expandir as galerias do aluminossilicato o que pode facilitar a penetração no espaçamento interlamelar do polímero [45,65]. Por meio das características observadas, a argila comercial poderá propiciar ainda mais esse efeito de intercalação com o polímero promovendo maior chance de ser obtido o nanocompósito.

A viabilização do processo de troca obtendo a argila homoiônica e organofílica segundo o protocolo desenvolvido nessa Tese pode ser empregado em trabalhos futuros, dependendo do objetivo a ser alcançado já que algumas argilas organofílicas comerciais são importadas e mais caras.

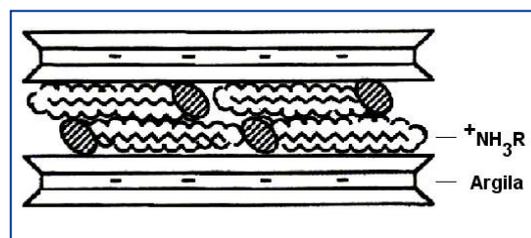
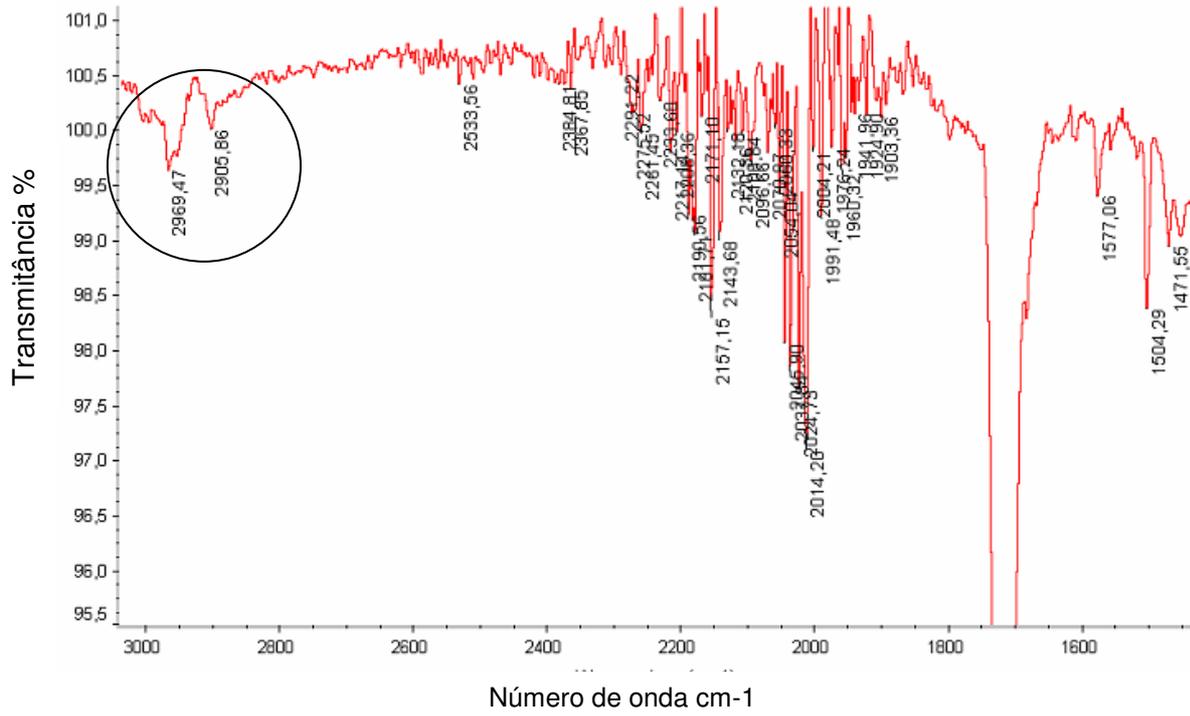


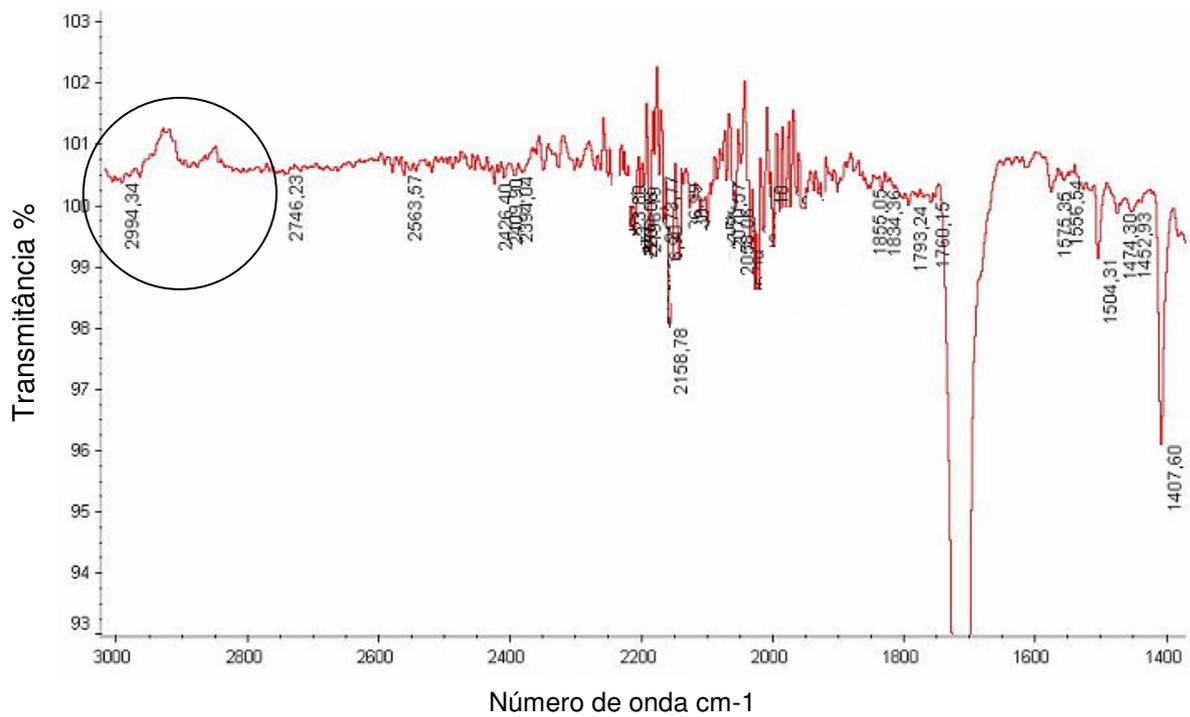
Figura 17: Arranjo conformacional da cadeia alquílica formando estrutura bilamellar [127]

5.1.1. Espectroscopia de Infravermelho das argilas

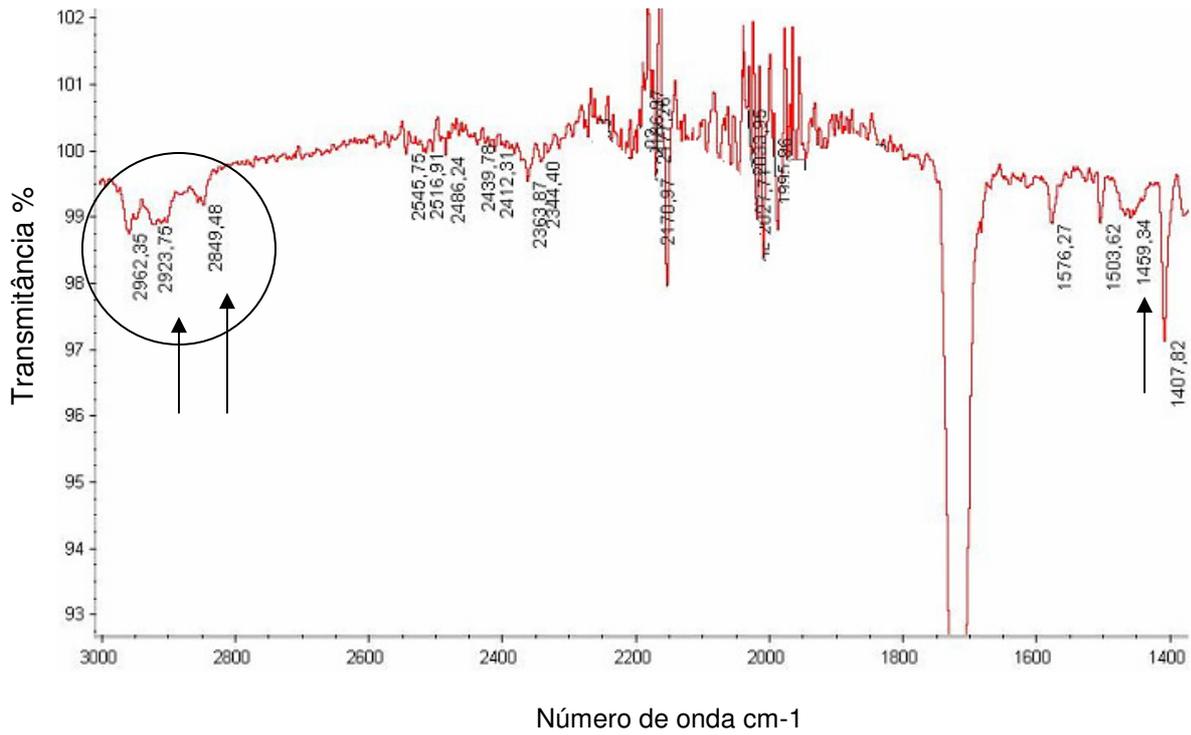
A Figura 18 apresenta os espectros de infravermelho das argilas natural (a), argila homoiônica (b), argila organofílica (c) e argila comercial (d).



(a) Argila Natural Bruta



(b) Argila Homoiônica Sódica



(c) Argila organofílica modificada

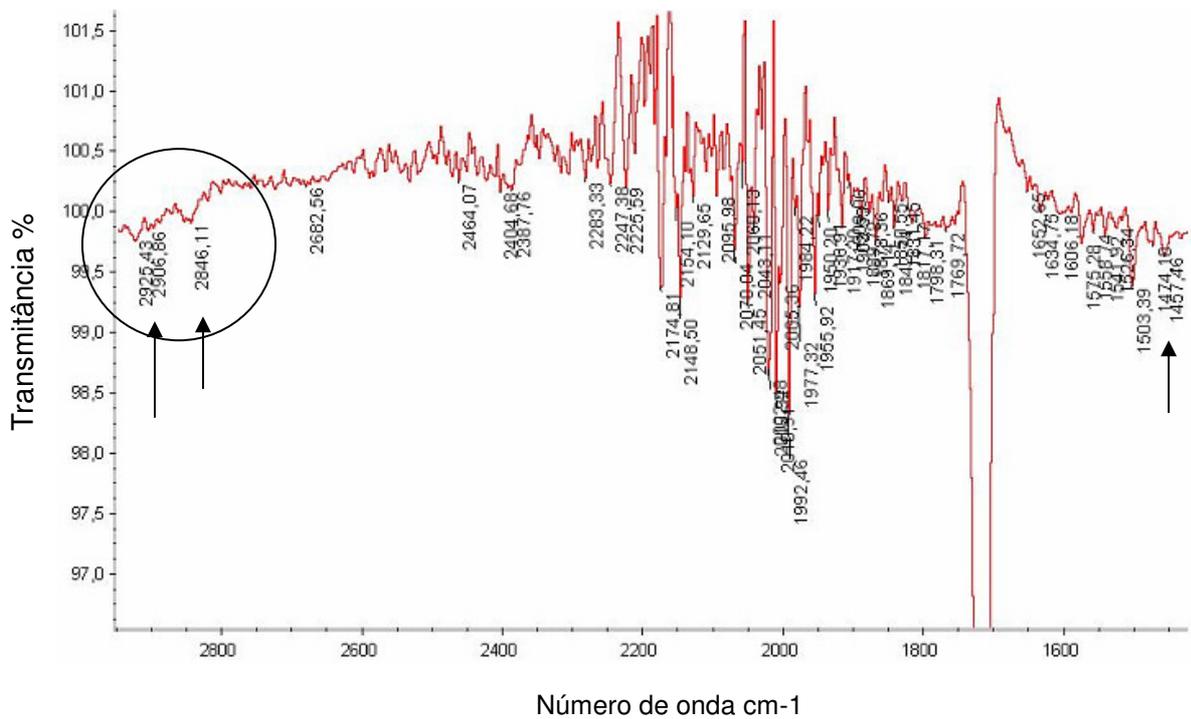
(d) Argila Viscogel B₈

Figura18: Espectros de infravermelho (FTIR) das argilas natural (a), argila homoiônica (b), argila organofílica (c) e argila comercial (d)

Comparando os espectros da argila organofílica tratada em laboratório e a argila comercial Viscogel B₈ com os da argila MMT natural observa-se o aparecimento de novas bandas, as quais são características dos sais de amônio. Para a argila tratada quimicamente em laboratório, a banda 2923 cm⁻¹ corresponde às vibrações assimétricas de estiramento do grupo CH₂, na faixa de 2849 cm⁻¹ surgiu uma banda correspondente ao estiramento simétrico do grupo CH₂ e em 1459 cm⁻¹, uma banda que indica vibrações de flexão do grupo CH₃ [128]. Para a argila Viscogel B₈, foi possível observar a presença de bandas bem próximas aos valores obtidos pela argila modificada, 2925cm⁻¹ vibrações assimétricas de estiramento do grupo CH₂, 2846cm⁻¹ estiramento simétrico do grupo CH₂ e 1459cm⁻¹ vibrações de flexão do grupo CH₃ os quais são referentes às mesmas bandas observadas anteriormente.

A presença dessas bandas, CH₂ e CH₃, nos espectros de infravermelho das argilas (organofílica tratada e organofílica comercial), pode confirmar a intercalação do cátion de sal de amônio quaternário no espaçamento interlamelar das argilas. Para a argila tratada, podemos confirmar que o tratamento foi efetivo, visto que a mesma foi lavada várias vezes e caso não tivesse ocorrido a intercalação, o composto orgânico teria sido removido junto com a água e os picos não apareceriam. O que pode ser observado também, é que a estrutura da amostra mantém-se mesmo após o tratamento. Esses mesmos picos foram observados para a argila comercial o que indica que a mesma também apresenta em sua composição a intercalação com o sal de amônio, o que propicia a abertura do espaçamento interlamelar.

O maior objetivo de proceder a análise de espectroscopia na região do infravermelho, evidenciou avaliar a efetividade do tratamento da argila para a forma organofílica bem como avaliar também esse mesmo comportamento para a argila comercial para que os materiais empregados nessa Tese fossem bem caracterizados. Esses resultados corroboram com os resultados observados por DRX, comprovando a intercalação.

5.1.2. Análise Termogravimétrica das argilas

A caracterização térmica das argilas Viscogel B₈, argila tratada organofílica e a sobreposição das curvas de degradação dessas argilas encontram-se representadas nas Figuras 19, 20, 21, respectivamente.

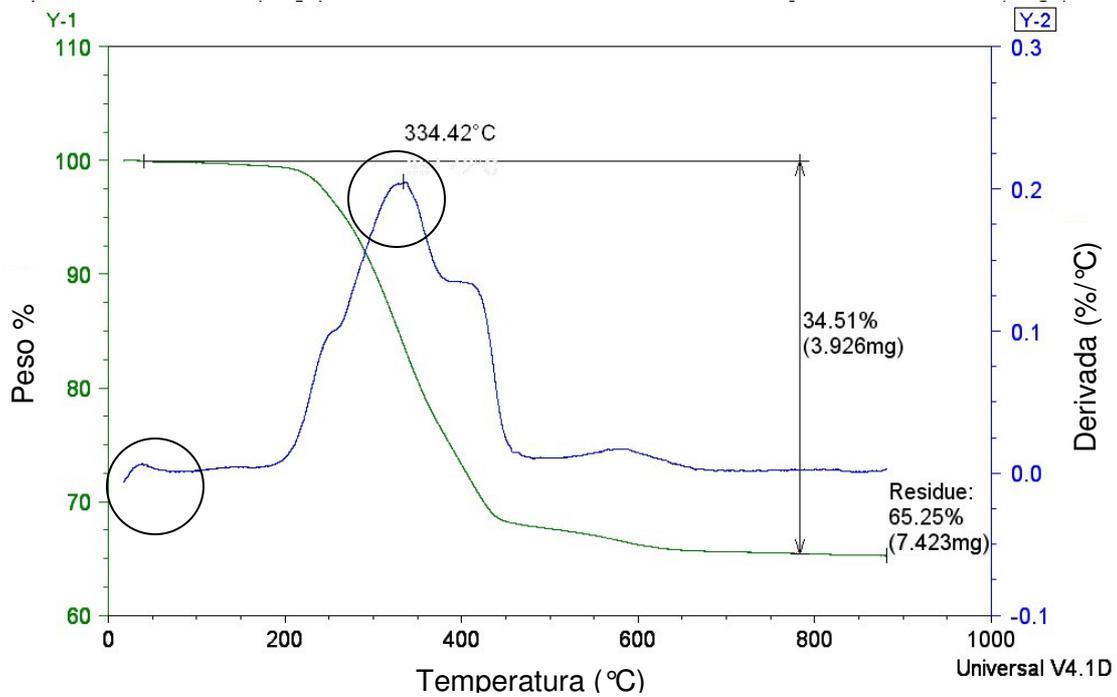


Figura 19: Análise termogravimétrica da Argila Viscogel B₈

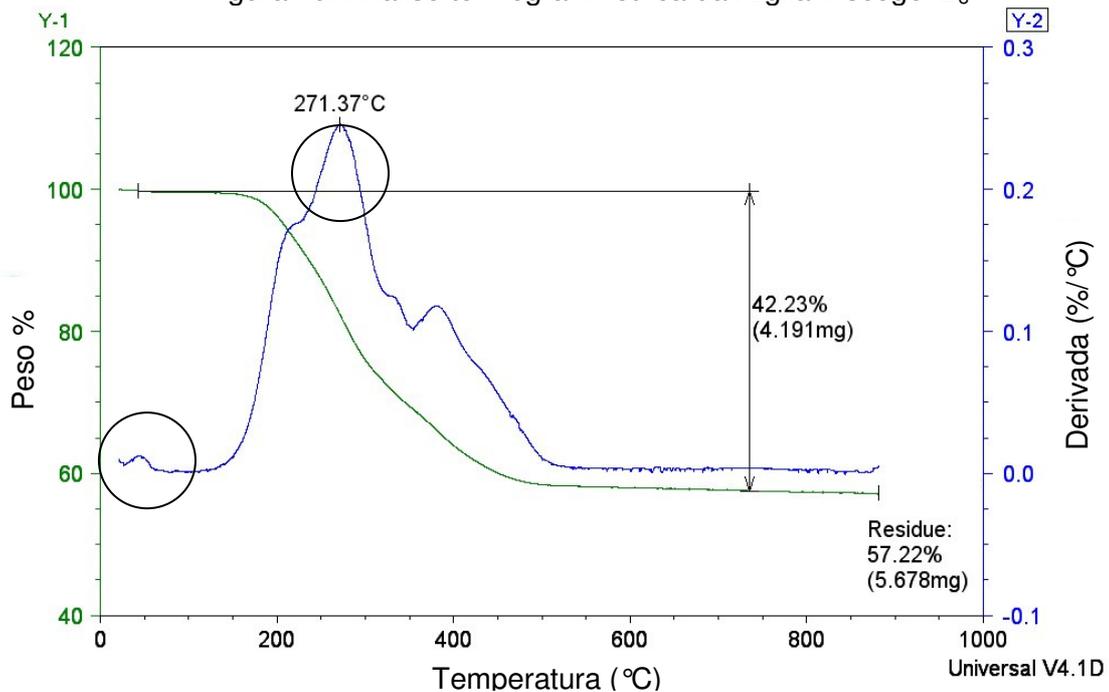


Figura 20: Análise termogravimétrica da argila tratada organofílica

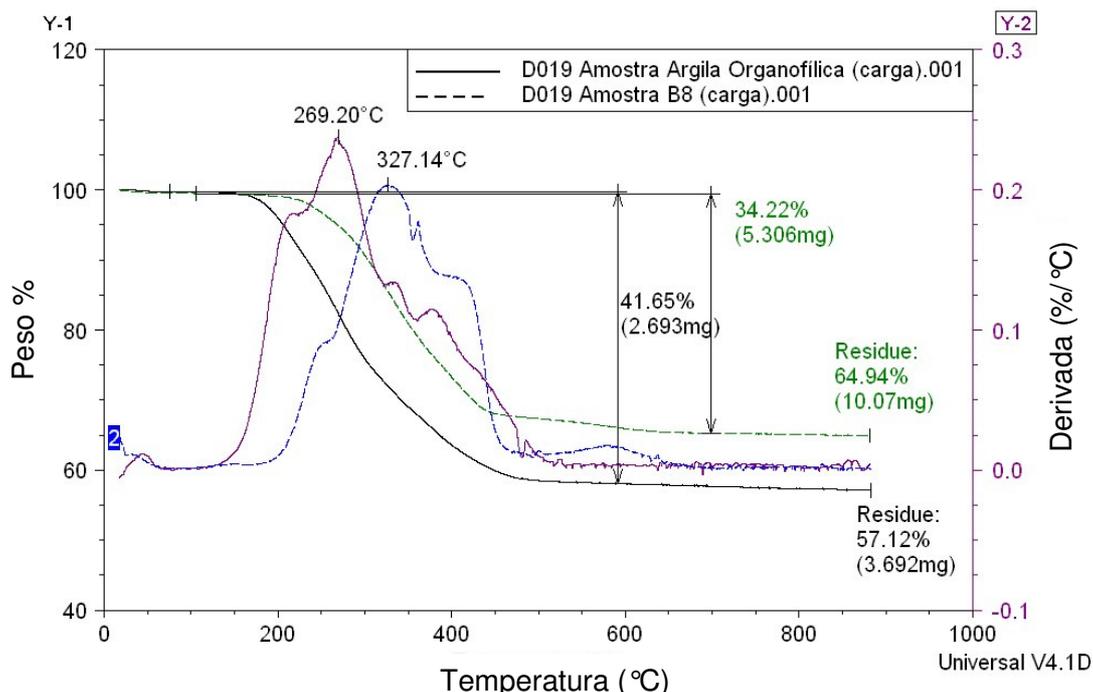


Figura 21: Sobreposição das curvas de degradação térmica das argilas organofílica e da argila comercial Viscogel B₈

As análises de TGA das argilas tiveram o objetivo de verificar a temperatura de degradação desses materiais e as possíveis modificações estruturais devido ao aquecimento. Porém, as perdas de massa determinadas por TGA, estão em torno de 250 a 500 °C e são relativas à degradação da cadeia hidrocarbônica de C₁₈.

A argila organofílica apresentou três picos de degradação endotérmicos na faixa de 250 a 500 °C, referentes a perda de fase orgânica, estearil amônio e um outro pico (ombro) de degradação em torno de 500 °C referente a perda de OH estrutural.

Perda de água residual e de massa correspondente à decomposição dos sais de amônio quaternário. A perda de massa ocorreu na faixa de 159 a 530 com um máximo em 271.37 °C e 430 °C (menor parte). Isso indica que os sais foram incorporados e a argila organofílica sintetizada.

A perda de massa correspondente ao sal ocorreu na faixa de 160 a 550 °C com um máximo de 217.37 e 450° (menor parte). Isto indica que o sal de amônio quaternário foi incorporado no espaçamento interlamelar da MMT e estava presente na argila comercial. Esses resultados corroboram com os observados por DRX e IV.

O indicativo da perda de água residual em uma temperatura de decomposição que ocorre na faixa de 30 a 170 °C indica que durante a etapa de processamento, esse resíduo correspondente à perda de água interlamelar não vai interferir no processo de intercalação com o polímero e a perda de massa correspondente ao sal de amônio quaternário é muito maior do que a temperatura de processamento indicando que a estrutura e o arranjo da cadeia alquílica será mantido e durante o processo o mesmo poderá agir como um carreador das cadeias poliméricas para o interior das intercamadas assim como foi observado por SHAH e seus colaboradores [66].

Segundo Foletto e Volzone [129-130] o pico endotérmico referente à perda de água interlamelar é fortemente dependente de cátions em posição de troca. Com o tratamento com sal de amônio quaternário, os cátions são removidos e o próton prevalece nessa posição, provavelmente em conjunto com os cátions que foram removidos da folha octaédrica, que em algumas circunstâncias ficam localizados em posição de troca.

5. 2. CARACTERIZAÇÃO DO AGENTE COMPATIBILIZANTE CARBONATO DE PROPILENO (ETAPA 3)

Para tentar promover ainda mais a separação das camadas do aluminossilicato, a literatura propõe a utilização de agentes compatibilizantes capazes de aumentar a adesão interfacial e afinidade do polímero com a carga. Os agentes compatibilizantes mais empregados são EVA e PE graftizado com anidrido maleico (PE-g-AM) onde esse último é conhecido como o favorito no processo de esfoliação da argila na matriz polimérica [69, 73, 131, 132]. O anidrido maleico graftizado ao longo da cadeia de PE caracteriza um momento dipolo o qual pode interagir fortemente com os grupos presentes na superfície da argila, especialmente Si-OH e Al-OH.

Nessa Tese, foi empregado o agente compatibilizante carbonato de propileno, que devido as suas características estruturais e químicas apresenta afinidade com a argila podendo interagir com sua parte superficial. O emprego desse plastificante, jamais encontrado na literatura como agente compatibilizante para obtenção de nanocompósitos poliméricos de PE/argila organofílica, constitui mais um ponto inédito abordado no presente trabalho.

O carbonato de propileno ($C_4H_6O_3$), é um líquido, não volátil que é adicionado para aumentar a flexibilidade do sistema polímero-argila, podendo influenciar no processo de cristalização, modificando a morfologia do sistema agindo como um plastificante. Os principais plastificantes são os ésteres ftálicos os quais são materiais muito importantes para a indústria de polímeros [133].

Aparentemente, a ação do plastificante ocorre no processo de intercalação das galerias abrindo seu espaçamento duas vezes mais do que o tamanho original. Essa intercalação pode ser atribuída à interação de pontes de hidrogênio entre o éster e os grupos polares da argila. Essas observações também foram observadas em um estudo realizado por YALCIN e CAKMAK [134] onde os mesmos avaliaram a ação do plastificante no processo de esfoliação das partículas de argila na matriz de PVC onde ainda evidenciam a importância de uma quantidade ideal de plastificante para facilitar a abertura das camadas da argila.

A ação do agente compatibilizante carbonato de propileno poderá propiciar [134]:

- ❖ Aumento na distância das camadas da argila;
- ❖ Alteração da viscosidade do sistema propiciando maior flexibilidade influenciando na dispersão da carga;
- ❖ Proteção à degradação

A caracterização, empregando RMN de ^{13}C em solução (Figura 22), mostra os sinais referentes à estrutura química do carbonato de propileno. O sinal em 19 ppm é devido ao grupo metila (CH_3); o sinal localizado em 70 ppm é referente ao $\text{CH}_2\text{-O}$; o sinal em 73 ppm refere-se ao CH-O e o sinal em 154 ppm é atribuído à carbonila (C=O).

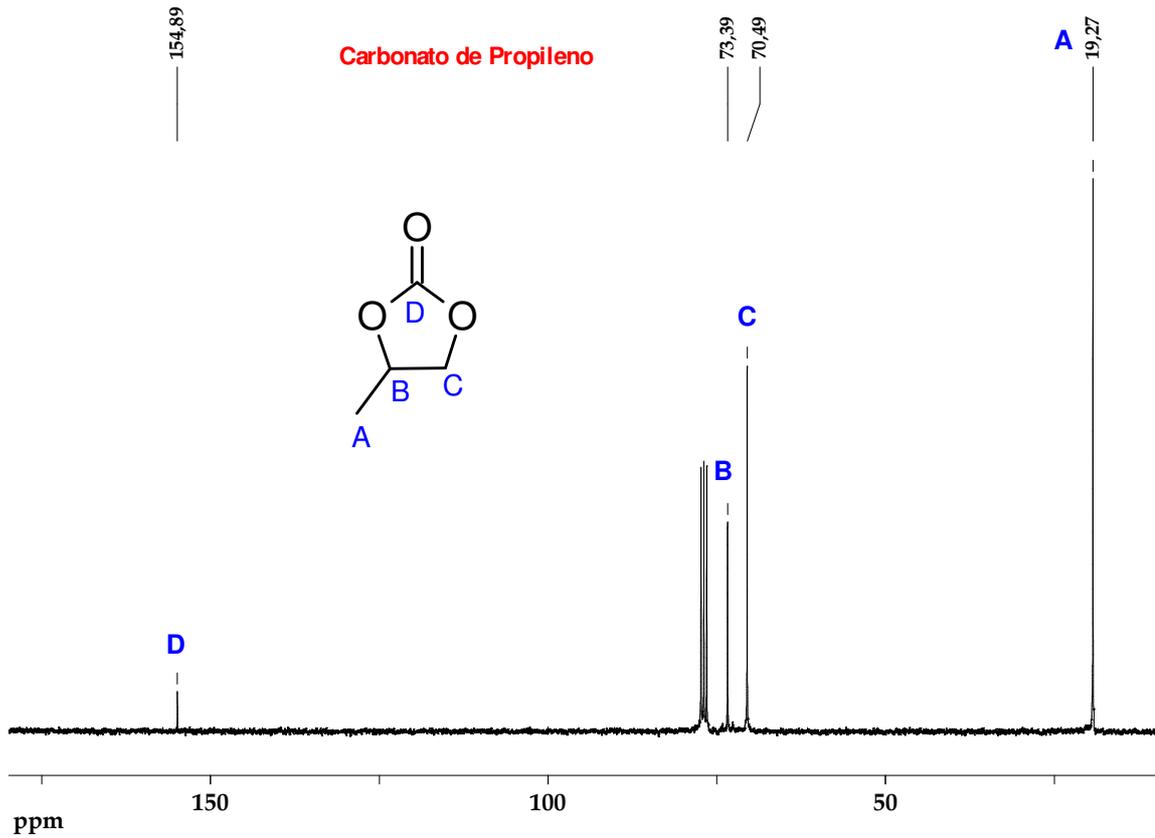
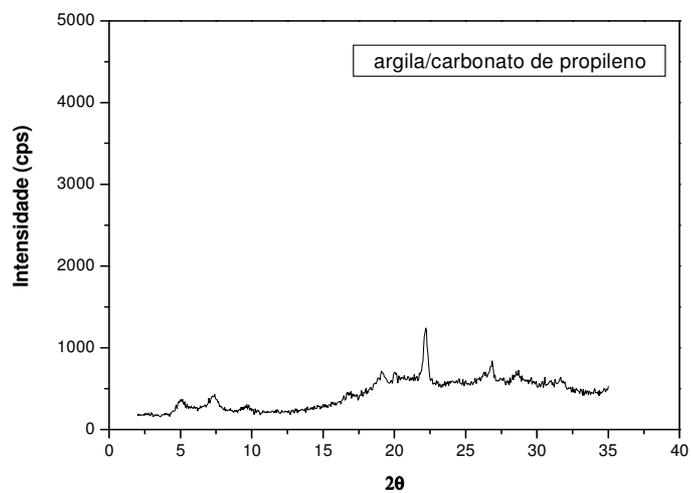
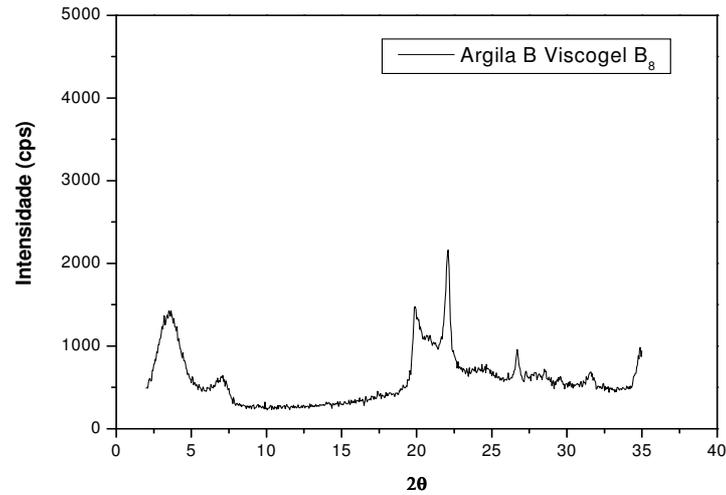


Figura 22: Análise de RMN ^{13}C do agente compatibilizante carbonato de propileno

A Figura 23 apresenta a difração de raios X da argila com agente compatibilizante (2:1) (a) e da argila Viscogel B₈ (b) demonstrando que o agente compatibilizante atua na morfologia da argila.



(a)



(b)

Figura 23: (a) Difração de raios X da argila com agente compatibilizante (2:1) e (b) Difração de raios X da argila Viscogel B₈

Observou-se que a adição do agente compatibilizante, carbonato de propileno, atuou drasticamente na morfologia da argila modificando suas características estruturais. O espaçamento basal da argila Viscogel B₈ é de 27.6 Å, sendo indicado pelo pico de difração 2θ : 3.2°, já com a adição do compatibilizante, ocorre um deslocamento do pico de difração para 5° bem como uma mudança na intensidade no pico de difração provocando aparentemente maior homogeneidade no espaçamento interlamelar indicado pelo deslocamento do pico de difração para maiores ângulos. A atuação do plastificante é nitidamente observada, o que poderá contribuir com as propriedades dos nanocompósitos formados.

5.3. CARACTERIZAÇÃO DAS RESINAS DE HDPE (BF-48100, EI-60070 e ES-58004) (ETAPA 4)

5.3.1. Caracterização das estruturas químicas de BF-48100, EI-60070 e ES-58004, por RMN de carbono-13 em solução, empregando espectrômetro de alto campo.

As análises em solução foram realizadas em um equipamento espectrômetro VARIAN Mercury 300 operando a frequência de 75,4 MHz para ^{13}C nas seguintes condições:

- ❖ Temperatura: 95 °C
- ❖ Pulso: 90°
- ❖ Tempo de aquisição: 1,59 (s)
- ❖ Janela espectral (Hz): 18,800
- ❖ Largura do pulso: 17,1
- ❖ Intervalo entre os pulsos: 1s
- ❖ Solvente: TCE
- ❖ Número de Transientes: variável.

Os espectros de ^{13}C de BF-48100, EI-60070 E ES-58004, podem ser observados na Figura 24.

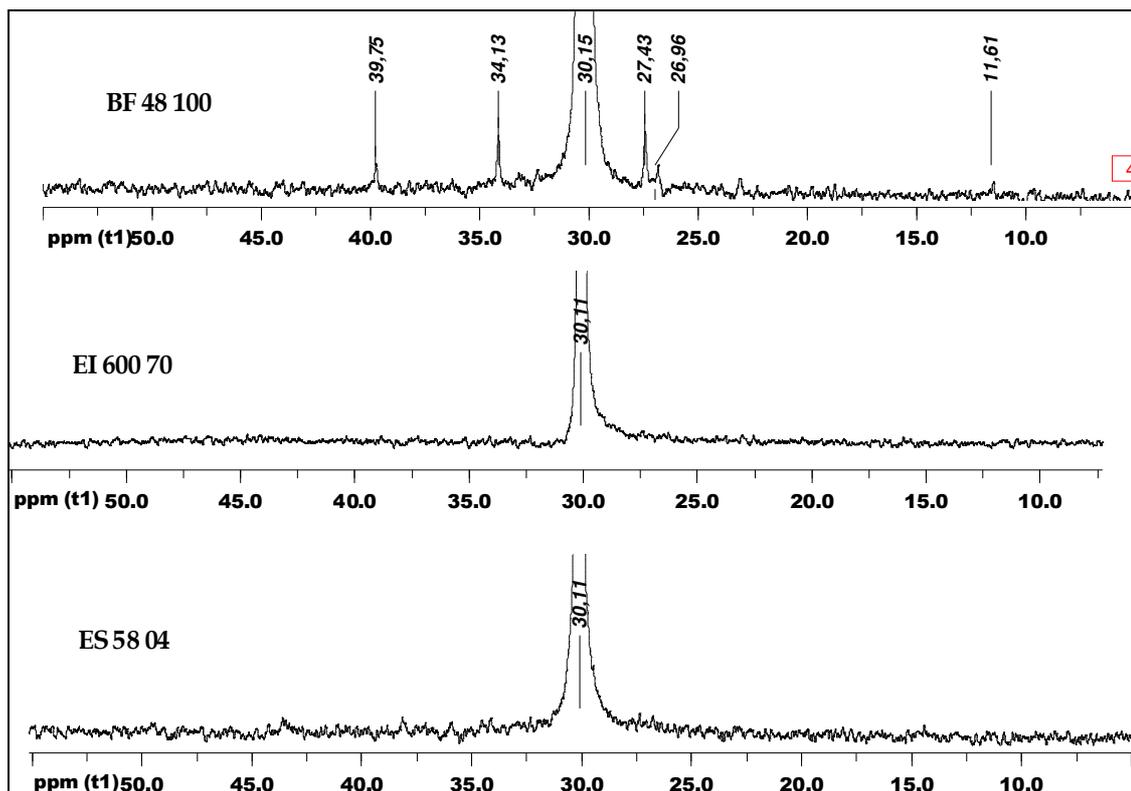


Figura 24: Espectros de RMN de ^{13}C em solução de BF-48100, EI-60070 e ES-58004

Relacionando os espectros dos três polietilenos, BF-48100, EI-60070 e ES-58004, observou-se que os mesmos não apresentam mudanças significativas no deslocamento químico do sinal de CH_2 da cadeia principal do HDPE. Apenas para o BF-48100 observou-se sinais referentes ao comonômero buteno, já que este é um copolímero de etileno-1 buteno. Os sinais 26,8 e 27,4 ppm foram atribuídos ao CH_2 das ramificações do grupo etil, o sinal de 39,7 é atribuído ao carbono CH da ramificação. Já os sinais 30,1 – 30,6 – 31, 2, foram atribuídos ao CH_2 da cadeia principal. Essa resina ainda apresentou um sinal em 11,4 ppm, referente ao grupo CH_3 . As amostras EI-60070 e ES-58004 mostraram um único sinal em 30,1 ppm, derivado do CH_2 da cadeia principal, demonstrando que essas amostras são altamente cristalinas.

5.3.2. Caracterização da homogeneidade e dinâmica molecular das três resinas de HDPE pela determinação dos tempos de relaxação nuclear do hidrogênio por RMN em estado sólido, empregando RMN de baixo campo

Por meio das análises de RMN, diferentes tipos de compostos podem ser estudados, propiciando informações importantes sobre a estrutura molecular desses materiais. A avaliação da homogeneidade bem como da interação existente em sistemas cristalinos ou amorfos podem ser estudadas. O emprego da técnica de RMN no estado sólido tem sido crescente devido ao grande interesse de se estudar a dinâmica molecular dos sistemas [105 -109].

Com o objetivo de caracterizar, primariamente, a estrutura molecular dos componentes que serão utilizados na preparação dos compósitos e nanocompósitos bem como avaliar os tempos de relaxação longitudinal do núcleo de ^1H (T_1), que analisa os diferentes domínios de mobilidades que o material possa apresentar, as poliolefinas foram analisadas por RMN no estado sólido a fim de que seu comportamento dinâmico inicial seja caracterizado.

A obtenção da curva de determinação de T_1 para as poliolefinas comerciais, foi obtida por meio da técnica de inversão/recuperação com uma faixa de tau (τ) variando de 100 - 5.000.000 com tempo de reciclo de 5s a 35°C.

As análises de RMN no estado sólido foram realizadas em um espectrômetro Resonance Maran Ultra de RMN de baixo campo, 23 MHz para o núcleo de ^1H nas seguintes condições:

- ❖ Freqüência de observação de H – 23MHz
- ❖ Técnica de inversão/recuperação ($180^\circ - \tau - 90^\circ$)
- ❖ Faixa de Tau (τ) será de 500 a 10000000 μs
- ❖ Número de medidas: 20
- ❖ Tempo de reciclo: 10s

❖ Número de acúmulos: 4

Ao comparar os resultados observados para as três resinas de HDPE, foi verificada uma diferença na mobilidade molecular dos sistemas visto que os tempos de relaxação detectados foram diferentes. Os domínios encontrados para as resinas, são referentes à região de maior mobilidade (menor valor de T_1), e à região de menor mobilidade (maior valor de T_1), que comanda o processo de relaxação. Por meio dessa ferramenta, foi possível avaliar e relacionar o comportamento molecular dos diferentes tipos de polietilenos, em estudo, com relação aos valores de T_1 obtidos por uma única curva e dos domínios de relaxação (Tabela 13).

Tabela 13: Valores de T_1 para os diferentes polietilenos

Amostra	T_1 de uma curva (ms)	Tempo de relaxação (ms)
BF-48100	205	26
		265
EI-60070	265	18
		331
ES-58004	247	29
		311

O resultado observado para BF-48100, mostrou um valor de T_1 de uma curva de 205 ms, sendo um valor menor quando comparado aos dos demais polietilenos estudados, devido aos distintos empacotamentos das cadeias. Os tempos de relaxação, da região de maior mobilidade, fase amorfa, foi 26 ms e da região de menor mobilidade, fase cristalina e fase amorfa constrita, o T_1 foi 265 ms.

Relacionando esses resultados com os obtidos por RMN em solução, observou-se que a presença de ramificações curtas e de cadeia longa pode facilitar a mobilidade do sistema e conseqüentemente propiciar um menor valor para T_1 . Analisando as Figuras 25, 26 e 27 referentes aos domínios de mobilidade das resinas de polietileno observa-se a presença de domínios mais alargados para BF-48100, devido a menor organização molecular, diferentemente dos domínios observados para os demais polietilenos (EI-60070 e ES-58004), os quais

apresentaram domínios mais finos, o que indica um material com elevada organização. Esses resultados corroboram com os observados por RMN em solução e são importantes para o entendimento do comportamento dinâmico molecular inicial das resinas, que serão empregadas para a obtenção dos nanocompósitos.

