

UNIVERSIDADE DA REGIÃO DE JOINVILLE – UNIVILLE
MESTRADO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE
NANOCOMPÓSITOS DE POLIETILENO LINEAR DE BAIXA DENSIDADE E
MONTMORILONITA ORGANOFÍLICA OBTIDOS POR EXTRUSÃO**

ALINE ARNDT

JOINVILLE

2016

ALINE ARNDT

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE
NANOCOMPÓSITOS DE POLIETILENO LINEAR DE BAIXA DENSIDADE E
MONTMORILONITA ORGANOFÍLICA OBTIDOS POR EXTRUSÃO**

Dissertação de mestrado apresenta como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos, na Universidade da Região de Joinville.

Orientadora: Ana Paula Testa Pezzin.
Coorientadora: Marcia Margarete Meier.

JOINVILLE

2016

Catálogo na publicação pela Biblioteca Universitária da Univille

A747a Arndt, Aline
Avaliação das propriedades físico-químicas de nanocompósitos de polietileno linear de baixa densidade e montmorilonita organofílica obtidos por extrusão/ Aline Arndt; orientadora Dra. Ana Paula Testa Pezzin, coorientadora Dra. Marcia Margarete Meier– Joinville: UNIVILLE, 2016.

92 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos
– Universidade da Região de Joinville)

1. Termoplásticos. 2. Polietileno. 3. Nanocompósitos. 4. Argila.
I. Pezzin, Ana Paula Testa (orient.). II. Meier, Marcia Margarete
(coorient.). II. Título.

CDD 668.423

Termo de Aprovação

“Avaliação das Propriedades Físico-Químicas de Nanocompósitos de Polietileno Linear de Baixa Densidade e Montmorilonita Organofílica obtidos por Extrusão”

por

Aline Arndt

Dissertação julgada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos, área de concentração Engenharia de Processos e Tecnologias Limpas e aprovada em sua forma final pelo Programa de Mestrado em Engenharia de Processos.



Prof. Dra. Ana Paula Testa Pezzin
Orientadora (UNIVILLE)



Prof. Dra. Marcia Margarete Meier
Coorientadora (UDESC)

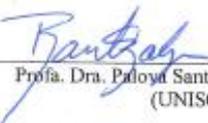


Prof. Dra. Ana Paula Testa Pezzin
Coordenadora do Programa de Mestrado em Engenharia de Processos (UNIVILLE)

Banca Examinadora:



Prof. Dra. Ana Paula Testa Pezzin
Orientadora (UNIVILLE)



Prof. Dra. Paloma Santos Balzer
(UNISOCIESC)



Prof. Dr. André Lourenço Nogueira
(UNIVILLE)

Joinville, 26 de agosto de 2016.

Dedicado a Deus, aos meus pais, Teresa Koas Arndt e Lindomar Arndt, ao meu marido, Jheikson Rodrigues Pereira, à minha avó Adele Arndt e à minha irmã Priscila Arndt, pela compreensão e amor e por serem imprescindíveis em toda a minha vida.

O que destrói a humanidade: a política, sem princípios; o prazer, sem compromisso; a riqueza, sem trabalho; a sabedoria, sem caráter; os negócios, sem moral; a ciência, sem humanidade; a oração, sem caridade.

(Mahatma Gandhi)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, que me amparou em minhas orações e me deu forças para concluir essa jornada.

Aos meus pais Lindomar Arndt e Teresa Koas Arndt, pelo esforço, apoio, confiança e dedicação que tiveram por mim em toda a minha vida, apoiando-me nos momentos difíceis com força, exemplo, confiança e amor, incentivando-me a persistir em meus sonhos e ajudando-me a alcançá-lo, mesmo quando isso significava abrir mão de seus próprios sonhos.

À minha irmã Priscila Arndt e à minha avó Adele Arndt agradeço pelo carinho, apoio e pela torcida pela realização dos meus sonhos.

Ao meu marido Jheikson Rodrigues Pereira, pelo amor, apoio, admiração e incentivo durante essa longa caminhada.

À minha orientadora Dra. Ana Paula Testa Pezzin, primeiramente pela confiança e orientação durante todos esses anos, à amizade, incentivo e apoio que depositou sobre mim durante o mestrado.

À minha coorientadora Marcia Margarete Meier, pela paciência, apoio e confiança durante essa jornada.

À aluna de iniciação científica, Bianca Maria Sandrin pelo apoio nas atividades experimentais.

À empresa Spectrochem Ltda e ao seu diretor Fernando Pereira Junior pelo apoio e incentivo em meu projeto.

À professora Dra. Palova Santos Balzer, por permitir os ensaios realizados pela Sociesc.

À professora Maria Inês Tavares pela assistência ao realizar as análises de RMN para esse projeto.

À Cristal Master, pelos 8 anos de confiança e toda a disponibilidade nos equipamentos para a realização desse trabalho.

Às grandes amigas Ana Luiza Kroetz Martins Dal Comuni e Rose Züge que foram essenciais nesse período de minha vida, mostrando que nem todos os anjos possuem asas, às vezes eles possuem apenas o dom de te fazer sorrir, chamam-se eles: amigos.

Às grandes e eternas amigas Priscila Ventura e Suellen Quintino, pelo apoio, respeito, sinceridade e longa amizade.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho, o meu muito obrigada.

RESUMO

A busca por aditivos melhoradores de características de polímeros com eficiência elevada e baixos custos é constante no mundo científico e vem sendo trabalhado há décadas. Afim de buscar uma solução de baixo valor e de alta eficiência aplicados em termoplásticos, os nanocompósitos são produzidos em uma matriz polimérica, modificando a performance do polímero, adequando-a em sua aplicação final. Dentro deste contexto, neste trabalho foram produzidos e caracterizados nanocompósitos de argila montmorilonita organofílica (OMMT), de natureza química de silico aluminato de tetralquilamônio, de fonte brasileira, obtidos por meio de extrusão e amostras injetadas em polietileno linear de baixa densidade com a aplicação desses nanocompósitos em concentrações de argila de 0 % (PELBD/OMMT0), 2 % (PELBD/OMMT2), 2,5 % (PELBD/OMMT2,5), 3 % (PELBD/OMMT3) e 3,5 % (PELBD/OMMT3,5), visando a melhoria de suas propriedades físico-químicas. O processo de obtenção das amostras para análise ocorreu em três etapas, na qual primeiramente obteve-se um composto no formato de *masterbatch* concentrado com 40 % de argila, 10 % de agente compatibilizante, 47 % de PELBD e 3 % de estearato de zinco. Posteriormente, esse composto foi diluído e extrudado em Drays, tornando-se um nanocomposto com uma concentração de 64 % de argila. Após a obtenção do nanocomposto, injetou-se as plaquetas em PELBD, variando a quantidade de argila na peça em 0, 2, 2,5, 3 e 3,5. Os nanocompostos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV/FEG), calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termogravimétrica (TGA) e ressonância magnética nuclear (RMN), já as amostras injetadas, foram caracterizadas pelo ensaio de resistência à tração e teste de flamabilidade (UL-94). As análises de TGA mostraram que a adição de nanoargila elevou consideravelmente a estabilidade térmica, com destaque para a amostra PELBD/OMMT 2,0 que aumentou a estabilidade térmica em aproximadamente 20 °C em comparação com o Branco. Por DSC verificou-se que as amostras com incorporação de nanoargila não sofreram variação na temperatura de fusão com relação a amostra pura do PELBD, entretanto, a incorporação da argila aumentou o grau de cristalinidade das amostras, com destaque para a amostra PELBD/OMMT 2,5 que apresentou grau de cristalinidade 9,48% maior que o branco. Os resultados de flamabilidade mostraram que a amostra PELBD/OMMT 2,0 apresentou diminuição de 38 % na velocidade de propagação de chama. No ensaio de tração percebeu-se um aumento na rigidez das amostras com adição de OMMT em comparação ao Branco, aumentando o módulo de Young e diminuindo o alongamento na ruptura com o aumento percentual de OMMT. Já a técnica de RMN mostrou que as amostras de até 2,5 % de OMMT sugere a formação de um nanocompósito esfoliado, resultados comprovados por MEV/FEG, na qual amostras injetadas com uma quantidade superior a 2,5 % de argila apresentaram as mesmas características, apresentando delaminação.

Palavras-chave: Polietileno, Montmorilonita Organofílica, Nanocompósito.

ABSTRACT

The search for improved additive polymer features with high efficiency and low costs is constant in the scientific world and has been working for decades. In order to seek a solution of low value and high efficiency applied in thermoplastic nanocomposites are produced in a polymer matrix by modifying the polymer performance, adapting it to its final application. Within this context, for this term paper it was produced and characterized nanocomposites of montmorillonite organophilic clay (OMMT), of the chemical nature of silico aluminate tetraalkylammonium, from Brazilian source, obtained through extrusion and injection samples into linear low density polyethylene with the application of these nanocomposites in clay concentrations of 0 % (LLDPE / OMMT0), 2 % (LLDPE / OMMT2), 2.5 % (LLDPE / OMMT2,5), 3 % (LLDPE / OMMT3) and 3.5 % (LLDPE / OMMT3,5) in order to improve their physicochemical properties. The process of obtaining samples for analysis occurred into three steps, which was obtained a compound in masterbatch form at first, at a concentration of 40% clay, 10% compatibilizing agent, 47 % LLDPE and 3 % zinc stearate. Subsequently, this compound was diluted and extruded in Drays, becoming a nanocomposite with a 64 % clay concentration. After obtaining the nanocomposite, the nanocomposites were characterized by scanning electron microscopy with field emission (FEG), differential scanning calorimetry (DSC), thermal gravimetric analysis (TGA) and nuclear magnetic resonance (NMR), whereas the injected samples were characterized by the tensile strength test and the flammability test (UL-94). The TGA analysis showed that adding nanoclay considerably increased the thermal stability, especially for the sample LLDPE / OMMT 2.0 which increased thermal stability about 20 °C in comparison to the white one. Through DSC it was found that the samples with nanoclay incorporation suffered no change in melting temperature in relation to the pure sample of LLDPE, however, the incorporation of clay increased the degree of crystallinity of the samples, especially for the LLDPE/OMMT 2,5 sample that showed a 9.48 % degree of crystallinity higher than the white one . The flammability results revealed that the LLDPE / OMMT 2.0 sample showed a decrease of 38 % in the flame propagation velocity. In the tensile test it was noticed an increase in stiffness of the samples with addition of OMMT compared to the White one, increasing the Young's modulus and decreasing the elongation at fracture with the percentage increase of OMMT. On the other hand, the NMR technique showed that the samples of up to 2.5% of OMMT suggests the formation of an exfoliated nanocomposite.