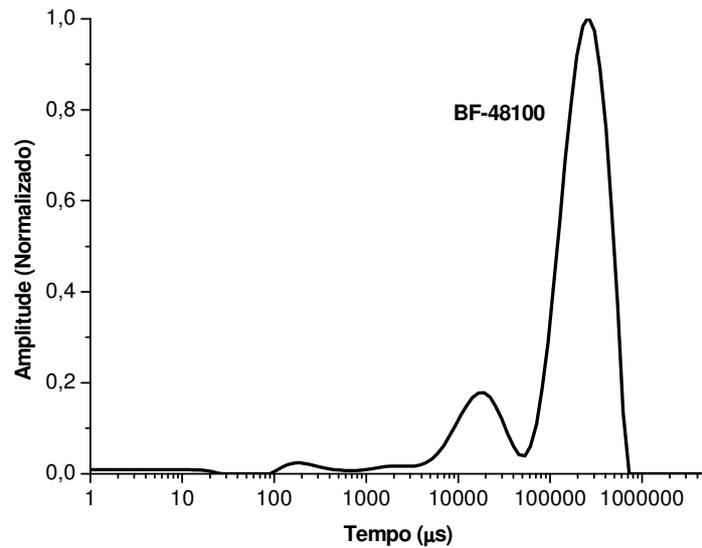


Figura 25: Curva de T₁ para BF-48100

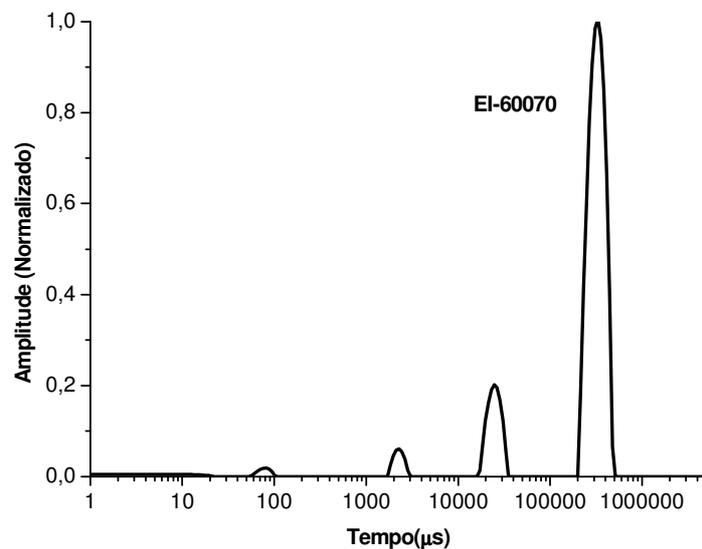


Figura 26: Curva de T₁ para EI-60070

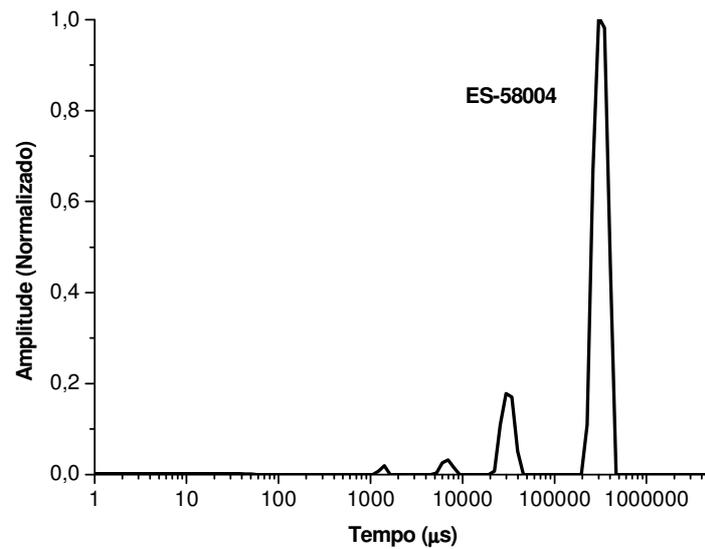


Figura 27: Curva de T_1 para ES-58004

5.3.3. Análise por Difração de Raios X para determinação do perfil de cristalização das resinas de HDPE

As Figuras 28, 29, 30 apresentam os difratogramas de raios X das poliolefinas comerciais empregadas nessa Tese. Por meio dos difratogramas pode-se observar que o padrão de raios X das resinas apresenta picos característicos da forma cristalina de cada amostra com a presença de um halo amorfo, indicando a presença de uma fração amorfa, que está sobreposta pelos picos de difração da região cristalina.

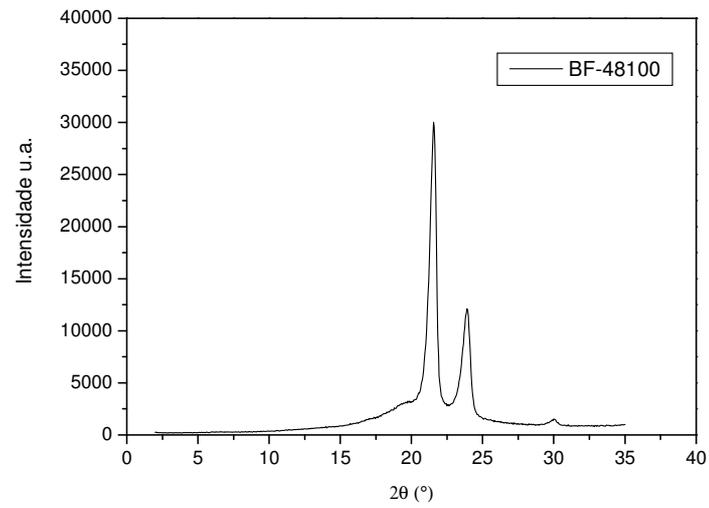


Figura 28: Difração de Raios X da amostra BF-48100

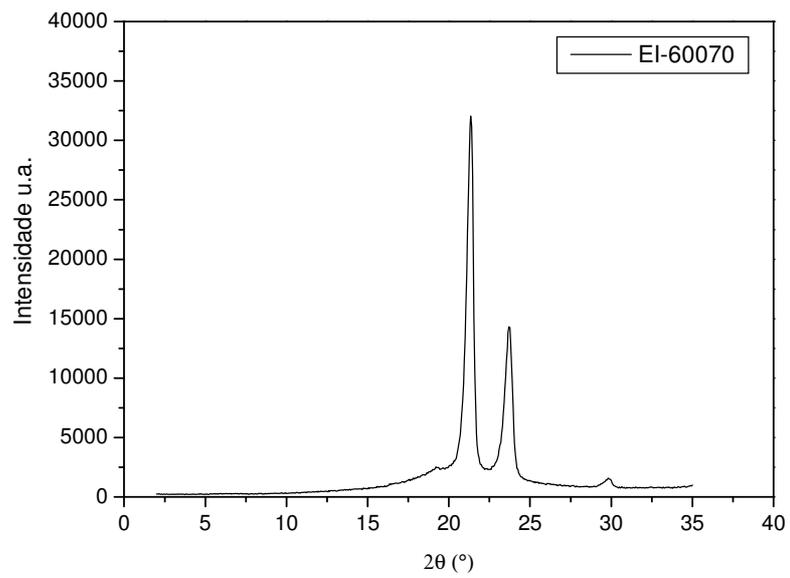


Figura 29: Difração de Raios X da amostra EI-60070

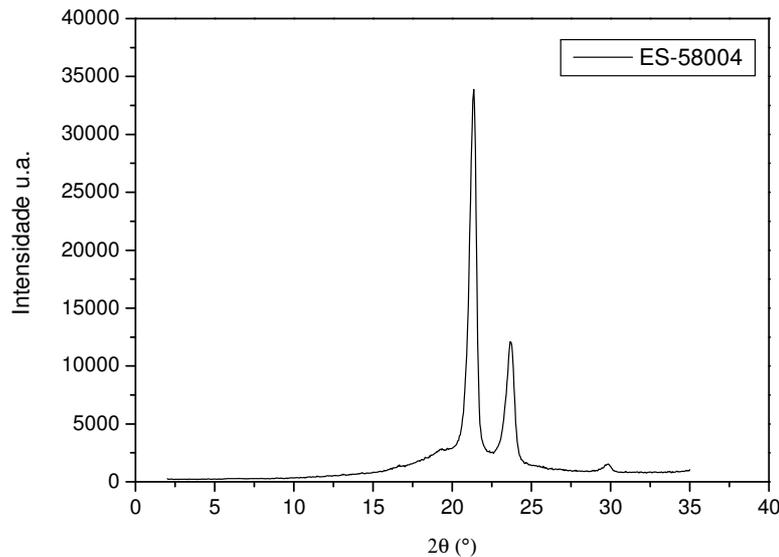


Figura 30: Difração de Raios X da amostra ES-58004

5.3.4. Quanto à caracterização tecnológica: Determinação das propriedades de Brilho 45°, Brilho 60°, Impacto Izod, módulo de flexão e resistência à tração

Para execução dos testes descritos acima, foram preparadas 7 placas de 3mm e 1 placa de 2mm para BF-48100, EI-60070 e ES-58004. Todas as placas foram prensadas a 180°C, sendo que o aquecimento das placas ocorreu a baixa pressão (13 toneladas) durante 5 minutos. Após esse tempo, iniciou-se o resfriamento em alta pressão com taxa controlada de 15%/min, até 90°C.

Os resultados observados encontram-se apresentados na Tabela 14.

Tabela 14: Propriedades mecânicas e de brilho das poliolefinas

Ensaio/Amostras	BF-48100	EI-60070	ES-58004
Brilho 45°	52,5±0.8	44,2 ± 2.2	52,2 ± 0.6
Brilho 60°	86,0 ± 2.5	60,4 ± 3.2	77,0 ± 1.8
Impacto Izod (J/m)	208 ± 16	37 ± 1	177 ± 10
Módulo de Flexão (MPa)	948 ± 44	1512 ± 37	1212 ± 53

Relacionando as propriedades de impacto e módulo de flexão, foi possível observar que a resina que apresentou menor propriedade de impacto foi EI-60070, quando comparado com as demais resinas. Esse fato pode ser relacionado com sua menor capacidade de absorver energia e também pelo fato de ser uma resina altamente cristalina. Já a resina BF-48100, apresentou melhor propriedade de impacto, isto é, apresenta uma maior capacidade de absorver energia, devido a sua estrutura química propiciar uma maior mobilidade no seu sistema.

O perfil das curvas de tensão-deformação dos ensaios realizados com as poliolefinas (BF-48100, ES-58004 e EI-60070) se encontra apresentado nas Figuras 31, 32, 33, respectivamente. Os valores obtidos foram baseados na média de 10 corpos de prova. Os parâmetros mecânicos envolvendo alongamento no ponto de escoamento, tensão no ponto de escoamento, alongamento na ruptura, tensão na ruptura e módulo também foram determinados para cada tipo material.

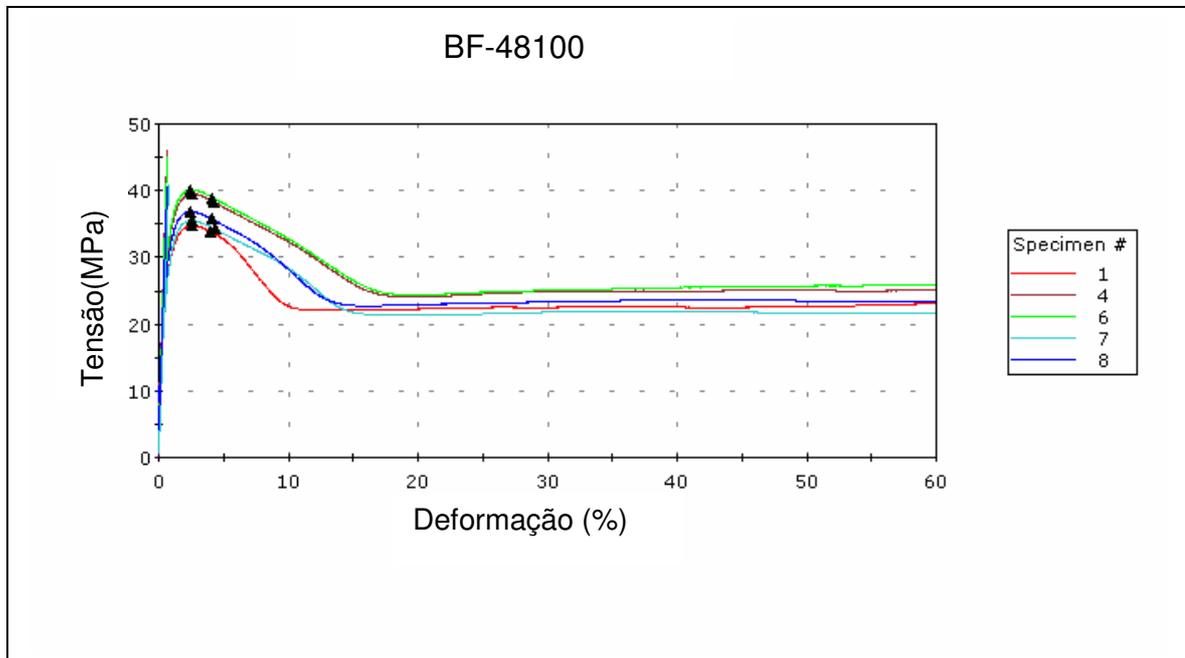


Figura 31: Curva de tensão/deformação para BF-48100

BF-48100

- ❖ Alongamento no ponto de escoamento (%): $9,1 \pm 0$
- ❖ Tensão no ponto de escoamento (MPa): $26,7 \pm 0,4$
- ❖ Alongamento na ruptura (%): 797 ± 12
- ❖ Tensão na ruptura (MPa): $36 \pm 1,4$
- ❖ Módulo (MPa): $942,3 \pm 200$

EI-60070

Mantendo-se as mesmas condições de trabalho, como uma característica própria para a resina EI-60070, observou-se que o material rompeu prematuramente. Então a velocidade de análise foi reduzida de 50mm/min. para 1mm/min, mantendo-se a mesma carga.

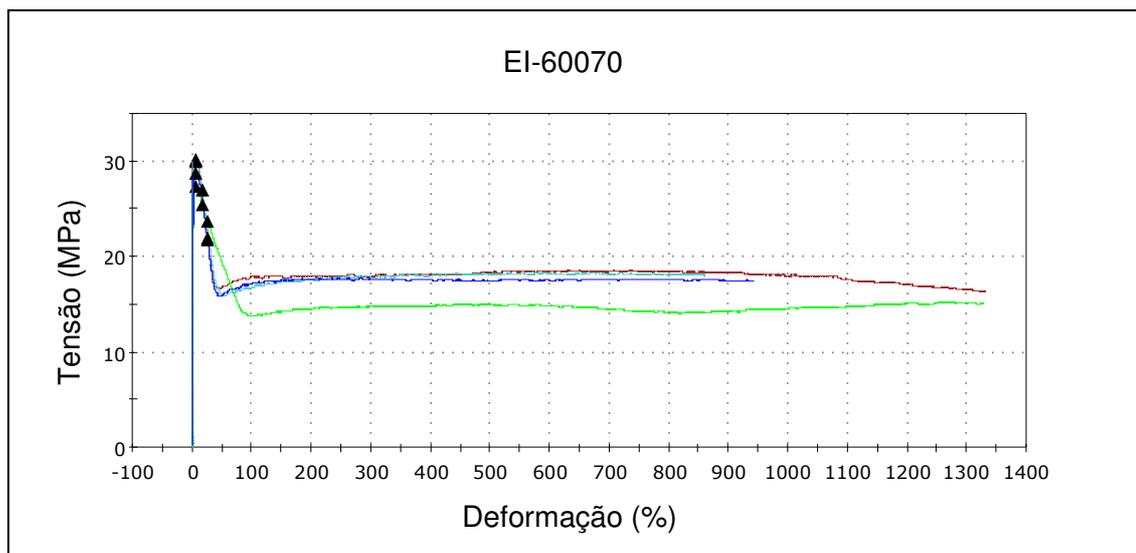


Figura 32: Curva de tensão/deformação para EI-60070

- ❖ Alongamento no ponto de escoamento: $7 \pm 0,4$
- ❖ Tensão no ponto de escoamento: $29,2 \pm 1,2$
- ❖ Alongamento na ruptura: $1148,1 \pm 220$
- ❖ Tensão na ruptura: $17 \pm 0,5$
- ❖ Módulo $1639,9 \pm 349$

ES-58004

- ❖ Alongamento no ponto de escoamento: 8 ± 0.2
- ❖ Tensão no ponto de escoamento: $31,5 \pm 0.4$
- ❖ Alongamento na ruptura: $963,1 \pm 60$
- ❖ Tensão na ruptura: $30,1 \pm 5$
- ❖ Módulo: $1383,4 \pm 100$

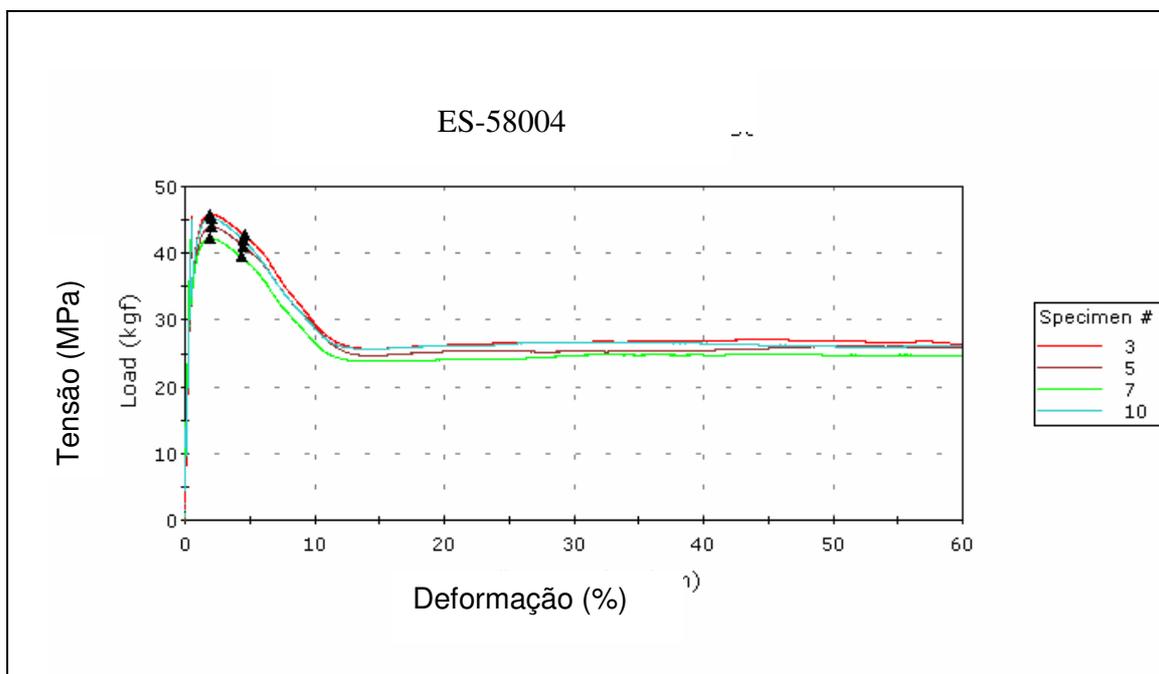


Figura 33: Curva de tensão/deformação para ES-58004

Nota-se que todas as amostras apresentaram um perfil de curvas característico para resinas de HDPE, mostrando-se como um material duro e resistente segundo Van Krevlen [135].

No momento da orientação no ensaio de tração, inicialmente, a curva é linear onde em pequenas deformações a deformação esferulítica é elástica passando à plástica. À medida que a tensão aumenta, os esferulitos vão se tornando ovais ocorrendo a separação das lamelas esferulíticas. Após o ponto de escoamento (yeld point) ocorre o deslizamento lamelar, cujas cadeias orientadas passam de uma

morfologia esferulítica para microfibrilar. Durante o processo de separação interlamelar à medida que as fibrilas se rompem, ocorre o fenômeno de *craze*. Esse fenômeno foi observado para todos os materiais durante o ensaio de tração.

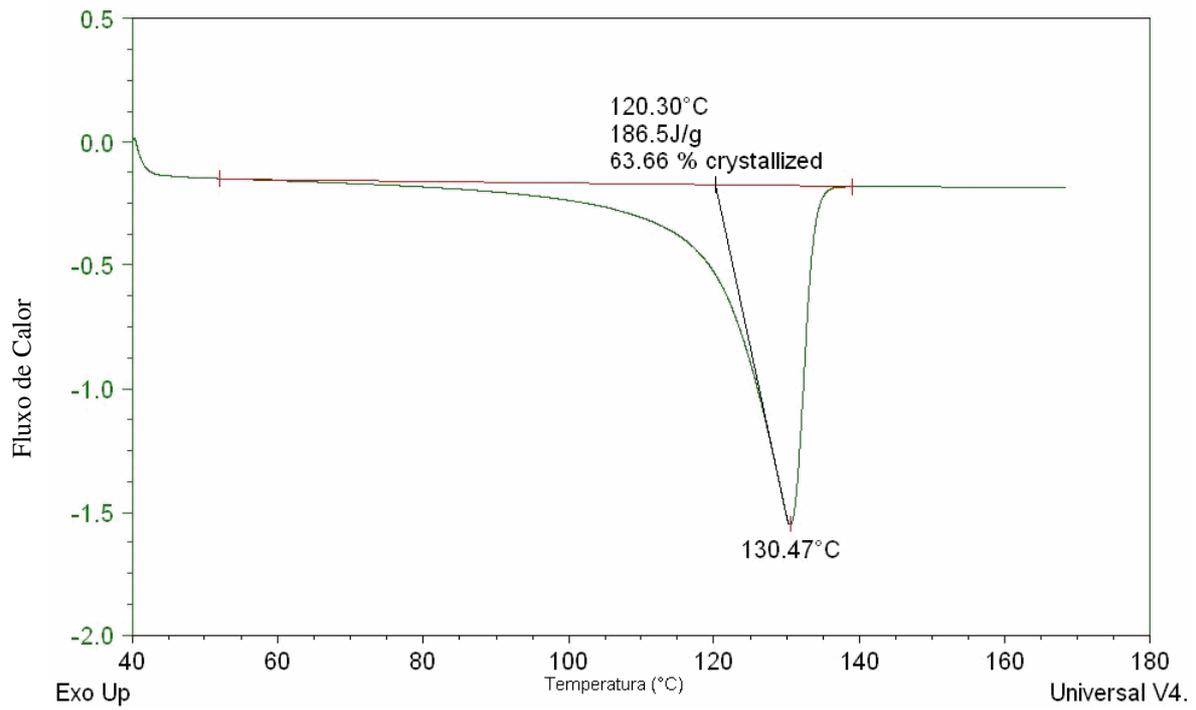
5.3.5. Análise das propriedades físicas dos polietilenos

Os resultados das propriedades físicas das poliolefinas comerciais BF-48100, EI-60070 e ES-58004 encontram-se na Tabela 15.

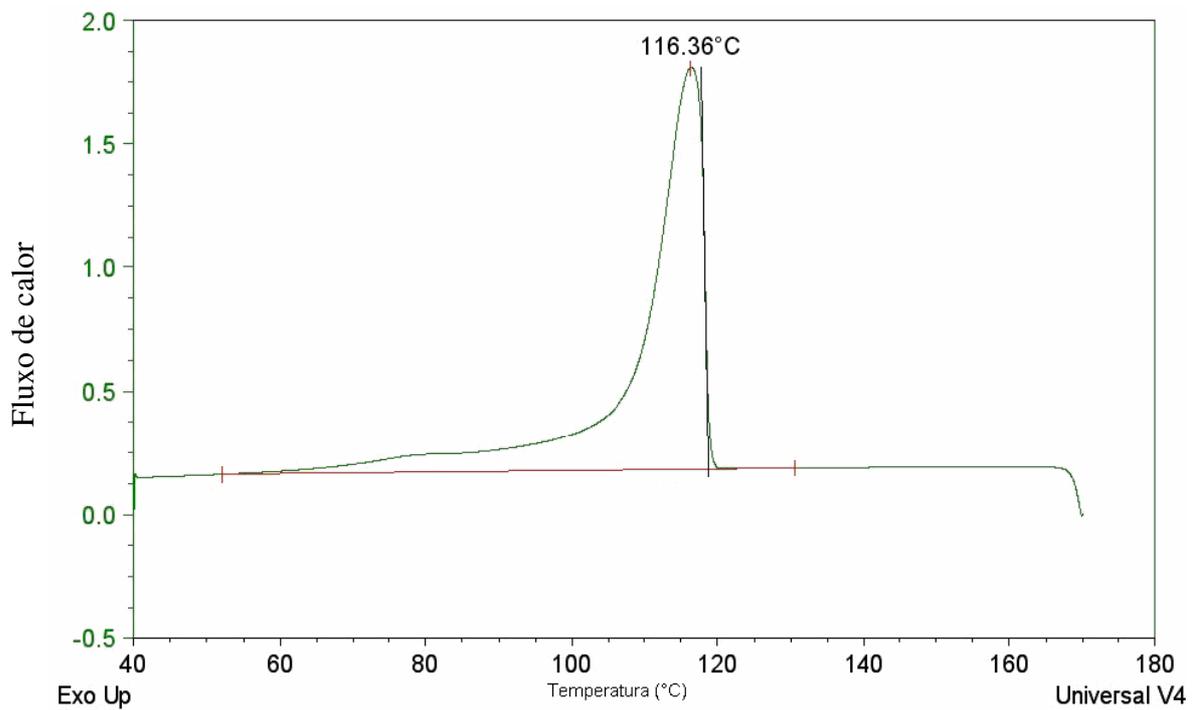
Tabela 15: Propriedades físicas das poliolenas (T_m , T_c , ΔH J/g, % X_c)

Amostra	T_m	T_c	ΔH J/g	%X_c
BF-48100	130	116	186	63
	135	118	221	75
ES-58004	134	118	274	93

Pode-se observar por DSC que ES-58004 apresenta maior grau de cristalinidade quando comparado aos demais materiais. O valor da temperatura de cristalização, T_c , foi praticamente o mesmo para todas as poliolefinas. Isto sugere que o processo de cristalização foi praticamente o mesmo para todas as resinas. As curvas de DSC correspondentes a essas poliolefinas encontram-se nas Figuras 34, 35 e 36.

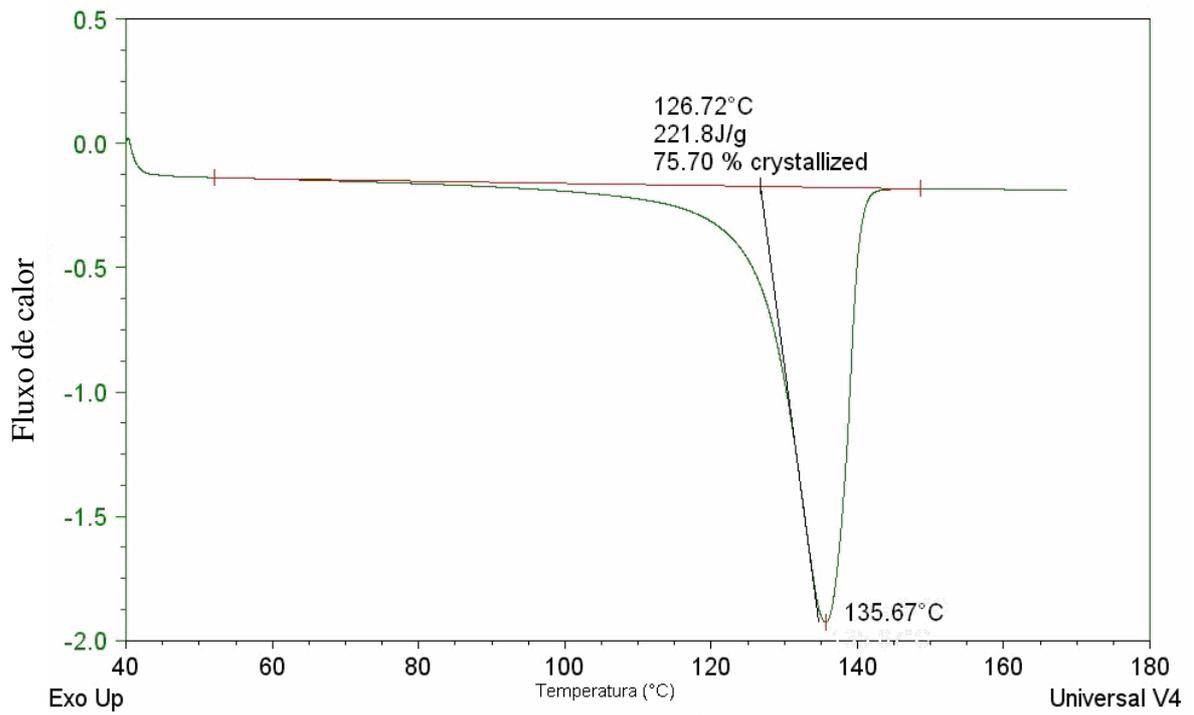


(a)

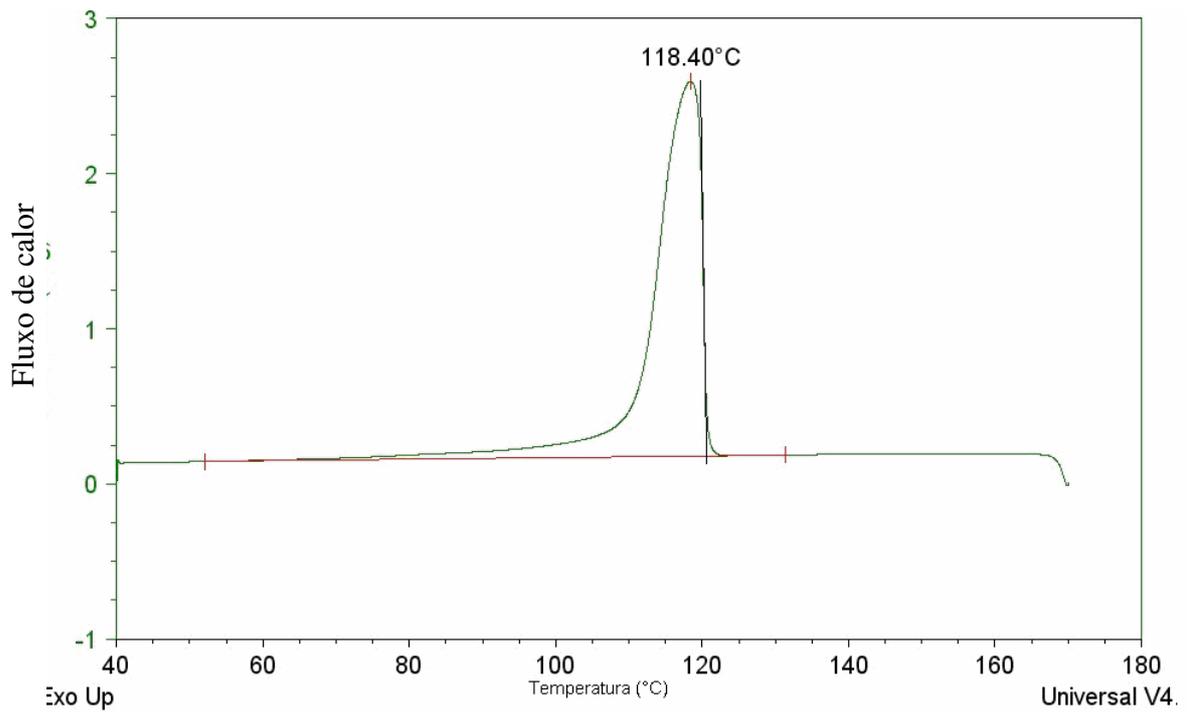


(b)

Figura 34: Curvas de DSC (Tm (a) e Tc (b)) de BF-48100

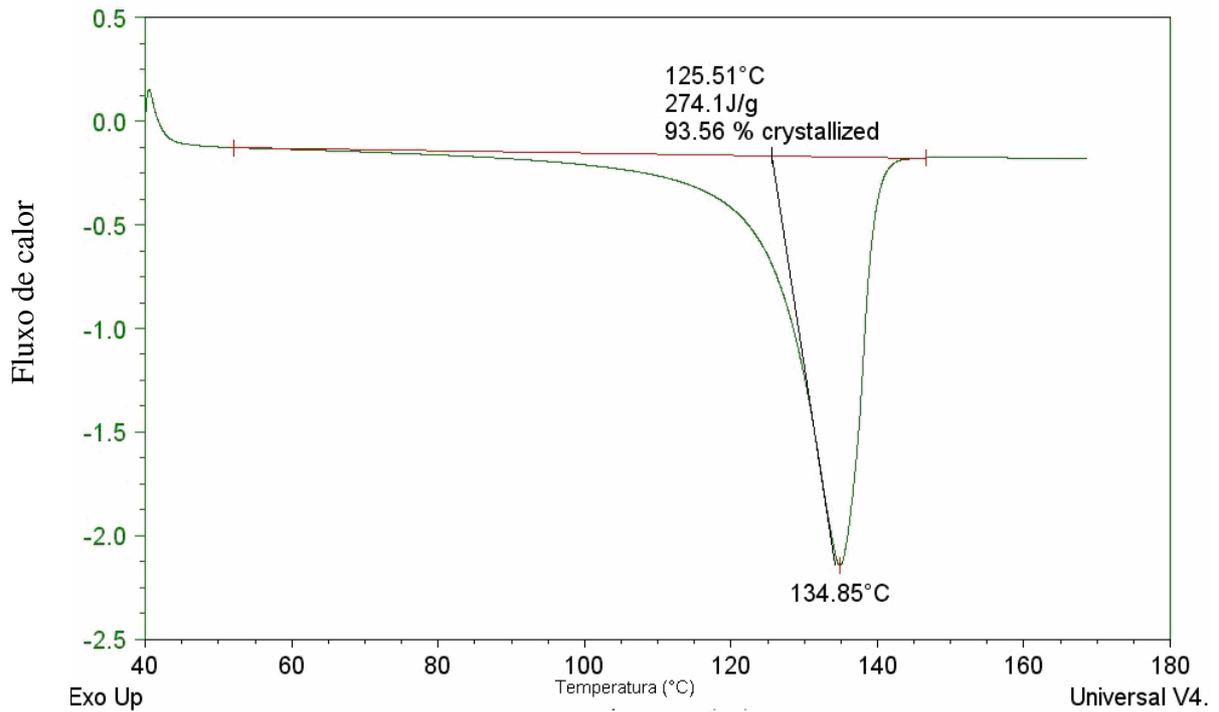


(a)

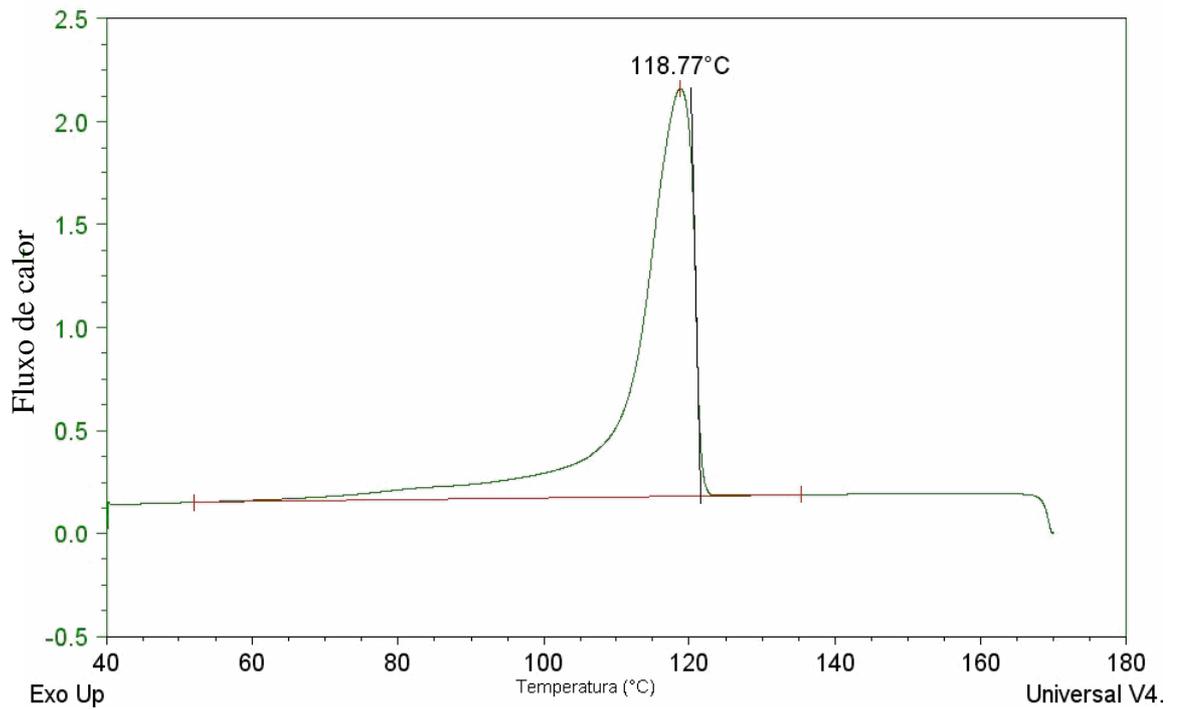


(b)

Figura 35: Curvas de DSC (T_m (a) e T_c (b)) de EI-60070



(a)



(b)

Figura 36: Curvas de DSC (Tm (a) e Tc (b)) de ES-58004

É importante ressaltar que a observação desses resultados pode contribuir para a interpretação dos resultados obtidos, quando a argila for incorporada na matriz polimérica, a qual pode modificar o processo de cristalização, em função de sua ação como agente nucleante, atuando como núcleos de cristalização, modificando a morfologia do material formado. [136 -137].

As amostras de polímero podem ser encontradas em diversos graus de organização de suas cadeias. Dependendo de fatores tais como estereorregularidade e simetria, dentre outros, os polímeros irão apresentar maior ou menor tendência a cristalizar. A relação entre a região amorfa e cristalina de um polímero é expressa em termos de porcentagem de cristalinidade ou grau de cristalinidade. O grau de cristalização (X_c) é avaliado a partir do pico endotérmico correspondente à fusão cristalina. O cálculo é baseado na quantidade efetiva de cristalinidade do componente. Com relação ao grau de cristalinidade, ES-58004, foi o que apresentou maior valor em relação às demais poliolefinas. A variação da porcentagem de cristalinidade irá afetar diretamente diversas propriedades do material o que poderá influenciar nas propriedades dos nanocompósitos obtidos, o que indica que a mesma apresenta regiões cristalinas mais ordenadas. Esses resultados também foram observados por RMN de alto campo em que o ES-58004 apresentou um único sinal característico de um material, que apresenta maior grau de ordenação das cadeias poliméricas, gerando uma estrutura altamente cristalina.

A determinação das temperaturas de fusão cristalina T_m , de cristalização (T_c) e de degradação térmica das poliolefinas comerciais foram obtidas visando à caracterização dessas temperaturas, que servirão como padrão para as possíveis modificações, quando da obtenção dos nanocompósitos.

5.3.6. Análise Termogravimétrica

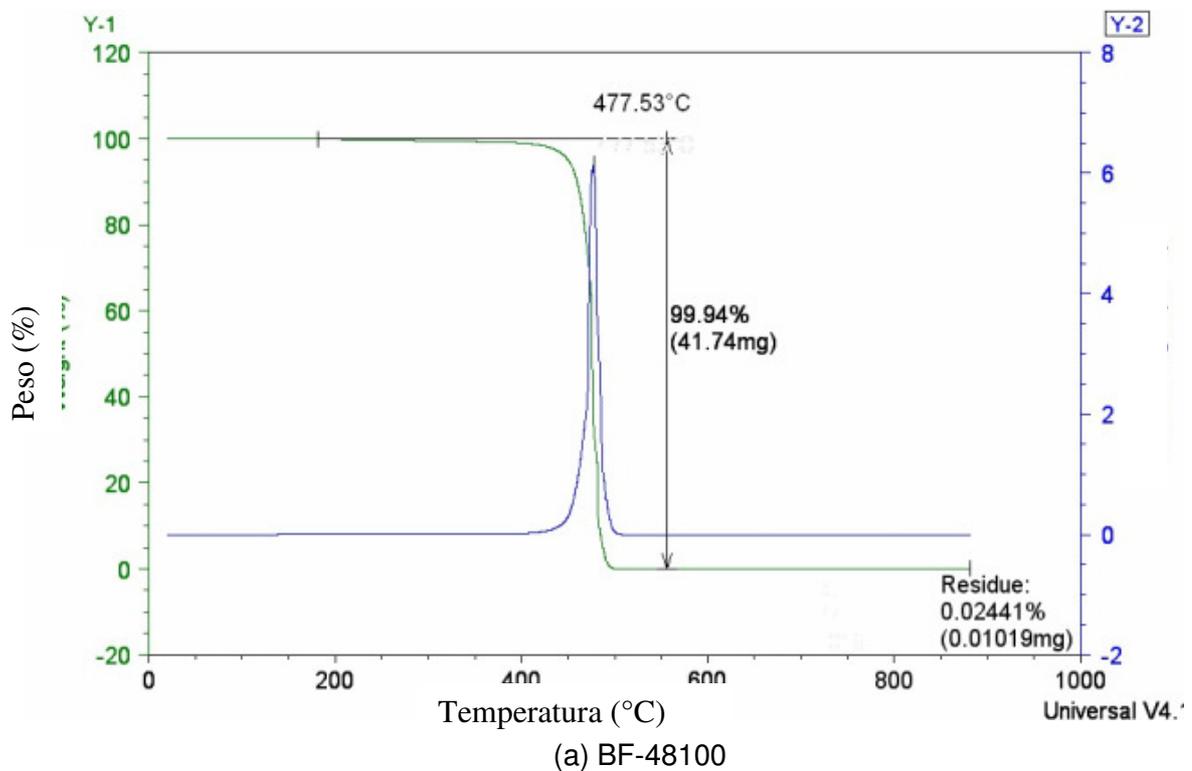
A análise termogravimétrica das poliolefinas comerciais forneceram a temperatura on set de degradação térmica desses polímeros. O degrau correspondente à diferença Tf-Ti permite obter dados quantitativos sobre a variação de massa sofrida pela amostra. As temperaturas on set para as poliolefinas foram as seguintes:

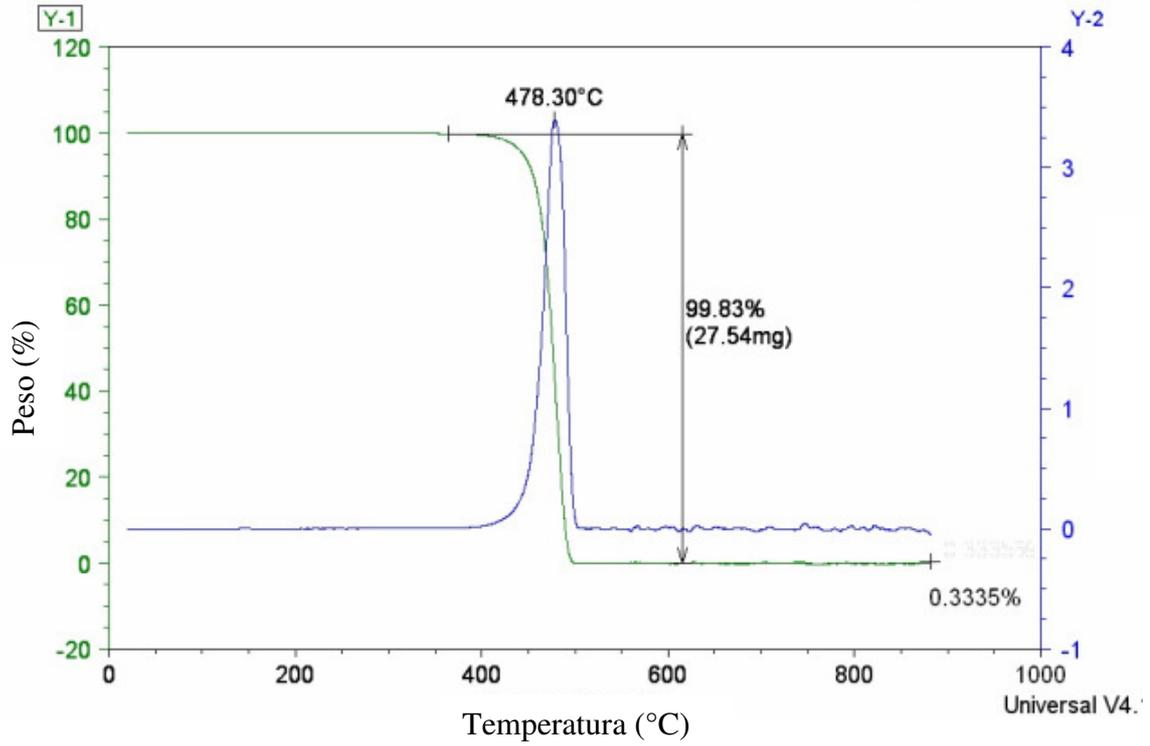
❖ BF-48100: 477,53°C

❖ EI-60070: 478,30°C

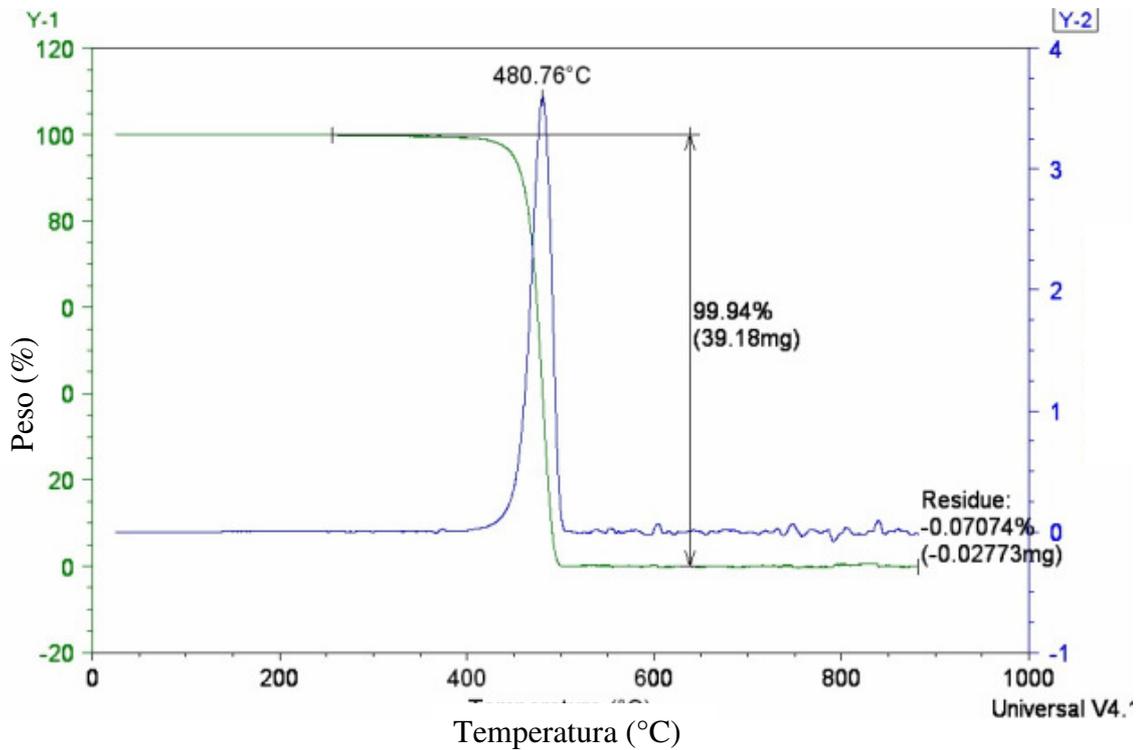
❖ ES-58004: 480,76°C

As curvas termogravimétricas das poliolefinas BF-48100, EI-60070 e ES-58004 encontram-se na Figura 37.





(b) EI-60070



(c) ES-58004

Figura 37: Curvas Termogravimétricas das poliolefinas (BF-48100 (a), EI-60070 (b) e ES-58004 (c))

5.4. PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS E NANOCOMPÓSITOS (ETAPA 6)

Nesta Tese foram empregadas diferentes condições (câmara de mistura), extrusora mono e dupla-rosca e parâmetros (taxa de cisalhamento (60 e 90 rpm)) de processamento com o objetivo de obter nanocompósitos poliméricos por meio de intercalação por fusão com propriedades superiores aos polímeros convencionais. Devido ao interesse industrial, o desenvolvimento de um material que desperte interesse mercadológico, potencializa o horizonte de aplicação das resinas, as quais são destinadas a diferentes segmentos da indústria.

A viscosidade do material está diretamente relacionada com o valor de torque obtido a partir de processamento do material fundido. Esses valores influenciam na morfologia do sistema. Portanto, testes preliminares envolvendo variações das condições e parâmetros de processamento podem influenciar nas características dos materiais obtidos.

Estudos preliminares envolvendo o preparo das composições foram efetuados em um Reômetro de Torque acoplado à câmara de mistura variando-se: temperatura de processamento, velocidade de rotação e tempo de mistura. Foi observada a variação de torque em função do tempo para os diferentes tipos de polietileno. A primeira corrida foi efetuada com 20 minutos onde a partir de 10 minutos não foram observadas mudanças significativas no valor do torque. Desta forma, foi estipulado para esses testes o tempo total de 10 minutos, que se mostrou suficiente para a estabilização do torque do material fundido, indicando homogeneização do material. A temperatura inicial testada para todas as resinas foi de 190 °C. Apenas EI-60070 apresentou total fluidez e coloração uniforme. Durante o processamento foi observada a variação de torque em função do tempo. Maior tensão de cisalhamento foi necessária no início do processo visto que os grânulos no interior da câmara se encontravam em estado sólido, oferecendo maior resistência mecânica e conseqüentemente um alto valor de torque. Posteriormente foi possível observar uma redução progressiva do torque, indicando que a resistência do material diminuiu em função do processamento no estado fundido. Não foi observado indícios de degradação da amostra nas temperaturas testadas, visto que a curva de torque não apresentou um decréscimo pronunciado.

Após adequar as condições reológicas durante o processamento em câmara de mistura para os materiais puros e com carga, essas condições foram utilizadas para o processamento em extrusora. Como as placas utilizadas para o preparo dos corpos de prova e realização dos ensaios físicos-mecânicos eram industriais, houve necessidade de se obter uma série de misturas HDPE/argila organofílica para cada tipo de material, para tanto foram empregados extrusora mono e dupla rosca.

No processamento realizado em extrusora, os materiais foram colocados no funil de alimentação, simultaneamente, que por gravidade foram transportados à zona de compressão. A resina semi-fundida, ao atingir a zona de compressão, foi comprimida até a fusão do material. A zona seguinte homogeneizou o material, sendo este forçado a passar por meio do orifício de uma matriz capilar, localizada na extremidade do cilindro da extrusora. Todo conjunto do equipamento foi criteriosamente avaliado e limpo para melhorar a produtividade dos compósitos e nanocompósitos obtidos, seguindo o processo operacional padrão (POP). A Figura 38 mostra os materiais obtidos em extrusora mono e dupla rosca, sem e com a adição de agente compatibilizante.



(a)



(b)



(c)

Figura 38: (a) Materiais obtidos em extrusora mono e dupla rosca, (b) sem adição de agente compatibilizante e (c) com adição de agente compatibilizante

5.5. CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS EMPREGANDO ARGILA COMERCIAL (ETAPA 7)

Os compósitos e nanocompósitos obtidos por fusão empregando diferentes condições de processamento e parâmetros de processamento a velocidades de 60 e 90 rpm foram caracterizados por difração de raios X. Apenas os materiais obtidos em extrusora mono e dupla rosca com e sem o emprego de agente compatibilizante foram caracterizados por DRX, análise térmica e propriedades mecânicas (resistência ao impacto e módulo de flexão) bem como propriedades óticas e morfológicas.

Uma estratégia utilizada pelas indústrias para obtenção de nanocompósitos, encontra-se na preparação desses materiais empregando o processo de intercalação por fusão. O sucesso desse caminho está identificado pela verificação ótima das condições de processamento, as quais podem promover a esfoliação e /ou intercalação das camadas de aluminossilicato. A dispersão da carga na matriz polimérica sofre a influência do tipo de condição e parâmetro de processamento empregado [138, 139]. A forma da dispersão das argilas na matriz polimérica influencia diretamente nas propriedades dos nanocompósitos obtidos. A técnica de DRX é normalmente empregada para obter informações preliminares sobre a dispersão e cristalização da argila e do polímero.

5.5.1 Caracterização dos nanocompósitos quanto às propriedades estruturais empregando difração de raios x

5.5.1.1. Análise por Difração de Raios X dos sistemas HDPE/argila organofílica obtidos em diferentes condições e parâmetros de processamento

A técnica de difração de raios X vem sendo empregada para identificar a estrutura do nanocompósito por meio do monitoramento da posição, forma e intensidade da reflexão basal das camadas de argilomineral [56]. A posição do pico referente ao pico cristalino (d_{001}) é usada para calcular a distância interlamelar na argila [56, 140, 141], que é um indicativo da forma da dispersão (quanto maior a

distância interlamelar, melhor será a dispersão). A posição, forma e a intensidade do pico informam sobre a regularidade de dispersão [56]. À medida que a distância interlamelar aumenta, o estudo sistemático da dispersão fica mais difícil, uma vez que ocorre alargamento do pico e diminuição de sua intensidade. Essas considerações foram empregadas para o estudo sistemático dos sistemas estudados e interpretação dos resultados.

De acordo com WANG E WILKIE [142], em uma mistura imiscível polímero-argila, o espaçamento d_{001} deve ser idêntico ao da argila pura; se um nanocompósito é formado o espaçamento d_{001} deve ser superior ao da argila. Segundo esses autores dois casos são possíveis: um pico é visto para valores de d_{001} maiores do que da argila não tratada, indicando uma estrutura intercalada, ou nenhum pico é visto, o qual pode indicar uma estrutura esfoliada.

5.5.1.2. Análise por Difração de Raios X dos sistemas HDPE/argila organofílica obtidos em extrusora dupla-rosca a 60 e 90 rpm

As Figuras 39, 40 e 41 apresentam as curvas de difração de Raios X dos sistemas HDPE, BF-48100, EI-60070 e ES-58004 /argila organofílica comercial (argila B) obtidos em extrusora dupla-rosca, empregando diferentes parâmetros de processamento e a Tabela 16 apresenta os valores de d_{001} desses materiais.

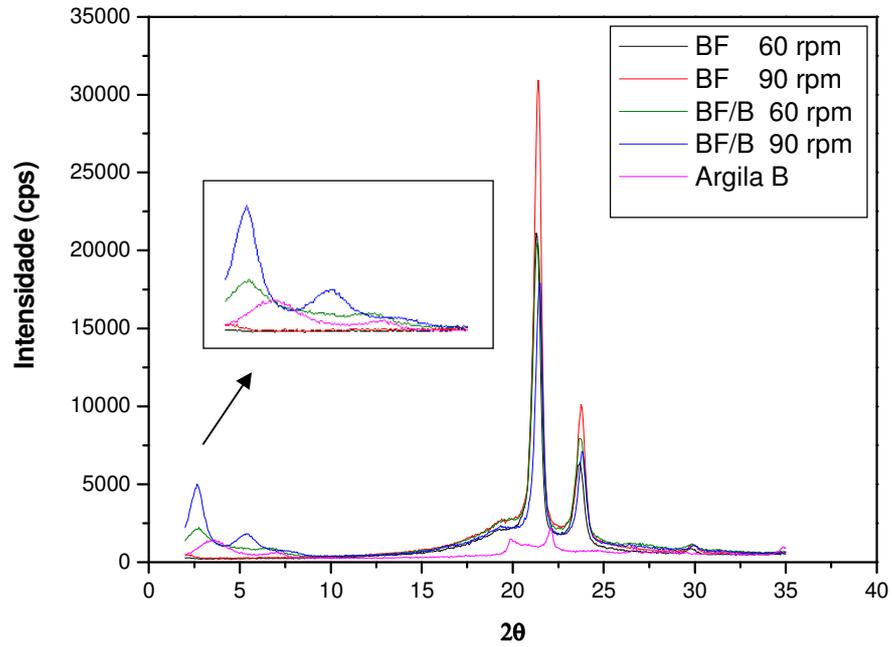


Figura 39: Difração de raios X dos nanocompósitos de BF-48100 e argila B após processamento em extrusora dupla-rosca a 60 e 90 rpm

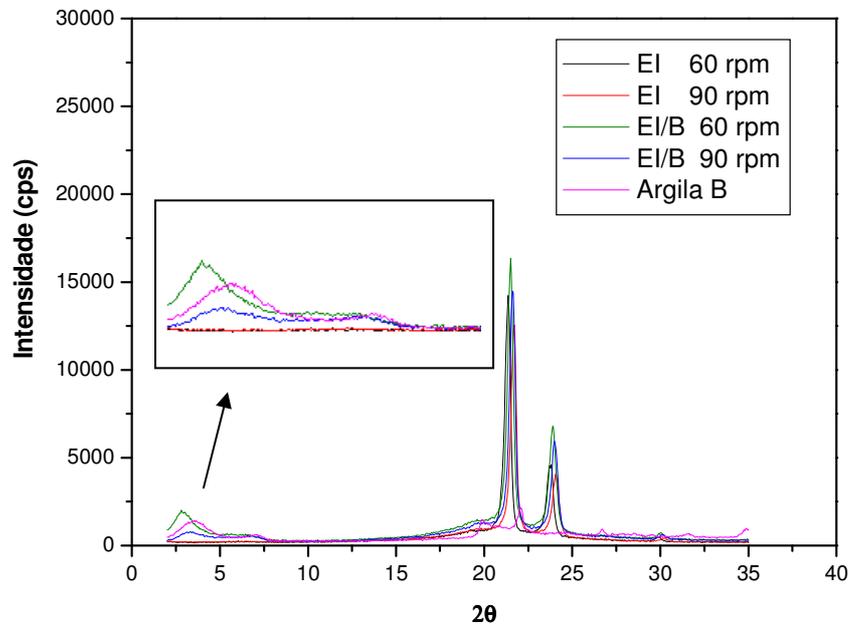


Figura 40: Difração de raios X dos nanocompósitos de EI-60070 e argila B após processamento em extrusora dupla-rosca a 60 e 90 rpm

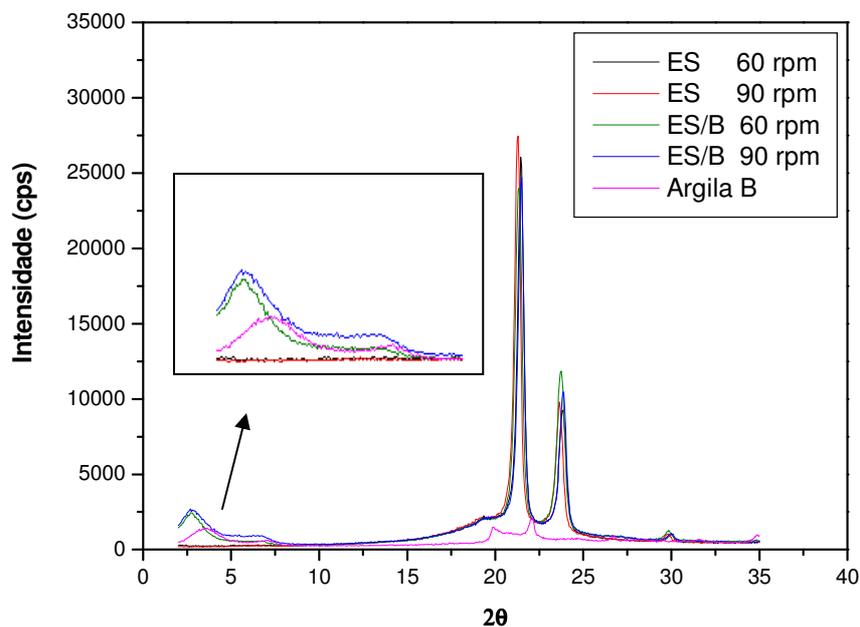


Figura 41: Difração de raios X dos nanocompósitos de ES-58004 e argila B após processamento em extrusora dupla-rosca a 60 e 90 rpm

Tabela 16: Espaçamento basal dos nanocompósitos obtidos em extrusora dupla-rosca

<i>Amostra</i>	<i>Extrusão</i>	<i>Rotação</i> (rpm)	<i>XRD</i>	
			2θ	d-spacing(Å)
Argila (B)	-	-	3,20	27,60
BF-48100/ argila B	Dupla-rosca	60	2,75	32,13
		90	2,65	33,30
EI-60070/ argila B	Dupla-rosca	60	2,80	31,50
		90	3,10	28,50
ES-58004/ argila B	Dupla-rosca	60	2,75	32,13
		90	2,70	32,70

Os resultados observados demonstraram que a argila foi dispersa nas matrizes de polietileno e algumas mudanças em seus difratogramas foram detectadas. O deslocamento do pico de difração para menores ângulos foi observado para todos os nanocompósitos de HDPE/argila organofílica em todos os parâmetros de processamento empregados. Essas mudanças sugerem a presença de uma estrutura híbrida parcialmente intercalada e esfoliada, as quais podem contribuir para as propriedades mecânicas dos nanocompósitos obtidos. Apenas para EI-60070 o efeito dos diferentes parâmetros de processamento empregados foi detectado, a 60 rpm o deslocamento do pico de difração para menores ângulos foi maior ($2,80^\circ$) do que a 90 rpm ($3,1^\circ$), indicando que apenas para essa resina os diferentes parâmetros de processamento empregados foram sensíveis aos resultados para obtenção dos nanocompósitos. Mesmo assim, esse pequeno aumento da distância basal entre planos (d_{001}) pode indicar uma pequena intercalação das cadeias de PE entre as camadas da argila, não descartando a possibilidade de uma estrutura híbrida parcialmente esfoliada e intercalada [124,125].

5.5.1.3. Análise por Difração de Raios X dos sistemas HDPE/argila organofílica obtidos em extrusora mono-rosca a 60 e 90 rpm

A DRX dos sistemas HDPE, BF-48100, EI-60070 e ES-58004 /argila organofílica comercial obtidos em extrusora mono-rosca, empregando diferentes parâmetros de processamento, encontram-se representados nas Figuras 42, 43 e 44, respectivamente e a Tabela 17 apresenta os valores de d_{001} para esses sistemas.

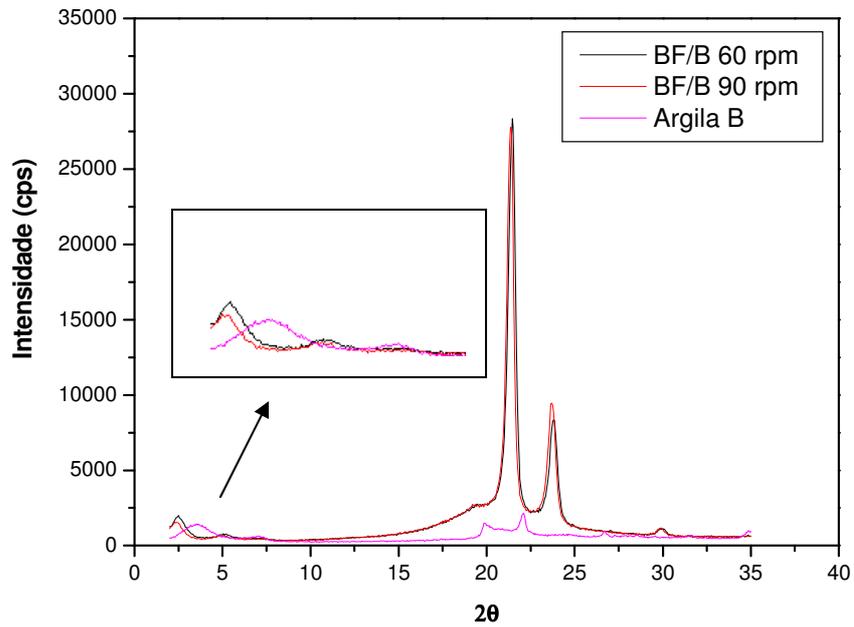


Figura 42: Difração de raios X dos nanocompósitos de BF-48100 e argila B após processamento em extrusora mono-rosca a 60 e 90 rpm

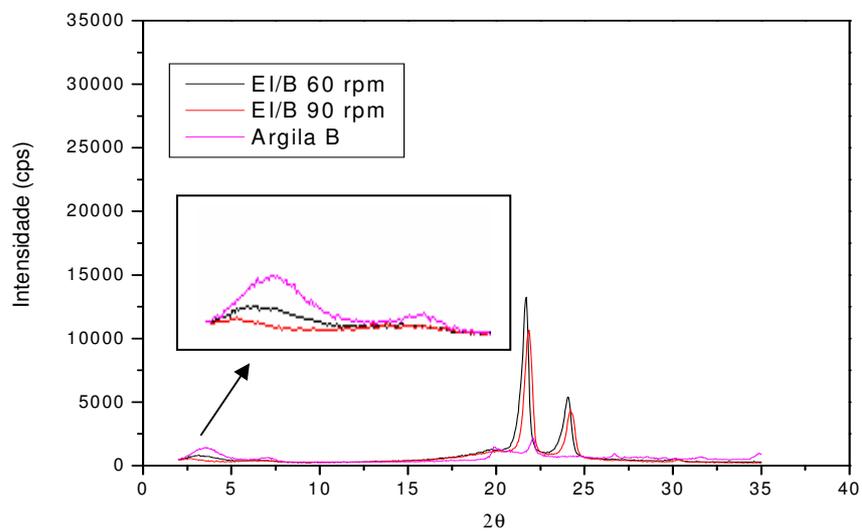


Figura 43: Difração de raios X dos nanocompósitos de EI-60070 e argila B após processamento em extrusora mono-rosca a 60 e 90 rpm

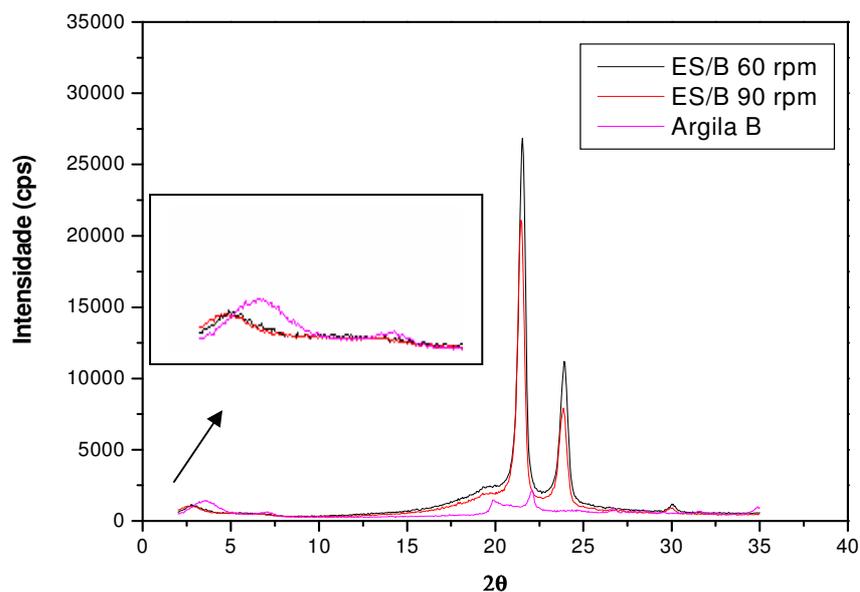


Figura 44: Difração de raios X dos nanocompósitos de ES-58004 e argila B após processamento em extrusora mono-rosca a 60 e 90 rpm

Tabela 17: Espaçamento basal dos nanocompósitos obtidos em extrusora mono-rosca

<i>Material</i>	<i>Extrusão</i>	<i>Rotação</i> (rpm)	<i>XRD</i>	
			2θ	d-spacing(Å)
Argila (OMMT)			3,20	27,60
BF-48100/ OMMT	Mono-rosca	60	2,50	35,30
		90	2,30	38,40
EI-60070/ OMMT	Mono-rosca	60	3,15	28,00
		90	2,70	32,70
ES-58004/ OMMT	Mono-rosca	60	2,75	32,10
		90	2,65	33,30

Por meio da análise dos resultados de deslocamento de picos de difração, na região de d_{001} , observou-se que para todas as resinas estudadas ocorreu um deslocamento do pico de difração para menores ângulos, independente dos parâmetros de processamento empregados, obtendo nanocompósitos intercalados e esfoliados, porém com maior espaçamento basal que os materiais nanocompósitos obtidos em extrusora dupla-rosca. Esse efeito pode ser ainda melhor observado para BF-48100, cuja intensidade do pico de difração para o material obtido a 90 rpm foi de $2,30^\circ$, com espaçamento basal de $38,40 \text{ \AA}$, indicando um maior caráter de esfoliação. Apenas para o sistema EI-60070 obtido a 90 rpm foi observado maior espaçamento basal, sendo essa resina mais uma vez influenciada pelo parâmetro de processamento empregado.

A Tabela 17 apresentou os resultados de intensidade dos picos de difração em escala de 2θ sendo referentes aos espaçamentos basais, picos do plano (d_{001}) da argila dos nanocompósitos obtidos em extrusora mono-rosca. Baseado nos resultados observados verificou-se que o efeito da estrutura dos polietilenos estudados foi mais importante para promover a obtenção dos nanocompósitos, bem como a dispersão da argila do que a influência dos parâmetros de processamento, sendo apenas observada para EI-60070. Aparentemente, se o polímero usado apresenta características estruturais específicas, o espaçamento basal da argila pode ser afetado significativamente pela taxa de cisalhamento empregada. Mas, em alguns casos, pode ser possível que a taxa de cisalhamento não seja relevante em uma determinada condição de processamento.

5.5.2. Estudo da influência da variação das condições e parâmetros de processamento

O comportamento fenomenológico do processo de intercalação e / ou esfoliação da dispersão da argila pode ser entendido por meio de dois mecanismos: o primeiro está relacionado com a abertura das camadas da argila; o segundo processo consiste na esfoliação, via intercalação dos polímeros por fusão. Nesse estágio, uma pequena quantidade de polímero movimenta-se para o espaço

interlamelar dos platelets. Durante o processamento, os dois mecanismos ocorrem simultaneamente [138].

A intercalação promove o aumento no espaçamento interlamelar e o efeito de repulsão nas camadas da argila. O efeito de intercalação e / ou esfoliação depende da tensão de cisalhamento empregada bem como da difusão do polímero entre as lamelas da argila. Avaliando essa afirmativa pode-se verificar que todas as variáveis testadas nessa Tese (taxa de cisalhamento e condições de processamento) bem como a estrutura dos polietilenos foram fatores relevantes para a obtenção dos nanocompósitos obtidos. A seguir, serão abordadas a influência dessas variáveis na obtenção dos nanocompósitos estudados nessa Tese.

5.5.2.1. Estudo da influência dos parâmetros de processamento

Vários tipos de parâmetros de processamento tais como temperatura, viscosidade da matriz polimérica, tempo de mistura e tensão de cisalhamento são importantes para que ocorra o processo de esfoliação da argila. A temperatura, tempo de mistura, podem ser usados como parâmetros essenciais para o processo de intercalação e esfoliação da argila na matriz polimérica.

Por meio dos resultados observados por DRX, verificou-se que a argila foi incorporada à matriz polimérica. Os resultados mostraram que apenas para os nanocompósitos de EI-60070/argila organofílica o espaçamento basal da argila foi afetado significativamente pelas mudanças nos parâmetros de processamento. Entretanto, quando as matrizes poliméricas de BF-48100 e ES-58004 foram empregadas, esse efeito não foi relevante. Por meio desse estudo foi possível verificar a importância da avaliação dos parâmetros de processamento durante a obtenção de nanocompósitos, empregando diferentes tipos de matrizes poliméricas. O nível de intercalação foi bem similar para todos os materiais obtidos.

Foi possível observar que tanto para 60 quanto para 90 rpm, empregando extrusora mono-roscas, o efeito de esfoliação foi maior para a resina BF-48100, um maior teor de esfoliação foi observado, principalmente a 90 rpm apresentando um espaçamento basal (d_{001}) de 38,40 Å, o que pode caracterizar um material bem esfoliado.

5.5.2.2. Estudo da influência da variação das condições de processamento

As duas condições de processamento empregadas foram efetivas para aumentar o espaçamento basal da argila. A melhor dispersão das camadas da argila foi observada para o processamento empregando extrusora mono-roscas devido aos deslocamentos para menores ângulos de difração observados. Porém, a eficiência da delaminação não foi somente atribuída a essa dependência. Aparentemente, o aumento do espaçamento basal das camadas do aluminossilicato pode ter sido afetado pelas características dos polímeros que foram empregados. Nesse estudo, a melhor condição de processamento foi observada para a combinação do sistema BF-48100/argila organofílica e o processamento, empregando extrusora mono-roscas.

A obtenção de nanocompósitos de HDPE/argila organofílica empregando diferentes condições de processamento (extrusora mono e dupla-roscas) gerou nanocompósitos intercalados e esfoliados. A efetiva incorporação da argila na matriz polimérica foi observada. Os resultados de DRX mostraram que a variação nas condições de processamento são capazes de afetar a delaminação da argila na matriz polimérica e conseqüentemente alterar as propriedades do produto final. Os nanocompósitos obtidos em extrusora mono-roscas propiciaram a obtenção dos materiais nanocompósitos esfoliados e intercalados. O nanocompósito de BF-48100/argila organofílica apresentou um elevado grau de esfoliação, formando praticamente uma estrutura parafínica entre as lamelas da argila [127], quando comparado às demais resinas. Por meio desse estudo foi possível observar que a melhor condição de processamento obtida para BF-48100 foi o emprego da extrusora mono-roscas. Porém, a eficiência da delaminação da argila pode não ser

atribuída por meio dessa dependência. Aparentemente, o aumento no espaçamento interlamelar também pode ter sido afetado pelas características estruturais do polietileno.

Para o processamento com argila tratada em laboratório obtida a partir do protocolo de tratamento desenvolvido nessa Tese, bem como o processamento em escala industrial, foi empregado o processamento utilizando extrusora mono-roscas, que apresentou resultados bastante significativos, quando da obtenção dos nanocompósitos.

5.5.2.2.1. Análise por Difração de Raios X dos sistemas HDPE/argila organofílica obtidos em processamento empregando Haake/extrusora mono-roscas

As análises de DRX dos sistemas HDPE, BF-48100, EI-60070 e ES-58004 /argila organofílica comercial obtidos em processamento, empregando Haake / extrusora mono-roscas a 90 rpm, encontram-se representados nas Figuras 45, 46 e 47 respectivamente e a Tabela 18 apresenta os valores de d_{001} para esses sistemas.

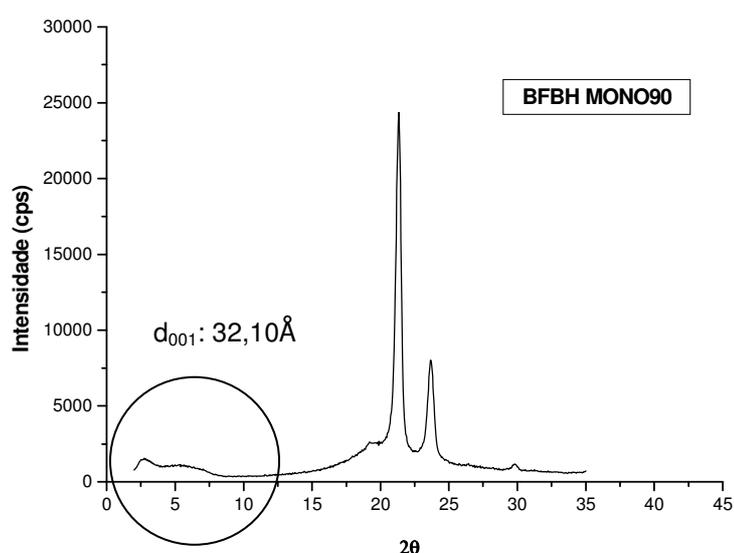


Figura 45: Difração de raios X dos nanocompósitos de BF-48100 e argila B após processamento em Haake / extrusora mono-roscas a 90 rpm

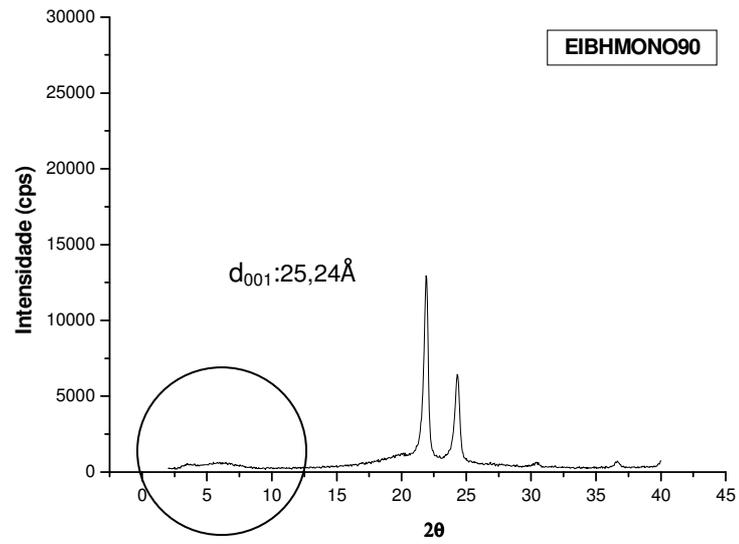


Figura 46: Difração de raios X dos nanocompósitos de EI-60070 e argila B após processamento em Haake / extrusora mono-roscas a 90 rpm

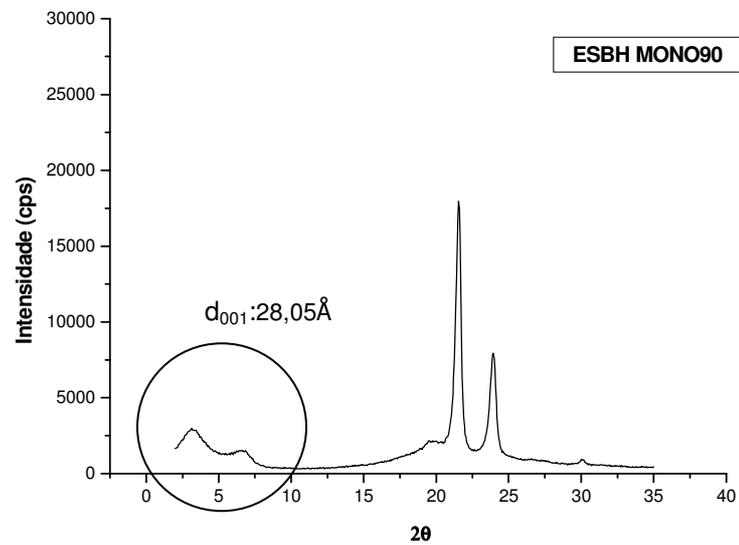


Figura 47: Difração de raios X dos nanocompósitos de ES-58004 e argila B após processamento em Haake / extrusora mono-roscas a 90 rpm

Tabela 18: Espaçamento basal dos nanocompósitos obtidos em Haake / extrusora mono-rosca a 90rpm

<i>Amostra</i>	<i>Processo</i>	<i>Rotação</i> (rpm)	<i>XRD</i>	
			2 θ	d-spacing(Å)
Argila (B)	-	-	3,20	27,60
BF-48100/ argila B/ Haake + Mono (BFBH Mono 90)	Haake/ Mono-rosca	90	2,75	32,13
EI-60070/ argila B/ Haake + Mono (EIBH Mono 90)	Haake/ Mono-rosca	90	3,50	25,24
ES-58004/ argila B/ Haake + Mono (ESBH Mono 90)	Haake/ Mono-rosca	90	3,15	28,05

Para os nanocompósitos obtidos por meio da união desses dois tipos de processamento operando a 90rpm, apenas para BF-48100, foi observado um maior grau de esfoliação, devido ao aumento do espaçamento interlamelar quando comparado às demais resinas empregadas. Mais uma vez pode-se observar que as condições de processamento bem como a estrutura dos tipos de polietilenos empregados, como por exemplo, do copolímero (devido suas ramificações), foram fatores importantes para a obtenção dos sistemas nanocompósitos estudados nessa Tese.

5.5.2.2.2. Análise por Difração de Raios X dos sistemas HDPE/argila organofílica empregando agente compatibilizante e processamento em mono e dupla-rosca a 90 rpm.

Para aumentar a possibilidade do efeito de intercalação da cadeia polimérica com a argila, o aumento do espaçamento basal é requerido. Sob condições de cisalhamento, durante o processamento, as camadas da argila podem ter maior facilidade de dispersar-se quando apresentam espaçamento basal maior.

Para tentar promover ainda mais a separação das camadas do aluminossilicato, a literatura propõe a utilização de agentes compatibilizantes capazes de promover a afinidade do polímero com a carga. Conforme mencionado na etapa 3, os mais empregados são EVA e PE graftizado com anidrido maleico (PE-g-AM).

O agente compatibilizante proposto nessa Tese ainda não foi encontrado na literatura como agente compatibilizante, para obtenção de nanocompósitos poliméricos de PE/argila organofílica, sendo os resultados obtidos importantes para trabalhos futuros.

O carbonato de propileno, já caracterizado anteriormente na etapa 3 por RMN é um éster que devido a sua estrutura química pode apresentar maior afinidade com a argila.

As Figuras 48, 49 e 50 apresentam os difratogramas dos materiais HDPE (BF-48100, EI-60070 e ES-58004) /argila organofílica comercial obtidos em extrusora mono – rosca e as Figuras 51, 52 e 53 apresentam os difratogramas dos materiais HDPE (BF-48100, EI-60070 e ES-58004) /argila organofílica comercial obtidos em extrusora dupla-rosca com a presença de agente compatibilizante. A Tabela 19 apresenta os valores de d_{001} para esses sistemas.