Keywords: Polyethylene, organophilic montmorillonite, nanocomposite.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Representação esquemática do caminho percorrido de gases no interior do material. (a) Caminho sem barreira e (b) caminho com barreira.....	23
Figura 2. Diagrama esquemático da estrutura cristalina das esmectitas.....	28
Figura 3. Esquema ilustrativo da representação estrutural dos silicatos lamelares da montmorilonita.....	29
Figura 4. Classificação dos compósitos segundo características geométricas e espaciais das partículas.....	33
Figura 5. Diferença entre compósitos e nanocompósitos.....	35
Figura 6. Estrutura dos nanocompósitos.....	37
Figura 7. Fluxograma simplificado mostrando as três principais técnicas para a obtenção de nanocompósitos polímero-argila: polimerização in situ, em solução e por fusão.....	39
Figura 8. Curvas típicas tensão versus deformação obtidas em ensaios de tração para diversos tipos de polímeros classificados de acordo com sua rigidez e tenacidade.....	44
Figura 9. Reações que geram ramificações no polietileno de baixa densidade.....	49
Figura 10. Reação de ramificações curtas no polietileno de baixa densidade (produzido via radicais livres).....	49
Figura 11. Etapas da produção do composto e nanocomposto.....	59
Figura 12. Fluxograma para obtenção do nanocompósito e suas matérias primas.....	61
Figura 13. Modelo de corpo de prova para teste de flamabilidade.....	62
Figura 14. Corpo de prova para ensaio de tração.....	63
Figura 15. Teste da queima Horizontal.....	65
Figura 16. Curvas de DSC do primeiro e segundo aquecimento para as amostras de PELBD sem adição de nanoargila (Branco) e nanocompósitos de PELBD/OMMT 2,0; PELBD/OMMT 2,5; PELBD/OMMT 3,0 e PELBD/OMMT 3,5 a) Primeiro aquecimento b) segundo aquecimento.....	69

Figura 17. Curvas de TGA para as amostras sintetizadas com Branco (sem adição de nanoargila) e PELBD/OMMT (2,0; 2,5; 3,0 e 3,5). a) curvas TG; b) curvas DTG.....	72
Figura 18. Velocidade de queima (mm/min) dos corpos de prova.....	75
Figura 19. Resultados de resistência a tração obtidos por ensaio de tração do PELBD puro e das amostras PELBD/OMMT.....	77
Figura 20. Resultados de módulo obtidos por ensaio de tração do PELBD puro, e PELBD/OMMT.....	79
Figura 21. Resultados de alongamento na ruptura obtidos por ensaio de tração do PELBD puro e do PELBD/OMMT.....	80
Figura 22. Curvas de distribuição de domínios de relaxação longitudinal obtidas por inversão-recuperação.....	83
Figura 23. Micrografias de superfície de fratura obtidas por MEV-FEG para os nanocompósitos: a) branco 500x; b) branco 3.000x; c) PELBD/OMMT 2,0 500x; d) PELBD/OMMT 3,0 500x; e) PELBD/OMMT 3,5 500x.....	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Comparação entre as principais propriedades do PEAD, PEBD e PELBD.....	50
Tabela 2. Composição do compósito (primeira mistura) e nanocompósito (segunda mistura) produzidos.....	59
Tabela 3. Formulação das amostras injetadas.....	59
Tabela 4. Dados de T_m , ΔH_m e α_c para as amostras sintetizadas com PELBD puro e nanocompósitos de PELBD/OMMT 2,0; PELBD/OMMT 2,5; PELBD/OMMT 3,0 e PELBD/OMMT 3,5.....	67
Tabela 5. Valores de T1H do PELBD, das amostras Branco (sem adição de OMMT) e PELBD/OMMT 2,0; 2,5; 3,0 e 3,5 %.....	80

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Técnicas utilizadas na produção de nanocompósitos.....	41
Quadro 2. Resultados obtidos por alguns autores que estudaram a aplicação da montmorilonita organofílica em polímeros.....	54

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Análise termogravimétrica – TGA

Calorimetria exploratória diferencial – DSC

Entalpia de cristalização - ΔH_c

Entalpia de fusão - ΔH_m

Espectroscopia na região do infravermelho com transformada Fourier – FTIR

Espectroscopia por difração de raios-X – DRX

Método de teste padrão para tração propriedades dos plásticos - ASTM D 638

Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo e ressonância magnética nuclear – MEV/FEG

Montmorilonita – MMT

Montmorilonita organicamente modificada – OMMT

Nanocompósitos - NCP`s

Norma Underwriters Laboratories – UL 94

Poliétileno de alta densidade – PEAD

Poliétileno de baixa densidade – PEBD

Poliétileno linear de baixa densidade – PELBD

Produto Interno Bruto – PIB

Ressonância Magnética Nuclear – RMN

Temperatura de cristalização – T_c

Temperatura de fusão – T_m

Temperatura de início de degradação extrapolada – T_{onset}

Temperatura onde a degradação é máxima - $T_{máx}$

Temperatura de transição vítrea – T_g

Tempo de relaxação – T_1H

Termogravimetria – TG

Termogravimetria derivada – DTG

SUMÁRIO

RESUMO	7
ABSTRACT	8
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	9
LISTA DE TABELAS	11
LISTA DE QUADROS	12
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	13
SUMÁRIO	14
INTRODUÇÃO	16
1. OBJETIVOS	19
1.1 Objetivo Geral.....	19
1.2 Objetivos Específicos.....	19
2. REVISÃO DA LITERATURA	20
2.1 Nanotecnologia e a nanociência.....	20
2.2 Argilas.....	21
2.2.1 Argilas organofílicas.....	24
2.2.2 Aplicações das argilas organofílicas.....	25
2.2.3 Montmorilonita.....	27
2.3 Compósitos.....	31
2.4 Nanocompósitos.....	33
2.4.1 Processamento.....	37
2.4.2 Preparação de nanocompósitos.....	38
2.4.3 Propriedades mecânicas dos nanocompósitos poliméricos.....	42
2.4.4 Propriedades de queima dos nanocompósitos poliméricos.....	44
2.5 Polietileno.....	47
2.5.1 Tipos de polietileno.....	48
2.5.2 Polietileno linear de baixa densidade (PELBD).....	
2.6 Estado da arte no estudo da aplicação da montmorilonita organofílica em polímeros.....	53
3. METODOLOGIA	58
3.1 Materiais.....	58

3.2 Métodos.....	59
3.2.1 Obtenção das amostras.....	59
3.2.2 Caracterização das amostras.....	63
3.2.2.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	63
3.2.2.2 Análise termogravimétrica (TGA).....	64
3.2.2.3 Teste de queima (classificação UL 94)	64
3.2.2.4 Ensaio mecânico sob tração.....	65
3.2.2.5 Ressonância magnética nuclear (RMN)	66
3.2.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV FEG).....	67
3.2.2.7 Processabilidade das amostras.....	67
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	68
4.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	68
4.2 Análise Termogravimétrica.....	71
4.3 Teste de queima (classificação UL 94).....	74
4.4 Ensaio mecânico sob tração.....	76
4.5 Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	81
4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV FEG).....	83
CONCLUSÃO.....	85
REFERÊNCIAS.....	86

INTRODUÇÃO

Constantemente é vista a utilização de novas tecnologias e de processos progressivamente mais complexos nas atividades industriais, bem como a utilização de recursos e métodos de produção cada vez mais sofisticados. Da mesma forma, a nanotecnologia desenvolveu-se na última década de maneira exponencial, envolvendo os mais diversos setores e permitindo a produção de novos materiais com propriedades até então, nunca antes alcançadas. Ela envolve a produção, o processamento e a aplicação de materiais com dimensões de 1 a 100 nm (BONNER, 2010).

O uso de aditivos para reforçar e melhorar as características dos polímeros é uma tecnologia amplamente conhecida que tem sido aplicada durante décadas. A aplicação de nanotecnologia para reforçar os polímeros tem gerado muitas expectativas, já que demonstram ter capacidade de melhorar as propriedades gerais de forma significativa. Pode-se considerar ter um potencial solução para controlar a inflamabilidade da matriz polimérica, reduzir custos, alterar propriedades reológicas dos polímeros, melhorar características visuais das peças produzidas, dentre outras propriedades a serem melhoradas (ROE *et al.*, 2012).

Peças fabricadas de polímeros oriundos de fontes petroquímicos são amplamente utilizadas na vida cotidiana devido as características que as tornam atrativas para a maioria dos usos comuns à que estão associadas. Esses produtos se destacam por sua força e resistência, durabilidade, baixa densidade, excelente barreira contra água e gases, resistência a agentes químicos, excelente processabilidade e baixo custo (ALARIQI *et al.*, 2006).

Os nanocompósitos começaram a despertar interesse na década de 80 quando o Laboratório de Pesquisas da Toyota produziu um nanocompósito de poliamida e argila, utilizado na confecção de autopeças para o modelo Toyota Camry (PIRES, 2006). Desde então, o desenvolvimento de nanocompósitos de matrizes poliméricas e nanopartículas inorgânicas tem sido o foco de pesquisas científicas, tendo em vista a necessidade de atender à crescente demanda por materiais com características de durabilidade a longo prazo, estabilidade térmica e dimensional, entre outras, impostas para muitas aplicações em engenharia

(WOO *et al.*, 2008). Esses materiais se diferenciam dos compósitos convencionais por conta da grande interação interfacial gerada pela dispersão uniforme da nanocarga na matriz.

Materiais nanocompósitos produzidos com argilas são obtidos quase exclusivamente pela intercalação do polímero dentro das galerias dos silicatos. Há uma grande variedade de argilas (silicatos lamelares), sintéticas ou naturais, que são capazes de satisfazer as condições específicas, para intercalação dos polímeros. A ciência dos materiais, em particular, utiliza o termo nanocompósitos em duas áreas distintas: cerâmica e polímeros. Recentemente, muita atenção foi dada para os nanocompósitos poliméricos, especialmente para os polímeros com argilas naturais. Estes representam uma alternativa racional para polímeros convencionais, empregando uma mínima adição (< 6 %) de argila, o que originam polímeros com maior dureza, maior viscosidade, melhor tenacidade, maior resistência ao fogo e a ignição, peso reduzido, melhorias nas propriedades mecânicas, boa transparência, maior estabilidade térmica, grande decréscimo na permeabilidade a gases, dentre outras propriedades (BONNER, 2010).

Dentre os tipos de argila utilizados para a produção de nanocompósitos, a montmorilonita de origem natural merece destaque, pois apresenta razão de aspecto bastante elevada devido à sua excelente capacidade de delaminação, além de alta resistência a solventes e estabilidade térmica necessária aos processos de polimerização. Essa argila é composta por camadas estruturais constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica e uma folha central octaédrica de alumina, que se mantêm unidas por átomos de oxigênio comuns a ambas as folhas. As dimensões laterais de uma folha variam desde 300 Å até vários µm, enquanto sua espessura pode chegar a 1 nanômetro. Apesar das suas qualidades, a montmorilonita em seu estado natural é hidrofílica, o que a torna quimicamente incompatível com as cadeias poliméricas. Portanto, é necessário que essa argila sofra um processo de modificação artificial para torná-la organofílica, e desta forma, compatível com a matriz polimérica (BORSCHIVER *et al.*, 2005).

A montmorilonita (MMT) é um argilomineral, cuja aplicação vem despertado interesse científico e tecnológico por proporcionar melhorias significativas quando incorporadas em materiais poliméricos puros e compósitos convencionais. O estudo de sua aplicação em termoplásticos vem sendo

analisada constantemente, entretanto a utilização de fontes nacionais ainda foi pouco estudada. Estudos científicos mostram que a introdução de pequenos percentuais de uma fase inorgânica dispersa em escala nanométrica no polímero provoca melhorias significativas nas propriedades de barreira, resistência à chama, estabilidade térmica, resistência mecânica e resistência à degradação ambiental (raios ultravioleta e absorção de água), o que torna a MMT uma potencial candidata para aplicações que exijam alto desempenho (BORSCHIVER *et al.*, 2005).

Neste contexto, propõe-se neste projeto o estudo e caracterização da incorporação da argila organofílica em PELBD, visando a melhoria de propriedades físico-químicas nesse polímero, como processabilidade, retardância a chamas, resistência mecânica e resistência térmica, visando potenciais aplicações em peças injetadas para a linha automotiva e construção civil.

A aplicação da argila organofílica em uma matriz polimérica, a partir de resultados alcançados, pode auxiliar na melhoria de propriedades reológicas dos polímeros, redução de custos, entre outros pontos importantes, visando o aumento da qualidade na produção de peças plásticas e maior competitividade do produto no mercado.

Além dos benefícios que a aplicação da OMMT pode oferecer aos transformadores termoplásticos, o estudo neste projeto foi realizado em uma argila organofílica de origem nacional, que até então não possui registro para esse tipo de aplicação. As corporações optam pela utilização da argila importada, já que as de origem nacional não possuem uma qualidade constante em todos os lotes fabricados, o custo da argila nacional não se torna economicamente atrativa e no Brasil são pouquíssimas empresas que exploram essa tecnologia. Com isso, busca-se nesse estudo, além da análise da eficiência da OMMT aplicada em PELBD, o incentivo pela aplicação de argilas organofílicas nacionais ao invés de importadas.

1. OBJETIVOS

1.1 Objetivo Geral

Desenvolver nanocompósitos poliméricos a base de polietileno linear de baixa densidade (PELBD) e argila organofílica montmorilonita (OMMT) de origem nacional, visando melhoria das propriedades físico-químicas do PELBD.

1.2 Objetivos Específicos

- Obter concentrados com nanocomposto de PELBD/OMMT com diferentes percentuais de OMMT por extrusão.
- Caracterizar as propriedades físico-químicas dos nanocompósitos de PELBD/OMMT por meio das análises de TGA, DSC, Teste de flamabilidade, Ensaio de tração e RMN.
- Determinar a melhor composição de nanocompósitos PELBD/OMMT por meio da avaliação das propriedades físico-químicas.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Nanotecnologia e a nanociência

Os termos nanotecnologia e nanociência se referem respectivamente ao estudo e às aplicações tecnológicas de objetos e dispositivos que tenham ao menos uma de suas dimensões físicas menor que, ou da ordem de algumas dezenas de nanômetros, geralmente entre 0,1 e 100 nm (ARAÚJO *et al.*, 2008)

Nano (do grego: “anão”) é um prefixo usado nas ciências para designar uma parte em um bilhão e, assim, um nanômetro (1 nm) corresponde a um bilionésimo de um metro ou aproximadamente a distância ocupada por cerca de 5 a 10 átomos, empilhados de maneira a formar uma linha (DURÁN *et al.*, 2006).

Parte da dificuldade em se lidar com novos conceitos decorrentes do avanço das nanociências e das nanotecnologias se deve à nossa pequena familiaridade com o mundo muito pequeno, de escala atômica, ou seja, das dimensões nanométricas. Como a distância entre dois átomos vizinhos em uma molécula ou em uma amostra sólida é usualmente da ordem de décimos de nanômetros, um objeto com todas suas dimensões na escala nanométrica é constituído por um número relativamente pequeno de átomos (KUMAR *et al.*, 2009).

Outro aspecto relevante na alteração das propriedades dos nanocompostos diz respeito aos chamados efeitos de superfície, devido ao aumento da razão entre o número de átomos que estão em sua superfície relativamente àqueles dispersos por seu volume. Já em um material macroscópico como um grão de areia, a fração de átomos presentes na superfície é irrisória quando comparada com o número total de átomos da amostra. Ocorre que os átomos da superfície têm um papel diferenciado em relação àqueles presentes no interior do material, uma vez que podem participar de todas as interações físicas e químicas do material com o meio no qual ele está inserido, como a troca de calor, processos de oxidação, entre outros. É, por essa razão, que historicamente os catalisadores são normalmente empregados na forma de pequenas partículas dispersas no meio da reação: quanto maior a

superfície específica do catalisador, ou seja, sua razão superfície e volume, maior será sua eficiência no processo de catálise (MELO *et al.*, 2004).

As áreas para a aplicação da nanotecnologia abrangem praticamente todos os setores industriais e de serviços. A multiplicidade de aplicações é imensa e demanda conhecimento multidisciplinares, oriundos da engenharia de materiais, biologia, química, física, computação, entre outras áreas, que visam estender a capacidade humana de manipular a matéria até os limites do átomo (BORSCHIVER *et al.*, 2005). Dentro das diversas vantagens do avanço da nanotecnologia, destacam-se o aumento da capacidade de processamento de sistemas computacionais, desenvolvimento de fármacos com menores efeitos colaterais, menor impacto ambiental, otimização do uso de recursos e o controle das características desejáveis (FORTUNATO, 2005).

Assim, as nanotecnologias buscam-se aproveitar das novas propriedades que surgem nos materiais quando em escala nanométrica para, por meio do controle do tamanho e da forma dos nano-objetos, conseguir a preparação de novos dispositivos tecnológicos com finalidades específicas (MELO *et al.*, 2004).

2.2 Argilas

A argila pode ser definida como uma rocha que, devido ao seu processo de formação, contém grande parte de seus minerais constituintes na forma de partículas finamente divididas. As argilas são constituídas essencialmente por uma categoria de minerais característicos, chamados argilominerais, mas podem conter outros minerais que não são contados dentro dessa categoria, como por exemplo, calcita, dolomita, gipsita, quartzo, pirita, bem como matéria orgânica (ácidos húmicos, por exemplo) e outras impurezas (SANTOS, 1975).

Argilas são materiais usados pelo homem desde os tempos antigos onde se faziam objetos do tipo “barro cozido” como tijolos, estatuetas, vasos, etc. Atualmente, apresentam uso crescente em inúmeras aplicações como fertilizantes, catalisadores, areias de fundição, tijolos refratários, adsorventes, agentes descorantes e clarificantes de óleos e gorduras, tintas, agentes de

filtração, cargas para polímeros e elastômeros, papel, etc. Isso ocorre devido à variedade de argilas existentes e também às interessantes propriedades que esses materiais apresentam, como inchamento, adsorção, propriedades reológicas e coloidais, plasticidade, etc. No entanto, várias só são possíveis após a modificação superficial das argilas. A modificação superficial de argilas é uma área que tem recebido bastante atenção porque permite ampliar os horizontes de aplicação das argilas, gerando novos materiais e novas aplicações (PAIVA *et al.*, 2005).

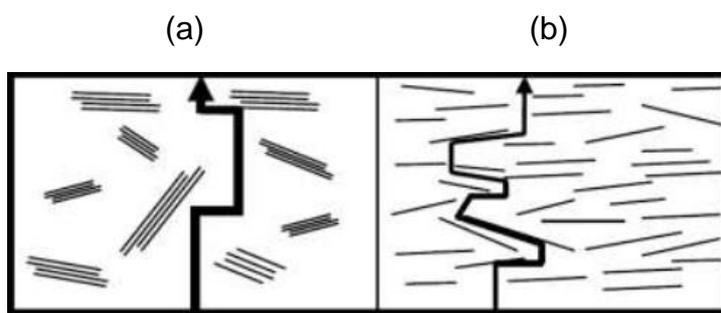
O principal foco de modificação de argilas vem sendo direcionado à ciência dos materiais, cujo objetivo é a obtenção de argilas organofílicas para a aplicação em nanocompósitos poliméricos. Diversas rotas podem ser empregadas nas modificações de argilas. Essas técnicas incluem: troca de íons por íons de sais quaternários de amônio, adsorção ou interações íon-dipolo, troca de íons com cátions inorgânicos e complexos catiônicos, grafitação de compostos orgânicos, reação com ácidos, pilarização com cátions metálicos, polimerização interlamelar ou intra-partícula, desidroxilação e calcinação, delaminação e reagregação de argilas minerais esmectitas e tratamentos físicos como liofilização, ultrassom e plasma (PAIVA *et al.*, 2006).