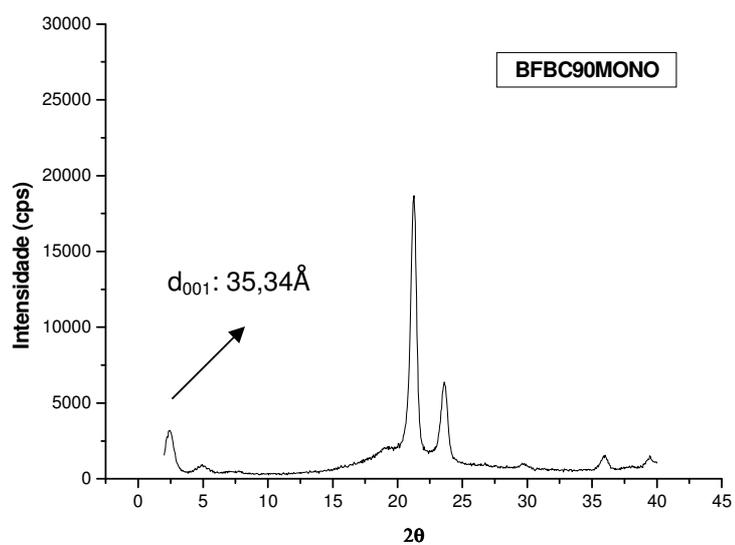


Figura 48: Difração de raios X dos nanocompósitos de BF-48100/argila/Agente compatibilizante (AC) em extrusora mono-rosca a 90 rpm

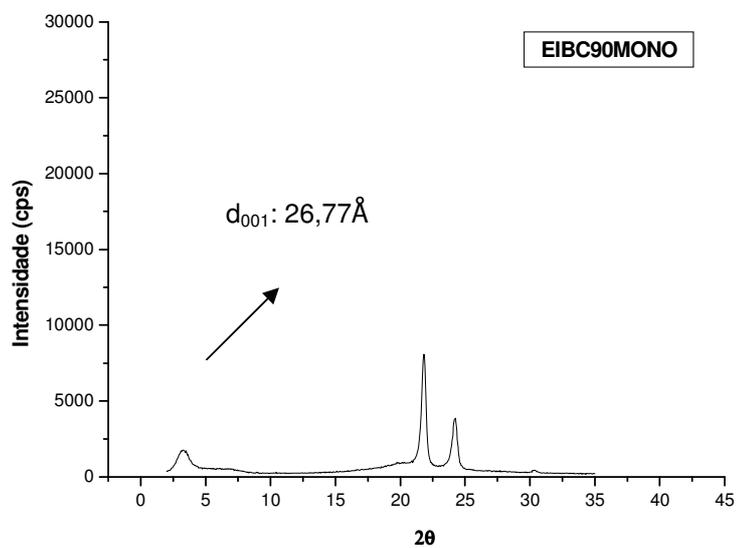


Figura 49: Difração de raios X dos nanocompósitos de EI-60070/argila/Agente compatibilizante (AC) em extrusora mono-rosca a 90 rpm

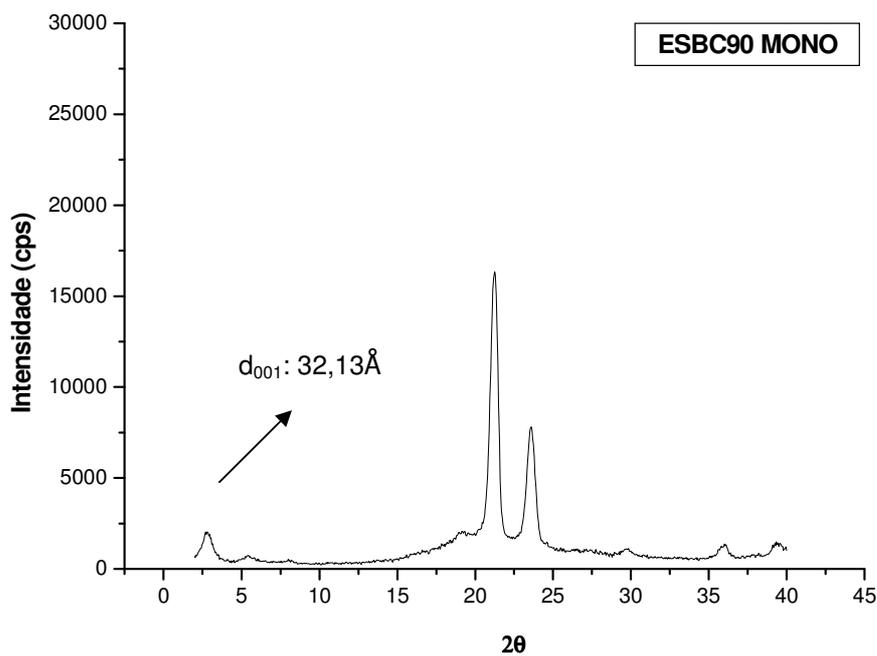


Figura 50: Difração de raios X dos nanocompósitos de ES-58004/argila/Agente compatibilizante (AC) em extrusora mono-rosca a 90 rpm

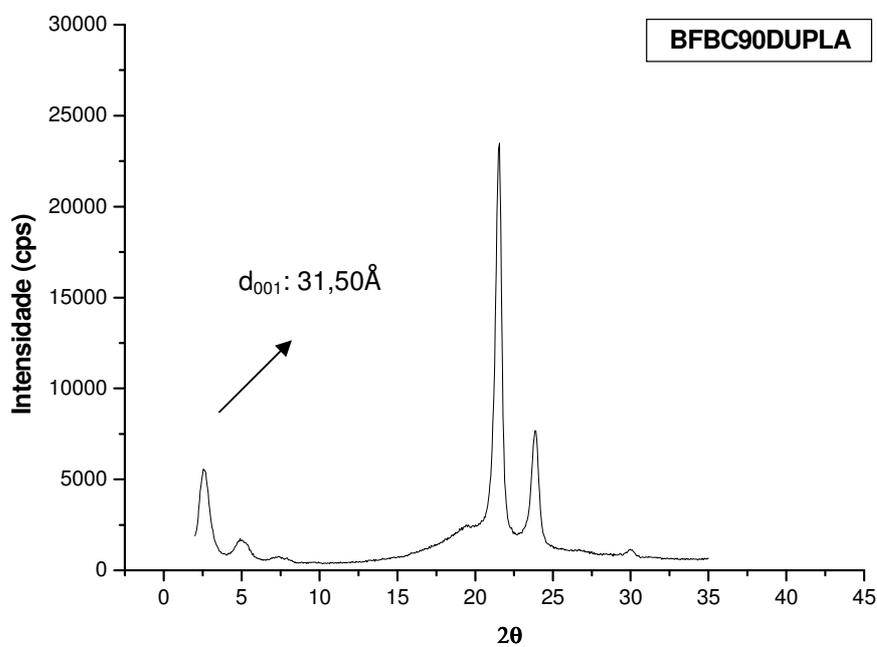


Figura 51: Difração de raios X dos nanocompósitos de BF-48100/argila/Agente compatibilizante (AC) em extrusora dupla-rosca a 90 rpm

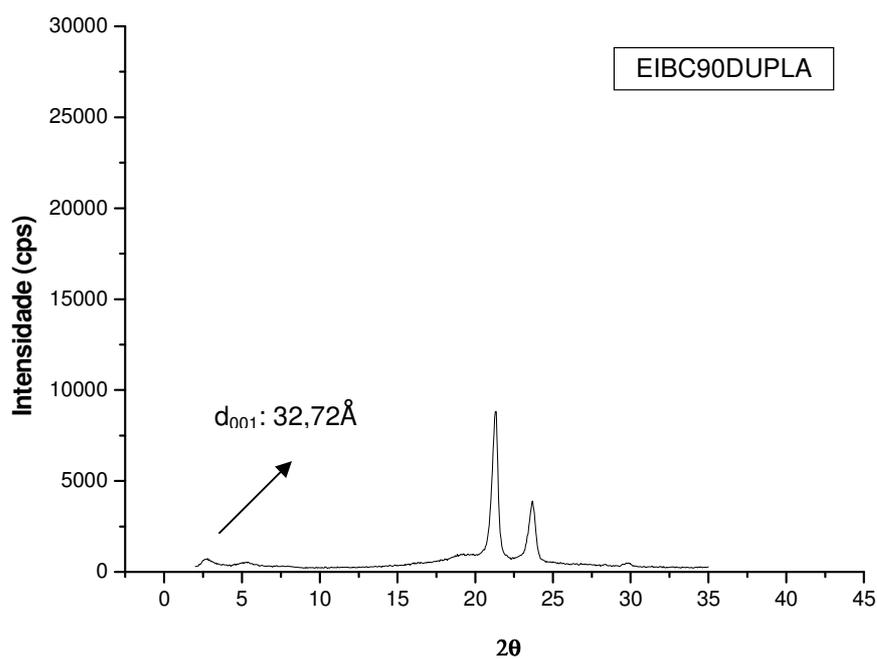


Figura 52: Difração de raios X dos nanocompósitos de EI-60070/argila/Agente compatibilizante (AC) em extrusora dupla-rosca a 90 rpm

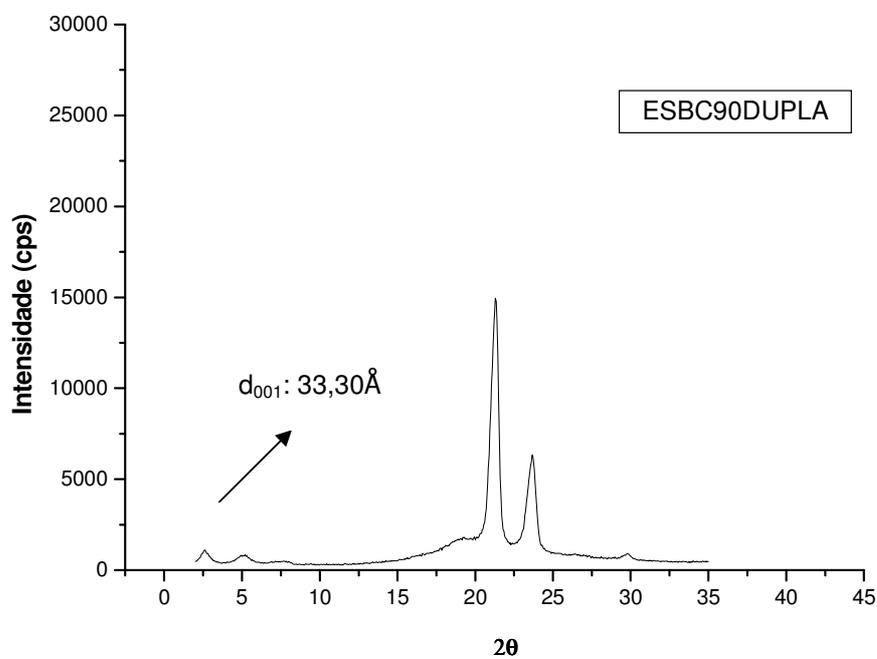


Figura 53: Difração de raios X dos nanocompósitos de ES-58004/argila/Agente compatibilizante (AC) em extrusora dupla-rosca a 90 rpm

Tabela 19: Espaçamento basal dos nanocompósitos obtidos em extrusora mono-rosca e dupla-rosca empregando agente compatibilizante

<i>Amostra</i>	<i>Extrusão</i>	<i>Rotação</i>	<i>XRD</i>	
		(rpm)	2 θ	d-spacing (Å)
Argila (B)	-	-	3,2	27,60
Argila + Agente Compatibilizante (BC)	-	-	5,0	15,00
BF-48100/ argila B/ Agente Compatibilizante (AC)	Mono-rosca	90	2,50	35,34
	Dupla-rosca	90	2,80	31,50
EI-60070/ argila B/Agente Compatibilizante (AC)	Mono-rosca	90	3,30	26,77
	Dupla-rosca	90	2,70	32,72
ES-58004/ argila B/Agente Compatibilizante (AC)	Mono-rosca	90	2,75	32,13
	Dupla-rosca	90	2,65	33,30

O espaçamento basal (d_{001}) da argila Viscogel B₈ é de 27,60 Å sendo indicado pelo pico de difração 2 θ : 3,2° e da argila com agente compatibilizante conforme indicado na etapa 3 por análise de DRX de 15,00 Å, sendo indicado pelo pico de difração 2 θ : 5°. A mudança do pico de difração para menores ângulos foi observada para todos os sistemas empregando BF-48100, EI-60070 e ES-58004/ agente compatibilizante/ argila organofílica, em diferentes condições de processamento a 90 rpm. Apenas EI-60070 permaneceu com d_{001} similar ao da argila. Para BF, o efeito da intercalação das cadeias polares do polímero com a argila foi mais pronunciado em processamento empregando extrusora mono-rosca (35,34 Å). Esse fato pode ter sido característico da própria resina, a qual já apresenta maior mobilidade quando comparada às demais resinas, que por RMN em solução demonstraram ser altamente cristalinas, sendo o processamento (mono-rosca) suficiente para a difusão do polímero nas intercamadas da argila.

A forma e a intensidade do pico de difração também informam sobre a regularidade de dispersão da argila na matriz polimérica, conforme mencionado anteriormente [56]. A partir dessa informação, por meio dos difratogramas observou-se uma diferença na intensidade dos picos de difração, os quais para d_{001} apresentam-se mais alargados e menos intensos para EIBC90MONO, ESBC90MONO, EIBC90DUPLA e ESBC90DUPLA, o que indica que a presença de agente compatibilizante pode estar facilitando a intercalação do polímero nas camadas da argila, já que os picos de difração estão bem próximos. Para os sistemas BFBC90MONO e BFBC90DUPLA, foi observado que os picos de difração são mais intensos, o que indica que o estado ordenado pode estar sendo preservado por meio da adição do agente compatibilizante, visto que a intensidade está relacionada com a regularidade das lamelas da argila. Essa característica pode impedir a total delaminação das camadas do aluminossilicato, mas gera uma estrutura híbrida, parcialmente intercalada e/ou esfoliada. Resultados similares foram observados por MAINIL e seus colaboradores [143].

Nanocompósitos formados com picos característicos em 34 Å podem indicar a presença de nanoargilas intercaladas às quais podem ser confirmadas pela presença de aglomerados [143]. Esses resultados também foram observados para o sistema em estudo, o que indica que independente da presença de agente compatibilizante, as características estruturais das resinas de polietileno empregadas, as características da argila Viscogel B₈ bem como a variação nas condições e parâmetros de processamento propiciaram a obtenção de nanocompósitos poliméricos.

O emprego de agente compatibilizante carbonato de propileno propiciou diferenças significativas na morfologia do sistema dependendo da condição de processamento empregada. A completa delaminação pode não ser obtida, porém estado de intercalação pode ser observado, gerando resultados similares com os sistemas empregando agente compatibilizante, como por exemplo, o EVA em estudos realizados [143]. Mais uma vez, pode-se confirmar que as condições de processamento são importantes para o processo de delaminação da argila, modificando a morfologia e propriedades do sistema como um todo.

5.5.2.2.3. Análise por Difração de Raios X dos sistemas HDPE/argila organofílica obtidos em processamento mono-rosca empregando argila organofílica tratada pelo protocolo desenvolvido nessa Tese

As Figuras 54 e 55 apresentam os difratogramas dos materiais HDPE, BF-48100 e ES-58004 /argila organofílica tratada obtidos em extrusora mono – rosca respectivamente. A Tabela 20 apresenta os valores de d_{001} para esses sistemas.

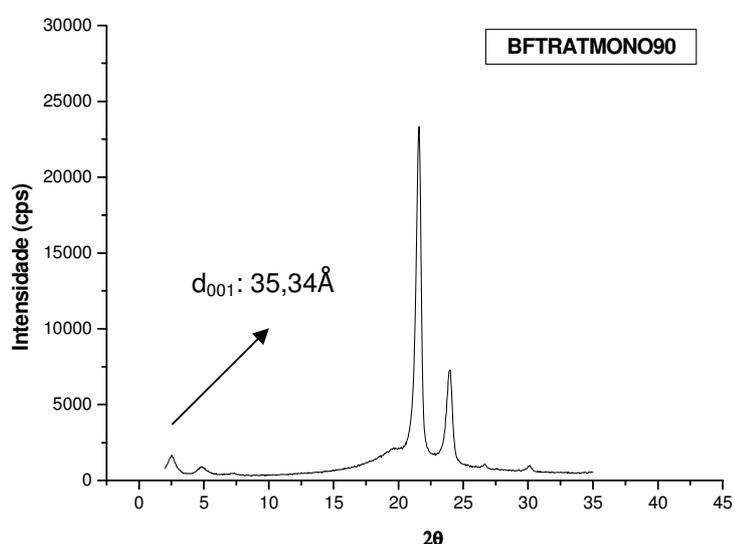


Figura 54: Difração de raios X dos nanocompósitos de BF-48100/argila tratada em processamento empregando extrusora mono-rosca a 90 rpm

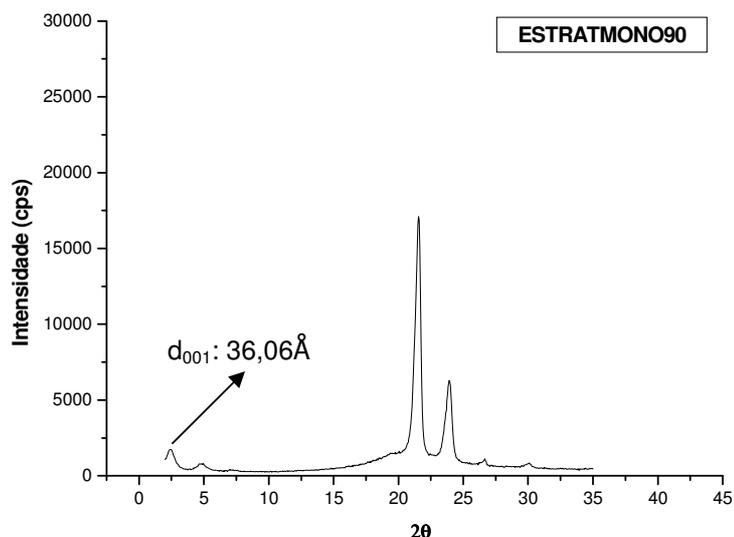


Figura 55: Difração de raios X dos nanocompósitos de ES-58004/argila tratada em processamento empregando extrusora mono-rosca a 90 rpm

Tabela 20: Espaçamento basal dos nanocompósitos obtidos em extrusora mono-rosca empregando argila organofílica tratada

<i>Amostra</i>	<i>Extrusão</i>	<i>Rotação</i> (rpm)	<i>XRD</i>	
			2θ	d-spacing(Å)
Argila Tratada	-	-	5,50	16,00
BF-48100/ argila tratada	Mono-rosca	90	2,50	35,34
ES-58004/ argila tratada	Mono-rosca	90	2,45	36,06

Como um dos objetivos da etapa 2 era promover a utilização da argila organofílica tratada na melhor condição de processamento e fazer uma correlação dos resultados com os nanocompósitos obtidos com argila comercial, verificou-se que apesar do espaçamento basal alcançado pela argila modificada ter sido menor do que o da argila comercial, tem-se que o fator primordial que atuou no processo de intercalação foi a condição de processamento empregada. A Tabela 21 apresenta os

valores de d_{001} para os sistemas obtidos com argila tratada e argila comercial. KAWASUMI e colaboradores [144], Tang e colaboradores [145] e Xu e colaboradores [146], ao estudarem sistemas de poliolefinas com argila organofílica, observaram que a inclusão de C_{16} e C_{18} na argila eram determinantes para a formação dos nanocompósitos, quando da introdução do polímero.

Tabela 21: Correlação dos resultados argila comercial/argila tratada

<i>Amostra</i>	<i>XRD</i>	
	2θ	d-spacing(Å)
Argila Tratada	5.50	16.00
Argila Comercial	3.20	27.60
BF Trat Mono	2.50	35.34
BFB90Mono	2.30	38.40

Por meio dos resultados observados, verificou-se que o processamento em extrusora com parafuso mono-rosca, propiciou a obtenção de materiais nanocompósitos delaminados. Dessa forma, pode-se verificar que tanto a modificação da argila com o protocolo empregado nessa Tese, quanto à influência das condições e parâmetros de processamento, foram fatores primordiais para a obtenção de nanocompósitos poliméricos.

5.5.2. Microscopia Ótica (MO)

A morfologia de um material polimérico depende de diversos fatores relacionados à composição do material e ao processamento. São importantes a natureza e a proporção dos componentes, condições em que foi realizada a mistura, dentre outros [147]. O estudo da morfologia em nanocompósitos em que a nanopartícula é a argila organofílica é muito importante para o material, onde através da dispersão da carga, com menor índice de aglomeração gera materiais com propriedades finais bem melhores. As Figuras 56 e 57 apresentam a micrografia de BF-48100 e a Figura 58 apresenta a análise superficial do sistema BF-48100/argila organofílica comercial, nela observa-se uma boa dispersão do aluminossilicato na matriz polimérica, não apresentando a presença de aglomerados, o que pode ter sido responsável pelas boas propriedades alcançadas por esse sistema, corroborando o observado por DRX.



Figura 56: Micrografia (MO) de BF-48100 (sem luz polarizada)



Figura 57: Micrografia (MO) de BF-48100 (com luz polarizada)



Figura 58: Micrografia (MO) de BFB90DUPLA

O exame da morfologia da superfície das amostras dos nanocompósitos de BF-48100 / argila organofílica comercial obtidas em extrusora mono e dupla-rosca com e sem a presença de agente compatibilizante foram caracterizadas por microscopia ótica, com o objetivo de verificar a modificação na cristalização do PE após a adição da carga na matriz polimérica e a aparência superficial do material. Por meio dessa ferramenta é possível obter informações sobre a morfologia e dispersão da carga na matriz polimérica [148].

A formação dos esferulitos dos nanocompósitos foi acompanhada por análise de microscopia ótica com luz polarizada. O sistema de EI-60070 foi escolhido para análise. O efeito da nucleação das partículas de argila foi evidente, atuando no tamanho dos esferulitos, os quais sofreram um decréscimo significativo com a adição da carga, quando comparado ao polímero puro (Figura 59). Esses resultados corroboram com os observados por PLALAY e seus colaboradores [149].

A diminuição nos valores de calor de fusão, também podem estar relacionados com a mudança no tamanho dos cristais, os quais modificaram a morfologia do sistema, o que corrobora com o que foi observado por microscopia ótica.

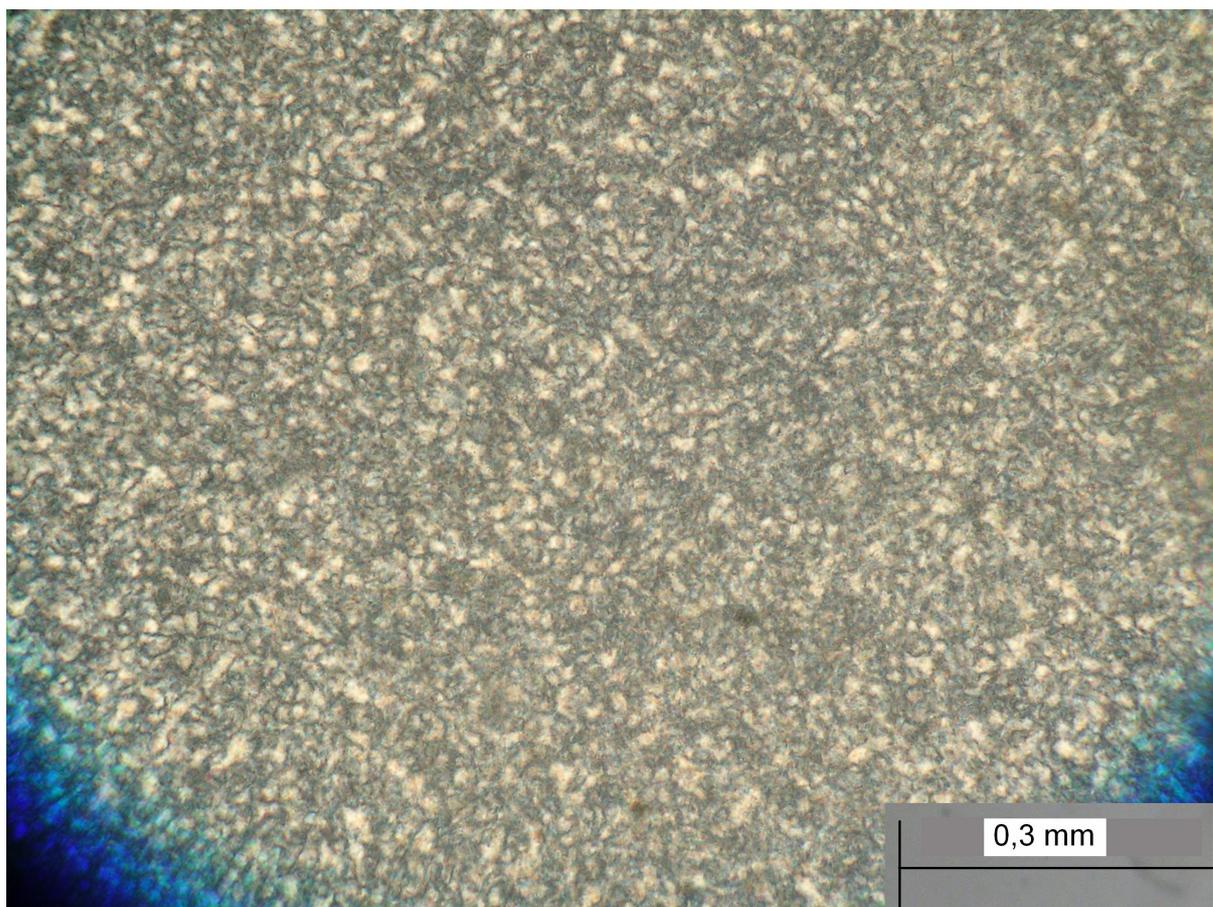


Figura 59: Micrografia (MO) de EI-60070 com luz polarizada

A verificação da alteração da morfologia do material por meio da alteração do tamanho dos cristais em duas condições de processamento, empregando extrusora e misturador podem ser observadas a seguir nas Figuras 60 e 61, respectivamente.

Por meio da análise das Figuras a seguir, observou-se que o processamento empregando misturador propicia uma maior esfoliação devido ao maior tempo de residência que é submetido o material, criando mais sítios de nucleação e conseqüentemente menor tamanho dos cristais, quando comparado ao processamento empregando extrusão em dupla-rosca.

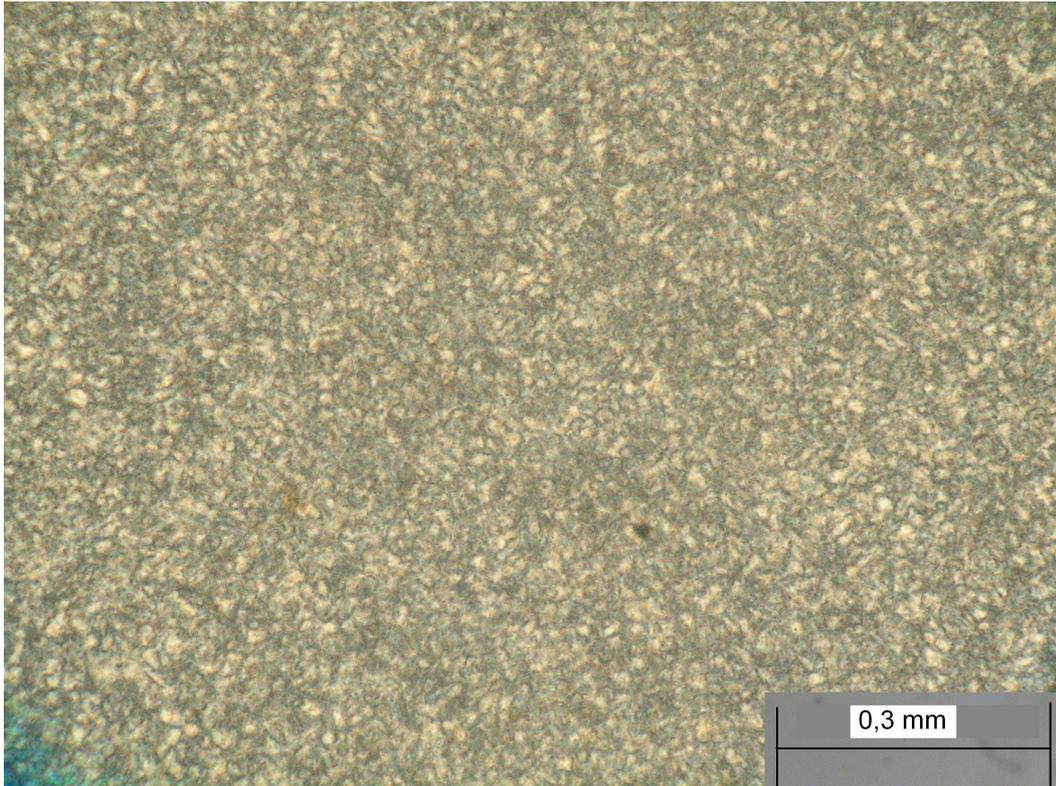


Figura 60: Micrografia de EIB90DUPLA com luz polarizada (obtido em extrusora dupla-rosca)

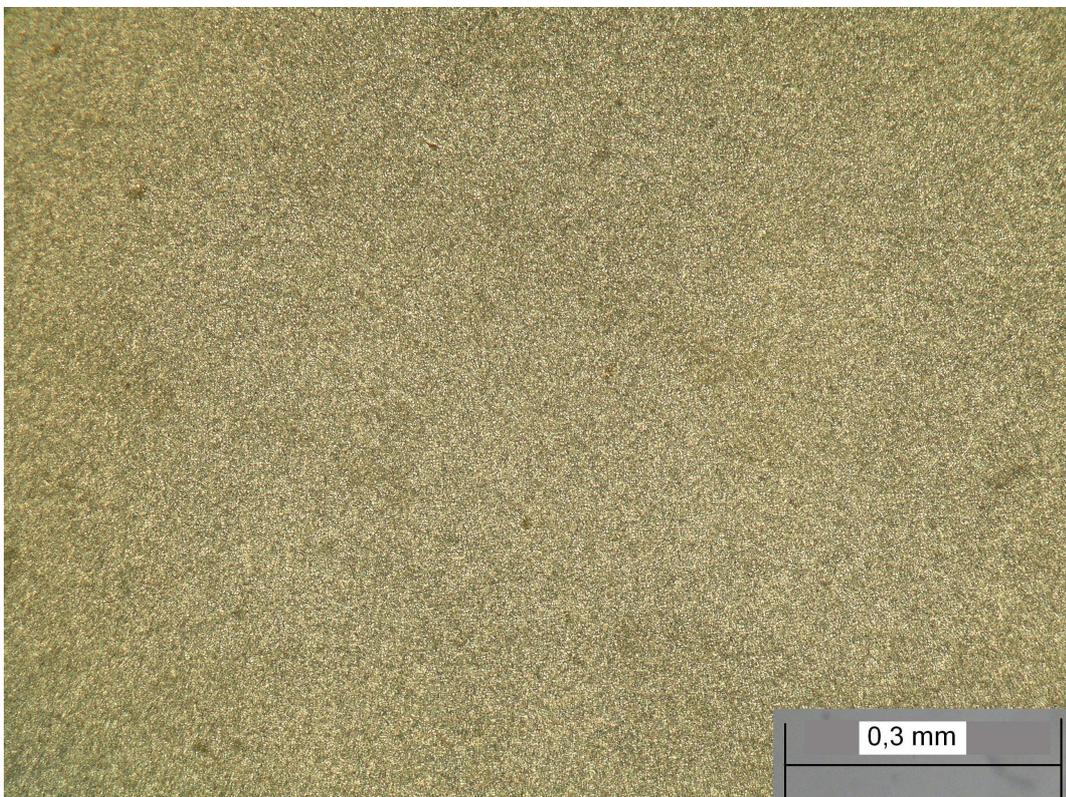


Figura 61: Micrografia de EIB90 com luz polarizada (obtido em misturador)

5.5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

A superfície de fratura das amostras dos nanocompósitos de BF-48100 / argila organofílica comercial obtidas em extrusora mono e dupla-rosca com e sem a presença de agente compatibilizante, que foram submetidas ao ensaio de impacto Izod, foram caracterizadas por MEV. O estudo do micro mecanismo de deformação e fratura de nanocompósitos poliméricos durante o ensaio de impacto ainda não tem sido muito estudado. Apenas um trabalho que estudou esse processo foi encontrado, os resultados foram semelhantes aos observados nessa Tese.

5.5.3.1. Análise da superfície de fratura do PE puro

Por meio dessa avaliação, foi possível observar que o PE puro apresentou um processo de fratura dúctil, característico para PE. Duas zonas de propagação foram observadas: zona 1 (inicial) e zona 2 (propagação do fenômeno de *crack*)

A fratura do PE inicia com o fenômeno de *craze*, (zona 1) e o aparecimento das fibrilas iniciais. A zona 2 representa a propagação da trinca com propagação rápida de *crack*, cuja a formação das fibrilas são bem menores. Para a propagação da trinca até atingir o fenômeno de *crack*, observa-se a formação de marcas cônicas as quais são acompanhadas por sítios de nucleação, que vão contribuir para a propagação do fenômeno de *crack*. A Figura 62 apresenta o esquema característico para o fenômeno de *crack* de polímeros puros.

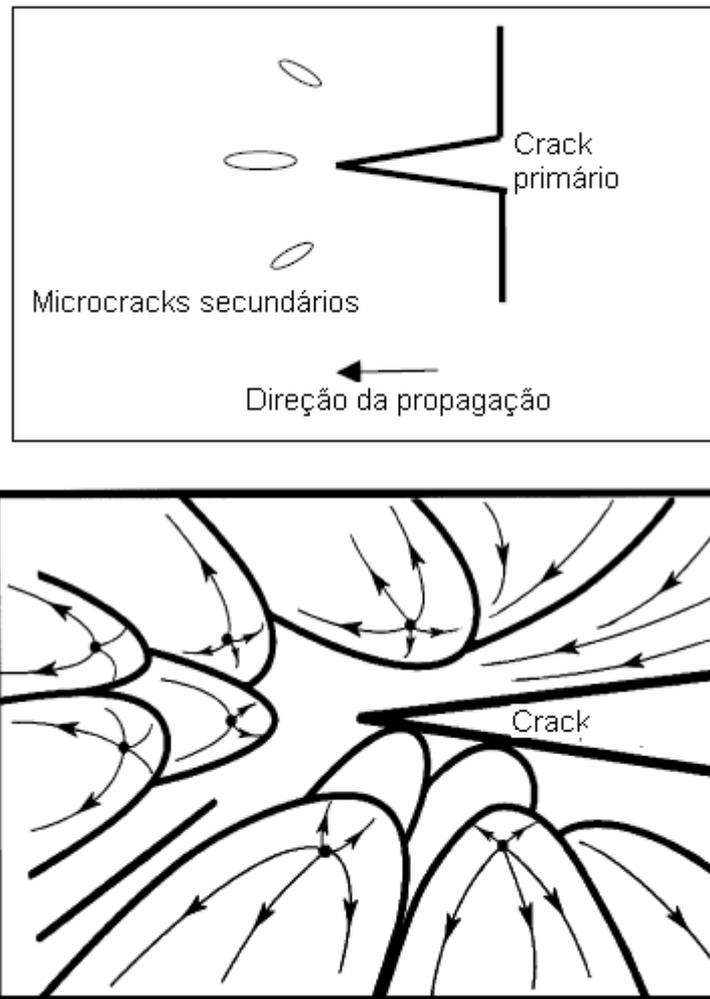


Figura 62: Esquema do aumento da propagação do fenômeno de *crack* nas zonas 1 e 2 para os polímeros puros (Polietileno) [150]

As micrografias do Polietileno BF-48100, encontram-se nas Figuras 63 e 64.

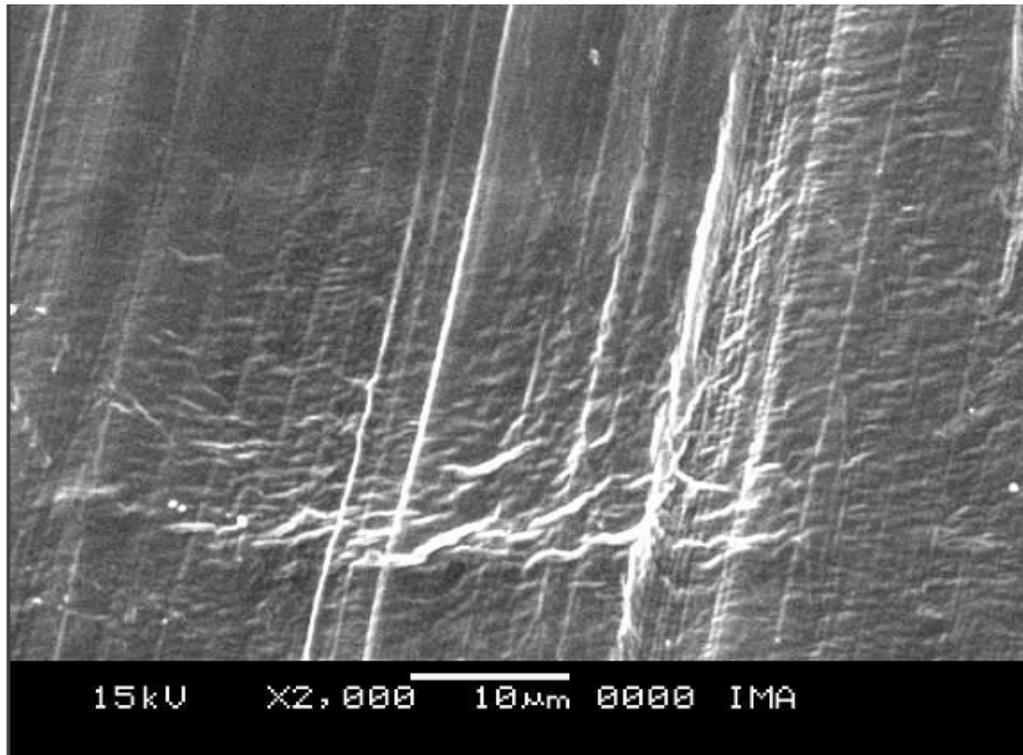


Figura 63: Micrografia de MEV do BF-48100

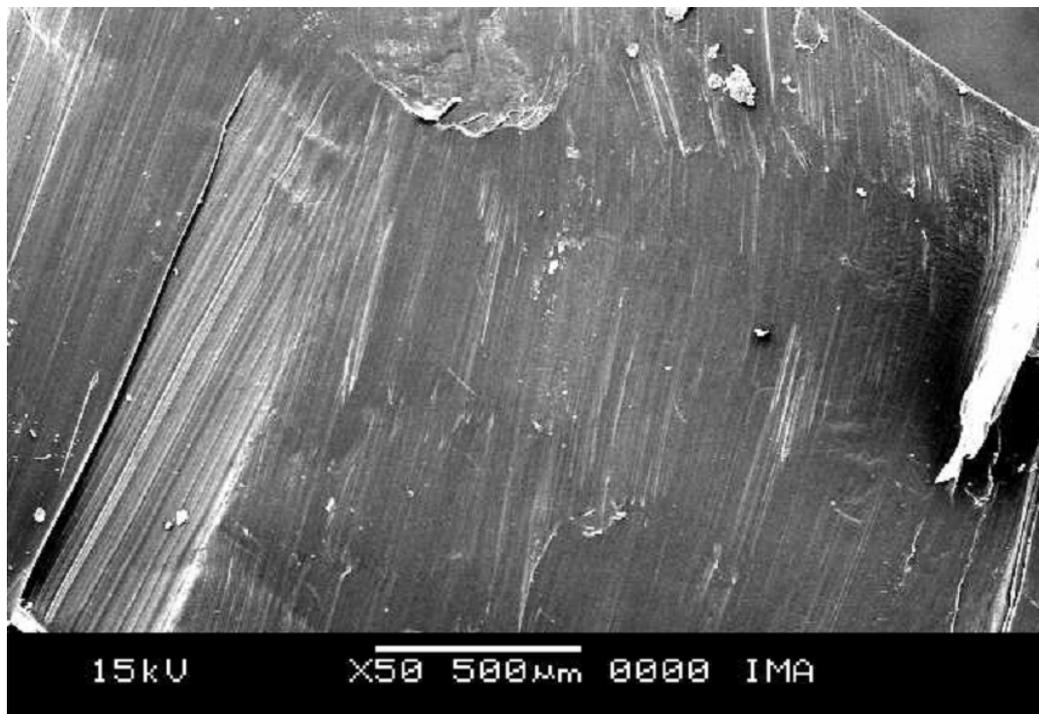


Figura 64: Micrografia de MEV do BF-48100 com aumento de 50 vezes

5.5.3.2. Análise da morfologia da superfície de fratura do compósito de PE / argila organofílica

Dois processos interativos podem ocorrer durante a fratura dos nanocompósitos: o primeiro processo envolve o aparecimento dos microporos, formando centros de concentração de tensão. O segundo processo está relacionado com o comportamento viscoelástico da matriz polimérica associada com o crescimento dos microporos e a deformação das pontes de ligação dos mesmos.

A fratura inicial e a propagação são caracterizadas pelo estiramento das fibrilas (fibrilação). O reforço da matriz de PE com as nanoargilas altera o mecanismo primário de deformação pela combinação de fenômeno de craze, o aparecimento das fibrilas no polietileno e coalescência dos microporos, seguindo do processo de fibrilação nos nanocompósitos [150].

Em polímeros termoplásticos semi-cristalinos, o processo de micro deformação identificado como mecanismo de dissipação de energia inclui o fenômeno de craze, cavitação dos minerais com conseqüente formação dos microporos, bandas de deformação e fibrilação. A ocorrência do processo de micro deformação é, entretanto, governada pelas características estruturais de materiais poliméricos bem como pela dispersão da carga na matriz.

. A dispersão das cargas na matriz de PE irá determinar as propriedades dos nanocompósitos. O tamanho de domínios é muito importante para a adesão interfacial entre a carga e o polímero onde quanto menor o tamanho dos domínios melhor será a interação interfacial carga/matriz [147]. Portanto, o tamanho e a forma dos domínios são importantes para o sucesso das propriedades dos materiais. Pelas micrografias das Figuras 65 e 66, observa-se que não houve afinidade entre a matriz polimérica e a argila, nas condições de processamento, o que pode ser comprovado pela formação de aglomerados de tamanhos diferenciados. As partículas de argila não encontram-se bem dispersas na matriz polimérica apresentando domínios bem pequenos com fraca adesão interfacial. A Figura 65 apresenta a dispersão e tamanho de domínios das camadas da argila na matriz polimérica.

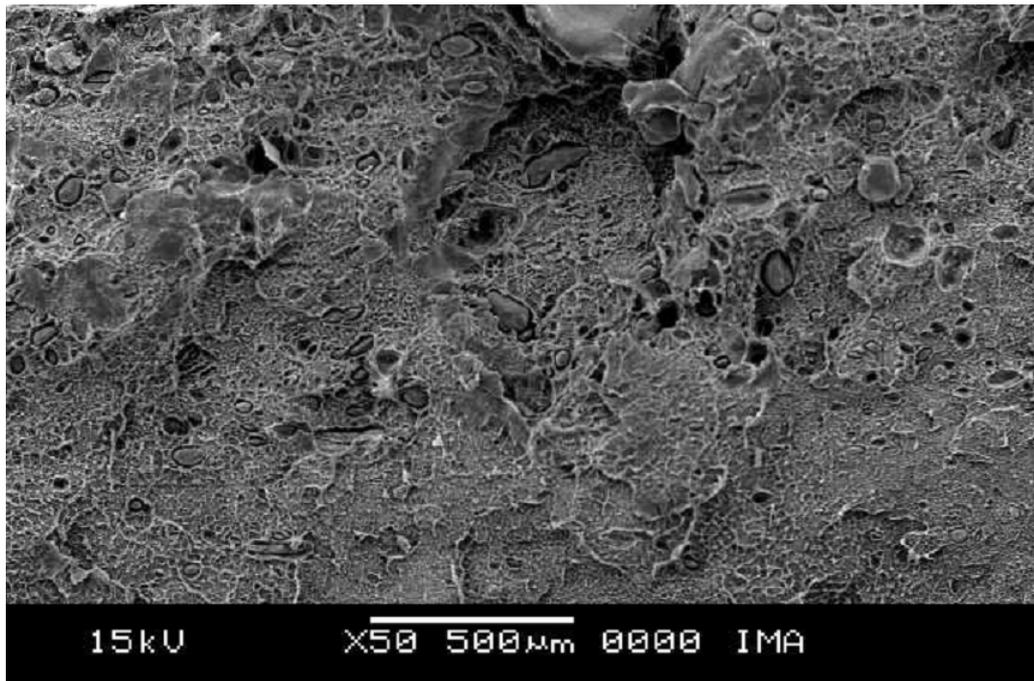


Figura 65: Micrografia de MEV do compósito de (BF-48100/argila organofílica)

Em seguida, pode-se observar nas micrografias da Figura 66 a formação dos microporos, e posteriormente, na Figura 67 a formação dos microporos com deformações localizadas formando fraturas fibriladas, o processo de fibrilação, e conseqüentemente o estiramento das fibrilas.