As argilas empregadas na preparação dos nanocompósitos podem ter origem natural ou sintética. As de origem natural incluem a montmorilonita e outras esmectitas, e as sintéticas fluorohectorita, fluoromica, entre outros, conhecidos genericamente como “silicatos lamelares”. A mais comumente usada é a montmorilonita, argila que tem sua origem da erosão da cinza vulcânica e na sua forma original é denominada como bentonita e apresenta resíduos de cristobalita, zeólito, biotita, quartzo, feldspato, zircônio e outros minerais que são normalmente encontrados em rochas vulcânicas, sendo necessário um processo de purificação como primeira etapa para preparação do nanocompósito. A montmorilonita é de origem natural, tem elevada razão de aspecto e boa capacidade de delaminação (separação das camadas de argila), suas partículas tem resistência a solventes, às temperaturas empregadas em polimerização, às temperaturas e atrito do processo de extrusão, fatores que levaram à sua popularização como carga para nanocompósitos com eficácia comprovada (SANTOS, 1975).

As argilas tendem a ser hidrofílicas e os polímeros organofílicos o que impede uma boa dispersão da argila na matriz polimérica. No entanto, a compatibilização entre as superfícies da argila e do polímero pode ser feita por meio da modificação superficial da argila com surfactantes catiônicos, como alquilamônio ou alquilfosfônio, onde ocorre a substituição dos cátions trocáveis, geralmente Na^+ (por ser monovalente sua troca é mais fácil do que os cátions divalentes e os trivalentes) por cátions orgânicos de cadeias longas, o que torna a argila organofílica, além de proporcionar a expansão entre as galerias, facilitando assim a incorporação das cadeias poliméricas (ZHENG *et al.*, 2003).

Para a obtenção de nanocompósitos existem diferentes nanopartículas que podem ser incorporados na matriz polimérica. As nanopartículas podem interagir fisicamente ou quimicamente com a matriz, dependendo da composição química e aplicação do material. Na classe dos argilominerais, os filossilicatos são comumente mais utilizados para agregar propriedades mecânicas e de barreira a permeabilidade a gases, tendo como consequência, melhorias nas propriedades de inflamabilidade (FÉLIX, 2010). A Figura 1 apresenta uma representação esquemática do caminho percorrido de gases no interior do material contendo argila.

Figura 1. Representação esquemática do caminho percorrido de gases no interior do material. (a) Caminho sem barreira e (b) caminho com barreira



Fonte: FÉLIX, 2010.

Os argilominerais filossilicatos possuem a capacidade de se reorganizarem, isto devido a sua estrutura em camadas ou lamelas. A morfologia

dos filossilicatos possui estrutura de longo alcance, ou seja, estrutura cristalina, composta de camadas estruturais sendo duas camadas com estrutura tetragonal de sílica e uma camada central de estrutura octaédrica de alumina, se mantendo unida por átomos de oxigênio presente em ambas as camadas. O espaçamento basal, com uma distância que pode chegar a um nanômetro e suas dimensões laterais podem alcançar a 300 Å (GUIMARÃES *et al.*, 2006).

2.2.1 Argilas organofílicas

De maneira geral, as argilas possuem naturalmente propriedades hidrofílicas. Isto as torna inadequadas para misturar e interagir com matrizes poliméricas que geralmente são hidrofóbicas. Além disso, as camadas de argila são interligadas por forças eletrostáticas, tornando ainda mais difícil a compatibilização polímero-argila. Com isso, a argila precisa primeiramente de um tratamento para que possa ser incorporada em um compósito, tornando-se então uma argila organofílica (SINGLA *et. al*, 2012).

Argilas organofílicas são argilas que contém moléculas orgânicas intercaladas entre as camadas estruturais. As pesquisas de intercalação de moléculas orgânicas em argilas tiveram início na década de 1920, após a introdução da técnica de difração de raios X em 1913 (MERINSKA, 2002).

A intercalação de espécies orgânicas em esmectitas é um modo de se construir conjuntos inorgânico-orgânico com microestruturas únicas. A inserção de moléculas orgânicas faz com que ocorra expansão entre os planos da argila, e muda sua natureza hidrofílica para hidrofóbica ou organofílica e, com isso, proporciona diversas possibilidades de aplicações para as argilas (KAKEGAWA *et al.*, 2002).

As argilas mais utilizadas na preparação de argilas organofílicas são as bentonitas. Bentonita é uma terminologia tecnológica aplicada a argilas com granulação muito fina composta essencialmente por minerais do grupo das esmectitas, sendo mais comum a montmorilonita em concentrações que podem

variar de 60 a 95 %, a qual advém da argila descoberta no ano de 1898 por Knight em Fort Benton em Wyoming (EUA). É uma argila que adicionalmente pode conter minerais acessórios como: quartzo, cristobalita, feldspato, pirita, carbonatos, clorita, caulinita, mica e illita (KAKEGAWA, 2002).

2.2.2 Aplicações das argilas organofílicas

Atualmente, o maior destaque de aplicação para as argilas organofílicas está na área de nanocompósitos poliméricos. Entre os nanomateriais utilizados na preparação de nanocompósitos, 70 % do volume utilizado é de argilas organofílicas. A popularização e a eficácia comprovada de bentonitas organofílicas na preparação dos nanocompósitos poliméricos se deve ao fato das bentonitas serem de origem natural e terem baixo custo, a elevada razão de aspecto, boa capacidade de delaminação, resistência das partículas a solventes, às temperaturas empregadas em polimerização e às temperaturas e atrito do processo de extrusão (MARKARIAN, 2009).

A utilização de argilas organofílicas em matrizes poliméricas iniciou em 1980 no laboratório de pesquisa da Toyota, com o desenvolvimento de nanocompósitos de poliamida. Argilas organofílicas para nanocompósitos são importadas e tem um custo elevado para o mercado nacional. As principais empresas que produzem argilas organofílicas para nanocompósitos são Southern Clay, Nanocor, Süd-Chemie e Laviosa, com as respectivas linhas comerciais Closet®, Nanomer®, Nanofil® e Dellite® (PAIVA *et al.*, 2006).

Há registros de pequenas empresas como Spectrochem (Joinville/SC) produzirem argilas organofílicas para aplicações diversas como sistemas base solvente e base água, entretanto não há ainda uma adesão por parte de transformadores termoplásticos no consumo desse produto.

O procedimento de organofilização da argila é a etapa chave para que ocorra uma dispersão e esfoliação bem-sucedida das partículas da argila na matriz polimérica. A natureza organofílica reduz a energia superficial e torna a

argila, mais compatível com polímeros orgânicos e o aumento no espaçamento basal facilita a intercalação das cadeias poliméricas entre as camadas da argila. A adição de argilas organofílicas em matrizes poliméricas para preparação de nanocompósitos tem como objetivo a melhoria de propriedades mecânicas, físicas (térmicas e de barreira) e químicas das matrizes poliméricas, além da redução de massa e custo. Tipicamente, as argilas organofílicas substituem cargas convencionais como talco ou fibras de vidro a uma proporção de 3:1. Por exemplo, 5 % de uma argila organofílica pode substituir 15-50 % de uma carga como carbonato de cálcio, melhorando propriedades de impacto e reduzindo custo (MARKARIAN, 2009).

Argilas organofílicas são argilas que contém moléculas orgânicas intercaladas entre as camadas estruturais. As pesquisas de intercalação de moléculas orgânicas em argilas tiveram início na década de 1920, após a introdução da técnica de difração de raios X em 1913. A intercalação de espécies orgânicas em esmectitas é um modo de se construir conjuntos inorgânico-orgânico com microestruturas únicas que são controladas por interações hóspede-hóspede (KAKEGAWA, 2002).

As argilas mais utilizadas na preparação de argilas organofílicas são as bentonitas. Bentonita é uma terminologia tecnológica aplicada a argilas com granulação muito fina composta essencialmente por minerais do grupo das esmectitas, sendo mais comum a montmorilonita em concentrações que podem variar de 60 a 95 %, a qual advém da argila descoberta no ano de 1898 por Knight em Fort Benton em Wyoming (EUA). É uma argila que adicionalmente pode conter minerais acessórios como quartzo, cristobalita, feldspato, pirita, carbonatos, clorita, caulinita, mica e ilita (PAIVA *et al.*, 2006).

2.2.3 Montmorilonita

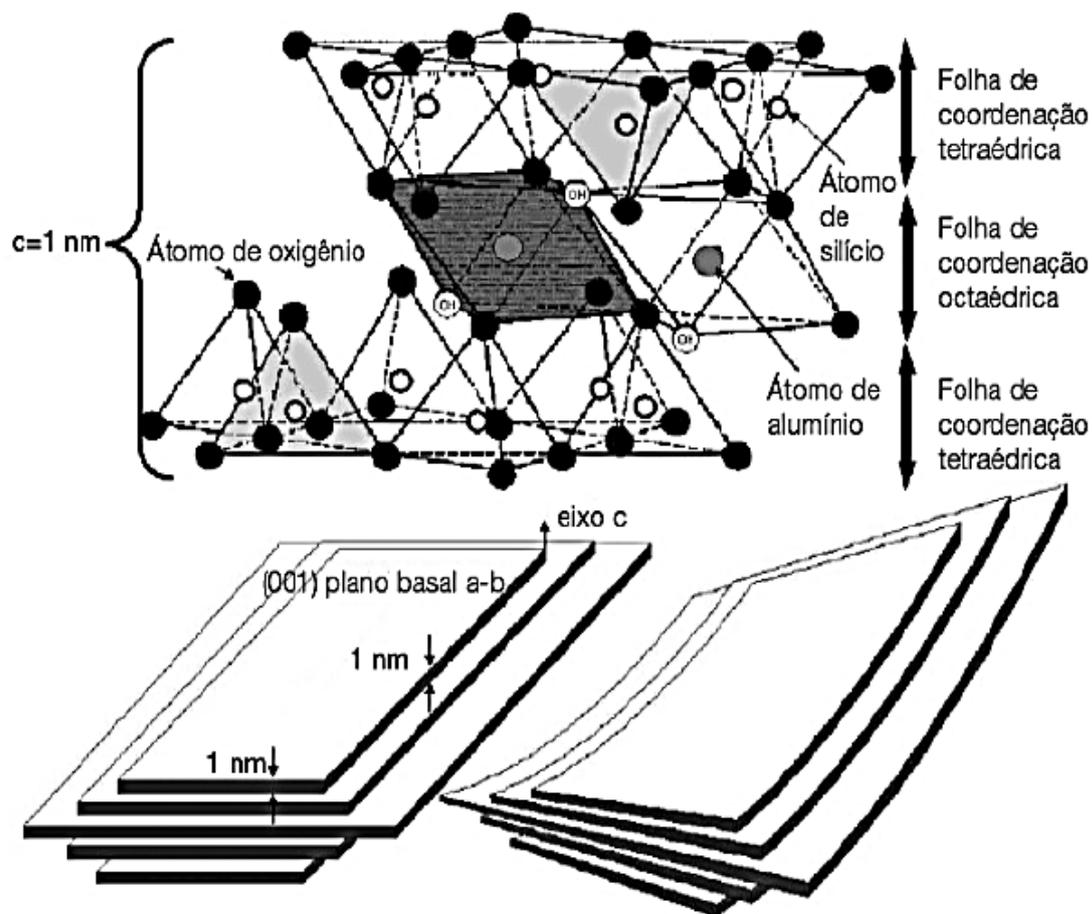
As argilas esmectitas necessitam, como elementos essenciais para a sua formação, de silício, alumínio ou ferro, de magnésio e de cálcio, além de hidrogênio e oxigênio, sendo estes últimos geralmente na forma de água. Portanto, podem ser formadas pela ação do intemperismo sobre rochas (geralmente ferromagnesianas) que contêm esses elementos, em ambiente rico em água ou em condições hidrotérmicas em temperaturas baixas, geralmente próximas à ambiente (GUIMARÃES *et al.*, 2006).

A MMT (também denominada esmectita) é o nome dado à argila que foi identificada por Knight em 1896 em Montmorillon, uma cidade na região de Poitou na França (argila que possuem alto teor do argilomineral montmorilonita). A montmorilonita é o argilomineral mais abundante entre as esmectitas (PAIVA *et al.*, 2006).

Os argilominerais do grupo da esmectita (montmorilonita propriamente dita, beidelita, nontronita, volconscoíta, saponita, sauconita, hectorita) são constituídos por duas lamelas de silicato tetraédricas, com uma lamela central octaédrica, unidas entre si por oxigênios comuns às lamelas, conforme ilustrado na Figura 2.

A MMT é um argilomineral composto por camadas estruturais constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica e uma folha central octaédrica de alumina, unidas entre si por átomos de oxigênio comum a ambas as folhas. A MMT possui 80 % dos cátions trocáveis nas galerias e 20 % nas superfícies laterais. A modificação das argilas do tipo montmorilonita vem despertado interesse científico e tecnológico por proporcionar melhorias significativas quando incorporadas em materiais poliméricos puros e compósitos convencionais. O processo de modificação das argilas ocorre preferencialmente por meio da troca iônica dos cátions trocáveis da sua estrutura cristalina (BORDES *et al.*, 2009).

Figura 2. Diagrama esquemático da estrutura cristalina das esmectitas.



Fonte: SANTOS, 1975.

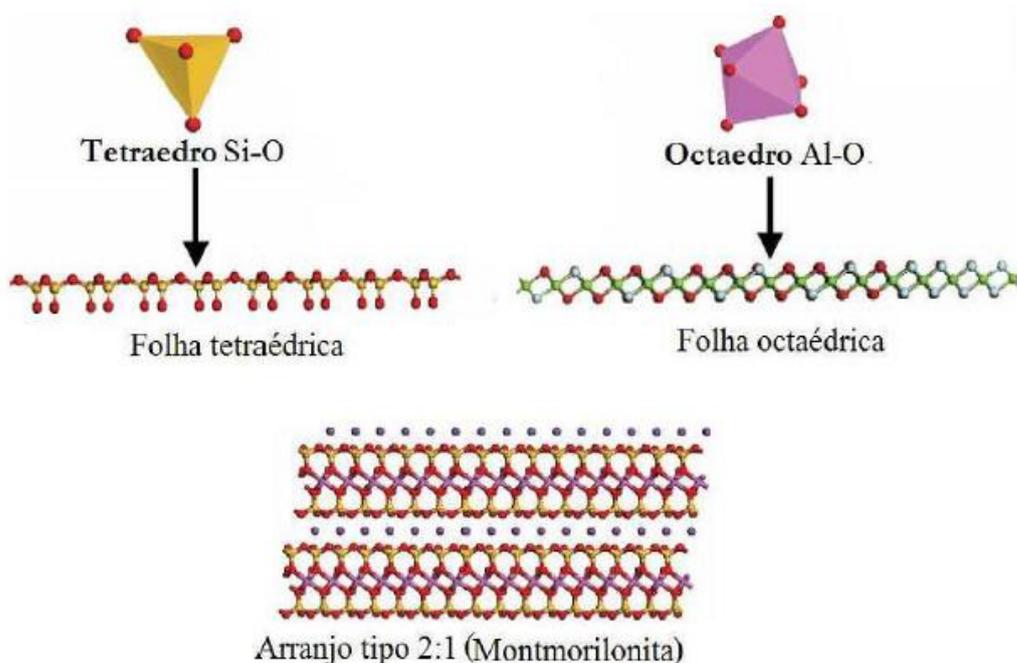
Segundo Bordes *et al.* (2009), as argilas mais utilizadas no campo dos nanocompósitos pertencem à família dos silicatos em camadas 2:1, também conhecidos como filossilicatos 2:1, como a montmorilonita e a saponita. Sua estrutura consiste de camadas constituídas de dois átomos de silício tetraédricos que partilham um dos vértices com folhas octaédricas de hidróxido de alumínio ou de magnésio.

Os arranjos dos átomos nas folhas tetraédricas e octaédricas são tais que podem se ajustar entre si, formando camadas ou lamelas de espessura nanométrica, dando origem a uma série de aluminossilicatos, como descrito por Bragança (2008) e ilustrado na Figura 3.

As camadas das folhas possuem aproximadamente 1 nm de espessura e seu comprimento varia de dezenas de nanômetros para mais de $1\text{ }\mu\text{m}$. O

empacotamento das camadas é resultado de forças de Van der Waals, deixando entre as lamelas um espaço vazio chamado de galeria interlamelar. A maioria dos polímeros, e em particular os biopoliésteres, são considerados compostos organofílicos. Sendo assim, para obter melhor afinidade entre a fase dispersa e a matriz, e eventualmente, para melhorar as propriedades finais, os cátions inorgânicos localizados no interior das galerias geralmente são trocados por sais de amônio ou fosfato (BRAGANÇA, 2008).

Figura 3. Esquema ilustrativo da representação estrutural dos silicatos lamelares da montmorilonita.



Fonte: BRAGANÇA, 2008.

Ao modificar o silicato em camadas, é possível compatibilizar a matriz e a carga, mediante a modificação das características hidrofílicas das lamelas de argila, bem como aumentar a distância interplanar para facilitar a penetração do polímero no interior das lamelas, conseqüentemente, melhorando as propriedades dos nanocompósitos (SANTOS, 1975).

Atualmente, a aplicação de destaque das argilas organofílicas está na área de nanocompósitos poliméricos. Entre os nanomateriais utilizados na

preparação de nanocompósitos, 70 % do volume utilizado é de argilas organofílicas. A popularização e a eficácia comprovada de bentonitas organofílicas na preparação de nanocompósitos, 70 % do volume utilizado é de argilas organofílicas. A popularização e a eficácia comprovada de bentonitas serem de origem natural e terem baixo custo, a elevada razão de aspecto (relação entre as dimensões da partícula, comprimento versus largura), boa capacidade de delaminação (separação das camadas de argila na matriz polimérica), resistência das partículas a solventes, às temperaturas empregadas em polimerização e às temperaturas de atrito do processo de extrusão (PAIVA *et al.*, 2005).

O procedimento de organofilização da argila é a etapa chave para que ocorra uma dispersão e esfoliação bem-sucedida das partículas da argila na matriz polimérica. A natureza organofílica reduz a energia superficial e torna a argila, mais compatível com polímeros orgânicos e o aumento no espaçamento basal facilita a intercalação das cadeias poliméricas entre as camadas da argila. A adição de argilas organofílicas em matrizes poliméricas para preparação de nanocompósitos tem como objetivo a melhoria de propriedades mecânicas, físicas (térmicas e de barreira) e químicas das matrizes poliméricas, além da redução de peso e custo. Tipicamente, as argilas organofílicas substituem cargas convencionais como talco ou fibras de vidro a uma proporção de 3:1. Por exemplo, 5% de uma argila organofílica pode substituir 15-50% de uma carga como carbonato de cálcio, melhorando propriedades de impacto e reduzindo custo (PAIVA *et al.*, 2006).

Leroy *et al.* (2006) estudou o efeito da montmorilonita organofílica na compatibilização e nas propriedades morfológicas, mecânicas e térmicas de blendas de PA6 e PEBD. Blendas imiscíveis de poliamida 6 e de polietileno de baixa densidade foram preparadas com e sem a presença de polietileno enxertado com anidrido maleico como compatibilizante. A OMMT foi incorporada nas blendas por intercalação no fundido e por meio de análises morfológicas e estruturais foi possível observar boa dispersão da argila, com a obtenção de estruturas intercaladas e esfoliadas. A separação de fases foi também observada nas amostras, e tanto o compatibilizante como a argila causaram redução do tamanho dos domínios e, com isso, essa estrutura proporcionou uma

melhora significativa nas propriedades mecânicas das blendas, revelando o efeito de esforço causado pela argila. O módulo de elasticidade e a tensão máxima aumentaram em até 300 % e 100 % respectivamente. Em análises de DSC observou o surgimento de um pico na região de fusão da PA6 atribuído à formação de uma nova fase cristalina devido a presença de argila.