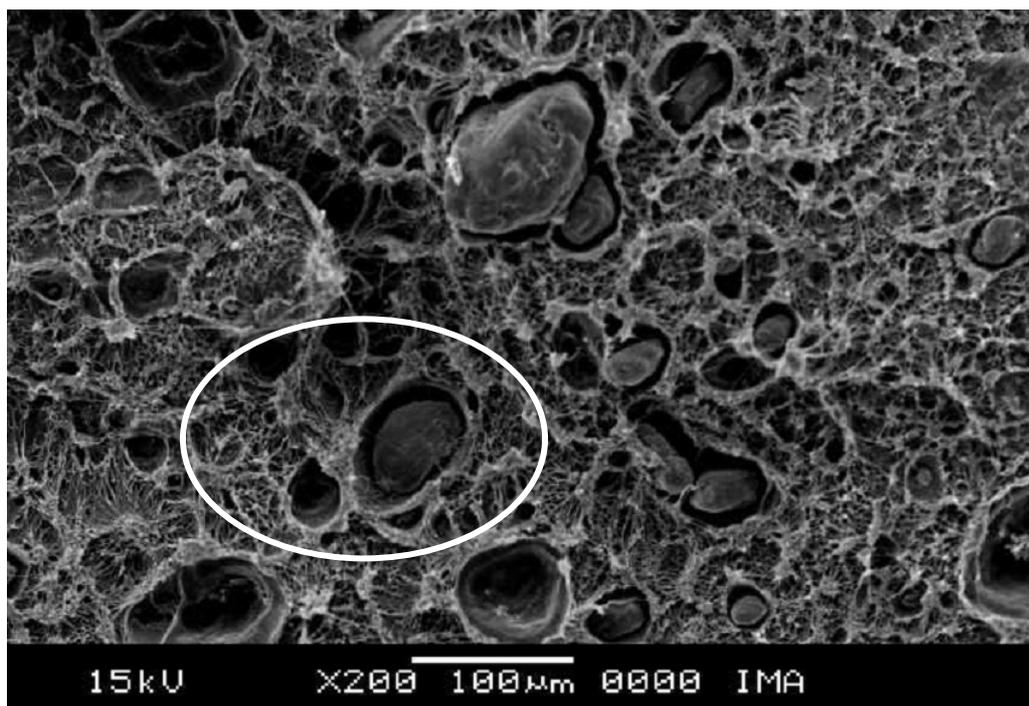
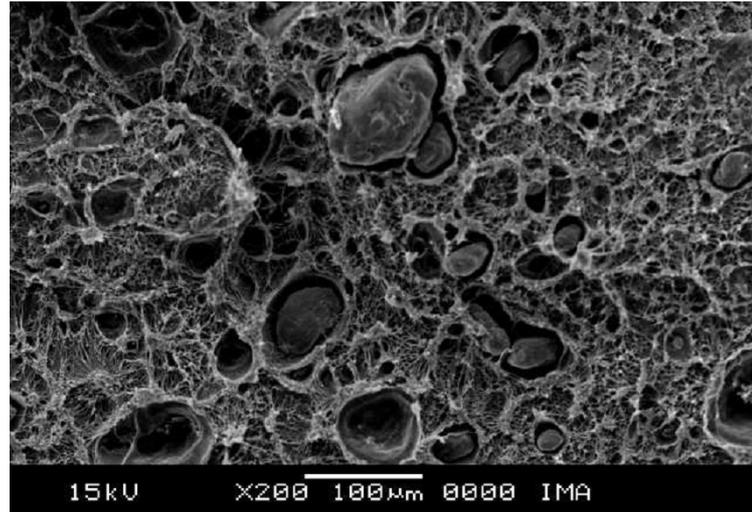
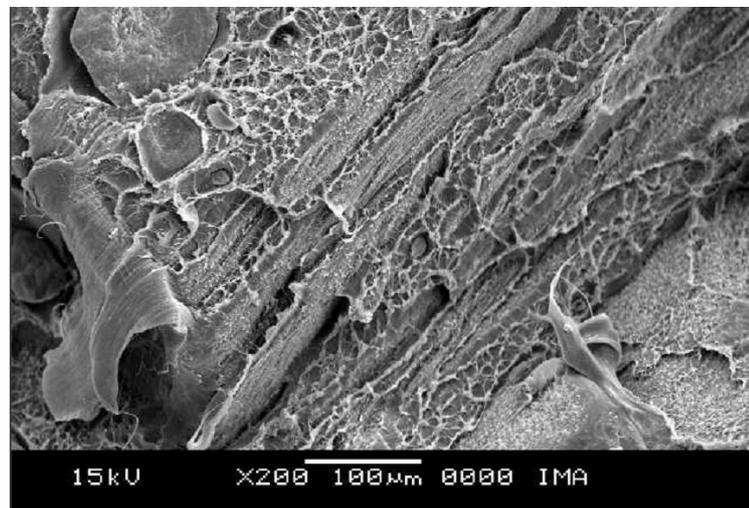


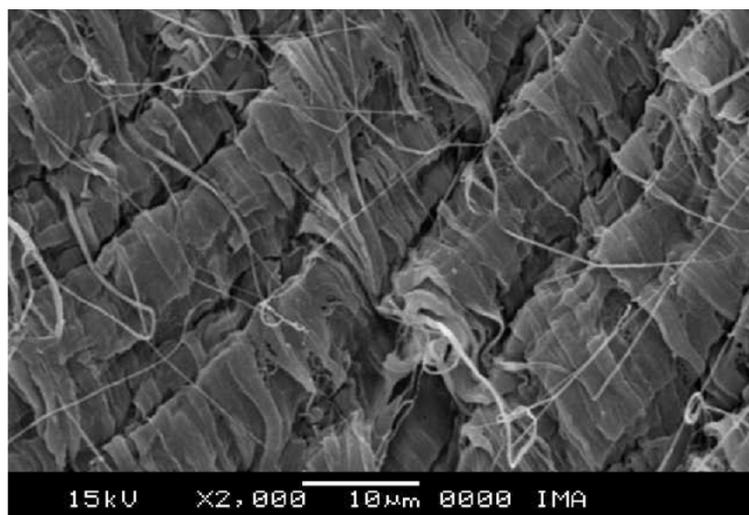
Figura 66: Formação dos microporos



(a)



(b)



(c)

Figura 67: Micrografias de MEV: (a) Formação de microporos com deformações localizadas em seus ligamentos formando fraturas fibriladas; (b): Processo de fibrilação formando fraturas fibriladas; (c): Estiramento das fibrilas (fibrilação)

O elevado estiramento do material forma um encolhimento característico observado para todos os sistemas analisados. As micrografias características desse fenômeno encontram-se representada na Figura 68. Esses resultados corroboram com os resultados observados por Tanniru e seus colaboradores. [150]

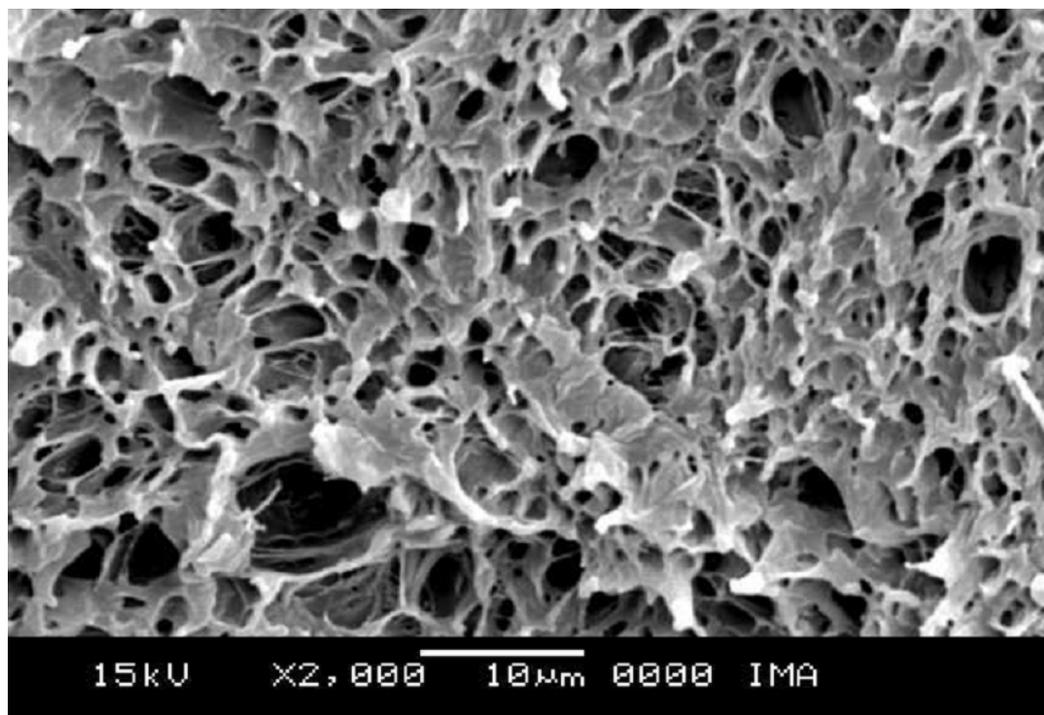


Figura 68: Micrografias de MEV: Estiramento das fibrilas com representação do encolhimento do material

Posteriormente a esse fenômeno de estiramento, é possível observar a fragilidade dos ligamentos com posterior fratura do material. A representação desse fenômeno para o compósito de BF-48100/argila organofílica encontra-se nas Figuras 69 e 70, a seguir.

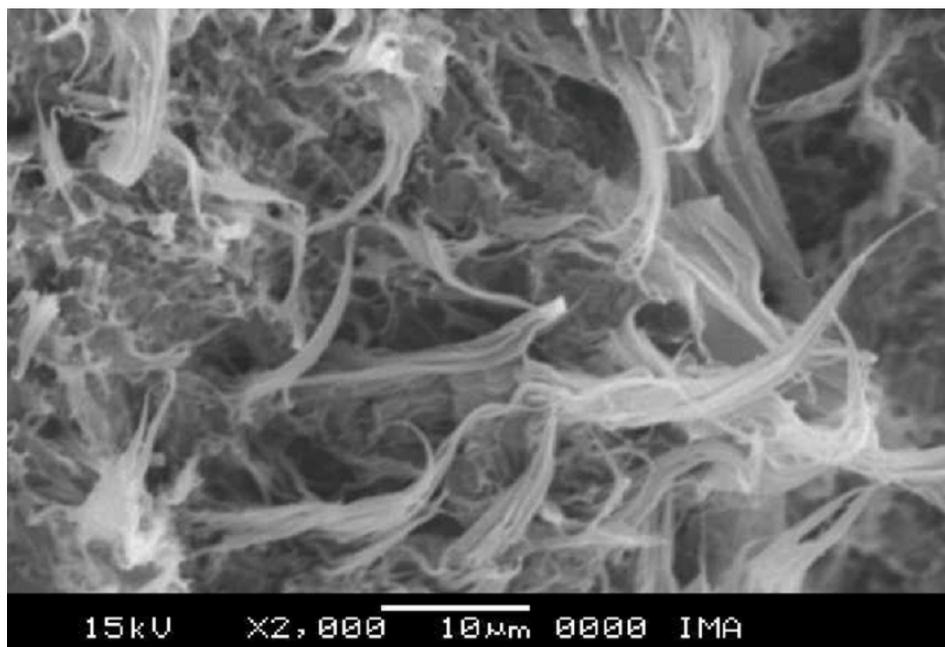


Figura 69: Micrografia de MEV das fibrilas com posterior fratura do material BF-48100/argila organofílica

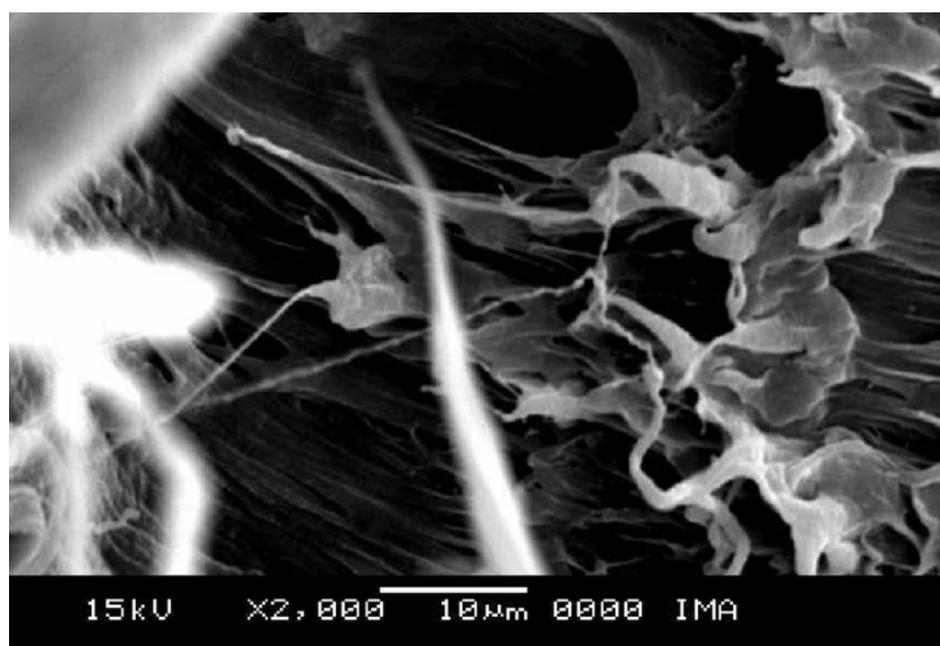


Figura 70: Micrografia de MEV dos pontos de fratura do material após estiramento das fibrilas

Todos os resultados observados para os sistemas analisados nessa Tese, corroboram com os resultados observados pelo estudo recente de Tanniru e seus colaboradores [150] e pode-se concluir que o processo de fratura dos nanocompósitos está baseado na dispersão da carga na matriz polimérica, que irá contribuir para o tipo de tensão e formação de microporos, bem como para o processo de fibrilação e estiramento, com posterior fratura do material.

5. 5.4. Caracterização Tecnológica

5.5.4.1. Propriedades Mecânicas

Ao se desenvolver um produto de interesse comercial, como os materiais aqui apresentados, em geral procura-se manter ou melhorar as propriedades mecânicas do polímero base [147].

Com o objetivo de desenvolver um material que possa contribuir de forma que a propriedade mecânica, para sua aplicabilidade, seja mantida ou melhorada, o desenvolvimento de nanocompósitos empregando diferentes tipos de polietileno de alta densidade e argila organofílica comercial foi proposto. A proposta de serem empregadas diferentes condições de processamento bem como o agente compatibilizante, carbonato de propileno, também foram pontos importantes que poderão contribuir para as diferenças observadas nas propriedades mecânicas dos materiais resultantes.

Para as análises de propriedades mecânicas (impacto e módulo de flexão) foram escolhidos os materiais obtidos em extrusora mono e dupla-rosca empregando apenas o processamento a 90 rpm, que apresentaram os melhores resultados na obtenção dos nanocompósitos. O emprego de agente compatibilizante também foi avaliado sobre as propriedades mecânicas dos nanocompósitos obtidos. As Tabelas 22, 23 e 24 apresentam os resultados das propriedades óticas de brilho 45° e 60°, propriedades mecânicas de resistência ao impacto e módulo de flexão dos nanocompósitos obtidos com e sem o emprego de agente compatibilizante com BF-48100, EI-60070 e ES-8004, respectivamente. Apenas serão apresentados os resultados de ensaio de tração para sistemas de BF-48100 e ES-58004, obtidos em extrusora dupla-rosca. Porém, o ensaio de tração foi realizado para todos os materiais que foram caracterizados por Impacto e Módulo de Flexão.

Tabela 22: Propriedades óticas e propriedades mecânicas dos nanocompósitos de BF-48100

<i>Ensaios</i>	<i>Rotação</i>	<i>Processamento</i>	<i>BF-48100</i>	<i>BF-48100/B</i>	<i>BF-48100/B/AC</i>
Brilho 45°	90	Mono		49,7+/-0,4	46,8+/-1,6
		Dupla	52,5+/-0,8	47,4+/-0,6	48,8+/-0,8
Brilho 60°	90	Mono		79,3+/-0,8	73,4+/-2,2
		Dupla	86,0+/-2,5	77,9+/-0,8	77,6+/-1,3
Impacto Izod (J/m)	90	Mono		152,7+/-8,1	214,3+/-15,5
		Dupla	208,2+/-16	138,6+/-12,2	322,9+/-30,2
Módulo de Flexão (MPa)	90	Mono		1078,4+/-43	1034,8+/-43
		Dupla	948+/-44	1058,9+/-40	964,3+/-26

Código: BF-48100/B/AC

B: argila Viscogel B₈

AC: Agente Compatibilizante

Tabela 23: Propriedades óticas e propriedades mecânicas dos nanocompósitos de EI-60070

<i>Ensaio</i>	<i>Rotação</i>	<i>Processamento</i>	<i>EI-60070</i>	<i>EI-60070/B</i>	<i>EI-60070/B/AC</i>
Brilho 45°	90	Mono	44,2+/-2,2	42,7+/-2,2	34,1+/-1,2
		Dupla		39,5+/-2,0	—
Brilho 60°		Mono		65,7+/-3,1	37,9+/-1,6
		Dupla	60,4+/-3,2	59,5+/-2,3	—
Impacto Izod (J/m)	90	Mono		39,4+/-1,0	39,8+/-1,4
		Dupla	37,2+/-0,8	31,1+/-1,5	—
Módulo de Flexão (MPa)	90	Mono		1583,3+/-60	1382,8+/-42
		Dupla	1512,2+/-37	1459,9+/-60	—

Código: EI-60070/B/AC

B: argila Viscogel B₈

AC: Agente Compatibilizante

Os materiais obtidos em extrusora dupla-rosca empregando agente compatibilizante apresentaram bolhas durante a obtenção das placas, não sendo possível avaliar as propriedades desses materiais.

Tabela 24: Propriedades óticas e propriedades mecânicas dos nanocompósitos de ES-58004

<i>Ensaio</i>	<i>Rotação</i>	<i>Processamento</i>	<i>ES-58004</i>	<i>ES-58004/B</i>	<i>ES-58004/B/AC</i>
Brilho 45°	90	Mono	52,2+/-0,6	45,8+/-1,2	46+/-0,6
		Dupla		44,4+/-2,0	44,5+/-4,2
Brilho 60°		Mono	77,0+/-1,8	73,1+/-2,0	75,4+/-1,5
		Dupla		73,2+/-2,9	72,1+/-5
Impacto Izod (J/m)	90	Mono	177,1+/-9,5	83,8+/-4,8	76,2+/-7,7
		Dupla		74,7+/-7,2	98,7+/-9,7
Módulo de Flexão (MPa)	90	Mono	1212+/-53	1472+/-71	1359+/-47
		Dupla		1274,2+/-60	1226,1+/-33

Código: ES-58004/B/AC

B: argila Viscogel B₈

AC: Agente Compatibilizante

❖ Análise de Brilho 45° e brilho 60°:

A melhoria das propriedades mecânicas tais como: módulo, decréscimo no coeficiente de expansão térmica, aumento nas propriedades de barreira e eficiência como retardantes de chama são alguns dos exemplos das vantagens dessa nova classe de materiais, os nanocompósitos. A presença de nanopartículas pode aumentar o módulo elástico, porém não influencia muito nas propriedades óticas da

matriz polimérica [150]. Essa afirmativa corrobora com os resultados que foram observados neste trabalho, cujas propriedades óticas dos nanocompósitos não foram superiores após a adição da carga.

❖ Impacto Izod (J/m)

Foi observado por meio dos resultados de impacto que somente BF-48100 apresentou uma melhora significativa para os dois tipos de condições de processamento empregadas (mono e dupla-rosca). Esses fatores foram observados apenas quando foi empregado o agente compatibilizante (AC). A presença de AC para os nanocompósitos de BF-48100 obtidos em extrusora dupla e mono-rosca propiciaram uma melhor resistência ao impacto em relação ao polímero puro. Comparando com o material obtido em extrusora mono-rosca (BF-48100/B/AC) ocorreu uma manutenção da resistência ao impacto (214,3J/m) ligeiramente menor que o observado com o nanocompósito obtido em extrusora dupla-rosca (322,9J/m), porém valores maiores que o BF-48100 puro (208,2J/m). Alguns autores relatam que a presença de agentes compatibilizantes e argila organofílica aumentam a resistência ao impacto do material, possivelmente devido à modificação da morfologia da matriz polimérica. Além disso, a argila poderia absorver a energia de impacto e reduzir a propagação de microfissuras [151]. A utilização do carbonato de propileno propiciou maior flexibilidade ao sistema, o que confere maior capacidade de absorção de energia fator primordial durante o ensaio de impacto.

Comparando-se EI-60070/B Dupla com EI-60070/B Mono, ocorreu um ligeiro aumento na resistência ao impacto para o material obtido em Mono (37,2J/m para 39,4J/m) enquanto que para EI-60070/B/AC Dupla ocorreu uma ligeira queda de 37,2J/m para 31,1 J/m, demonstrando que para um mesmo sistema, a condição de processamento empregada pode influenciar nas propriedades do material obtido. Já para as resinas BF-48100 e ES-58004, obtidos em extrusora dupla-rosca, sem AC uma queda significativa foi observada. Os gráficos de propriedades de impacto Izod dos nanocompósitos obtidos em extrusora dupla e mono-rosca com e sem o

emprego de agente compatibilizante, encontram-se representados respectivamente abaixo na Figura 71 (a) BF-48100, (b) EI-60070, (c) ES-58004.

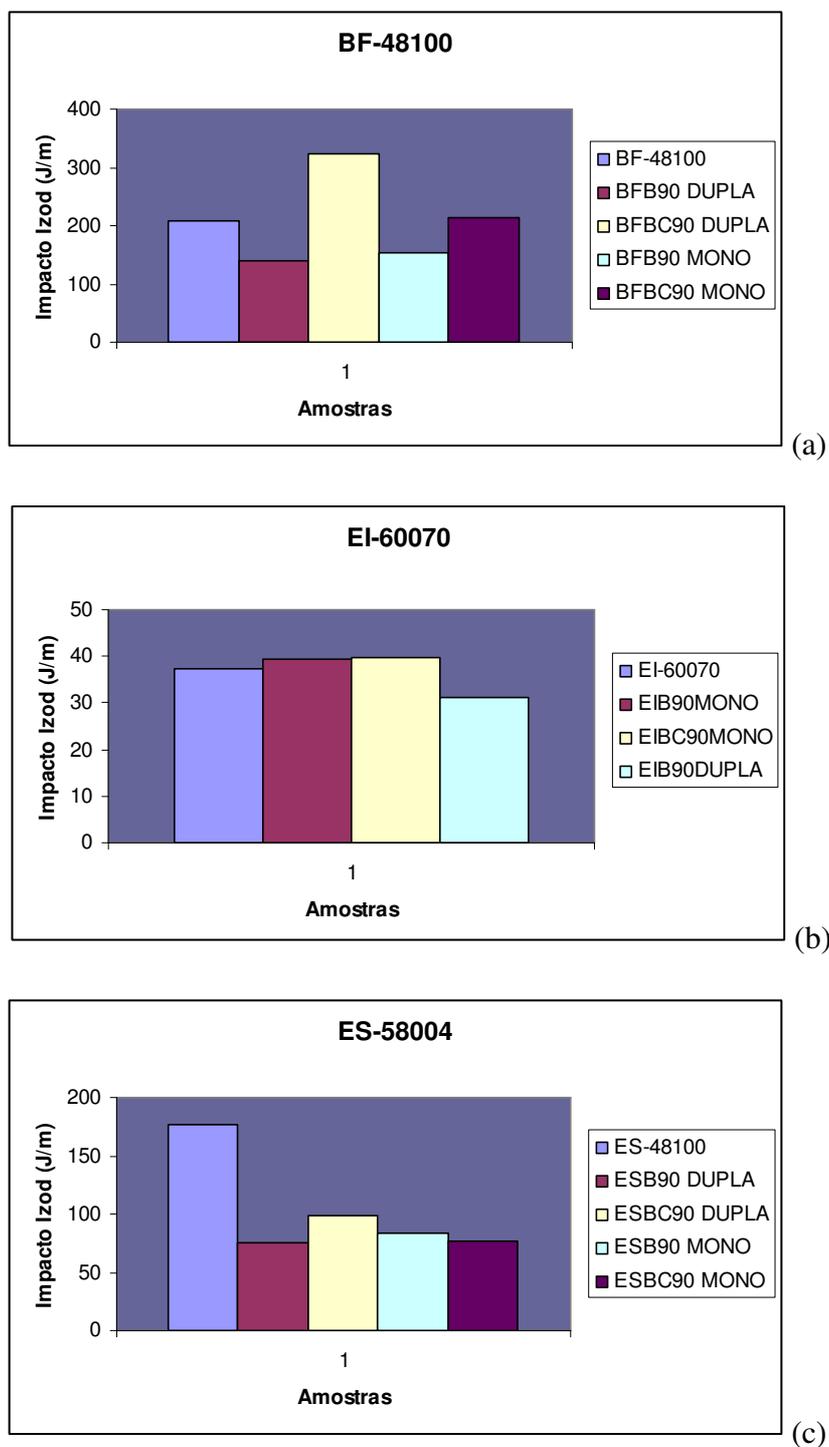


Figura 71: Gráficos de propriedades de impacto Izod dos nanocompósitos obtidos em extrusora dupla e mono-roscas com e sem o emprego de agente compatibilizante empregando (a) BF-48100, (b) EI-60070, (c) ES-58004

✓ Módulo de Flexão (MPa)

O Módulo de Elasticidade Tangente (E_f), também chamado de módulo de elasticidade, é a razão dentro do limite de elasticidade entre a tensão de flexão e a deformação correspondente. É calculado traçando-se uma tangente na porção linear inicial da curva carga *versus* deflexão, e aplicando-se a seguinte equação, onde E_f representa o módulo de elasticidade representado em MPa [152]:

$$E_f = L^3 m / 4bd^3$$

Podemos compreender os resultados obtidos por meio da definição onde os de módulo de elasticidade obtendo o limite de elasticidade sob a tensão de flexão e deformação correspondente para cada material. Para os nanocompósitos obtidos em extrusora dupla-roscas sem o emprego de agente compatibilizante (AC), foi possível observar que ocorreu um aumento no módulo de elasticidade, em torno de 20%, para os nanocompósitos produzidos com as resinas de ES-58004 e BF-48100, quando comparados aos resultados observados com EI-60070. Para os nanocompósitos obtidos em extrusora dupla-roscas empregando AC, tanto para ES-58004 quanto para BF-48100 foi possível observar praticamente uma manutenção dos valores do módulo de elasticidade. Devido à presença do agente compatibilizante propiciar uma maior mobilidade entre as cadeias, o valor de módulo de elasticidade foi menor que para os materiais obtidos sem a presença de AC, porém maiores que os valores obtidos para os polímeros puros. A caracterização por DRX demonstrou para esses materiais um alto grau de intercalação e / ou esfoliação o que pode indicar maior resistência para os mesmos. Correlacionando esses resultados com DSC, será possível confirmar essa afirmativa devido à mudança observada na morfologia do sistema. Quanto maior o grau de esfoliação, maior a resistência do material devido à forte adesão interfacial entre a carga e o polímero e conseqüentemente maior resistência de módulo.

Analisando os resultados dos nanocompósitos obtidos em extrusora mono-rosca sem o emprego de agente compatibilizante, foi possível observar um aumento significativo do módulo de elasticidade para todas as resinas empregadas, indicando uma maior resistência à deflexão dos materiais obtidos por meio dessa condição de processamento. Comparando esses resultados com os observados pelos materiais obtidos em extrusora dupla-rosca, foi possível verificar que o módulo de elasticidade foi menor para todas as resinas quando comparados aos nanocompósitos obtidos por meio de processamento, empregando extrusora mono-rosca. Desta forma, podemos verificar que as condições de processamento empregadas podem influenciar significativamente na obtenção dos nanocompósitos e conseqüentemente em suas propriedades mecânicas. Para os materiais obtidos em extrusora mono-rosca empregando AC foi possível observar também um aumento no módulo de elasticidade para os nanocompósitos de ES-58004 e BF-48100. Apenas para EI-60070, esse fato não foi observado. Comparando com os resultados observados sem o emprego de AC, a componente elástica apresentou um limite maior do que os apresentados pelos materiais obtidos em extrusora mono-rosca com a presença de AC, sendo esse fato observado para todos os materiais obtidos. Os gráficos de propriedades de módulo de Flexão dos nanocompósitos obtidos em extrusora dupla e mono-rosca com e sem o emprego de agente compatibilizante, encontram-se representados respectivamente abaixo na Figura 72 (a), (b), (c).

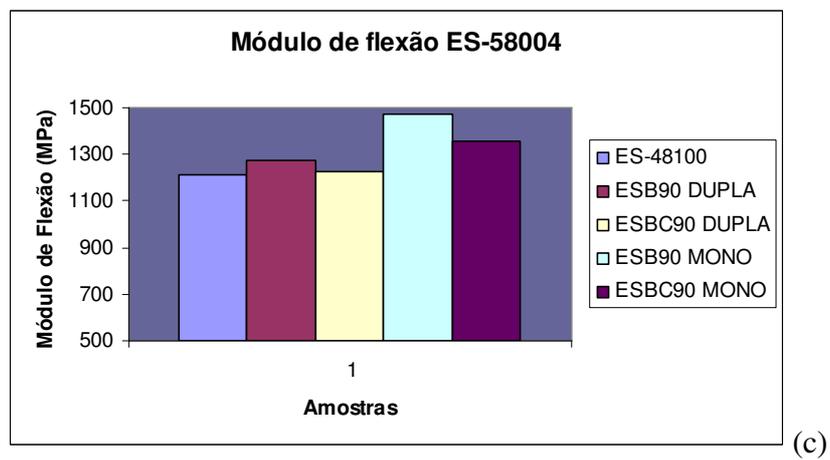
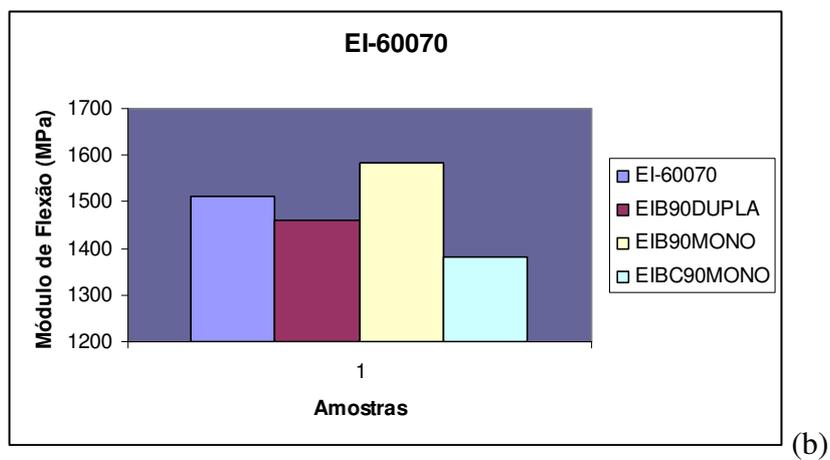
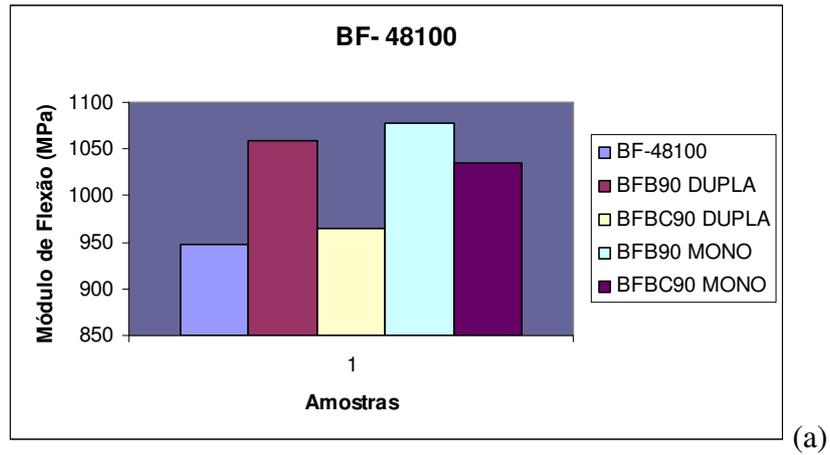


Figura 72: Gráficos de propriedades de módulo de Flexão dos nanocompósitos obtidos em extrusora dupla e mono-roscas com e sem o emprego de agente compatibilizante empregando (a) BF-48100, (b) EI-60070, (c) ES-58004

Resistência à Tração (MPa)

O perfil dos ensaios de tração das amostras de ESB90Dupla e BFB90Dupla encontra-se representados nas Figuras 73 e 74, respectivamente.

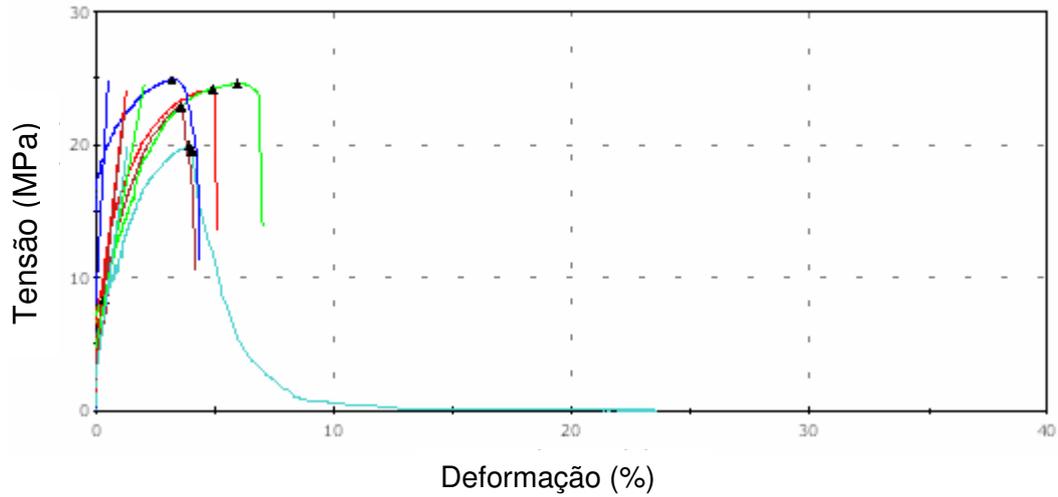


Figura 73: Perfil da curva de ensaio de tração da amostra ESB90Dupla

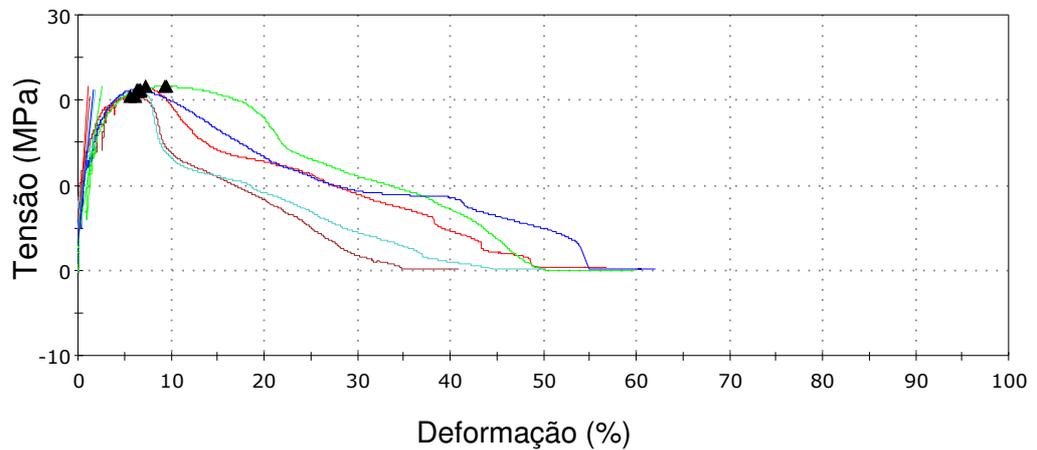


Figura 74: Perfil da curva de ensaio de tração da amostra BFB90Dupla

Na etapa relacionada à caracterização das poliolefinas puras, foi possível observar que as curvas apresentaram um perfil de um material duro e resistente, segundo Van Krevlen [135].

Nota-se que para os materiais após incorporação da carga foram observadas mudanças significativas no perfil da curva de PE, cujas cadeias são orientadas praticamente da mesma forma, porém com uma redução nas propriedades de alongamento e tensão na ruptura, porém houve um aumento no valor de módulo.

A dinâmica conformacional da cadeia polimérica é fortemente afetada pelo seu confinamento entre as camadas da argila bem como com suas interações com a superfície da carga. O aumento das propriedades pode ser compreendido a partir dos efeitos das nanopartículas relacionadas com o confinamento da cadeia polimérica, tamanho das cargas, morfologia e interação interfacial das fases envolvidas.

Em geral, durante o ensaio de tração, dois tipos de fraturas são observadas nesses ensaios, a literatura as classifica como dúctil ou frágil.

Neste caso, o padrão de fratura observado durante os ensaios para as amostras dos polímeros puros foi, em geral, do tipo dúctil. Após a incorporação da argila, o perfil das curvas começa a tender para um material mais rígido, passando de uma fratura dúctil, em que o material apresentava grande extensão de deformação plástica com baixa propagação da trinca, para uma fratura mais rápida com elevada propagação da trinca devido à baixa interação entre a matriz e a carga causada pelos defeitos do material. A Tabela 25 resume os resultados obtidos dos parâmetros mecânicos de BF-48100 e ES-58004 bem como de seus nanocompósitos obtidos em extrusora dupla-rosca. O alongamento no ponto de escoamento, a tensão no ponto de escoamento, alongamento e tensão na ruptura bem como módulo foram determinados.

Tabela 25: Parâmetros obtidos durante ensaio de tração

Amostra	Alongamento no ponto de escoamento (%)	Tensão no ponto de escoamento (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Tensão na ruptura (MPa)	Módulo (MPa)
BF-48100	9,1+/-0,5	26,7+/-0,9	700+/-19	36+/-2,5	942,3 +/-222
BFB90Dupla	7,0+/-1,4	21,2+/-0,5	50+/-7,5	9+/-0,4	1116,1 +/-250
ES-58004	8,5 +/- 0,9	31,4+/-0,4	900+/-80	28,2+/- 6,2	1253,9 +/-200
ESB90Dupla	4,3+/-1,1	23,3+/-2,0	10+/-0,8	22,9+/- 1,8	1722,3 +/-250

Através da análise da Tabela 25, pode-se observar alguns fatores:

- ❖ As propriedades de alongamento no ponto de escoamento e tensão no ponto de escoamento foram afetadas;
- ❖ A tensão na ruptura sofreu um decréscimo para ambos os sistemas, devido aos defeitos formados durante o processamento desses materiais;
- ❖ A propriedade de alongamento na ruptura sofreu um decréscimo para ambos os sistemas;
- ❖ A propriedade de módulo melhorou principalmente para o nanocompósito obtido com ES-58004/argila organofílica comercial.

As propriedades de alongamento e tensão no ponto de escoamento revelam que as mesmas foram ligeiramente afetadas pela incorporação da argila. O provável aumento na cristalinidade pode explicar a diminuição no alongamento no ponto de escoamento [147]. Como o sistema apresentou possíveis mudanças na morfologia do material, modificando o calor de fusão para valores menores, a ligeira diminuição

na tensão no ponto de escoamento bem como no alongamento no ponto de escoamento podem ser explicadas, provavelmente, por esses fatores.

A tendência à intercalação caracteriza-se pelo confinamento da cadeia polimérica entre as lamelas da argila, que ainda mantém uma ordenação. Durante o ensaio de tração, por meio desse rearranjo conformacional é possível que o alongamento no ponto de escoamento e a tensão no ponto de escoamento sejam reduzidos.

O alongamento e a tensão no ponto de escoamento foram praticamente os mesmos onde apesar da diminuição na % de cristalinidade, o aumento no calor de fusão devido às mudanças na morfologia do sistema propiciou valores ainda próximos aos dos polímeros puros. A modificação na fase cristalina também pode ter contribuído para esses resultados bem como a boa adesão interfacial entre a argila e a matriz polimérica o que pode ter influenciado também na esfoliação e/ou intercalação dos sistemas comprovando a formação dos nanocompósitos.

Para ambos os sistemas estudados observou-se que o módulo elástico aumentou. Para BFB90Dupla o módulo elástico aumentou de 942,3 para 1116,1 e para o sistema ESB90Dupla, o módulo aumentou de 1253,9 para 1722,3. É importante ressaltar que ambos os sistemas foram obtidos na mesma condição de processamento, empregando extrusora dupla rosca. Entretanto, como já mencionado anteriormente, a tensão no ponto de escoamento foi ligeiramente reduzida.

Em trabalhos anteriores [150], foi observado que o aumento na % de cristalinidade bem como o aumento ou mudança no tamanho dos esferulitos aumentam o módulo devido a maior resistência exercida pela ação da carga junto à matriz polimérica. O aumento da % de cristalinidade foi devido à nucleação induzida pelas partículas de argila, o que também pode propiciar mudanças no calor de fusão devido às mudanças na morfologia dos cristais.

Comportamento similar para os sistemas em estudo foi observado, onde por meio de DSC foi observada uma diminuição significativa no calor de fusão desses

materiais, possivelmente devido às mudanças na morfologia do material pela ação nucleante da argila. O calor de fusão do BF-48100 diminuiu de 186 para 182 e para ES-58004 essa mudança foi de 274 para 207 após a incorporação da argila na matriz polimérica. Esses dados serão apresentados e discutidos no capítulo seguinte.

A adição da argila pode modificar a espessura lamelar sendo um importante fator no controle da tensão no ponto de escoamento, que para os sistemas aqui apresentados sofreu um decréscimo o que pode ser explicado pela diminuição da espessura lamelar. Portanto, o efeito de reforço da argila pode atuar na morfologia cristalina dos nanocompósitos bem como no módulo elástico, assim como foi observado pelos sistemas em avaliação. As mudanças ocorridas na morfologia foram observadas por MEV e MO com resultados que corroboram com as propriedades de módulo.

Edcleide e seus colaboradores [124] observaram para o sistema de PE/argila organofílica (3%), um aumento no módulo, assim como foi observado para o sistema em avaliação contendo 5% de carga. É importante ressaltar que baixos teores de carga exercem efeito considerável nas propriedades mecânicas [124].

O estudo do tamanho de domínios é importante para a caracterização das propriedades mecânicas as quais são dependentes de alguns fatores tais como: volume de carga, volume da partícula e adesão interfacial da carga com o polímero [153]. De acordo com o tamanho dos domínios, a adesão interfacial será melhor se os mesmos forem menores. Sendo assim, quanto maior o tamanho dos domínios, maior é a área, dificultando a adesão interfacial. O tamanho e a forma das cargas bem como a interação carga-polímero são importantes para o sucesso das propriedades do material [147]. Esses resultados corroboram com os observados por Edcleide e seus colaboradores [124].

Portanto, com a modificação na fase cristalina, mudança na morfologia, diminuição da fase amorfa e a contribuição dos domínios da argila responsáveis pela formação dos microporos e conseqüentemente a fibrilação durante a orientação podem ter causado o aumento no módulo de Young.

As mudanças microestruturais dão origem à relaxação da cadeia, que se rearranjam conferindo maior rigidez à molécula, sendo necessária maior força para que ocorra a fratura do material. Com isso, ocorre o decréscimo da fase amorfa, que é a primeira a sofrer a deformação no momento da orientação, conseqüentemente o alongamento tende a diminuir.

A ordenação das regiões amorfas com decréscimo das mesmas e as mudanças na morfologia do sistema podem acarretar em perda no alongamento na ruptura, que está relacionado com a adesão interfacial. Devido às mudanças na morfologia, tamanho de domínios, após incorporação da argila, as cadeias recristalizam-se de forma diferenciada modificando seu arranjo conformacional causado pela ação da carga, o que pode causar o decréscimo do alongamento na ruptura [147].

O aparecimento dos microporos causados pela presença dos domínios conforme observado por MEV, constituem pontos de enfraquecimento na superfície da amostra. Com isso, durante a separação interlamelar, a fragilidade do material foi refletida tanto na tensão exercida até a ruptura, como também no alongamento. Esses resultados foram observados para os sistemas em estudo, porém a queda nos valores de tensão e alongamento na ruptura não são fatores tão agravantes, quando da aplicabilidade do material.

5.5.5. Caracterização dos nanocompósitos quanto às propriedades térmicas

A determinação de T_m , da T_c e da estabilidade térmica dos compósitos e nanocompósitos obtidos com argila comercial foram realizadas, visando à caracterização de variações destas temperaturas quando da formação desses materiais.

5.5.5.1. Calorimetria Diferencial de Varredura

Os resultados das propriedades físicas dos nanocompósitos de HDPE/argila organofílica comercial obtidos com as poliolefinas BF-48100, EI-60070, ES-58004 em extrusora mono e dupla-rosca à 90rpm com e sem o emprego de agente compatibilizante, processamento em Haake / mono rosca a 90rpm e obtidos em mono e dupla-rosca a 60 rpm estão apresentados nas Tabelas 26, 27 e 28, respectivamente. Os valores de T_m , T_c , calor de fusão (ΔH) e grau de cristalinidade (% X_c) dos polímeros puros (já determinados na etapa 5) e dos nanocompósitos foram determinados.

Tabela 26: Valores de T_m , T_c , ΔH e % X_c para os sistemas de BF-48100

Amostra	T_m	T_c	ΔH J/g	% X_c
BF-48100	130	116	186	64
BFB90 Mono	131	115	183	62
BFB90 Dupla	130	116	182	62
BFBC90Mono	130	116	181	62
BFBC90Dupla	130	117	183	62
BFBH90Mono	133	115	148	50
BFB60 Mono	133	116	193	66
BFB60 Dupla	130	116	186	64

Tabela 27: Valores de Tm, Tc, ΔH e % Xc para os sistemas de EI-60070

Amostra	Tm	Tc	ΔH J/g	%Xc
EI-60070	136	118	222	76
EIB90 Mono	134	119	232	79
EIB90 Dupla	134	119	221	75
EIBC90 Mono	134	120	221	75
EIBC90 Dupla	134	120	223	76
EIBH90 Mono	135	119	220	75
EIB60 Mono	133	116	193	66
EIB60 Dupla	134	120	220	75

Tabela 28: Valores de Tm, Tc, ΔH e % Xc para os sistemas de ES-58004

Amostra	Tm	Tc	ΔH J/g	%Xc
ES-58004	135	119	274	93
ESB90 Mono	133	120	216	74
ESB90 Dupla	133	119	207	71
ESBC90Mono	133	118	211	74
ESBC90Dupla	133	119	211	72
ESBH90Mono	132	119	208	74
ESB60 Mono	133	119	214	73
ESB60 Dupla	134	119	215	73

Foi possível observar para todos os sistemas que não ocorreram mudanças significativas nas temperaturas de fusão cristalina (T_m) e na temperatura de cristalização (T_c), embora a argila possa ter atuado como agente nucleante, modificando o tamanho e a forma dos cristais [154]. Alguns estudos revelam que partículas de argila dispersas na matriz de HDPE podem aumentar a temperatura de cristalização (T_c) em $2,5^\circ\text{C}$, quando comparado ao polímero puro. Esses resultados indicam que as nanopartículas possam agir como agente nucleante do PE e promover uma nucleação heterogênea. Nesta Tese esse fato não foi significativo para alguns sistemas, porém, a atuação nucleante da argila pode ter influenciado no tamanho e na forma dos cristais formados devido ao decréscimo que foi observada no calor de fusão ΔH [136,137].