Ramos *et al.* (2007) avaliou propriedades mecânicas e térmicas de nanocompósitos de polietileno de alta densidade e montmorilonita obtidos pelo método de intercalação do estado fundido e observou-se que a adição da OMMT no polímero aumentou ligeiramente o módulo de elasticidade em função do aumento do teor de montmorilonita. A tensão de ruptura sofreu uma pequena queda quando foi adicionado 3 e 5 % de OMMT e uma queda na deformação para a ruptura também foi observada para os nanocompósitos na medida em que o teor de argila aumentou, mostrando que a incorporação tornou o material mais frágil, o que pode ser atribuído à presença de uma fase parcialmente dispersa e descontínua na estrutura promovendo uma ruptura prematura do corpo-de-prova. A tensão máxima diminuiu com 1 e 3% de argila, o que pode ser devido a um empacotamento das camadas de argila. A análise térmica demonstrou que houve um aumento no valor da temperatura de cristalização para o PEAD com o aumento do teor de argila, o que pode ser explicado considerando que as camadas de silicato agem como agentes nucleantes eficientes para a cristalização.

2.3 Compósitos

O compósito é definido como uma mistura heterogênea de dois ou mais componentes ligados entre si. As fases podem não ser facilmente distinguíveis a olho nu, e por isso o compósito pode ser considerado como um material homogêneo com propriedades mecânicas e físicas superiores às de cada componente individual. Um compósito é formado por um componente estrutural ou de reforço e uma matriz. O reforço é um componente descontínuo que tem como função proporcionar resistência ao esforço, enquanto a matriz é o

componente contínuo que age como meio para transferência desse esforço (MANO *et al.*, 1999).

As dimensões de uma das fases de um compósito são muito pequenas, variando entre 1 nm a poucos micrometros, e sob estas condições a fase tem propriedades melhores que do mesmo material isolado. Quando a escala microestrutural está na faixa de nanômetros refere-se ao material como nanocompósito (FÉLIX, 2010).

Os compósitos podem conter interações e materiais largamente diferentes, o que possibilita a geração de materiais com propriedades especiais e controladas. Suas principais limitações estão relacionadas a custo, ao desafio de reciclagem e moldagem, no entanto, essas limitações são frequentemente compensadas por ganhos no desempenho do material (FORNES *et al.*, 2003).

Atualmente os compósitos poliméricos vêm tendo um crescimento de cerca de 30 % ao ano, tendo aplicações em diversos segmentos industriais, como por exemplo, o segmento aeroespacial, automobilístico, artigos esportivos, eletrônicos, entre outros (FÉLIX, 2010).

Basicamente, os compósitos são materiais compostos por duas ou mais fases (materiais) sendo misturados com a finalidade de agregar propriedades em comparação ao material de origem. Os compósitos podem ser classificados em relação as suas propriedades como (ROESLER *et al.*, 2007):

- Fase de reforço incorporado em uma matriz contínua;
- Fase de reforço e a matriz são materiais separados e incorporados por processos específicos.

Atualmente, os reforços mais utilizados são: fibras de vidro, fibras de carbono e cargas minerais de forma geral. Quando incorporados em matriz polimérica, conferem um aumento nas propriedades mecânicas como força de ruptura, módulo de elasticidade, entre outros (FÉLIX, 2010).

Grandes esforços vêm sendo realizados a fim de resolver a baixa estabilidade térmica quando expostos a temperaturas acima de 400 °C,

ocasionando a degradação da matriz polimérica, gerando gases, podendo ser tóxica (MOURITZ *et al.*, 2006).

Callister (2002) propõe o esquema de classificação para os vários tipos de compósitos, apresentado na Figura 4:

Figura 4. Classificação dos compósitos segundo características geométricas e espaciais das partículas.



Fonte: CALLISTER, 2002.

2.4 Nanocompósitos

A nanotecnologia é um dos campos mais avançados e fascinantes da ciência, e tem como objetivo o desenvolvimento de novos materiais e processos baseados na manipulação da matéria em nível atômico e molecular (MELO, *et al.*, 2004).

Os nanocompósitos, assim como os compósitos tradicionais, são definidos como materiais formulados pela combinação de dois ou mais constituintes diferindo em composição e/ou forma química e que sejam essencialmente imiscíveis. Esses componentes devem juntos, oferecer propriedades sinérgicas diferenciadas de apenas um aditivo, ou seja, propriedades melhores que as de seus componentes individuais (CALLISTER, 2002). Os nanocompósitos diferem dos compósitos convencionais principalmente por possuírem a fase dispersa, com pelo menos uma das suas dimensões, em escala nanométrica (ESTEVES *et al.*, 2004).

As aplicações da nanotecnologia visam: aumentar a capacidade de armazenamento e processamento de dados dos computadores; a criação de novos mecanismos para liberação controlada de medicamentos, mais seguros e menos prejudiciais ao paciente dos que os disponíveis atualmente; a criação de novos materiais mais leves e resistentes do que metais e compósitos já existentes, para prédios, automóveis, aviões; além de outras inovações em desenvolvimento (PAIVA *et al.*, 2005).

O interesse dentro deste contexto, reside em um dos mais desenvolvidos campos da nanotecnologia, o de nanocompósitos, especialmente os poliméricos contendo cargas inorgânicas como argila, alumina, sílica, dióxido de titânio, entre outros, além de nanotubos de carbono, ouro, prata e grafite. O desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos pela dispersão de cargas com dimensões nanométricas em resinas convencionais representa um dos últimos passos revolucionários em tecnologia de polímeros, além de ser uma alternativa aos compósitos convencionais e blendas poliméricas, resultando em uma mudança na tecnologia de compósitos (PAIVA *et al.*, 2005).

Os nanocompósitos poliméricos combinam a excelente flexibilidade, baixa densidade e fácil processamento do polímero com alta resistência mecânica, rigidez e resistência ao calor dos materiais inorgânicos. Existe uma forte tendência em tornarem-se um dos mais práticos e versáteis materiais disponíveis para aplicações variadas. A uniforme dispersão da nanocarga na matriz polimérica produz uma larga interação interfacial, o que representa a característica peculiar do nanocompósito e o diferencia de um compósito convencional. Os nanocompósitos apresentam melhores propriedades mecânicas, térmicas, de barreira e retardância à chama quando comparado à matriz pura e aos compósitos convencionais (PAIVA *et al.*, 2005).

Os nanocompósitos podem ser distinguidos em vários tipos de acordo com as dimensões da nanocarga (ALEXANDRE *et al.*, 2000):

- zero-dimensional: as nanopartículas possuem as três dimensões na ordem de nanômetros e são consideradas isodimensionais.

- uni-dimensional: as nanopartículas têm duas dimensões em escala nanométrica e a terceira em escala maior que forma estruturas alongadas chamadas de nanofibras ou nanotubos, por exemplo, nanotubos de carbono;
- bi-dimensional: neste caso, as nanopartículas tem forma de lâminas ou nanocamadas, com espessura que varia de um a poucos nanômetros, mas com comprimento de centenas a milhares de nanômetros.

Devido ao caráter nanométrico esses materiais têm propriedades mecânicas, térmicas e de barreira superiores às de um compósito convencional, por ter uma larga área superficial (interface) por unidade de volume e são muito interessantes do ponto de vista tecnológico sendo empregados em diversas áreas, incluindo embalagens, indústrias automotivas, aeroespaciais e eletrônicas e em aplicações biotecnológicas. Os nanocompósitos, da mesma forma que os compósitos tradicionais, são definidos como materiais formulados pela combinação de dois ou mais constituintes diferindo em forma e/ou composição química e que sejam essencialmente imiscíveis. Esses componentes devem juntos oferecer propriedades sinérgicas diferenciadas de apenas um aditivo, ou seja, propriedades melhores que as de seus componentes individuais (CALLISTER, 2002).

Os nanocompósitos diferem dos compósitos convencionais principalmente por possuírem a fase dispersa, com pelo menos uma das suas dimensões, em escala nanométrica (ESTEVES *et al.*, 2004), conforme representado na Figura 5.

Figura 5. Diferença entre compósitos e nanocompósitos.



Fonte: MAZUR, 2012.

Os nanocompósitos de argila e polímero têm sido estudados extensivamente, pois a adição de uma pequena quantidade de partículas de argila pode resultar em uma melhora significativa nas propriedades térmicas, mecânicas, de barreira e ainda sem a necessidade de técnicas de processamento especiais (WANG *et al.*, 1993).

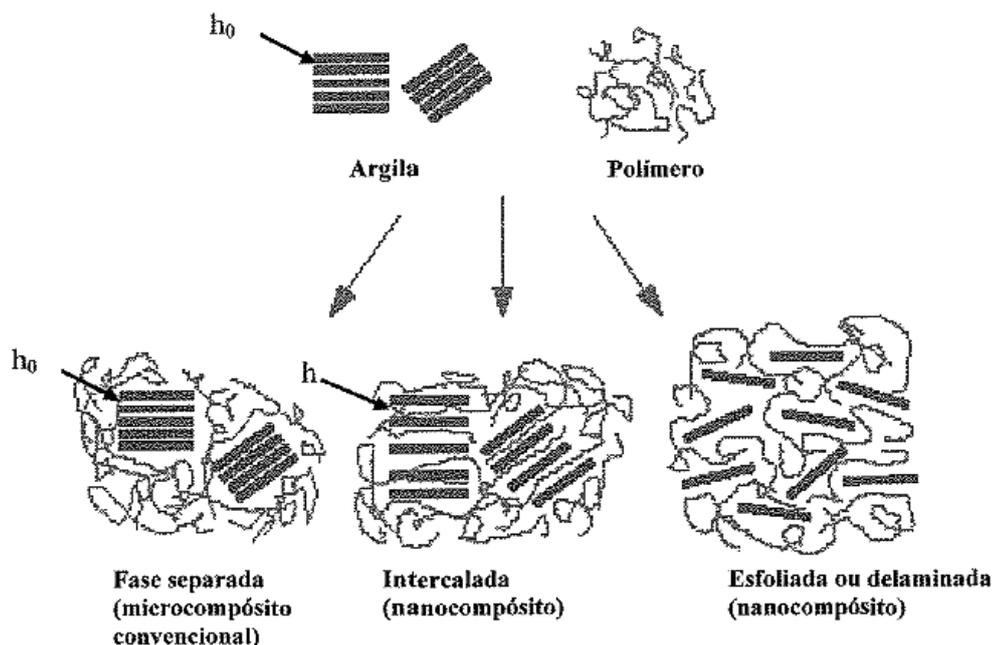
Atualmente, a nanocarga mais empregada na preparação de nanocompósitos é a argila montmorilonita com diversas matrizes poliméricas como poli(metacrilato de metila), poliamida, polietileno, polipropileno, poliestireno, poli(tereftalato de etileno), poli(cloreto de vinila), copoli(acrilonitrila/butadieno/estireno), entre outras e são empregados nas áreas automobilística, de embalagens, aplicações médicas, filmes anticorrosão, materiais têxteis, sistemas de liberação controlada de drogas por polímeros, etc (BEYER, 2002).

Existem três principais tipos de estruturas que estão apresentadas na Figura 6, e que podem ser obtidas quando uma argila é dispersa em uma matriz polimérica (BEYER, 2002):

- Estrutura de fase separada (aglomerada): é obtida quando o polímero não intercala as camadas das argilas, então a distância entre as camadas permanece a mesma, h_0 [distância inicial] e as propriedades são as mesmas de um microcompósito convencional;
- Estrutura intercalada: formada quando uma ou mais cadeias poliméricas são intercaladas entre as camadas de argila, aumentando a distância h_0 para h formando uma estrutura multicamada bem ordenada, que apresenta propriedades superiores à de um compósito convencional;
- Estrutura esfoliada ou delaminada: a argila é completa e uniformemente dispersa em uma matriz polimérica. Esta configuração é de particular interesse porque maximiza as interações polímero-argila e leva a significantes melhorias nas propriedades físicas e mecânicas.

Há também uma estrutura parcialmente esfoliada e intercalada onde há camadas esfoliadas e agregados intercalados aleatoriamente distribuídos na matriz (WANG *et al.*, 1993).

Figura 6. Estrutura dos nanocompósitos.



Fonte: BEYER, 2002.

2.4.1 Processamento

Para o processamento de nanocompósitos de polímero/argila atualmente são aplicadas técnicas tradicionais de processamento de materiais poliméricos com algumas alterações específicas. Devido à necessidade de esfoliação, a homogeneização na matriz polimérica se faz necessária a utilização de equipamentos apropriados, e o ajuste obrigatório dos parâmetros de processamento.

As técnicas mais utilizadas para o processamento de nanocompósitos polímero/argila são: extrusão linear e injeção. Para garantir uma boa esfoliação e homogeneização da estrutura da argila se faz necessária a utilização de um projeto de rosca que maximize a taxa de cisalhamento sem ocorrer a degradação do material, sendo o perfil de rosca mais indicado para esta função os sistemas de dupla rosca co-rotoras em formato cônico. Este tipo de sistema possibilita uma maior produtividade sem afetar significadamente às propriedades dos

nanocompósitos, fazendo com que haja um maior grau de esfoliação da argila na matriz polimérica (ARAÚJO *et al.*, 2008).

Alguns estudos realizados por Araújo *et al.* (2008), a respeito dos parâmetros de processo em relação à temperatura, com condições de 190 e 220 °C e rotação de rosca, com condições de 60 e 120 rpm, para a obtenção de nanocompósitos polímeros/compatibilizantes/argila organofílica, utilizando extrusora dupla rosca com reômetro acoplado, demonstra que, por meio da técnica de Difração de Raio-X (DR-X), com o aumento da rotação da rosca e temperatura ocorre uma maior eficiência na intercalação das lamelas da argila organofílica com a matriz polimérica, já para a argila não tratada não houve variação da distância basal das lamelas.

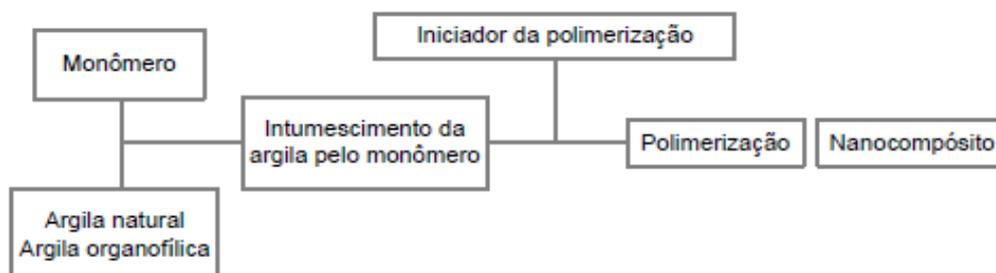
2.4.2 Preparação de nanocompósitos

Um fator importante para a preparação de nanocompósitos polímero-argila, é o protocolo de elaboração. Atualmente, três métodos principais são aplicados: (i) a polimerização *in situ*, (ii) a mistura em solução e (iii) a intercalação por fusão, conforme apresentado na Figura 7 (BORDES *et al.*, 2009).

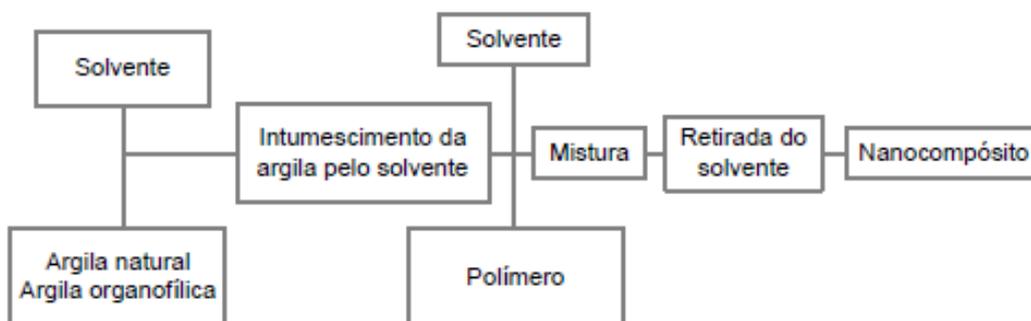
Há várias metodologias para se preparar nanocompósitos, sendo que em geral quatro técnicas têm sido empregadas. Na técnica de esfoliação-adsorção, a argila é esfoliada em camadas com o uso de um solvente em que o polímero (ou pré-polímero no caso de matriz polimérica termofixa) é solúvel. As forças que mantêm as camadas de argila juntas são fracas, assim o material pode ser facilmente disperso em solvente adequado e o polímero é adsorvido nessa estrutura esfoliada e quando o solvente é evaporado essas superfícies se reúnem. No entanto, não é um método adequado para ser empregado em escala industrial devido a grandes quantidades de solvente requeridas (BEYER, 2002).

Figura 7. Fluxograma simplificado mostrando as três principais técnicas para a obtenção de nanocompósitos polímero-argila: polimerização *in situ*, em solução e por fusão.

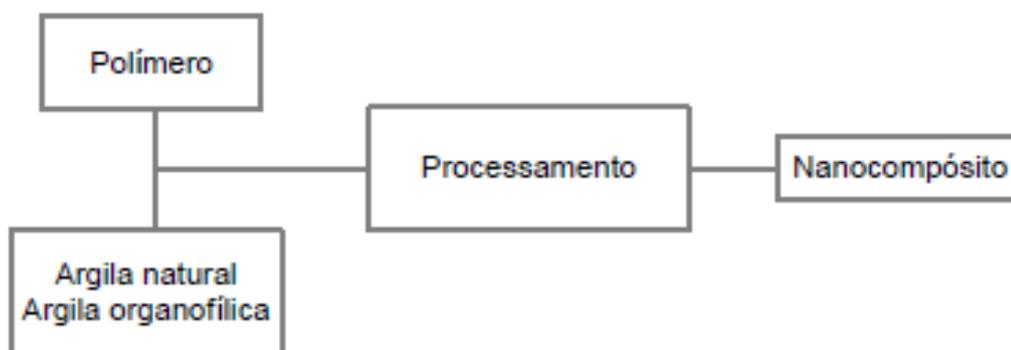
(i) Polimerização *in situ*



(ii) Processo por solução



(iii) Processo de Fusão



Fonte: BRAGANÇA, 2008.

Nanocompósitos intercalados de poli(ácido lático) com montmorilonita e com mica modificadas organicamente foram preparados por Chang *et al.* (2003) pela técnica de esfoliação com solvente N,N-dimetil acetamida.

Cypes *et al.* (2003) empregaram a técnica solução-*casting* na preparação de nanocompósitos de poli(etileno-co-vinil acetato) (EV Ac) com montmorilonita carregados com dexametasona.

Yu (2004) desenvolveram nanocompósitos de poliamida e argila montmorilonita preparados por imidização, seguida por dispersão das camadas de argila dentro da matriz polimérica via técnica de dispersão por solução, mostrando que este tipo de nanocompósito pode ser obtido com sucesso por esta técnica.

Zheng *et al.* (2003) prepararam nanocompósitos intercalados de poliestireno e argila montmorilonita organicamente modificada contendo fosfato empregando o solvente clorofórmio. Na polimerização intercalativa *in situ*, a argila é inchada entre o monômero líquido ou em uma solução monomérica, o monômero migra para dentro de galerias da argila e então ocorre a polimerização entre superfícies intercaladas. A reação de polimerização pode ser iniciada por calor, radiação ou por um iniciador adequado. Dentro desta técnica a fotopolimerização pode ser empregada com sucesso para produzir materiais na forma de filmes, e neste caso a técnica de cura UV que é bastante conhecida garante um processo rápido e "ecologicamente correto".