O ligeiro aumento na temperatura de fusão está relacionado com o pequeno aumento que ocorre na espessura lamelar e indica que a perfeição dos cristais é ampliada com a adição das partículas de argila [150]. É observado também que a adição das partículas de argila afetam a estrutura cristalina (tamanho e forma) da matriz polimérica pela mudança na morfologia dos cristais. Além disso, também pode ocorrer a formação de lamelas paralelas entre as galerias da argila, formando uma interface ao redor da mesma, sendo considerada como uma característica da natureza cristalina da interface polímero/argila.

Todas essas propriedades também podem ser alteradas pelo estado de agregação da argila na matriz polimérica, onde quanto maior a dispersão, menor o estado de agregação da carga na matriz polimérica e menor a tendência de ocorrer o aparecimento de trincas, que podem contribuir para o fenômeno de crack. Essas observações foram discutidas e detalhadas na etapa de estudo morfológico, empregando MO e MEV, que pôde comprovar a dispersão das camadas da argila alcançadas pelos sistemas estudados nessa Tese.

As amostras de polímero podem ser encontradas em diversos graus de organização de suas cadeias. Dependendo de fatores tais como estereorregularidade,

simetria, entre outros, os polímeros irão apresentar maior ou menor tendência a cristalizar. A relação entre a região amorfa e cristalina de um polímero é expressa em termos de porcentagem de cristalinidade ou grau de cristalinidade. A variação da porcentagem de cristalinidade (X_c) irá afetar diretamente diversas propriedades do material o que poderá influenciar nas propriedades dos nanocompósitos obtidos, o que pode indicar que a mesma apresenta regiões cristalinas mais ordenadas ou não. O grau de cristalização (X_c) é avaliado a partir do pico endotérmico correspondente à fusão cristalina. O cálculo é baseado na quantidade efetiva de cristalinidade do componente puro ou da mistura.

Como mencionado anteriormente, a partir dos resultados observados dos polímeros puros, a incorporação da argila provocou mudanças na morfologia dos materiais resultantes, o que pode ser observado para os valores de grau de cristalinidade (X_c) e calor de fusão (ΔH). Tanto para BF-48100 quanto para EI-60070, o grau de cristalinidade (X_c) dos nanocompósitos praticamente não foi alterado pelo efeito da adição da argila, porém, o valor do calor de fusão (ΔH) para todos os materiais sofreu uma queda significativa, o que indica que a argila pode ter atuado como agente nucleante modificando apenas o tamanho e a forma dos cristais. Além disso, núcleos de cristalização podem ter sido formados alterando a morfologia do material e conseqüentemente regiões menos ordenadas podem ter sido formadas, o que pode indicar maior mobilidade do sistema, sendo necessária menor quantidade de calor absorvida durante a fusão.

Esses resultados foram bastante superiores para ES-58004 onde tanto o calor de fusão (ΔH), quanto o grau de cristalinidade (X_c) sofreram alteração. Para o calor de fusão pode-se observar uma queda de aproximadamente 60°C, sendo um valor bastante significativo. Esses valores também foram observados para o grau de cristalinidade indicando uma mudança significativa na morfologia dos materiais. Pode-se observar que ES-58004 apresenta maior grau de cristalinidade quando comparado aos demais sistemas. Esses resultados também foram observados por RMN de alto campo onde ES-58004 apresentou um único sinal característico de um material que

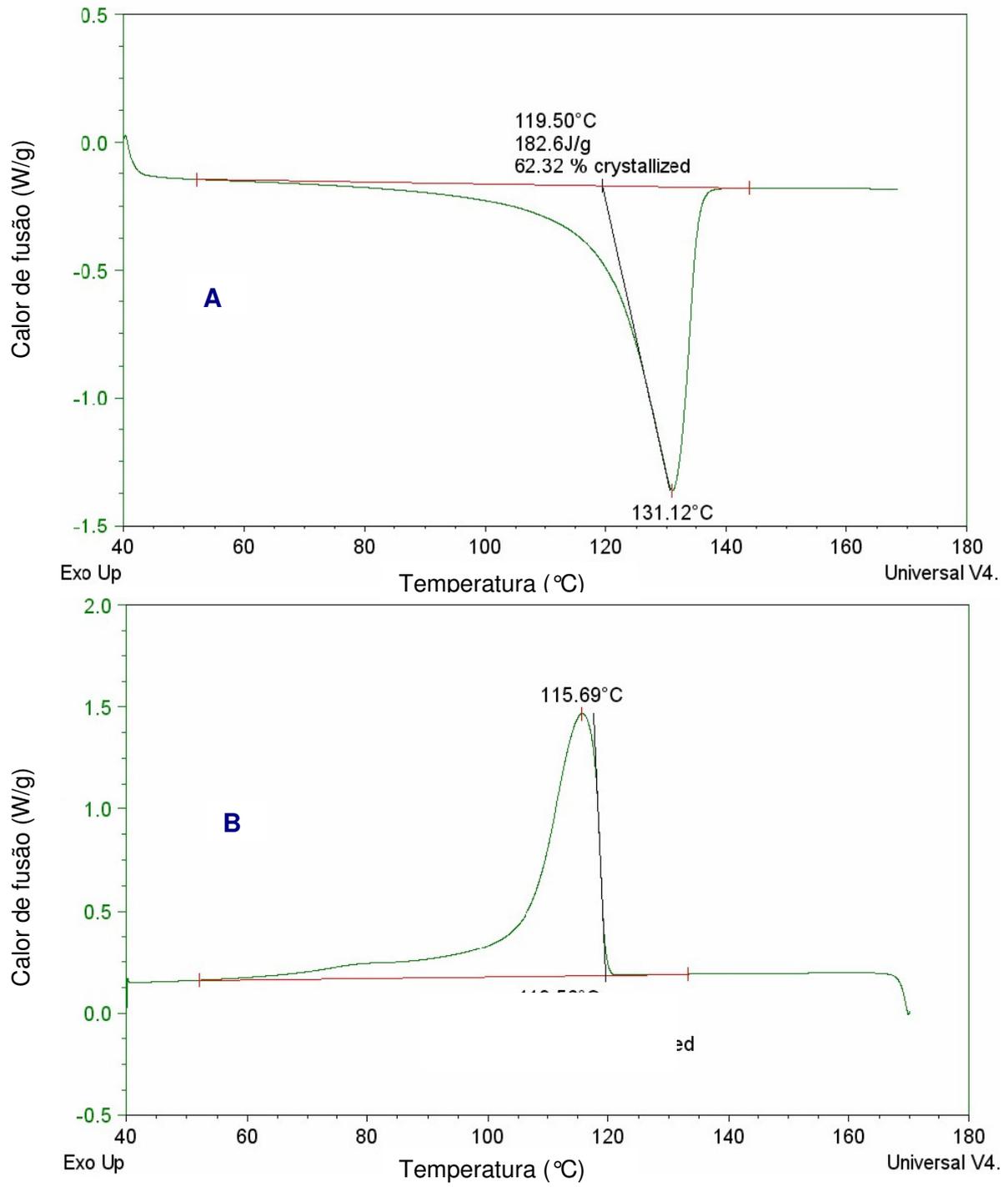
apresenta maior grau de ordenação das cadeias poliméricas, gerando uma estrutura altamente cristalina.

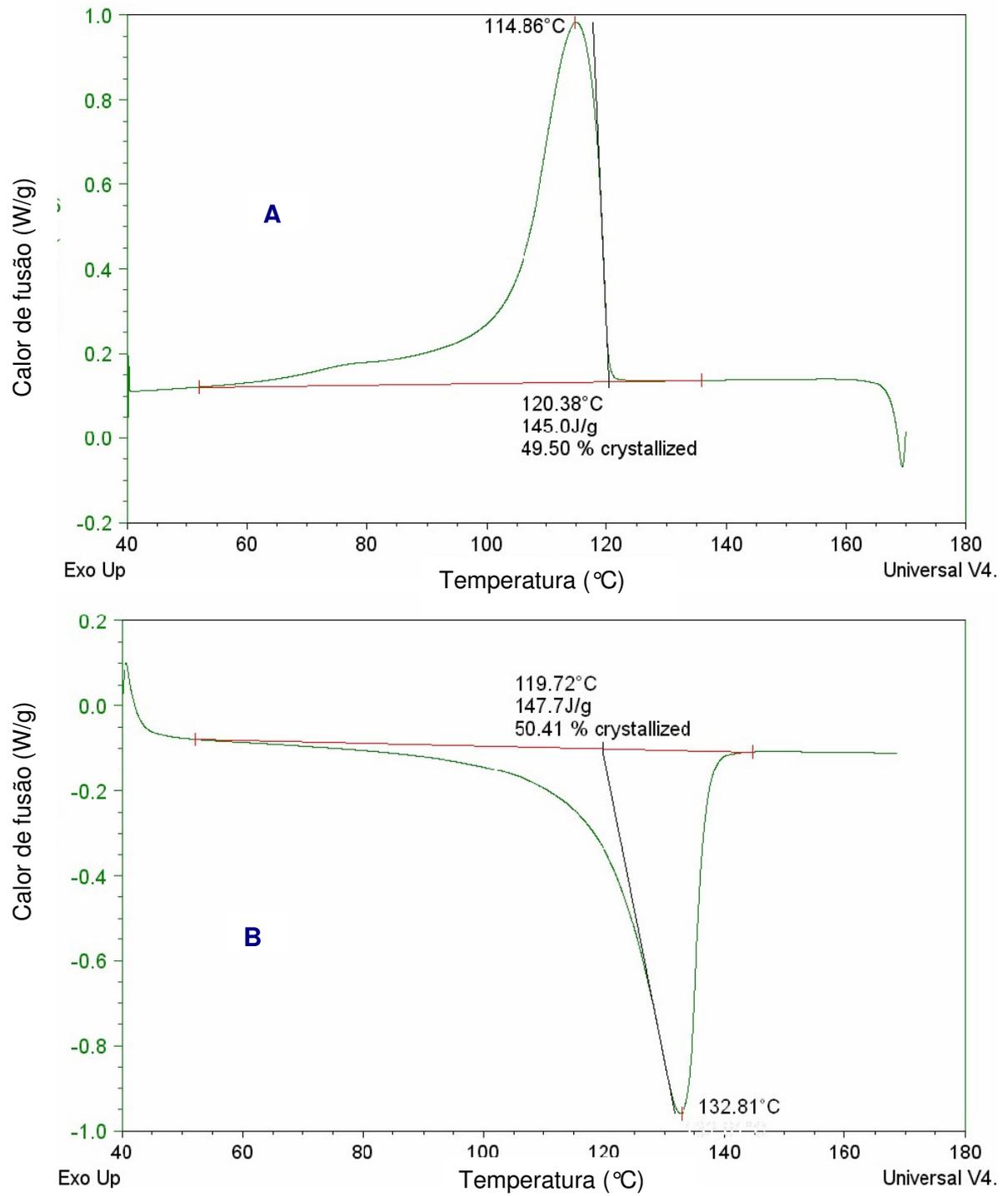
A alteração na forma e no tamanho dos cristais bem como o alargamento de alguns picos foi obtido devido às taxas de fusão diferenciadas, que foram observadas em função da desorganização das lamelas, pela mudança na cristalinidade.

Em um estudo de PP/argila organofílica, tanto a % de cristalinidade quanto a T_c do nanocompósito polimérico aumentou sendo atribuído à nucleação ocasionada pela argila [150]. No presente estudo, o aumento da cristalinidade pode ter sido afetado pela nucleação das partículas de argila, enquanto que a temperatura de cristalização (T_c) do nanocompósito pode ter sido praticamente inalterada pela interação das partículas de argila / matriz. Isto sugere que o processo de cristalização foi praticamente o mesmo.

É importante ressaltar que a observação desses resultados pode contribuir para a interpretação dos obtidos, quando a argila for incorporada na matriz polimérica, que pode modificar o processo de cristalização, em função de sua ação como agente nucleante, podendo atuar como núcleos de cristalização modificando a morfologia do material formado.

As curvas calorimétricas obtidas para algumas composições estão demonstradas a seguir (Figura 75 A e B e Figura 76 A e B). Foram escolhidas as curvas correspondentes aos os sistemas de BF-48100 obtidos em extrusora mono-rosca a 90 rpm e apenas em Haake e extrusora mono-rosca a 90 rpm.

Figura 75: BFB90MONO (A) T_m , X_c , ΔH e (B) T_c

Figura 76: BFBH90MONO A (T_c), (B)T_m, X_c e ΔH

5.5.5.2. Análise Térmica

O processo de degradação térmica das poliolefinas comerciais bem como de seus nanocompósitos ocorreu entre 460° e 520 °C. A Tabela 29 apresenta os valores de degradação térmica dos nanocompósitos obtidos em diferentes condições e parâmetros de processamento com e sem agente compatibilizante para alguns dos sistemas estudados com BF-48100, EI-60070 e ES-58004 / argila organofílica comercial.

Tabela 29: Valores de degradação térmica dos nanocompósitos

Amostra	T onset (°C)	Amostra	T onset (°C)	Amostra	Tonset (°C)
BF-48100	477	EI-60070	478	ES-58004	481
BFB90 Mono	467	EIB90Mono	470	ESB90 Mono	472
BFB90 Dupla	463	EIB90Dupla	468	ESB90Dupla	467
BFBC90Dupla	466	EIBC90Dupla	469	ESBC90Dupla	478
BFBC90Mono	469	EIBC90Mono	470	ESBC90Mono	469

Foi possível observar, que independente da presença de agente compatibilizante, a estabilidade térmica dos nanocompósitos foi ligeiramente menor que para os polímeros puros. Para materiais que são obtidos com agente compatibilizante, a adição de um plastificante em um polímero cristalizável pode promover o decréscimo no valor da T_m, afetando seu processo de cristalização [136,137]. Portanto, a adição do carbonato de propileno também pode ter provocado uma redução na estabilidade térmica dos sistemas afetando o processo de cristalização. Esses resultados podem ser correlacionados com os resultados observados por DSC, em que um menor calor de fusão foi necessário bem como a queda no grau de cristalinidade observado para ES-58004, o que implica em uma menor quantidade de calor absorvida.

BARBOSA e colaboradores [125] observaram que em atmosfera inerte, o polietileno puro apresentou estabilidade térmica inferior aos sistemas PE/argila organofílica modificadas com diferentes sais de amônio. Esse resultado pode ser atribuído ao efeito de barreira de proteção da argila no polímero, fazendo com que sua estabilidade térmica seja melhorada.

ZHAO e colaboradores [125], em estudos com nanocompósitos PE/argila, concluíram que a argila organofílica tem duas funções antagônicas na estabilidade térmica dos nanocompósitos polímero/argila: uma, é o efeito de barreira exercido pela argila, que pode melhorar a estabilidade térmica e a outra é o efeito catalítico da argila que pode provocar a degradação da matriz polimérica, diminuindo a estabilidade térmica. No presente estudo, o segundo efeito foi sutilmente observado. Parte dos resultados apresentados, também corrobora com os de outros trabalhos existentes na literatura [125], que não encontraram nenhuma diferença na estabilidade térmica dos nanocompósitos polímero/argila organofílica.

Por meio das análises de TGA, foi possível observar que a fração inorgânica está representada pelo resíduo, o qual caracteriza a % de argila residual. Durante a preparação dos nanocompósitos, 5% de argila foi incorporada à matriz polimérica. Para a maioria dos sistemas a % em peso da argila final foi de aproximadamente 3 a 4 %, indicando que a mesma foi adicionada à matriz polimérica. Esses resultados corroboram e aproximam-se dos observados por LÓPEZ e colaboradores onde em amostras contendo 3% de argila, a composição residual final de argila foi de 2% [131]. A Figura 77 mostra a representação do cálculo do resíduo, de aproximadamente 3%, para o sistema obtido com BF-48100/argila organofílica comercial em extrusora monorosca, já para o polímero, sem a adição da carga, esse resíduo não foi encontrado. Esses resultados poderão ser comparados com os obtidos através do ensaio de flamabilidade dos nanocompósitos provenientes desse mesmo sistema, os quais poderão apresentar resíduos de queima carbonácea após ensaio de chama.

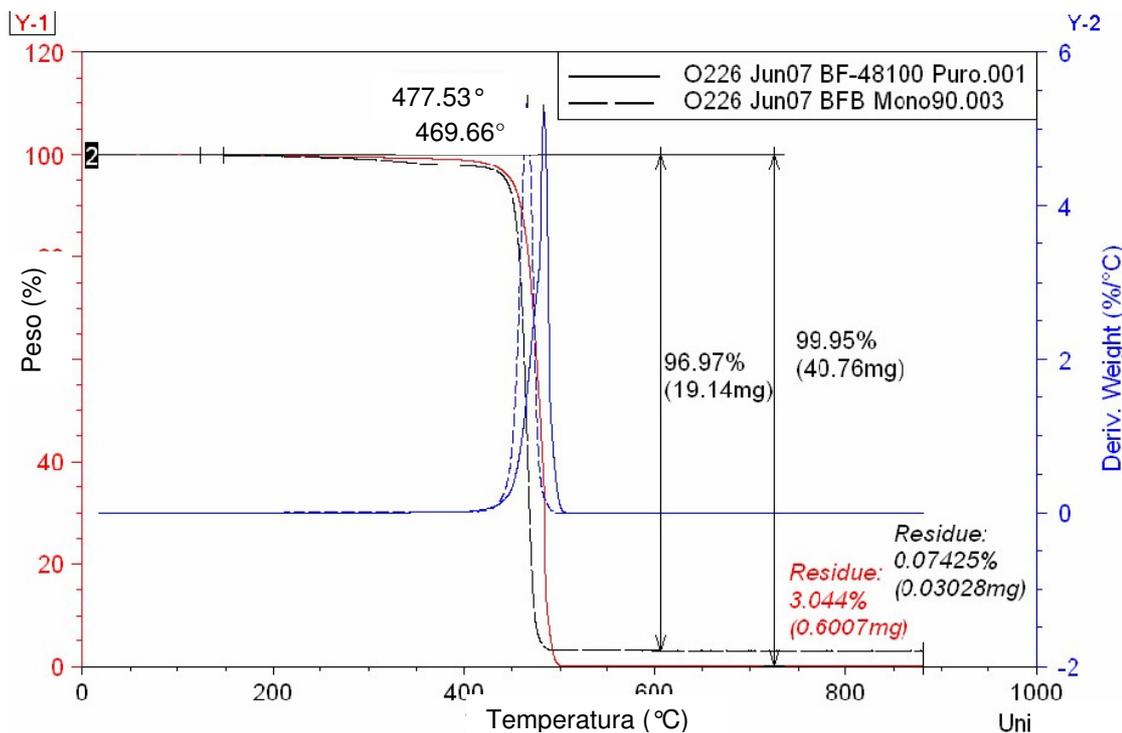


Figura 77: Representação do cálculo do resíduo para o sistema BF-48100/argila organofílica comercial em extrusora mono-rosca

Algumas curvas comparativas foram montadas para ressaltar a influência das condições, parâmetros e incorporação de agente compatibilizante, bem como o efeito da incorporação da argila atuando na estabilidade térmica dos nanocompósitos.

- ❖ Influência das condições de processamento nas propriedades térmicas dos sistemas de EI-60070 e ES-58004 / argila organofílica comercial

A Figura 78, a seguir apresenta a influência das condições de processamento nas propriedades dos materiais. Foi possível observar que a temperatura de degradação dos nanocompósitos é praticamente a mesma independente da variação das condições de processamento (extrusora mono e dupla-rosca) a 90rpm para todos os sistemas estudados. Também foi observado que para todos os materiais obtidos, sob essas condições, a estabilidade térmica dos nanocompósitos foi ligeiramente menor que para o polímero puro.

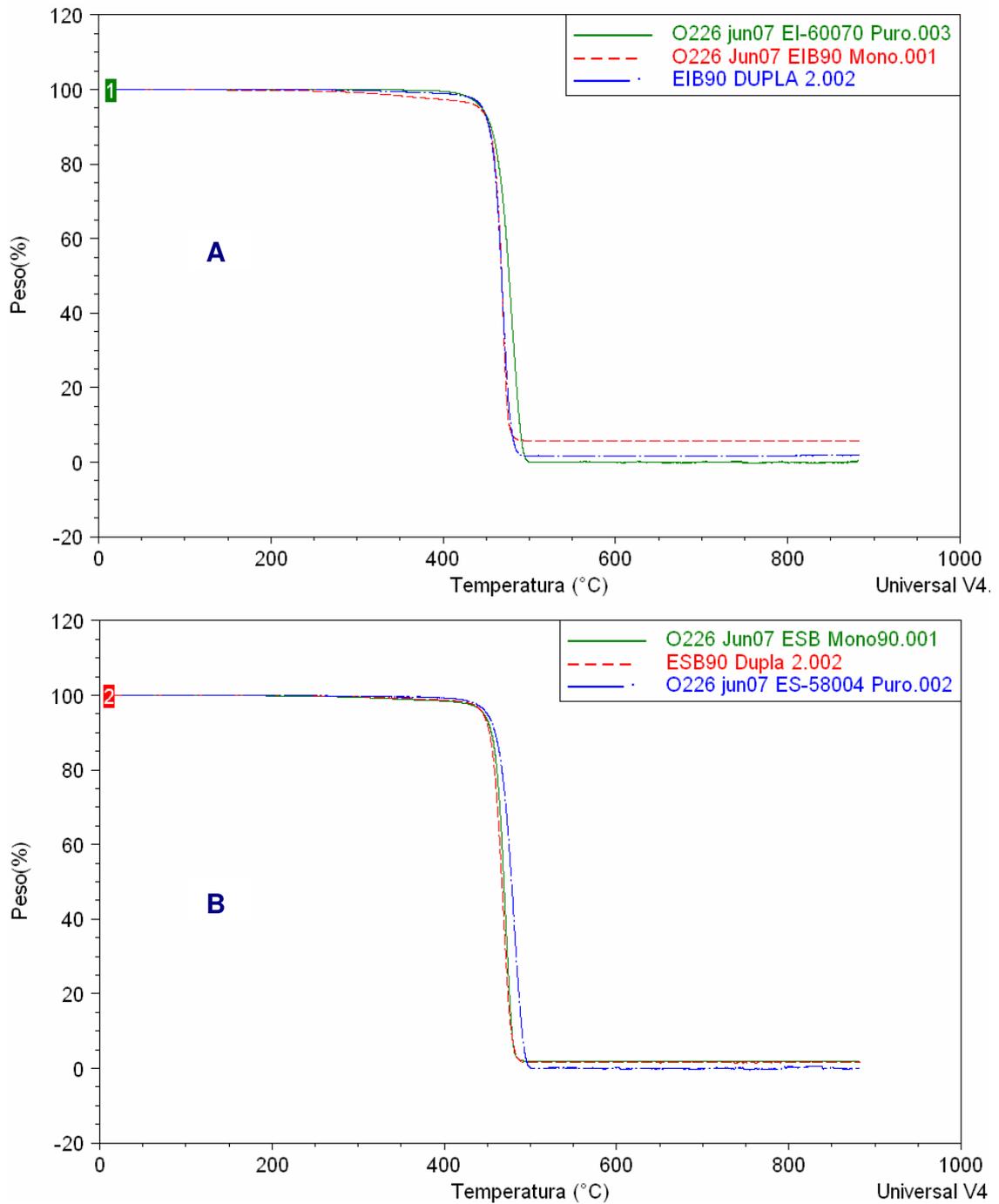
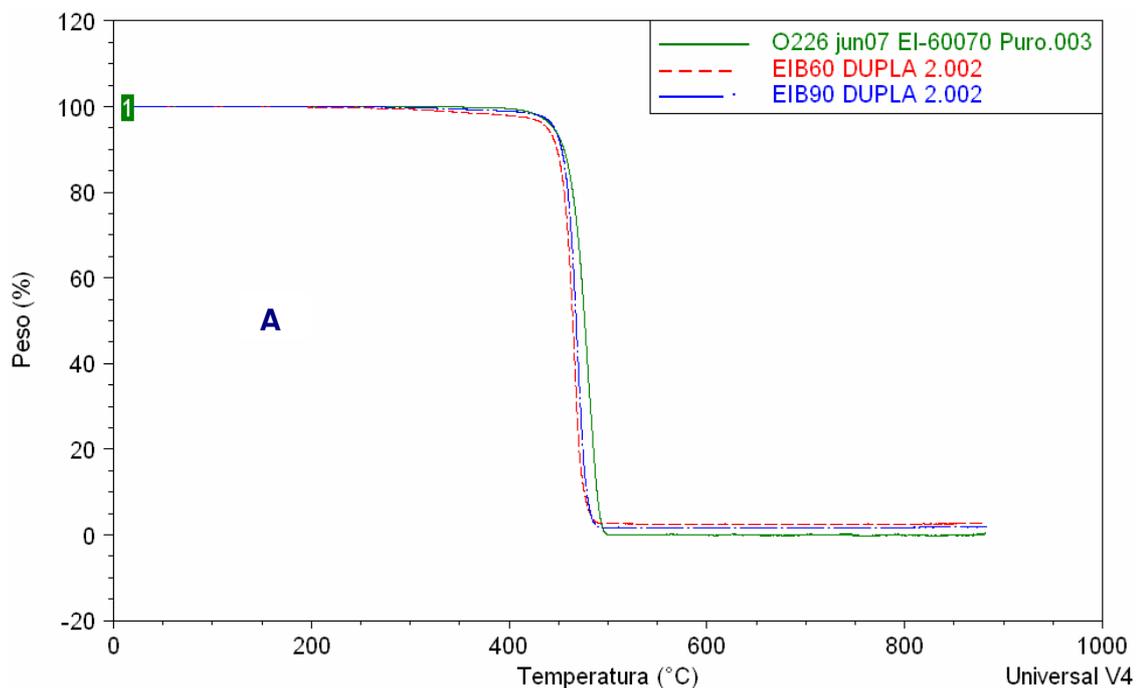


Figura 78: Influência das condições de processamento nas propriedades térmicas dos sistemas de (A) EI-60070 e (B) ES-58004 / argila organofílica comercial

- ❖ Influência dos parâmetros de processamento nas propriedades térmicas dos sistemas de BF-48100, EI-60070 e ES-58004 / argila organofílica comercial

A Figura 79 mostra a influência dos parâmetros de processamento nas propriedades dos materiais. Observou-se que a temperatura de degradação dos nanocompósitos é praticamente a mesma e independente da variação dos parâmetros de processamento, como a taxa de cisalhamento (60 e 90 rpm), para os materiais obtidos em extrusora dupla-rosca (EI-60070 e ES-58004) e para os materiais obtidos em extrusora mono-rosca (BF-48100). Foi observado que para todos os materiais obtidos sob essas condições, a estabilidade térmica dos nanocompósitos foi ligeiramente menor que para o polímero puro.



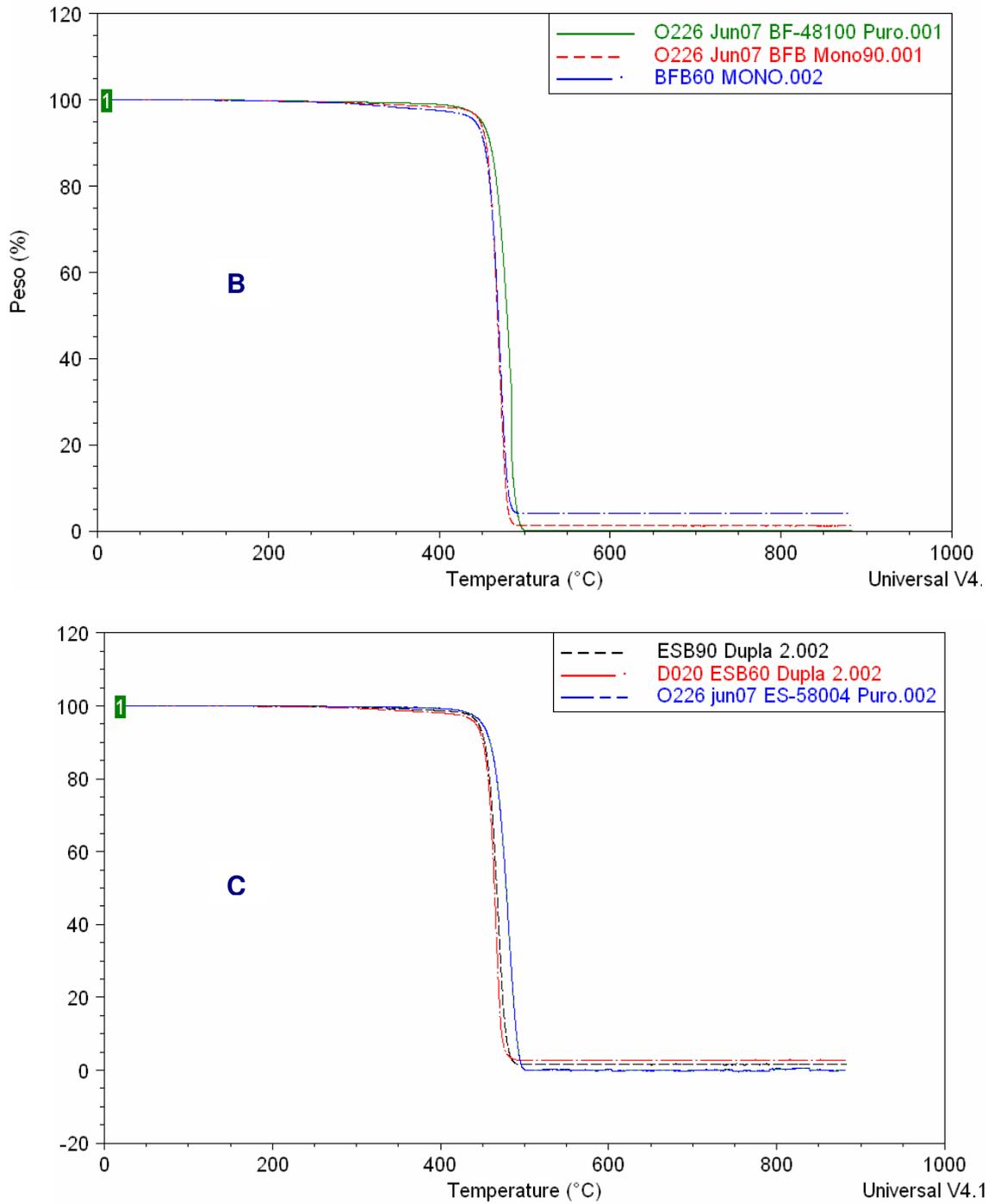
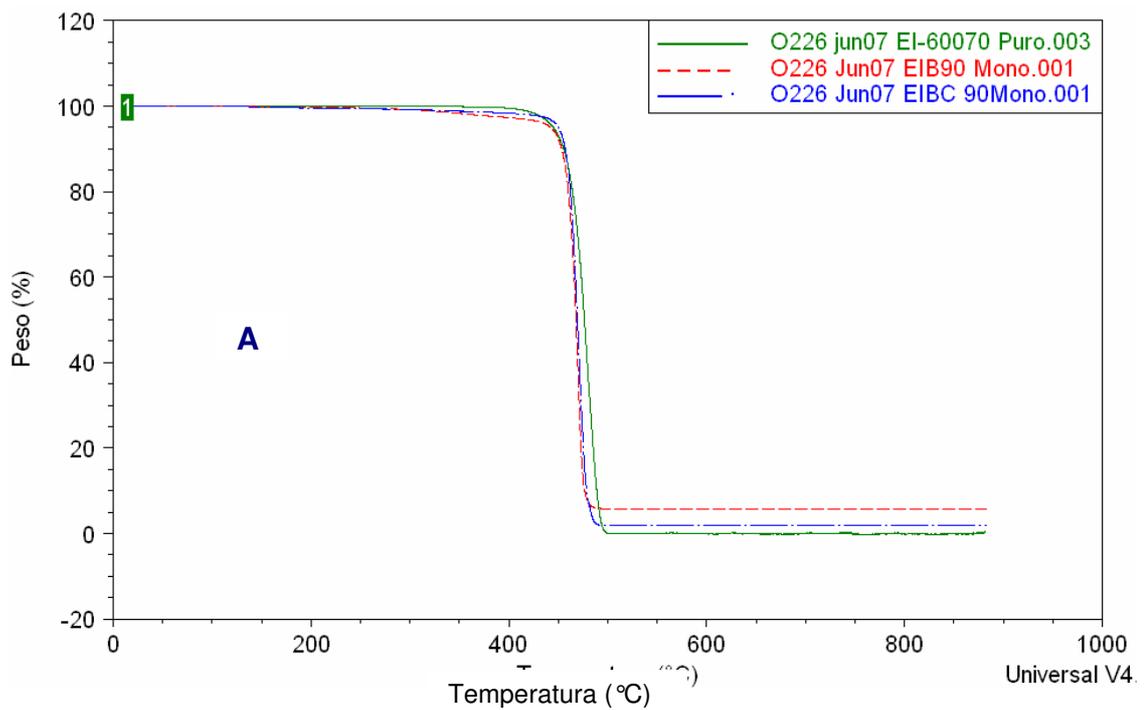


Figura 79: Influência dos parâmetros de processamento nas propriedades térmicas dos sistemas de (A) EI-60070, (B) BF-48100 e (C) ES-58004 / argila organofílica comercial

- ❖ Influência da incorporação de agente compatibilizante nas propriedades térmicas dos sistemas de EI-60070, BF-48100 e ES-58004 / argila organofílica comercial

A Figura 80 mostra a influência da incorporação do agente compatibilizante carbonato de propileno nas propriedades dos materiais. Foi possível observar que a temperatura de degradação dos nanocompósitos é praticamente a mesma independente da incorporação do agente compatibilizante. Foi observado que para todos os materiais obtidos sob essas condições, a estabilidade térmica dos nanocompósitos foi ligeiramente menor que para o polímero puro.



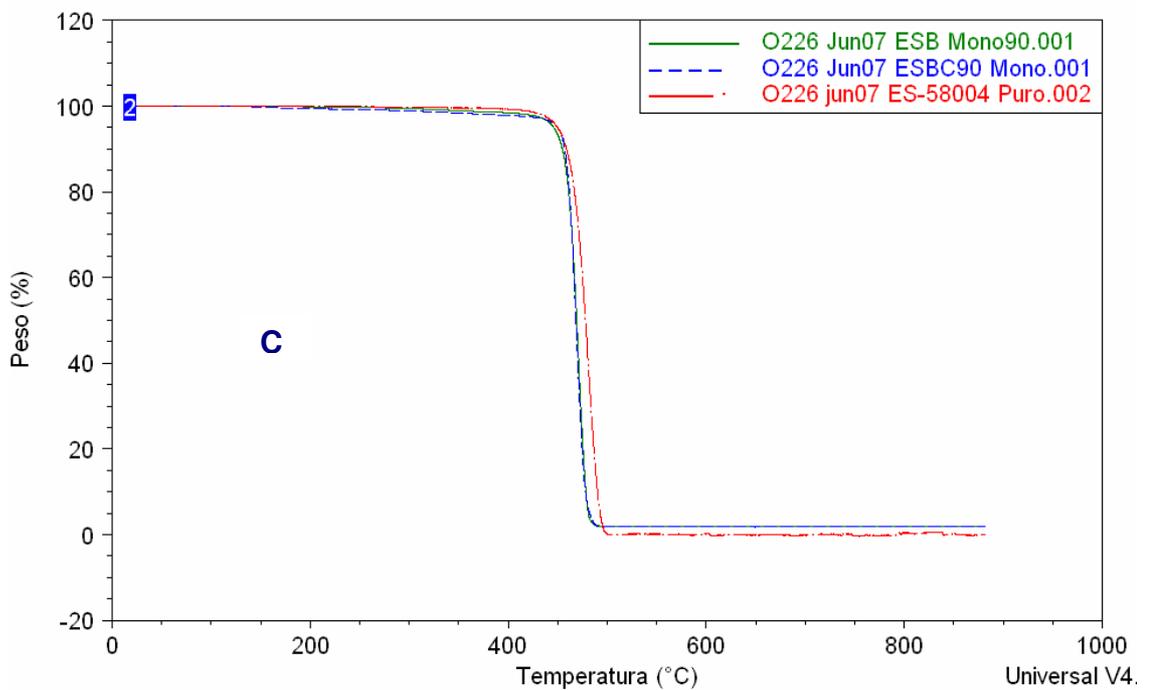
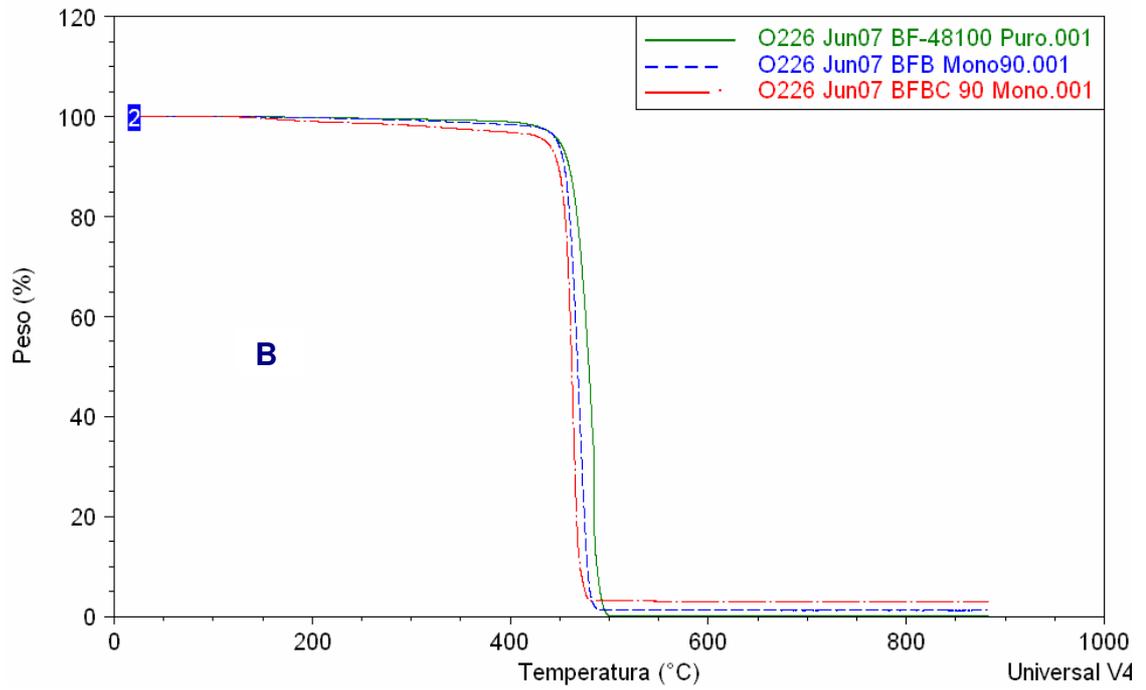


Figura 80 (A), (B), (C): Influência da incorporação de agente compatibilizante nas propriedades térmicas dos sistemas de EI-60070, BF-48100 e ES-58004 / argila organofílica comercial

5.6. ENSAIO DE FLAMABILIDADE (ETAPA 8)

A queima dos materiais plásticos é um processo constituído de diversas etapas, entretanto algumas delas ainda devem ser investigadas.

Três estágios são necessários para iniciar o processo de combustão: calor, decomposição e ignição do polímero.

A temperatura de decomposição dos polietilenos encontra-se entre 340-440 °C. Dependendo da estrutura química os materiais podem entrar em queima com diferente intensidade, emissão de fumaça e formação de resíduo.

Nanocompósitos poliméricos, a base de argila, demonstram ser efetivos retardantes de chama quando comparados à matriz de polietileno (PE) puro. O tempo de combustão é longo e os resíduos carbonáceos são visivelmente formados. Esse fato pode indicar que apesar de HDPE e a argila serem fracamente compatíveis, as camadas e partículas de argila são suficientemente dispersas na matriz de PE induzindo algum tipo de efeito na matriz polimérica.

Segundo BEYER [155], o mecanismo de retardância à flamabilidade dos nanocompósitos de filossilicatos em camadas é baseado na formação de uma camada carbonácea e na estrutura da argila. A camada carbonácea isola a superfície do calor e forma uma barreira, reduzindo o escape de gases voláteis para a combustão do polímero mantendo a chama por muito mais tempo.

O mecanismo de ação da argila na matriz polimérica encontra-se ilustrado na Figura 81.

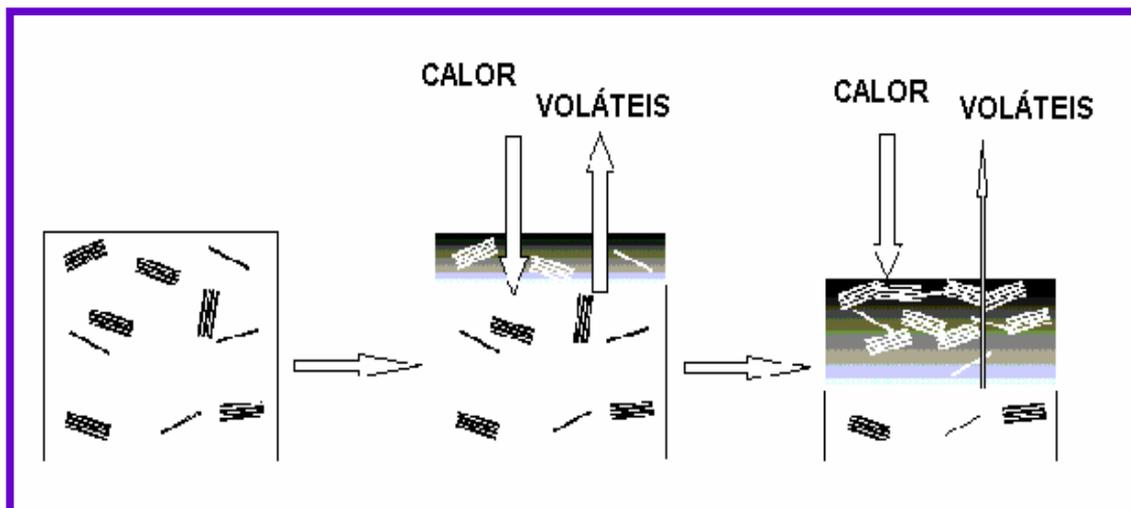


Figura 81: Mecanismo de ação da argila na matriz polimérica

As etapas observadas são as seguintes:

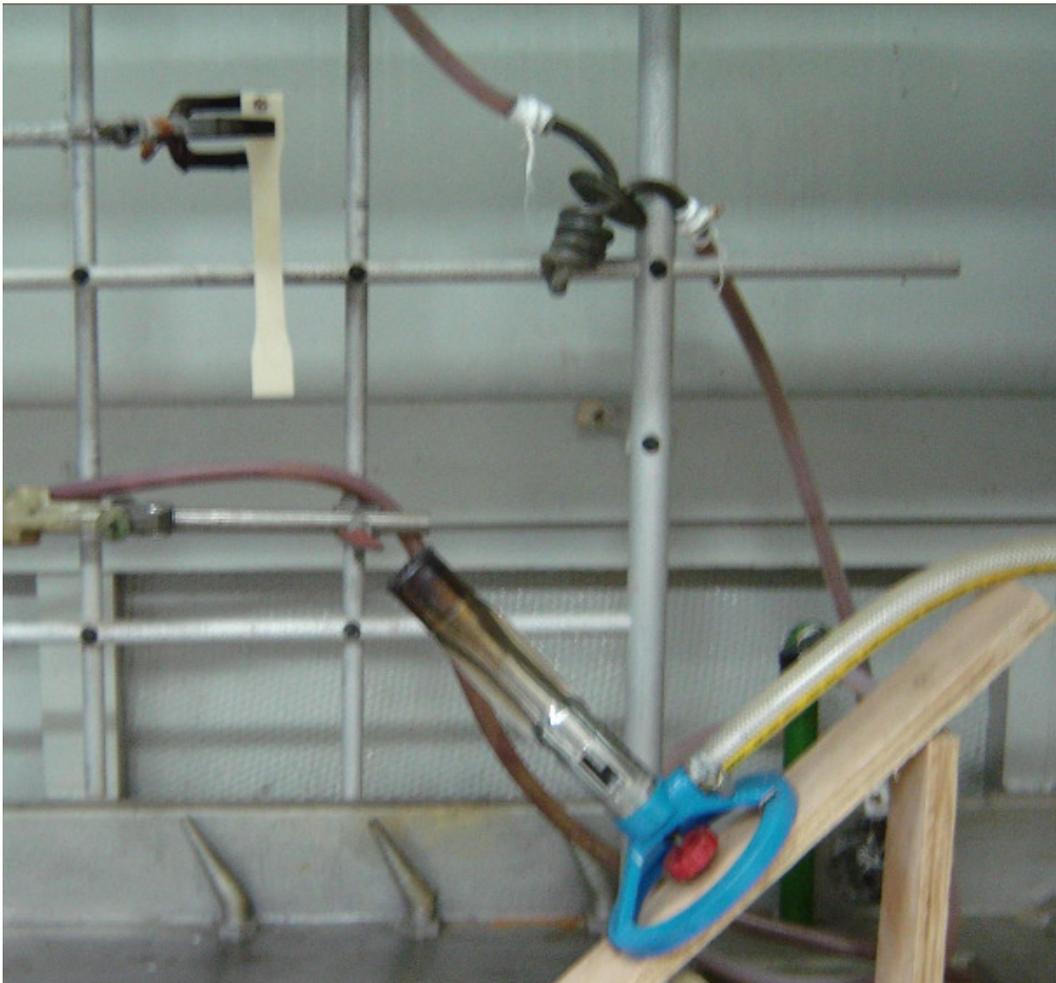
- ❖ Arranjos intercalados das camadas de silicato abrem durante a combustão
- ❖ Aluminossilicato forma uma barreira protetora na superfície
- ❖ Mantém região com calor efetivo, alimentando o material combustível
- ❖ Importância de efetiva intercalação e esfoliação

A flamabilidade dos sistemas polietileno/argila foi avaliada conforme procedimento determinado pela norma UL 94-V. [156]

As Figuras 82 (a) e (b) mostram as fotos do suporte que foi preparado para a execução do ensaio de queima segundo a norma UL94 -V.



(a)



(b)

Figura 82 (a) e (b): Esquema do suporte montado para ensaio de queima dos materiais desenvolvido segundo a norma UL 94-V (a) suporte (b) suporte com corpo de prova [156]

Todo processo de queima para a matriz de PE e do nanocompósito encontra-se a seguir nas Figuras 83 (PE puro-início), 84 (PE puro-final), 85 (nanocompósito-início), 86 e 87 (nanocompósito-final) respectivamente.

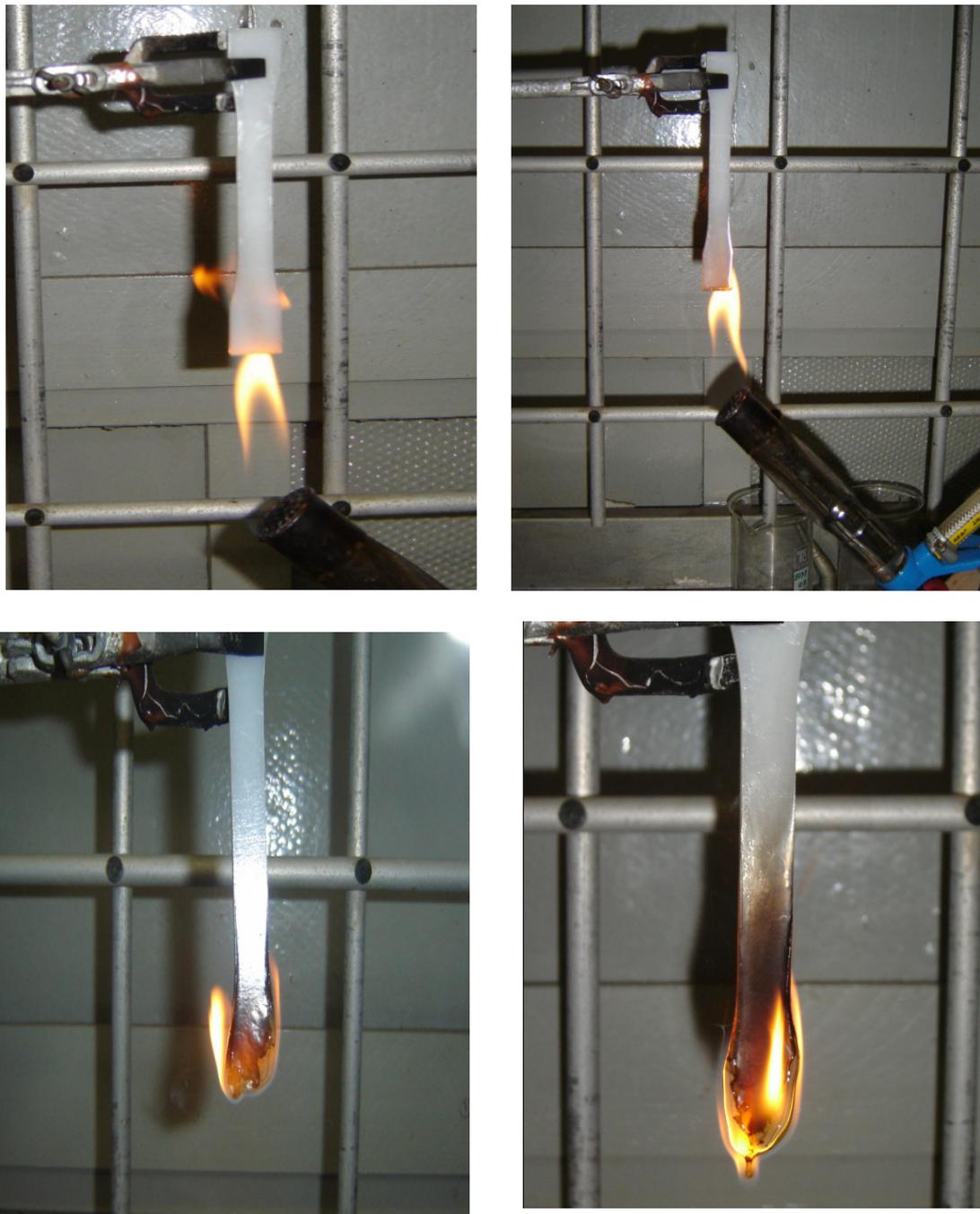


Figura 83: Início do processo de queima para a matriz de PE

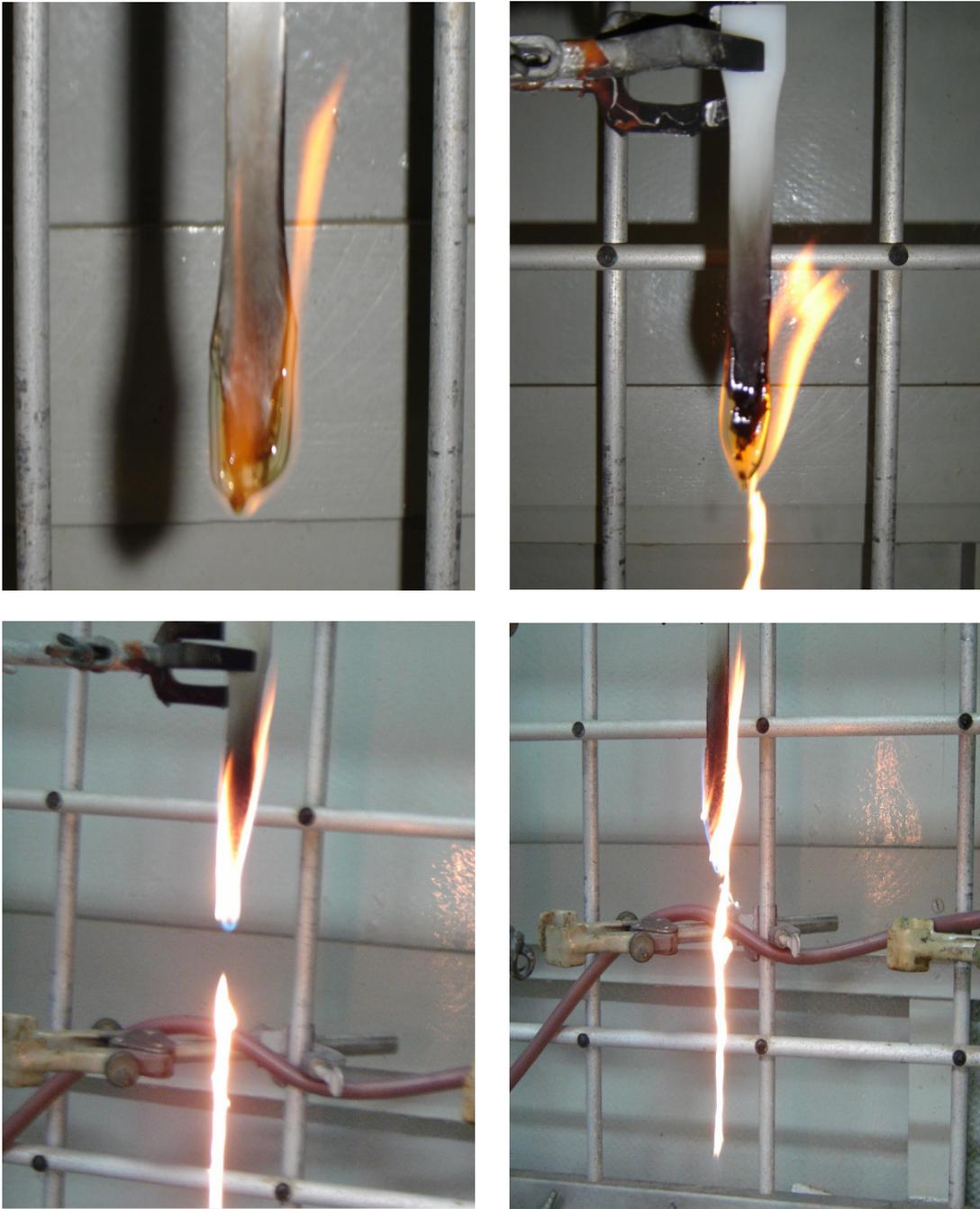


Figura 84: Final do processo de queima para a matriz de PE (presença de gotejamento e elevada emissão de fumaça)

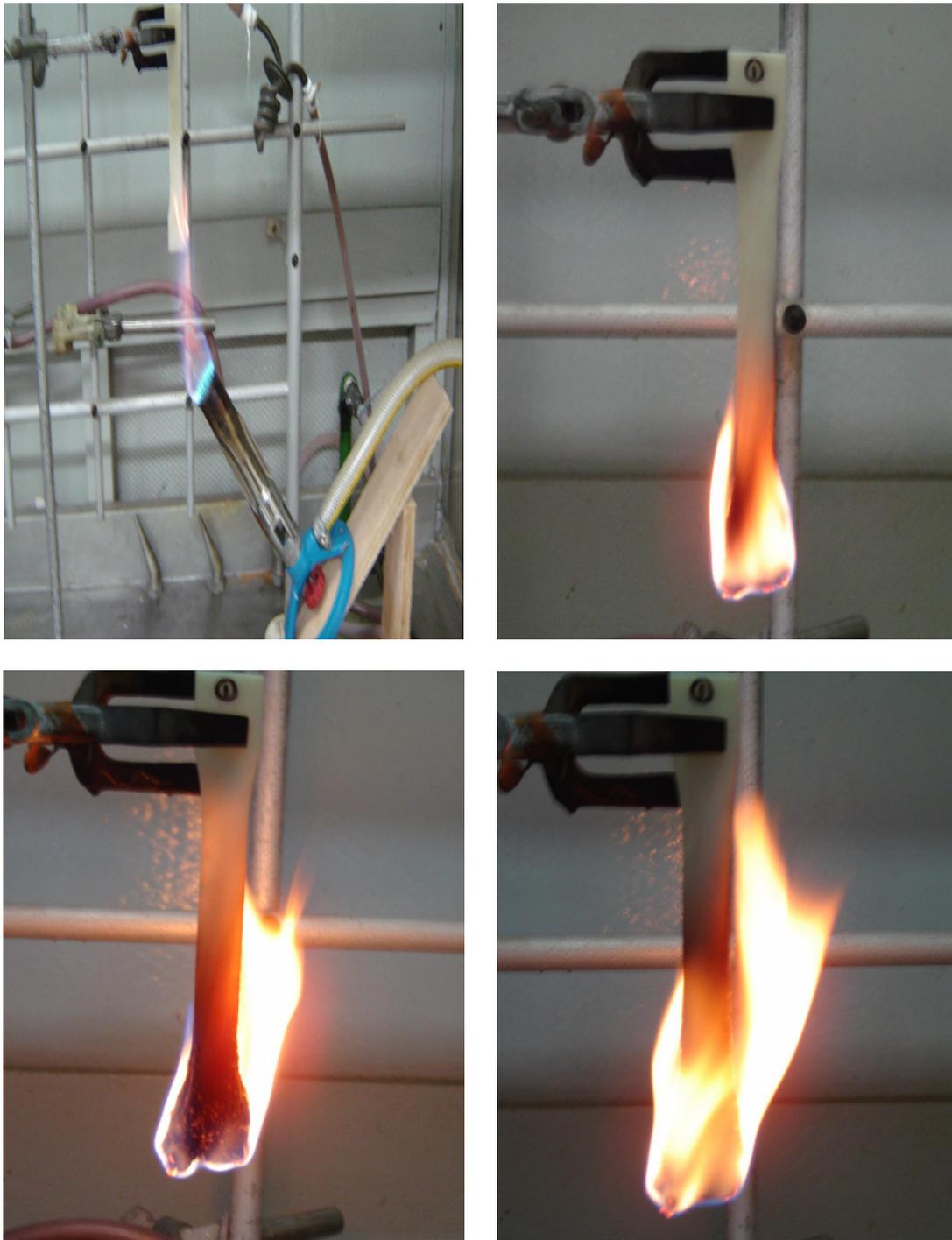


Figura 85: Início do processo de queima para o nanocompósito (formação da barreira protetora ao redor do corpo de prova causada pela presença das camadas do aluminossilicato)



Figura 86: Final do processo de queima do nanocompósito com baixa emissão de fumaça, sem a presença de gotejamento e final de combustão com formação de resíduos de queima carbonácea

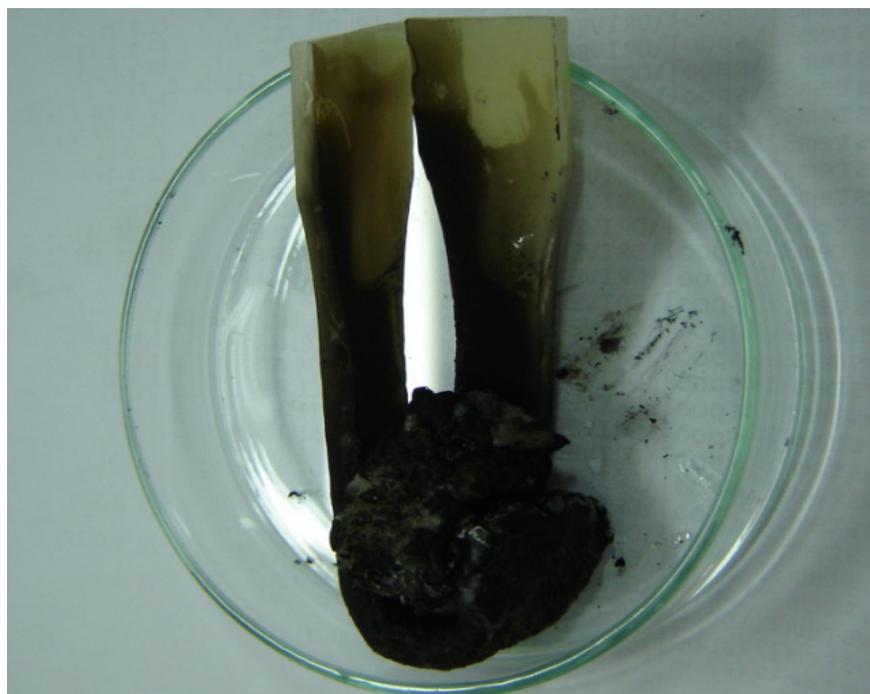


Figura 87: Final do processo de combustão com a presença de resíduos de queima carbonácea

Foi observado que para a matriz de PE puro ocorre um gotejamento contínuo de material, maior emissão de fumaça e altura elevada da chama em comparação à dos nanocompósitos. Esse comportamento pode ser confirmado por meio de velocidade de queima (mm/min.). Foi possível observar que para os nanocompósitos ocorreu um atraso no processo de queima dos corpos de prova devido a diminuição dos valores da velocidade de queima. Esses resultados corroboram com os estudos realizados por BARBOSA e seus colaboradores [125].

A matriz de polietileno puro, sem a presença de argila, no início do ensaio, sofreu uma ignição seguida de uma queima auto-sustentada não atingindo um índice mínimo para a sua classificação de acordo com a norma utilizada. Observando-se o processo de queima dos nanocompósitos (Figura 84). Com a incorporação da argila organofílica na matriz de BF-48100 em diferentes condições de processamento bem como com o emprego de agente compatibilizante, os mesmos são caracterizados por uma drástica mudança no comportamento de combustão. Ocorreu a formação de uma camada superficial na matriz polimérica, sem a presença de gotejamento com a formação de resíduo de queima carbonácea. Os tempos observados para queima desses materiais foram de aproximadamente 50 s, sendo, portanto, conseguidas classificações V-1, segundo a norma UL 94-V, em que o tempo de extinção da chama foi menor que 4 minutos, sem a presença de gotejamento. Esses resultados foram semelhantes para todos os sistemas estudados. Foi possível observar que a tendência de um material que apresente uma boa dispersão das camadas da argila bem como um maior grau de esfoliação, pode facilitar o direcionamento dessas camadas para a superfície da queima formando uma barreira protetora a qual promove uma proteção durante o ensaio. Foi visível a formação da barreira protetora que se forma ao redor do corpo de prova durante o ensaio de queima para os nanocompósitos estudados.

A maior estabilidade térmica está relacionada com a difusão das moléculas de oxigênio para o interior do nanocompósito devido à propriedade de barreira da argila. Assim, com a mais baixa concentração de oxigênio, principal fator na deterioração do polímero, o nanocompósito é mais resistente à decomposição conforme verificado por outros autores [125]. A inflamabilidade também é melhorada devido à formação de uma camada termicamente isolante, gerada pelas nanopartículas da argila organofílica que protege a matriz polimérica. Além disso, o efeito de barreira de produtos voláteis gerados durante a combustão do nanocompósito impede que estes produtos escapem e alimentem a chama, pois estes voláteis servem de combustíveis para manter a chama durante a combustão.

Dessa forma, a adição de argila organofílica à matriz de BF-48100 provocou um atraso no processo de queima dos corpos de prova. É importante ressaltar que pelo fato da argila estar bem dispersa e com a tendência a esfoliação, contribui para o aumento dessa barreira protetora, conforme observado no presente trabalho.

5.7. DESENVOLVIMENTO DA METODOLOGIA DE CARACTERIZAÇÃO EMPREGANDO BAIXO CAMPO (ETAPA 9 e10)

5.7.1. Caracterização dos nanocompósitos empregando baixo campo

A seqüência de pulso empregada para a medida foi inversão-recuperação

[tempo de reciclo-180°- τ -90°-aquisição]

Nesse método procede-se a inversão da Magnetização (M_z), através de um pulso de 180°, para em seguida observar a recuperação do sinal durante um período de tempo τ . O grau de recuperação de M_z depende do tempo de relaxação T_1 e de τ [156].

As medidas de tempo de relaxação longitudinal do ^1H foram usadas para caracterizar a dinâmica molecular dos polímeros puros e dos nanocompósitos formados. As determinações do tempo de relaxação spin-rede do núcleo de ^1H para BF-48100, EI-60070 e ES-58004 (resina e processado) e os nanocompósitos obtidos em diferentes condições de processamento, empregando extrusora dupla-rosca a 60 e 90 rpm, extrusora mono-rosca a 90 rpm e com a presença de agente compatibilizante em extrusora mono e dupla-rosca a 90 rpm, encontram-se relacionados nas Tabelas 30, 31 e 32, respectivamente. Para a argila foi possível observar um único valor de T_1 em 0,6 ms devido à água adsorvida.

Tabela 30: Valores de T_1 para BF-48100 e seus nanocompósitos

Amostra	Processamento	T_1 H (ms)
BF-48100		26 - 265
BF-48100 puro	Dupla-rosca (90 rpm)	4 - 25 - 272
BF-48100/B (90rpm) (BFB90)	Mono-rosca	4 - 22 - 258
	Dupla-rosca	4- 35 -282
BF-48100/B (60rpm) (BFB60)	Dupla-rosca	3 – 29 - 283
BF-48100/B/AC (90rpm) (BFBC90)	Mono-rosca	11 - 193
	Dupla-rosca	4- 32 -282

Tabela 31: Valores de T_1 para EI-60070 e seus nanocompósitos

Amostra	Processamento	T_1 H (ms)
EI-60070		18 - 331
EI-60070 puro	Dupla-rosca (90 rpm)	19 - 332
EI-60070/B (90 rpm) (EIB90)	Mono-rosca	28 - 315
	Dupla-rosca	12- 174- 337- 367
EI-60070/B (60 rpm) (EIB60)	Dupla-rosca	14 – 274 - 308
EI-60070/B/AC (90 rpm) (EIBC90)	Mono-rosca	19- 304
	Dupla-rosca	4-32-282

Tabela 32: Valores de T_1 para ES-58004 e seus nanocompósitos

Amostra	Processamento	T_1 H (ms)
ES-58004		29 - 311
ES-58004 puro	Dupla-rosca (90 rpm)	31 - 320
ES-58004/B (90 rpm) (ESB90)	Mono-rosca	14- 237
	Dupla-rosca	3 - 39 - 362
ES-58004/B (60 rpm) (ESB60)	Dupla-rosca	3 - 23 - 320
ES-58004/B/AC (90 rpm) (ESBC90)	Mono-rosca	5- 28- 297
	Dupla-rosca	17- 327

Os polímeros puros, já caracterizados anteriormente na etapa 5, apresentaram duas regiões de mobilidade distintas: uma região de maior mobilidade, referentes aos núcleos de hidrogênio que constituem a região flexível e outra de menor mobilidade referente aos núcleos de ^1H de maior rigidez. Os valores de tempo de relaxação dos polímeros puros evidenciam a existência de, pelo menos, duas regiões de componentes majoritários região de maior mobilidade (região amorfa) e região de menor mobilidade (região rígida, que é constituída da fase cristalina e da amorfa constricta entre as regiões cristalinas). Assim como foi possível de ser observado pelos espectros de RMN de ^{13}C de alto campo, comparando-se os três tipos de resina, EI-60070 e ES-58004 são altamente cristalinas, diferentemente de BF-48100, que apresenta maior mobilidade em sua estrutura molecular, por ser um copolímero.

Após a incorporação da argila organofílica comercial na matriz polimérica os resultados demonstraram que apenas EI-60070, obtido por meio do processamento empregando dupla-rosca, apresentou quatro valores de tempo de relaxação: um relacionado com a região de maior mobilidade (menor valor de $T_1 = 12\text{ms}$), outro à região da interface ($T_1 = 174\text{ ms}$), ou seja, as cadeias poliméricas em torno da lamela da argila, e dois valores referentes à região cristalina, que podem ser atribuídos à

região cristalina próxima à lamela da argila ($T_1=337$) e a outra região da matriz polimérica mais afastada da lamela ($T_1=367$). É importante ressaltar que os metais existentes na estrutura da argila agem diminuindo o tempo de relaxação dos núcleos de hidrogênio mais próximos a eles, porque são paramagnéticos, o que indica a tendência de esfoliação da argila na matriz polimérica.

Para os demais nanocompósitos obtidos com BF-48100 e ES-58004 foi possível detectar que as regiões de maior mobilidade é referente à região amorfa e das cadeias do polímero próxima à lamela da argila e o maior valor referente à matriz polimérica, intercalada e fase rígida, estando esses valores sobrepostos em um único valor de T_1 .

De acordo com os dados observados nas Tabelas 30, 31 e 32, tem-se que os nanocompósitos obtidos em diferentes condições e parâmetros de processamento, apresentaram três regiões de mobilidades distintas. Avaliando-se as três regiões observadas foi possível concluir que uma região é referente à região de alta mobilidade, outra de mobilidade (valores intermediários) e uma referente à região de maior rigidez. A primeira região, de maior mobilidade pode ser referente à água livre adsorvida durante o próprio manuseio amostra, também visto por meio de TGA. O domínio de mobilidade com valor intermediário é o domínio que tem maior proximidade com as lamelas da argila. Já os domínios mais rígidos tratam da matriz de polietileno (região cristalina e amorfa constrita). O domínio rígido, referente à matriz polimérica, apresentou valores maiores possivelmente ocasionados pela reorganização estrutural influenciada pela presença do argilomineral. Esses resultados corroboram com os observados por DSC e propriedades morfológicas. Por meio de DSC foi possível verificar que ocorreu uma mudança na morfologia do material por meio dos valores observados de ΔH (calor de fusão), % de cristalinidade e mudança na espessura lamelar ainda ocorrendo à distorção do retículo cristalino, o que podem também contribuir para a mudança nos valores observados do domínio rígido.

Entretanto para os materiais obtidos em extrusora mono-rosca, foi detectada uma diminuição nos valores de T_1 , sendo bem expressiva para o nanocompósito BFBC90MONO. Esses compostos apresentaram maior tendência à esfoliação

quando analisados por DRX. Possivelmente, para esses materiais, pode ter ocorrido um aumento da mobilidade devido às interações carga matriz, após ocorrer a esfoliação da argila quando processados, sob essa condição de processamento. Os valores para BFBC90Mono, foram ainda mais reduzidos $T_1=11$ ms e $T_1=193$ ms devido à influência do agente compatibilizante, que promoveu um aumento da mobilidade e flexibilidade do sistema como um todo, favorecendo ainda mais a delaminação da argila na matriz polimérica bem como o aumento da mobilidade. Foi possível observar que o nanocompósito obtido em extrusora mono-rosca apresentou maior mobilidade do sistema, o que pode ser um indicativo de esfoliação das camadas do aluminossilicato, modificando sua organização estrutural. Desta forma, o efeito de incorporação da argila aumenta a mobilidade do sistema, isto é, sua capacidade de elasticidade. Quando os valores de T_1 sofreram um decréscimo indicaram maior mobilidade do sistema corroborando com os resultados observados em DRX para os nanocompósitos obtidos em mono – rosca, os quais apresentaram maior caráter de intercalação e/ou esfoliação. De acordo com o comportamento dos materiais após ensaio de impacto e módulo de flexão, foi possível observar que os materiais obtidos em extrusora mono-rosca apresentaram maior valor de módulo elástico e um ligeiro decréscimo na propriedade de impacto. Já para os materiais obtidos com a presença de agente compatibilizante, as duas propriedades foram melhoradas devido ao aumento da plasticidade, que afetou a mobilidade do sistema como foi indicado pelos valores de T_1 .

Quanto maior o tempo de relaxação da região de maior mobilidade, menor será a mobilidade da cadeia polimérica, indicando assim uma maior tendência à intercalação, isto indica que as cadeias poliméricas estão constringidas entre as lamelas da argila, restringindo seus movimentos, causando um aumento nos valores de T_1 .

Para os sistemas que apresentaram aumento do valor de T_1 da fase rígida, é possível compreender que a compactação entre as lamelas propicia uma maior rigidez e uma menor mobilidade das regiões, o que também pode ser um indicativo de intercalação.

A queda nos valores de T_1 indicou um aumento na mobilidade molecular das cadeias poliméricas após a inserção da argila modificada que pode atuar como

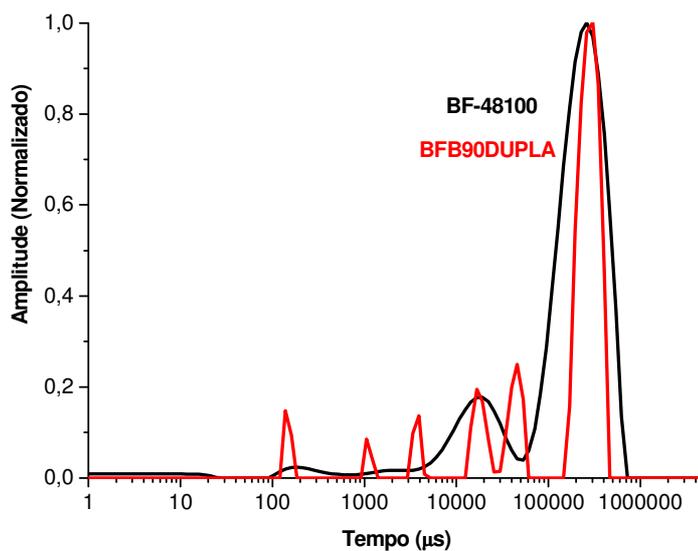
agente nucleante, propiciando a mudança no tamanho dos cristais e separação das cadeias (região amorfa e região cristalina), sugerindo uma boa dispersão da argila na matriz polimérica e conseqüentemente uma indicação de esfoliação. Essa tendência de maior caráter de esfoliação corrobora com os resultados observados por DRX, indicando que a proposta do desenvolvimento do método analítico empregando RMN de baixo campo, para avaliação da dinâmica molecular do sistema nanocompósito após incorporação da argila empregando diferentes condições e parâmetros de processamento, foi eficaz no processo de correlação com as demais técnicas de caracterização empregadas para nanocompósitos poliméricos na verificação do caráter de intercalação e/ou esfoliação do sistema, dando informações únicas e complementares, demonstrando ser um método bastante eficaz.

A seguir serão apresentadas algumas curvas de domínios de T_1 , para cada resina bem como para os nanocompósitos. Por meio das curvas de distribuição de domínios de relaxação obtidas a partir das medidas de T_1 para os diferentes sistemas de nanocompósitos, foi possível fazer estudos sobre: influência das condições de processamento; emprego de agente compatibilizante e influência dos parâmetros de processamento.

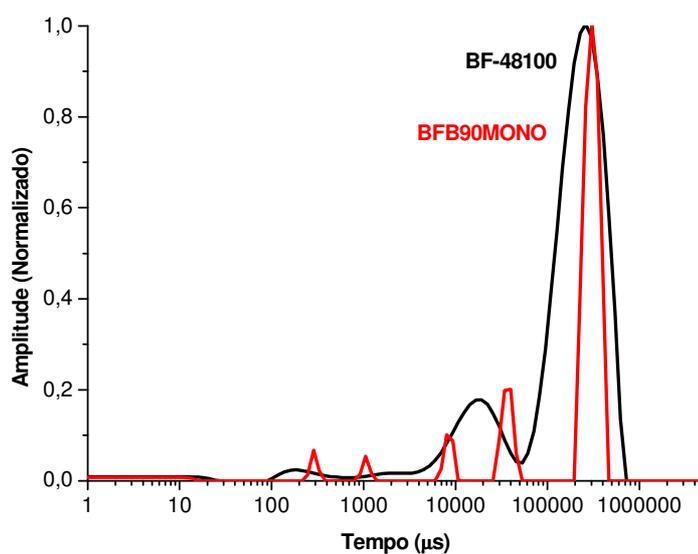
5.7.1.1. Sistema de BF- 48100

Influência das condições de processamento

O estudo da influência das condições de processamento para o sistema de BF-48100/argila organofílica, por meio das curvas de distribuição de domínios de T_1 , encontra-se apresentado na Figura 88.



(a)



(b)

Figura 88: Curvas de distribuição de domínios de T_1 (a) BF-48100 e BFB90Dupla e (b) BF-48100 e BFB90Mono

Para ambas as condições de processamento foram observadas mudanças na dinâmica molecular, visto que as curvas de domínios ficaram mais finas indicando uma mudança reorganizacional dos sistemas com queda na mobilidade que é um indicativo de intercalação e/ou esfoliação.

Por meio dos dois gráficos foi possível observar a influência das condições de processamento, indicando que para o sistema obtido em extrusora mono-roscas a obtenção de materiais nanocompósitos delaminados foi promovida.

5.7.1.2. Influência do emprego de agente compatibilizante

A influência do emprego de agente compatibilizante para os sistemas de BF-48100/argila organofílica, por meio das curvas de distribuição de domínios de T_1 , encontram-se apresentadas nas Figuras 89, 90 e 91.

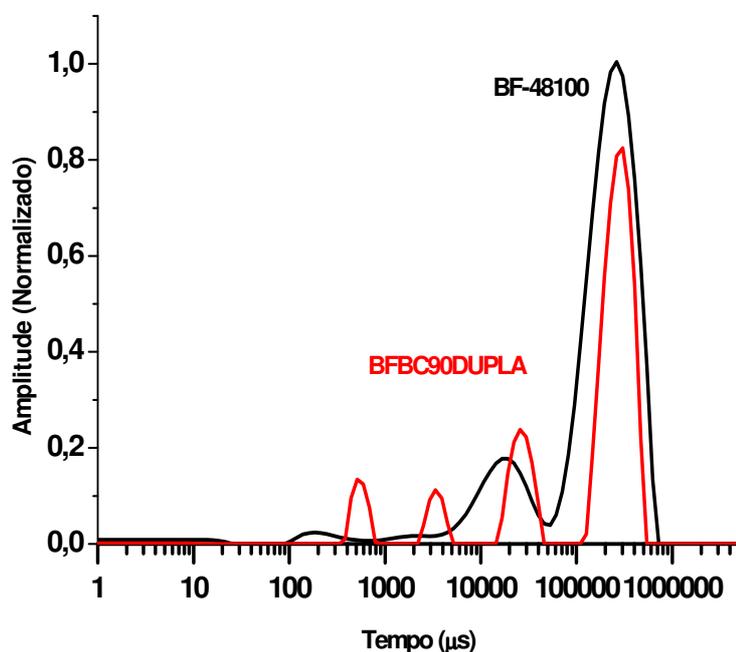


Figura 89: Curvas de distribuição de domínios de T_1 para BF-48100 e BFBC90Dupla avaliando a influência do emprego de agente compatibilizante

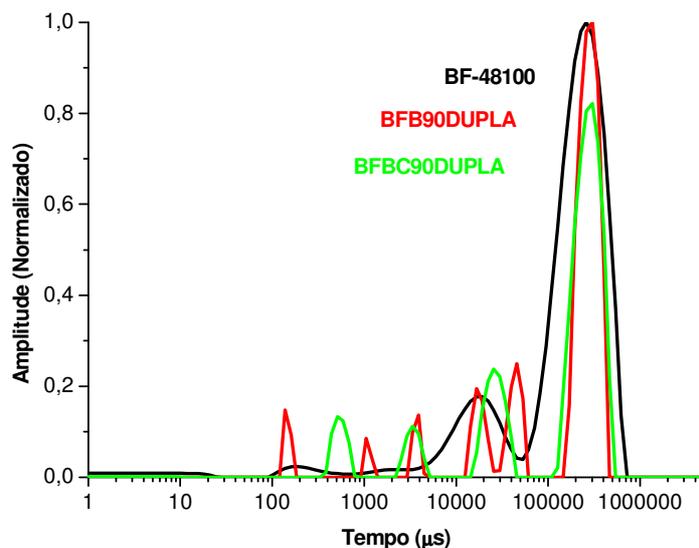


Figura 90: Curvas de distribuição de domínios de T_1 para BF-48100, BFB90Dupla e BFBC90Dupla (influência do emprego de agente compatibilizante)

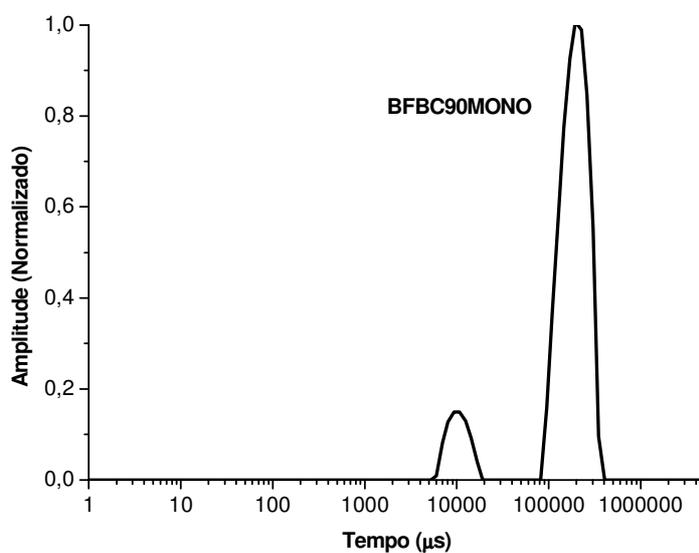


Figura 91: Curvas de distribuição de domínios de T_1 para BFBC90Mono avaliando a influência do emprego de agente compatibilizante

O emprego do agente compatibilizante carbonato de propileno para o sistema obtido em extrusora dupla-rosca (BFBC90 Dupla), promoveu mudança principalmente na região de maior mobilidade onde foi possível observar que devido à nova estruturação formada por meio das camadas esfoliadas de aluminossilicato na

matriz de PE, os dois domínios formados tornaram-se apenas um domínio devido a mudança morfológica e/ou interações causadas pela ação do agente compatibilizante (AC). Mesmo com a presença de agente compatibilizante, os valores de T_1 foram mantidos os mesmos que para os materiais obtidos sem AC.

Já para o mesmo sistema empregando extrusora mono-rosca e agente compatibilizante (BFBC90 Mono), os domínios foram restritos em apenas dois demonstrando que o agente compatibilizante pode ter influenciado no processo de esfoliação diminuindo os valores de T_1 devido ao aumento da mobilidade do sistema. Pela distribuição e apresentação dos domínios pode-se confirmar as mudanças morfológicas que a argila imprime ao polímero quando da preparação do nanocompósito.

5.7.1.3. Sistema ES- 58004

5.7.1.3.1. Influência das condições, parâmetros de processamento e emprego de agente compatibilizante para ES-58004 e seus nanocompósitos

A Influência das condições e parâmetros de processamento para os sistemas de ES-58004/argila organofílica por meio das curvas de distribuição de domínios de T_1 , encontram-se apresentadas na Figuras 92 e 93, respectivamente.

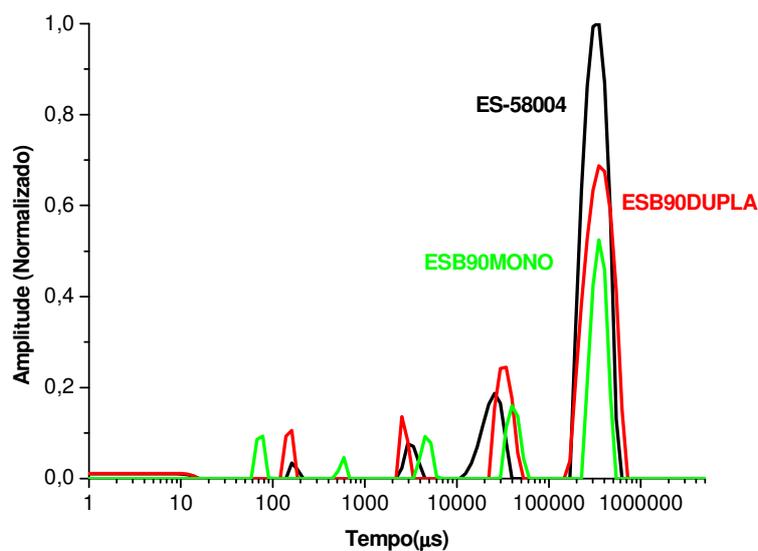


Figura 92: Influência das condições de processamento para o sistema ES-58004/argila organofílica empregando extrusora mono e dupla-rosca

Influência da variação nos parâmetros de processamento

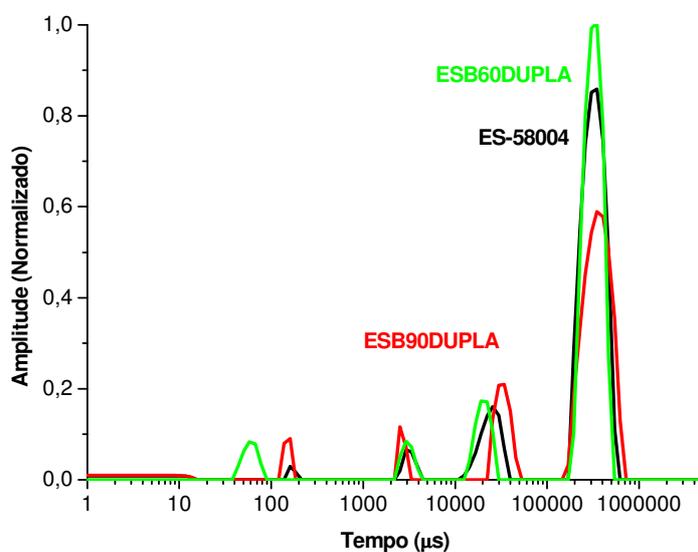


Figura 93: Influência dos parâmetros de processamento para o sistema ES-58004/argila organofílica empregando extrusora dupla-rosca

Para esses domínios não foram encontradas mudanças significativas nos domínios dos materiais obtidos.

Influência do emprego de agente compatibilizante para o sistema ES-58004/argila organofílica

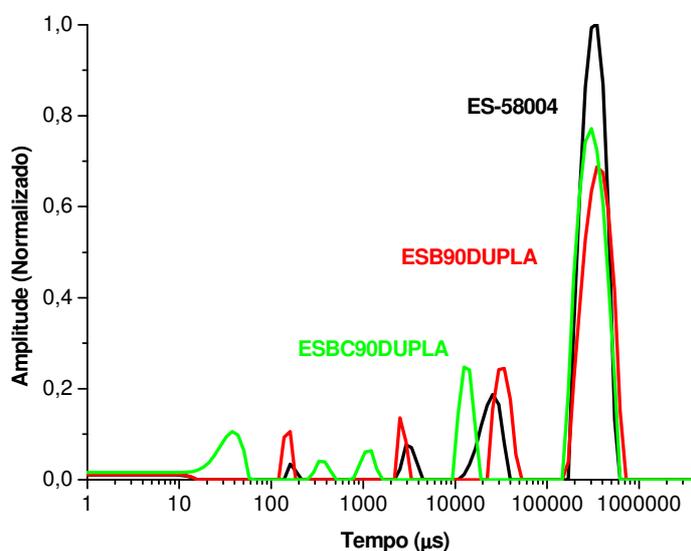


Figura 94: Influência do emprego de agente compatibilizante para o sistema ES-58004/argila organofílica empregando extrusora dupla-rosca

O agente compatibilizante promoveu um leve aumento da mobilidade do sistema, houve um pequeno deslocamento dos picos para valores menores, principalmente na região de maior mobilidade. As regiões de menor mobilidade sofreram alterações em sua intensidade possivelmente devido à reorganização molecular ocasionada pela presença da argila e as interações entre os componentes.

5.7.1.4. Correlação de propriedades

As Tabelas 33 e 34 apresentam os resultados de correlação de propriedades de tempo de relaxação (T_1) e grau de esfoliação (d_{001}) bem como com as propriedades mecânicas, conforme sugestão proposta por essa Tese. Por meio dessas correlações será possível correlacionar os resultados observados por baixo campo trazendo dados únicos e complementares às ferramentas clássicas de caracterização para facilitar a interpretação dos resultados quando da obtenção de nanocompósitos intercalados e/ou esfoliados.

❖ **Correlação dos valores de tempo de relaxação (T_1) com d_{001}** Tabela 33: Correlação dos valores de tempo de relaxação (T_1) com (d_{001})

Amostras	Condição de Processamento	Tempo de Relaxação T_1 (ms)	d_{001} Dupla	d_{001} Mono
ES-58004 $T_1(29-311)$	ESB90 DUPLA	39	32,7	33,3
		362		
	ESB90MONO	14		
BF-48100 $T_1(26-265)$	BFB90DUPLA	237	33,3	38,4
		35		
	BFB90MONO	282	31,50	35,34
		22		
	BFBC90MONO	11		
	193			
EI-60070 $T_1(18-331)$	EIB90DUPLA	12	28,5	32,7
		174		
		337		
	EIB90MONO	367		
		5		
		28		
	315			

Por meio dos resultados apresentados na Tabela 33, foi possível verificar que a maior tendência à intercalação é diagnosticada por maiores valores de T_1 para ambas as regiões de mobilidade, quando comparado ao polímero puro, como foi observado, por exemplo, para BFB90DUPLA. Esses fatores podem ser explicados pela compactação das cadeias poliméricas entre as lamelas da argila restringindo sua mobilidade quando em estado de intercalação.

Para os materiais obtidos em extrusora mono-rosca, os quais apresentaram maior espaçamento basal, com d_{001} : 38,4 Å, como o sistema de BF-48100/argila organofílica (BFB90MONO), seus valores de T_1 apresentaram redução tanto para a região de maior mobilidade quanto para a região de menor mobilidade. Esse fato pode ser explicado por uma melhor dispersão das camadas da argila; a presença de cadeias poliméricas próximas à lamela da argila bem como um possível aumento do grau de esfoliação. Apenas para o sistema EIB90MONO, na região de maior mobilidade, esse resultado não foi observado, possivelmente por estar apresentando maior tendência à intercalação, mesmo tendo sido empregada extrusora mono-rosca em seu processamento. Porém, sua região rígida, apresentou um decréscimo significativo no valor T_1 (315ms) o que pode indicar aumento na mobilidade com maior tendência à esfoliação da argila.

Para o sistema BF-48100/argila organofílica na presença do agente compatibilizante (BFBC90MONO), o emprego de AC pode ter causado um aumento na plasticidade, contribuindo para a intercalação do polímero entre as lamelas do aluminossilicato. O valor de d_{001} alcançado foi de 35,3 Å formando uma estrutura parafínica, segundo DUBOIS [127], o que indica alto grau de esfoliação. Esses resultados podem ser correlacionados com a queda observada nos valores de T_1 para as duas regiões de mobilidade.

O material obtido em escala industrial (NanoPol) apresentou queda nos valores de T_1 , o que corrobora com os resultados obtidos em escala de laboratório. Os valores de T_1 foram: região de maior mobilidade: $T_1=13$ ms e região de menor mobilidade: $T_1=251$ ms. A queda nos valores de T_1 confirma a presença de regiões intercaladas e/ou esfoliadas.

❖ **Correlação dos valores de tempo de relaxação (T_1) e Propriedades mecânicas**

Tabela 34: Correlação dos valores de tempo de relaxação (T_1) e Propriedades mecânicas

Amostras	Condição de Processamento	Tempo de Relaxação T_1 (ms)	Impacto (J/m)	Módulo de Flexão (MPa)	d_{001} Dupla	d_{001} Mono
BF-48100 $T_1(26-265)$	BFB90DUPLA	35	↓	↑	33,3	38,4
		282	↓	↑		
	BFB90MONO	22	↓	↑	31,50	35,34
		258	↓	↑		
BFBC90MONO	11	↑	↑			
		193	↑	↑		

↓ Diminuição ↑ Aumento

Conforme representado na Tabela 34, o sistema de BFB90DUPLA apresentou maior índice de intercalação, o que pode ser confirmado pelos valores de tempo de relaxação das regiões de maior mobilidade e menor mobilidade, que sofreram um aumento significativo em relação ao polímero puro. Esse fato pode estar relacionado com o confinamento das cadeias, formando um nanocompósito parcialmente intercalado e esfoliado. Já para o sistema obtido em extrusora monorosca (BFB90MONO), ocorreu um maior indício de esfoliação o que pode ser confirmado pela queda nos valores de T_1 , aumento de d_{001} (38,4 Å) e o aumento no módulo de flexão. O aumento no grau de esfoliação aumentou a rigidez do material podendo ter propiciado aumento no módulo de flexão. Esse fato, também, foi observado pelos resultados de tração, em que para BFB90DUPLA, o módulo de Young sofreu um aumento significativo em relação ao polímero puro de 942,3 MPa para 1116,1 MPa.

Para os materiais obtidos com agente compatibilizante, maior grau de esfoliação pode ter sido obtido devido o aumento da plasticidade ocasionado pela

ação do plastificante o que pode ter propiciado a penetração das cadeias de polietileno e conseqüentemente maior grau de esfoliação. Essas afirmações podem ser correlacionadas com a queda observada nos tempos de relaxação (T_1) tanto da região móvel quanto da região de maior rigidez, como também o aumento nas propriedades de impacto ocasionadas pelo aumento da mobilidade do sistema, propiciando maior capacidade de absorção de energia durante o ensaio de impacto. Para esse sistema, a propriedade de módulo de flexão foi mantida o que corrobora com o aumento do grau de esfoliação.

Por meio dos resultados apresentados, foi possível correlacionar propriedades importantes de serem avaliadas durante o preparo e obtenção de nanocompósitos, indicando que o baixo campo foi uma técnica de caracterização bastante eficaz na verificação das mudanças na morfologia do material ocasionadas pela ação da argila.

6. CONCLUSÕES

- ❖ De acordo com os resultados obtidos, concluiu-se que a metodologia empregada nessa Tese para a modificação da argila natural MMT em argila organofílica foi eficaz e alcançada;
- ❖ O emprego do agente compatibilizante, principalmente para os sistemas empregando BF-48100 aumentou a plasticidade do sistema, facilitando a intercalação do polímero com as camadas da argila. Algumas propriedades como módulo e impacto foram melhoradas;
- ❖ O objetivo de se empregar diferentes condições e parâmetros de processamento propiciou uma investigação detalhada da importância de encontrar as variáveis ideais para o processo de obtenção de nanocompósitos, sendo um dos fatores primordiais no sucesso de obtenção e melhoria das propriedades dos sistemas estudados. Conseqüentemente, toda essa verificação propiciou sucesso no processamento em escala industrial;
- ❖ O processo de obtenção dos nanocompósitos empregando extrusora mono-rosca apresentou maiores indícios de delaminação das camadas de aluminossilicato na matriz de PE, principalmente para os nanocompósitos obtidos com a resina BF-48100;

- ❖ A melhoria da propriedade de flamabilidade comprovou o efeito de barreira protetora causado pelas camadas do aluminossilicato, devido à boa dispersão da argila;

- ❖ O desenvolvimento da metodologia de caracterização empregando RMN de baixo campo demonstrou ser eficaz para avaliar as mudanças na dinâmica molecular do sistema, quando a argila foi adicionada trazendo resultados únicos e complementares às demais técnicas de caracterização empregadas nessa Tese.

7. SUGESTÕES

- ❖ Estudar a morfologia das misturas envelhecidas e não envelhecidas utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura;
- ❖ Realização de ensaios de biodegradabilidade em solo bem como pelas intempéries, de corpos de prova ou filmes dos nanocompósitos nas mesmas concentrações;
- ❖ Verificação das propriedades mecânicas e morfológicas após períodos de envelhecimento;
- ❖ Utilização de outros tipos de argilas comerciais e modificadas;
- ❖ Verificar o comportamento dos nanocompósitos com outros tipos de agentes compatibilizantes;
- ❖ Submeter os materiais processados em escala industrial aos ensaios mecânicos e morfológicos.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. HEMAIS, C.A.; “Polímeros e a Indústria Automobilística”; **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.13, 107-114, 2003.
2. BRODY, A.L.; MARSCH, K.S.; “Encyclopedia of Packaging Technology”; John Wiley & Sons, Inc., Canada, (2ª edição), 1997.
3. BAIRD, D.G.; DIMITRIS, I.; “Polymer Processing: Principles and Design”; John Wiley & Sons, Inc., Canadá, (1ª edição), 1998.
4. VILHENA, A.; POLITI, E.; “Reduzindo, Reutilizando, Reciclando/ A Indústria Ecoeficiente”, Manual Compromisso Empresarial para Reciclagem (CEMPRE), Editora Senai, São Paulo, 2000.
5. MOTA, S.; “Introdução à Engenharia Ambiental”; Editora ABES, Rio de Janeiro, 1997.
6. Anuário ABRE da Embalagem 2006, “A importância da boa embalagem”; Associação Brasileira de Embalagem-ABRE, 2006.
7. Produção Industrial – IBGE; Projeção para 2006-LCA Consultores.
8. Revista Embanews, ano XIV, Novaeditora Ltda, (edição 167), Junho, 2004.
9. Análise do mercado de Polietilenos / Desempenho do 1º semestre e perspectivas para o 2º semestre de 2006. Disponível em: www.riopol.com.br. Consultado em Agosto de 2007.
10. ERIKSON, O.; REICH, M.C.; FROSTELL, B.; BJÖRKLUND, A.; ASSEFA, G.; SUNDQVIST, J.O.; GRANATH, J.; BAKY, A. THYSELIUS, L, “Municipal solid waste management from a systems perspective”; **Journ. Cleaner Produc.**, v.13, 241-252, 2005.

11. BJÖKLUND, A.; FINNVEDEN, G., "Recycling revisited-life cycle comparisons of global warming impact and total energy use of waste management strategies"; **Resources Cons. Recy.** Article in Press. 2005.
12. KARTALIS, C.N.; PAPASPYRIDES, C.D.; PFAENDNER, R., "Recycling of post-used PE packaging film using the restabilization technique"; **Polymer Degradation and Stability**, v.70, p.189-197, 2000.
13. CRUZ, S.A.; ZANIN, M., "Evaluation and identification of degradative processes in post-consumer recycled high-density polyethylene"; **Polymer Degradation and Stability**, v. 80, p. 31-37, 2003.
14. SUAREZ, J.C.M, MANO, E.B, "Brittle-ductile transition of *gama*-irradiated recycled polyethylene blend"; **Polymer Testing**, v.19, p. 607-616, 2000.
15. SUAREZ, J.C.M, MANO, E.B; PEREIRA, R.A., "Thermal behavior of gamma-irradiated recycled polyethylene blends"; **Polymer Degradation and Stability**, v.69, p. 217-222. 2000
16. TAI,C.M.; ROBERT, K.Y.; LI,C.N.NG., "Impact behavior of polypropylene/polyethylene blends"; **Polymer Testing**, v.19, p.143-154, 2000.
17. DIAZ, M.F.; BARBOSA, S.E.; CAPIATI, N.J., "Polyethylene-polyestylene grafting reaction: effects of polyethylene molecular weight"; **Polymer**, v.43, p. 4851-4858, 2002.
18. BERTIN, S.; ROBIN, J.J., "Study and characterization of virgin and recycled LDPE/PP blends"; **European Polymer Journal**, v. 38, p. 2255-2264, 2002
19. CILIZ, N.K.; EKINCI, E.; SNAPE, C.E., "Pyrolysis of virgin and waste polypropylene and its mixtures with waste polyethylene and polystyrene", **Waste Management**, v. 24, 173-181, 2004.
20. PEDROSO, A.G.; ROSA, D.S., "Mechanical, thermal and morphological characterization of recycled LDPE/corn starch blends", **Carb. Poly.**, v. 59, p. 1-9, 2005.

21. CHOUDHURY, A.; MUKHERJEE, M.; ADHIKARI, B., "Thermal stability and degradation of post-use reclaim milk pouches during multiple extrusion cycles", **Therm. Acta**, v. 430, p. 87-94, 2005.
22. MCDOWELL, G.W.G.; ORR, J.F.; KISSICK, J.; CRAWFORD, R.J., "A preliminary investigation into the use of wood fibers as a filler in the rotational molding of polyethylene"; **ANTEC Vol. I**, p. 1281-1283, 2001.
23. WANG, Y.; CHAN, H.C.; LAI, S.M.; SHEN, H.F.; HSIAO, Y.K. (2001); "Effect of compounding conditions on the wood flour/ polyethylene composites in twin-screw extruders"; **ANTEC Vol.I**, p. 1981-1985, 2001.
24. LAI, S.M.; YEH, F.C.; WANG, Y.; CHAN, H.C.; SHEN, H.F.; HSIAO, Y.K., "Effectiveness of functionalized polyolefins as compatibilizers for polyethylene/wood flour composites"; **ANTEC, Vol. I**, p. 1986-1989, 2001.
25. JOSEPH, K.; VARGHESE, S.; KALAPRASAD, G.; THOMAS, S.; PRASANNAKUMARI, L.; KOSHY, P.; PAVITHRAN, C., "Influence of interfacial adhesion on the mechanical properties and fracture behavior of short sisal fibre reinforced polymer composites"; **Eur. Polym. Journal**, v.32, p. 1243-125, 1996.
26. PAUL, A.; JOSEPH, K.; THOMAS, S., "Effect of surface treatments on the electrical properties of low-density polyethylene composites reinforced with short sisal fibers"; **Composites Science and Technology**, v.57, p. 67-79, 1997.
27. LI, Y.; MAI, Y.W.; YE, L., "Sisal fibre and its composites: a review of recent developments"; **Composites Science and Technology**, v. 60, p. 2037-2055, 2000.
28. ZAFEIROPOULOS, N.E.; VARELIDIS, P.C.; PAPASPYRIDES, C.D.; STERN, T.; MAROM, G., "Characterization of LDPE residual matrix deposited on glass fibers by a dissolution/reprecipitation recycling process"; **Composites Part A: applied science and manufacturing**, v. 30, p. 831-838, 1999.

29. KALAPRASAD, G.; PRADEEP, P.; MATHEW, G.; PAVITHRAN, C.; THOMAS, S., "Thermal conductivity and thermal diffusivity analyses of low-density polyethylene composites reinforced with sisal, glass and intimately mixed sisal/glass fibers"; **Composites Science and Technology**, v. 60, p. 2967-2977, 2000.
30. SOUSA, R.A.; REIS, R.L.; CUNHA, A.M., "Interfacial interactions and structure development in injection molded HDPE/Hidroxyapatite composites"; **ANTEC**, 2550-2553, 2001.
31. MANO, J.F.; SOUZA, R.A.; BOESEL, L.F.; NEVES, N.M.; REIS, R.L., "Bioinert, biodegradable and injectable polymeric matrix composites for hard tissue replacement: state of the art and recent developments"; **Composites Science and Technology**, v. 64, p. 789-817, 2004.
32. OSMAN, M.A.; ATALLAH, A.; SUTER, U.W., "Influence of excessive filler coating on the tensile properties of LDPE-calcium carbonate composites"; **Polymer**, v. 45, 1177-1183, 2004.
33. KUSMIA, S.; KOZAK, M.; SZCZESNIAK, E.; DOMKA, L.; JURGA, S., "Studies of water penetration into LDPE-calcium lactate composite"; **Solid State Nuclear Magnetic Resonance**, v. 25, 173-176, 2004.
34. NOWACZYK, G.; GLOWINKOWSKI, S.; JURGA, S., "Rheological and NMR studies of polyethylene/calcium carbonate composites"; **Solid State Nuclear Resonance**, v. 25, p. 194-199, 2004.
35. PENA, J.M.; ALLEN, N.S.; EDGE, M.; LIAUW, C.M.; VALANGE, B., "Studies of synergism between carbon black and stabilizers in LDPE photodegradation"; **Polymer Degradation and Stability**, v. 72, p. 259-270, 2001.
36. LIAO, B.; SONG, M.; LIANG, H.; PANG, Y., "Polymer-layered silicate nanocomposites. 1. A study of poly(ethylene oxide)/ Na⁺-montmorillonite nanocomposites as polyelectrolytes and polyethylene-block-poly(ethylene glycol) copolymer/Na⁺

montmorillonite nanocomposites fillers for reinforcement of polyethylene”; **Polymer**,v. 42, p.10007-10011, 2001.

37. GOPAKUMAR, T.G.; LEE, J.A.; KONTOPOULOU, M.; PARENT J.S., “Influence of clay exfoliation on the physical properties of montmorillonite/polyethylene composites”; **Polymer**, v. 43, p. 5483-5491, 2002.

38. ZHANG, J.; WILKIE, C.A., “Preparation and flammability properties of polyethylene-clay nanocomposites”; **Polymer Degradation and Stability**, v. 80, p. 163-169, 2003.

39. WANG, S.; HU, Y.; ZHONGKAI, Q.; WANG, Z.; CHEN, Z.; FAN, W., “Preparation and flammability properties of polyethylene/clay nanocomposites by melt intercalation method from NA⁺ montmorillonite”; **Materials Letters**, v.57, p. 2675-2678, 2003.

40. QIN,H.; ZHAO, C.; ZHANG, S.; CHEN, G.; YANG, M., “Photo-oxidative degradation of polyethylene/montmorillonite nanocomposite”; **Polymer Degradation and Stability**, v. 81, p. 497-500, 2003.

41. PRESTON, C.M.L.; AMARASINGHE, G.; HOPEWELL, J.L.; SHANKS R.A.; MATHYS, Z., “Evaluation of polar ethylene copolymers as fire retardant nanocomposites matrices”; **Polymer Degradation and Stability**, v. 84, p. 533-544, 2004.

42. ZANETTI, M.; COSTA, L., “Preparation and combustion behavior of polymer/layered silicate nanocomposites based upon PE and EVA”; **Polymer**, (Article in Press), 1-7, 2004.

43. ZANETTI, M.; BRACCO, P.; COSTA, L., “Thermal degradation behavior of PE/clay nanocomposites”; **Polymer Degradation and Stability**, v. 85, p. 657-665, 2004.

44. RABELLO, M.S.”ADITIVAÇÃO DE POLÍMEROS”; Artliber Editora, São Paulo, 2000.

45. LEBARON, P.C.; WANG, Z.;PINNAVAIA,T.J., ”Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview“; **Applied Clay Science**, v. 15, p. 11-29, 1999.

46. JI, X.L.; JING, J.K.; JIANG, W.; JIANG, B.Z., "Tensile modulus of polymer nanocomposites"; **Polymer Engineering and Science** , v. 45, p. 983-993, 2002.
47. PUKÁNSKY, B., "Interfaces and interphases in multicomponent materials: past, present, future" **Eur.Poly.Journ.**, v. 41, 645-662, 2005.
48. CHABERT, E.; BORNET, M.; BOURNET-LAMI, E.; CAVAILLÉ, J.; DENDIEVEL, R.; GAUTHIER, C.; PUTAUX, J.L.; ZAOUI, A., "Filler – filler interactions and viscoelastic behavior of polymer nanocomposites" **Mat. Sci. Eng. A.**, v. 381, p.320-330, 2004.
49. WANG, M.; LADIZESKY, N.H.; TANNER, K.E.; WARD, I.M.; BONFIELD, W., "Hydrostatically extruded HAPEX (TM)"; **Journal Material Science**, v. 35, p. 1023-1030, 2000.
50. SOUSA, R.A.; REIS, R.L.; CUNHA, A.M.; BEVIS, M.J., "Structure development and interfacial interactions in HDPE/HA composites moulded with preferred orientation"; **Journal Applied Polymer Science**, v. 86, p. 2866-2872, 2002.
51. LAZERRI, A.; ZEBARJAD, S.M.; PRACELLA, M.; CAVALIER, K.; ROSA, R., "Filler toughening of plastics. Part1- The effect of surface interactions on physico-mechanical properties and rheological behaviour of ultrafine CaCO₃/HDPE nanocomposites" **Polymer**, v. 46, p. 827-844, 2005.
52. DOWLING, A.P. (2004) "Development of nanotechnologies", **Nanotoday**, **December**, p. 30-35, 2004.
53. ARNALL, A.; PARR, D., "Moving the nanoscience and Technology (NST) debate forwards: short-term impacts, long-term uncertainty and the social constitution" **Tech. in Society**, v. 27, p. 23-38, 2005.
54. FERMEGLIA, M.; FERRONE, M.; PRICL, S., "Computer simulation of nylon-6/organoclay nanocomposites: prediction of the binding energy"; **Fluid Phase Equilibria**, v. 212, p. 315-329, 2003.

55. WEIBING, X.; PINGSHENG,H.; DAZHU,C.. "Cure behavior of epoxy resin/montmorillonite/imidazole nanocomposite by dynamic torsional vibration method"; **European Polymer Journal**, v.39, p.617-625, 2003.
56. RAY, S.S.; OKAMOTO,M., "Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing"; **Progress in Polymer Science** **28**, 1539-1641, 2003
57. GILMAN, J.W., "Flammability and thermal stability studies of polymer-layered silicate (clay) nanocomposite"; **Applied Clay Science**, v. 15, p. 1-49, 1999.
58. AGARWAL, G.K.; TITNAN, J.J.; PEREY, M.J.; ARNES, P.A., "Characterization of vinyl polymer/silica colloidal nanocomposites using solid state NMR spectroscopy: probing the interaction between the inorganic and organic phases on the molecular level"; **Journal Phys. Chem. B.**, v. 107, p. 12497-12502, 2003.
60. FELLER, J.F.; BRUZAUD, S.; GROHENS, Y.; "Influence of clay nanofiller on electrical and rheological properties of conductive polymer composite"; **Materials Letters**, v. 58, p. 739-745, 2004.
61. FAN, X.; XIA, C.; ADVINCULA, R.C., "Intercalation of polymerization initiators into montmorillonite nanoparticle platelets: free radical vs. anionic initiator clays"; **Colloids and Surfaces A** **219**, p. 75-86, 2003.
62. BEYER, G. "Nanocomposites: a new class of flame retardants for polymers. Disponível em: [www. eupen.com/images/downloads/drbyerpdf/nanocomposites2003-01.pdf](http://www.eupen.com/images/downloads/drbyerpdf/nanocomposites2003-01.pdf). Acesso em agosto de 2004.
63. LEE, J.Y.; LEE, H.K., "Characterization of organobentonite used for polymer nanocomposites"; **Materials Chemistry and Physics**, v. 85, p. 410-415, 2004.
64. ZHANG, W.A. CHEN, D.Z.; XU, H.Y.; SHEN, X.F.; FANG, Y.E., "Influence of four different types of organophilic clay on the morphology and thermal properties of

polystyrene/clay nanocomposites prepared by using the γ -ray irradiation technique”; **European Polymer Journal**, v. 39, p. 2323-2328, 2003.

65. FISCHER, H., “Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications”; **Materials Science & Engineering**, v. C 23, p. 763-772, 2003.

66. SHAH, R.K.; HUNTER, D.L.; PAUL, D.R., “Nanocomposites from poly (ethylene – co – methacrylic acid) ionomers: effect of surfactant structure on morphology and properties” **Polymer**, Article in press, 2005.

67. PAUL, D.R.; “Background and perspective” In: “Polymer Blends”, Paul, D.R.; Newman, S. (ed); Academic Press, New York, 1978, 2 (1).

68. HASEGAWA, N.; OKAMOTO, H.; KATO, M.; TSUKIGASE, A.; USUKI, A., “Polyolefin-clay hybrids based on modified polyolefins and organophilic clay” **Macromol. Mater. Eng.**, v. 280, p. 76-79, 2000.

69. WANG, K.H.; CHOI, M.H.; KOO, C.M.; CHOI, Y.S.; CHUNG, J., “Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clay nanocomposites” **Polymer**, v. 42, p. 9819-9826, 2001.

70. WANG, K.H.; CHOI, M.H.; KOO, C.M.; XU, M.Z.; CHUNG, I.; JANG, M.C., “Morphology and physical properties of poly-ethylene/silicate nanocomposite prepared by melt intercalation”, **J. Polym. Sci, Part B: Polym. Phys.**, v. 40, p. 1454-1463, 2002.

71. LIANG G.; XU, J.; BAO, S.; XU, W., “Polyethylene / maleic anhydride grafted polyethylene/organic montmorillonite nanocomposites I. Preparation, microstructure, and mechanical properties” **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 91, p. 3974-3980, 2004.

72. MORAWIEC, J.; PAWLAZ, A.; SLOUF, M.; GALESKI, A.; PIORKOWSKA, E.; KRASNIKOWA, N., “ Preparation and properties of compatibilized LDPE/organo-modified montmorillonite nanocomposites” **Eur. Poly. J.**, Article in press, 2005.

73. ZHAI, H.; XU, W.; GUO, H.; ZHOU, Z.; SHEN, S.; SONG, Q., "Preparation and characterization of PE and Pe-g-MAH/montmorillonite nanocomposites" **Eur. Poly. J.**, v. 40, p. 2539- 2545, 2004.
74. HONG, J.I.; WINBERG, P.; SCHADLER, L.S.; SIEGEL, R.W., "Dielectric properties of zinc oxide/low density polyethylene nanocomposites"; **Mat. Lett.**, v. 59, p. 473-476, 2005.
75. FELLER, J.F.; BRUZAUD, S.; GROHENS, Y., "Influence of clay nanofiller on electrical and rheological properties of conductive polymer composite" **Mat. Lett.**, v. 58, p. 739-745, 2004.
76. PANDEY, J.K.; REDDY, K.R.; KUMAR, A.P.; SINGH, R.P., "An overview on the degradability of polymer nanocomposites" **Polymer Degradation Stability**, Article in press, 2005.
77. XIA, X.; XIE, C.; CAI, S., "Non-isothermal crystallization behaviour of low-density polyethylene/copper nanocomposites" **Therm. Acta.**, v. 427, 129-135, 2005.
78. CAI, S.; XIA, X.; XIE, C., "Corrosion behaviour of copper/LDPE nanocomposites in simulated uterine solution" **Biomaterials**, v. 26, p. 2671-2676, 2005.
79. HUAILI, Q.; CHUNG, Z.; SIMIN, Z.; GUANGMING, C.; MINGSHU, Y. "Photo-oxidative degradation of polyethylene/montmorillonite nanocomposites" **Polymer Degradation Stability** **81**, 497-500, 2006.
80. FORNES, T.D., PAUL, D.R., "Formation and properties of Nylon 6 nanocomposites", **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, p. 212-217, 2003.
81. BORSCHIVER, S., GUIMARÃES, M.J.O.C., SANTOS, T.N., SILVA, F.C.S., BRUM, P.R.C., "Patenteamento em Nanotecnologia: Estudo do Setor de materiais poliméricos nanoestruturados", **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, p. 245-248, 2005.

82. PANDEY, J.K., SINGH, R.P., "On the durability of low-density polyethylene nanocomposites", **e-Polymers**, n°: 51, 2004.
83. MALUCELLI, G., RONCHETTI, S., LAK, N., PRIOLA, A., DINTCHEVA, N.T., MANTIA, F.P.L., "Intercalation effects in LDPE/o-montmorillonites nanocomposites", **European Polymer Journal**, v. 43, p. 328-335, 2007.
84. THOSTENSON, E.T., LI, C., CHOU, T.W., "Nanocomposites in context", **Composites Science and Technology**, v. 65, p.491-516, 2005.
85. GUEST EDITORIAL "Special issue on nanocomposites", v.66, p. 1099-1101, 2006.
86. ZITZUMBO, R., ALONSO, S., AVALOS, F., ORTÍZ, J.C., MANCHADO, M.A.L., ARROYO, M., "Structural analysis of nanocomposites based on HDPE/EPDM blends", **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 6, p. 331-336, 2006.
87. NOGUEIRA, R.F., TAVARES, M.I.B.T., GIL, R.A.S.S., SILVA, N.M., "Solid state NMR investigation of polypropylene/Brazilian clay blending process", **Polymer Testing**, v. 24, p. 358-362, 2005.
88. LU, H.L., HU, Y., XIAO, J., KONG, Q., CHEN, Z., FAN, W., "The influence of irradiation on morphology evolution and flammability properties of maleated polyethylene/clay nanocomposite", **Materials Letters**, v. 59, p. 648-651, 2005.
89. CONSTANTINO, U., GALLIPOLI, A., NOCCHETTI, M., CAMINO, G., BELLUCCI, F., FRACHE, A., "New nanocomposites constituted of polyethylene and organically modified Zn Al-hydrotalcites", **Polymer Degradation and Stability**, article in press, 2005.
90. HE, F., ZHANG, L.M., JIANG, H.L., CHEN, L.S., WU, Q., WANG, H.H., "A new strategy to prepare polyethylene nanocomposites by using a late-transition-metal catalyst supported on Al Et₃ – activated organoclay", **Composites Science and Technology**, article in press, 2006.

91. SU, S., JIANG, D.D., WILKIE, C.A., "Poly(methyl methacrylate), polypropylene and polyethylene nanocomposite formation by melt blending using novel polymerically-modified clays", **Polymer Degradation and Stability**, v. 83, p. 321-331, 2004.
92. WANG, K.H., CHOI, M.H., KOO, C. M., CHOI, Y. S., CHUNG, I.J., "Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clay nanocomposites", **Polymer**, v. 42, p. 9819-9826, 2001.
93. XU, B., ZHENG, Q., SONG, Y., SHANGGUAN Y., "Calculating barrier properties of polymer/clay nanocomposites: effects of clay layers", **Polymer**, v. 47, p. 2904-2910, 2006.
94. LEI, S.G., HOA, S.V., THAT, M.T.T., "Effect of clay types on the processing and properties of polypropylene nanocomposites", **Composites Science and Technology**, v. 66, p. 1274-1279, 2006.
95. TJONG, S.C., BAO, S.P., "Fracture toughness of high density polyethylene/SEBS-g-MA/montmorillonite nanocomposites", **Composites Science and Technology**, v. 67, p. 314-323, 2007.
96. PAIVA, L.B., MORALES, A.R., "Propriedades mecânicas de nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita organofílica", **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, p. 136-140, 2006.
97. SU, S., JIANG, D.D., WILKIE, C.A., "The thermal degradation of nanocomposites that contain an oligomeric ammonium cation on the clay", **Polymer Degradation and Stability**, v. 83, p. 347-362, 2004.
98. YANG, K., OZISIK, R., "Effects of processing parameters on the preparation of Nylon 6 nanocomposites", **Polymer**, v. 47, p.2849-2855, 2006.
99. GEBLINGER, N., THIRUVENGADATHAN, R., REGEV, O., "Preparation and characterization of a double filler polymeric nanocomposite", **Composites Science and Technology**, v. 67, p. 865-899, 2007.

100. YASMIN, A., LUO, J.J., ABOT, J.L., DANIEL, I.M., "Mechanical and thermal behavior of clay/epoxy nanocomposites", **Composites Science and Technology**, v. 66, p. 2415-2422, 2006.
101. BOVEY, F.A.; MIRAU, P. A. "NMR of Polymers" Academic Press, NY 1996
102. KOMOROSKI, R.A. "High Resolution NMR Spectroscopy of Synthetic Polymers in Bulk", VCH Publishers, Deerfield Beach, Florida, 1986.
103. SANDRES J.K.M., HUNTER, B.K. "Modern NMR Spectroscopy A Guide for Chemists", Oxford University Press, Oxford, 2 Ed., 1996.
104. CALLAGHAN, P.T.; "Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy"; Oxford University Press, Inc., New York, 1991.
105. VANDERHART, D.L.; ASANO, A.; GILMAN, J.W., "Solid State NMR investigation of paramagnetic nylon 6 clay nanocomposites. 2. Measurement of clay dispersion, crystal stratification, and stability of organic modifiers. **Chemistry of Materials** **13**, 3796-3809, 2001.
106. BOURBIGOT, S.; VANDERHART, D.L.; GILMAN, J.W.; AWAD, W.H.; DAVIS, R.D.; MORGAN, A.B.; WILKIE, C.A., "Investigation of nanodispersion in polystyrene-montmorillonite nanocomposite by solid state NMR." **Journal of Polymer Science: Part B** **41**, p. 3188-3213, 2003.
107. MAYER, C., "Nuclear magnetic resonance on dispersed nanoparticles", **Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy**, v. 40, p. 307-366, 2002.
108. BESHAK, K.; MOLNAR, L.K., "Characterization of interface structures and morphologies of heterogeneous polymers: A solid-state ^1H NMR Study" **Macromolecules**, v. 33, p. 1036-1042, 2000.
109. YUT., GUO, M., Recent Developments in ^{13}C solid state high-resolution NMR of polymers, **Prog. Polym. Sci.**, v. 15, p. 825-908, 1990.

110. Manual Técnico Haake Rheocord System; 8906-01 E (1989).
111. SIRELLI, L. "Difratometria de raios X aplicada ao estudo de PET" Seminário de Mestrado, (2002).
112. MESSERSMITH, P.B.; GIANNELIS, E.P., " Synthesis and barrier properties of poly (ϵ - caprolactone)-layered silicate nanocomposite." **Journal of Polymer Science: Part A**, v. 33, p. 1047-1057, 1995.
113. LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. **Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica**. Rio de Janeiro: E-papers, 2001. 366 p.
114. BONELLI, C.M.C., **A degradação do PP e seu efeito nas características de misturas de PP e HDPE**, 2002, 183p., Tese de doutorado, Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, IMA/UFRJ.
115. DI LORENZO, M.L.; ERRICO, M.E.; AVELLA, M., "Thermal and morphological characterization of poly (ethylene terephthalate)/calcium carbonate nanocomposites", **Journal of materials Science**, v. 37, p. 2351-2358, 2002.
116. Annual Book of ASTM Standards D 638-84 (1993); 8 (1), 210-224; "Tensile properties of plastics".
117. Annual Book of ASTM Standards D 618-61 (1993), 8 (1), 192-195; "Conditioning plastics and Electrical insulating materials for testing".
118. Annual Book of ASTM Standards D 256-93a (1993); 8 (1), 1-17; "Pendulum Impact Resistance of Notched Specimens of Plastics".
119. Annual Book of ASTM Standards D- 790-02 "for Flexural Testing of Plastics".

120. Annual Book of ASTM Standards D 523 “Standart Test method for Specular Gloss”.

121. UL94-V Test for Flamability of Plastic Materials, Underwriters Laboratories Northbrook, 1982.

122. BARBOSA, R., ARAÚJO, E.D., MAIA, L.F., PEREIRA, O.D., MELO, T.J.A., “Morfologia de nanocompósitos de polietileno e poliamida-6 contendo argila nacional”, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, p. 246-251, 2006.

123. PAIVA, L.B., MORALES, A.R., GUIMARÃES, T.R., “Propriedades mecânicas de nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita organofílica”, **Polímeros**, v. 16, p.1-11 n°2, 2006.

124. ARAÚJO, E.M., MELO, T.J.A., OLIVEIRA, A.D., ARAÚJO, H.L.D., ARAÚJO, K.D., BARBOSA, R., “Preparation of organophilic clays and development of nanocomposites with polyethylene and nylon 6 polymer matrices. Part 1: Mechanical properties”, **Polímeros**, v.16, n° 1, p.1-14, 2006.

125. BARBOSA, R., ARAÚJO, E.M., MELO, T.J.A., ITO, E.N. “Preparação de argilas organofílicas e desenvolvimento de nanocompósitos de polietileno. Parte 2: Comportamento de inflamabilidade”, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n° 2, p. 104-112, 2007.

126. PEREIRA, K.R.O., HANNA, R.A., VIANNA, M.M.G.R., PINTO, C.A., RODRIGUES, M.G.F., DIAZ, F.R.V., “Brazilian organoclays as nanostructured sorbents of petroleum-derived hydrocarbons”, **Materials research**, v.8, n°1, p.1-8, 2005.

127. ALEXANDRE, M. DUBOIS, P., “Polymer – Layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of a New Class of Materials”, Reports: A Review Journal, **Materials Science and Engineering**, v. 28, p.1-63, 2000.

128. KOZAK, L. & DOMKA, L., "Adsorption of the Quaternary Ammonium Salts on Montmorillonite", **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 65, p. 441-445, 2003.
129. FOLLETO, E. L., VOLZONE, C., MORGADO, A. F. & PORTO, L.M. Obtenção e Caracterização de materiais argilosos quimicamente ativados para utilização no descoramento de óleos vegetais. **Materials Research**, v. 4 (3), p. 211-215, 2001a.
130. FOLLETO, E. L., VOLZONE, C., MORGADO, A. F. & PORTO, L.M. Influência do tipo de ácido usado e da sua concentração na ativação de uma argila bentonítica, **Cerâmica**, v. 47, p. 304, 2001b.
131. LÓPEZ, D.G., PICAZO, O., MERINO, J.C., PASTOR, J.M., "Polypropylene-clay nanocomposites: effect of compatibilizing agents on clay dispersion", **European Polymer Journal**, v. 39, p. 945-950, 2003.
132. RANADE, A., NAYAK, K., FAIRBROTHER, D., SOUZA, N.A., "Maleated and non-maleated polyethylene-montmorillonite layered silicate blown films: creep, dispersion and crystallinity", *Polymer*, v. 46, 7323-7333, 2005.
133. Plasticizers in: *Encyclopedia of Polymer Science and Eng.*, John Willey Soons, Inc, USA, 1969, v. 1, p.474.
134. YALCIN, B. CAKMAK, M., "The role of plasticizer on the exfoliation and dispersion and fracture behavior of clay particles in PVC matrix: a comprehensive morphological study", **Polymer**, v. 45, p. 6623-6638, 2004.
135. KREVLEN, V.D.W. *Properties of Polymers their correlation with chemical structure, their numerical estimation and prediction from additive group contributions*. 3ª edição, Elsevier, 1994.
136. CHAE, D.W., KIM, K.J., KIM, C.B., "Effects of silicate -1 nanoparticles on rheological and physical properties of HDPE", **Polymer**, v. 47, p.3609-3615, 2006.

137. MIN, K.D., KIM, M.Y., CHOI, K.Y., LEE, J.H., LEE, S.G., "Effect of Layered Silicates on the Crystallinity and Mechanical Properties of HDPE/MMT Nanocomposite Blown Films", **Polymer Bulletin**, v. 57, p. 101-108, 2006.
138. KWAK, M., LEE, M., LEE, B.K., "Effects of Processing Parameters on the Preparation of High Density Polyethylene/ Layered Silicate Nanocomposites", **Annual Technical Conference-Society of Plastics Engineers, 60 th**, v. 2, p. 2245-2249, 2002.
139. RODRIGUES, T.C., TAVARES, M.I.B.T., PITA, V.J.R.R., "Preparation and characterization of different high-density polyethylenes-layered silicate nanocomposites" Polymer Eng. Society, Submitted 28/06/2007.
140. YANO, K., USUKI, A., KURAUCHI, T., KAMIGAITO, O. Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid, *Journal of Polymer Science: Part A*, v. 31, p. 2493-2498, 1993.
141. MESSERSMITH, P.B., GIANNELIS, E.P. Synthesis and barrier properties of poly(ϵ -caprolactone)-layered silicate nanocomposite. *Journal of Polymer Science: Part A*, v. 33, p. 1047-1057, 1995.
142. WANG, D. & WILKIE, A. "In – Situ Blending To Prepare Polystyrene-Clay and Polypropylene-Clay Nanocomposites", **Polymer Degradation and Stability**, v. 80, p. 171-182, 2003.
143. MAINIL, M. ALEXANDRE, M. MONTEVERDE, F. & DUBOIS, P., "Polyethylene Organoclay Nanocomposites: The Role of the Interface Chemistry on the Extent of Clay Intercalation/Exfoliation", **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 6, p. 337-344, 2006.

144. KAWASUMI, M., HASEGAWA, N., KATO, M., USUKI, A., OKADA, A., "Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids", **Macromolecules**, v. 30, p. 6333-6338, 1997.
145. TANG, Y., HU, Y., WANG, S., GUI, Z. CHEN, Z., FAN, W. "Novel preparation poly(propylene)- layered silicate nanocomposites", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 89, p. 2586-2588, 2003.
146. XU, W., LIANG, G., ZHAI, H., TANG, S., HANG, G., PAN, W. "Preparation and crystallization behaviour of PP/PP-g-MAH/Org-MMT nanocomposite", **European Polymer Journal**, v. 39, p. 1467-1474, 2003.
147. RODRIGUES, T.C. "**Avaliação da degradação da mistura do polietileno/amido empregando a caracterização por Ressonância Magnética Nuclear**", 2004, p.137, Dissertação de Mestrado, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, IMA/UFRJ.
148. MANI, R., BHATTACHARYA, M., "Properties of injection moulded blend of starch and modified biodegradable polyesters", **European Polymer Journal**, v. 37, p. 515-526, 2001.
149. PLALAY, M., NAM, P.H., OKAMOTO, M., KOTAKA, T., "The effect of crystallization on the structure and morphology of Polypropylene/clay nanocomposites", **Polymer Engineering and Science**, v.42, 1864-1871.
150. TANNIRU, M., YUAN, Q., MISRA, R.D.K., "On significant retention of impact strength in clay-reinforced high-density polyethylene (HDPE) nanocomposites", **Polymer**, v. 47, p. 2133-2146, 2006.

151. ROGERS, K., TAKACS, E., THOMPSON, M.R., "Contact angle measurement of select compatibilizers for polymer-silicate layer nanocomposites", **Polymer Testing**, v. 24, p. 423-427, 2005.

152. CANEVAROLO, S.V., **Técnicas de caracterização de polímeros**, Editora Artliber, 2004, 448p.

153. PARK, H.M., LEE, S.R., CHOWDHURY, S.R., KANG, T., KIM, H.K., PARK, S.H., CHANG-SIK H., "Tensile properties, morphology, and biodegradability of blends of starch with various thermoplastics", **Journal Applied Polymer Science**, v. 86, p. 2907-2915, 2002.

154. NOGUEIRA, R.F. **Preparação de compósitos de polipropileno/montmorilonita e caracterização por RMN multinuclear**. 2004. 107 p. Tese de Doutorado Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, IMA/UFRJ.

155. BEYER, G. "Nanocomposites: A New Class of Flame retardants for polymers", **Plastics Additives Compounding**, p. 22-28, 2002.

156. SILVA, E.O., **Caracterização da resina natural da Amescla por RMN e preparação de nanocompósitos à base dessa resina** 2007. 93 p. Tese de Doutorado Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, (IMA/UFRJ).

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)