Bongiovanni (2003) empregaram o processo de fotopolimerização para preparar nanocompósitos de montmorilonita com matriz epóxi e obtiveram nanocompósitos transparentes e de morfologia esfoliada. No processo de intercalação do fundido, a argila é misturada ao polímero no estado fundido. Se as camadas superficiais da argila são compatíveis o polímero pode mover-se dentro de espaços entre camadas de argila e formar nanocompósitos esfoliados ou intercalados. A intercalação por fusão é o método mais empregado em escala industrial, por ser versátil e mais adequado do ponto de vista ambiental porque não utiliza solventes.

Hasegawa (2003) preparou nanocompósitos de polipropileno grafitizado com anidrido maleico e montmorilonita organofílica por extrusão de dupla rosca e monocamadas da argila foram dispersas e esfoliadas na matriz.

Em 2003, Hasegawa relatou uma nova técnica de preparação de nanocompósito de nylon-6 com uma mistura semifluida de montmorilonita sódica e água. Neste processo a mistura de montmorilonita e água com nylon-6 foi feita por extrusão seguida pela remoção de água. Com esse processo as camadas de argila foram homogeneamente dispersas e esfoliadas em nível nanométrico na matriz. Na técnica de síntese *template*: os silicatos são formados *in situ* em uma solução aquosa contendo o polímero e os "blocos de construção do silicato". Essa técnica tem sido largamente usada para síntese de nanocompósitos baseados em hidróxidos de camada dupla, mas é pouco desenvolvida para argilas. Um dos aspectos relevantes para a obtenção de nanocompósitos é promover a dispersão da argila na matriz polimérica. As vantagens, desvantagens e exemplos da utilização dos três métodos apresentados serão sintetizados no Quadro 1.

Quadro 1. Técnicas utilizadas na produção de nanocompósitos.

Processo	Vantagens	Desvantagens	Exemplos
Polimerização <i>in situ</i>	Utilizado em polímeros pouco solúveis.	<ul style="list-style-type: none"> - A esfoliação da argila é dependente do intumescimento e da difusão dos monômeros na região interlamelar; - Oligômeros podem ser formados se a polimerização for incompleta; - Introdução de partículas estranhas ao meio reacional 	Nylon, epóxi, poliuretanas, poliestireno, poliéster insaturado, poli(tereftalato de etileno), polióxido de etileno
Em solução dispersão aquosa	A utilização de meio aquoso, quando possível	<ul style="list-style-type: none"> - Uso de grande quantidade de solvente; - A compatibilidade entre polímero, argila e o solvente é restrita a alguns casos 	Látexes naturais e sintéticos, policaprolactona, acetato de celulose.

		- Baixa penetração do polímero nas galerias da argila;	
Por fusão	Não utiliza solvente, custo de produção relativamente baixo, pode ser utilizada em uma grande variedade de polímeros.	- Utilização de grandes equipamentos para homogeneização (extrusão); - Degradação do substituinte orgânico devido à temperatura de fusão de alguns polímeros; - Necessidade da incorporação de grupos polares na matriz polimérica, quando utilizado para polímeros apolares.	Poliiolefinas, poliamida, poli(tereftalato de etileno), poliestireno

Fonte: BRAGANÇA, 2008.

2.4.3 Propriedades mecânicas dos nanocompósitos poliméricos

Atualmente, há bastante informação disponível mostrando que a maioria das propriedades mecânicas dos polímeros melhoram com a presença de pequenas concentrações de argila. Devido à grande necessidade de materiais modernos de engenharia e ao fato dos polímeros puros não apresentarem o comportamento ou as propriedades necessárias para determinadas funções, novos materiais começaram a ser estudados.

As propriedades mecânicas que apresentam significativa alteração ao dispersar na argila na matriz polimérica de polietileno são fratura, flexão, compressão e tração. A melhoria dessas propriedades foi observada desde o trabalho realizado por pesquisadores da Toyota nos anos 80 com nanocompósitos de poliamida-6 com 5 % de argila, que mostraram um aumento de 126 % no módulo de flexão, 60 % de resistência à flexão, 68 % no módulo de elasticidade e 40 % em resistência à tração (ROE *et al.*, 2012).

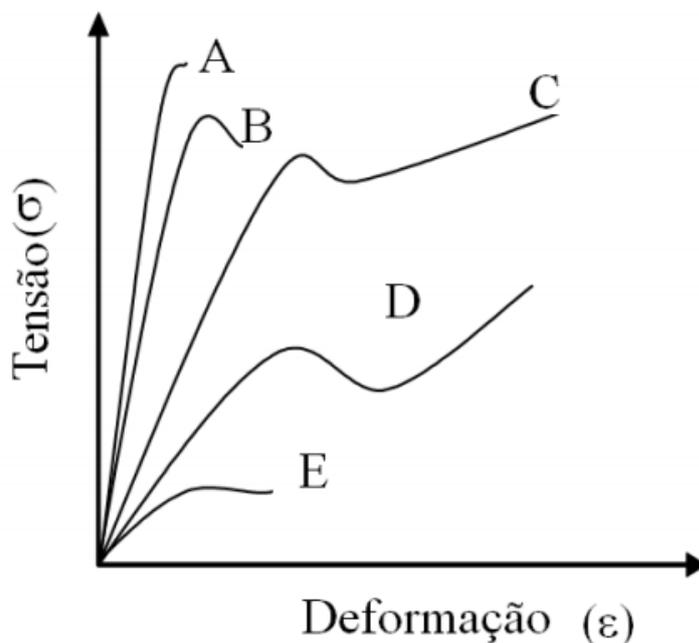
Recentemente, muita atenção vem sendo dada aos nanocompósitos poliméricos, especialmente aos nanocompósitos desenvolvidos com silicatos em

camada, que representam uma alternativa aos compósitos desenvolvidos com cargas convencionais. A incorporação de partículas inorgânicas nanométricas, dispersas na forma de silicatos laminados em matrizes termoplásticas, apresenta grandes melhorias nas características físicas da matriz empregada. Tais nanocompósitos exibem expressiva melhoria na rigidez, resistência mecânica, nas propriedades térmicas, de barreira, retardância à chama, resistência a solventes e no coeficiente de expansão térmica, empregando-se para isto, uma baixa porcentagem da argila, que em vários casos gira em torno de 5 % (ROE *et al.*, 2012).

A estrutura molecular do polímero é responsável pelo seu comportamento mecânico, e de acordo com este comportamento, os materiais poliméricos podem ser classificados em termos de rigidez, fragilidade e tenacidade. O aspecto de um diagrama tensão *versus* deformação serve como base para tal classificação (CANEVAROLO, 2003). Na Figura 8, são ilustrados, por meio de curvas de tensão *versus* deformação sob tração, comportamentos típicos de alguns materiais poliméricos, de acordo com a classificação listada abaixo:

- (a) Polímero com elevado módulo de elasticidade e baixa elongação na ruptura.
- (b) Polímero com elevados módulos de elasticidade, tensão de escoamento e tensão na ruptura, e moderada elongação na ruptura.
- (c) Polímeros com elevados módulo de elasticidade, tensão no escoamento, elongação na ruptura e resistência máxima a tração.
- (d) Polímeros com baixo módulo de elasticidade, baixa tensão de escoamento, porem elevadas elongação e tenção no ponto de ruptura.
- (e) Polímeros com baixo módulo de elasticidade e tensão no escoamento, e uma elongação no ponto de ruptura de moderada a elevada.

Figura 8. Curvas típicas tensão versus deformação obtidas em ensaios de tração para diversos tipos de polímeros classificados de acordo com sua rigidez e tenacidade.



Fonte: CANEVAROLO, 2003.

Trabalhos demonstram que os nanocompósitos de polímero-argila apresentam melhora nas propriedades mecânicas quando comparados ao polímero puro. Chiou *et al.* (2005) em seus estudos com diferentes porcentagens de argila, contendo diferentes intercalantes, descreveram que o aumento nos resultados no módulo de elasticidade ocorreram nos nanocompósitos que continham quantidade de argila menores que 5 %.

2.4.4 Propriedades de queima dos nanocompósitos poliméricos

Diferentes tipos de retardantes de chama para aplicações em matrizes poliméricas foram desenvolvidos e muitos ainda estão sendo pesquisados. No final dos anos 60, nos EUA e na Europa detectaram-se problemas com relação a incêndios provenientes de televisores, e no início dos anos 70 introduziu-se especialmente na Europa a Diretiva Comunitária Europeia (73/23/EEC) que cita uma variedade de retardantes de chama para aplicações em peças internas de televisores e placas de circuito impresso (PURSER, 2001).

Em 1988, no Reino Unido, após o crescente número de lesões e mortes causado por incêndios, adotaram-se regulamentações que permitiram a utilização de retardante de chama em espumas de poliuretano em móveis estofados. Esses materiais, desde então, receberam tipicamente tratamento com polibromados e trióxido de antimônio ou fosfatos clorados para têxteis e tratamento com fosfatos clorados e melanina para as espumas de enchimento (PURSER, 2001).

A partir da década de 80, foi adotada uma regulamentação que permitia o uso de retardante de chamas halogenado, principalmente contendo bromo e trióxido de antimônio em produtos à base de poliuretanos. Porém, o uso de aditivos contendo halogênios tem restrições devido ao elevado grau de toxicidade dos compostos gerados durante a queima, que pode ocasionar danos graves à saúde. Em 2006, na Europa surgiu uma diretiva que proíbe o uso de diversas substâncias potencialmente tóxicas na fabricação de produtos, como as bifenilas polibromadas e ésteres difenil-polibromados, chamada de RoHs (*Restriction of the use of Certain Hazardous Substances*) (LAW *et al.*, 2003).

A extinção da combustão corresponde sempre à eliminação ou minimização de pelo menos um dos elementos do tetraedro do fogo. Contudo, na extinção de um incêndio, muitas vezes tenta-se eliminar mais de que um dos elementos do tetraedro com o objetivo de extinguir a combustão o mais rapidamente possível. Assim, existem quatro métodos de extinção: carência, limitação do comburente, arrefecimento e inibição (GUERRA *et al.*, 2006).

O ciclo de combustão de polímeros, é dividido em duas fases: fase condensada e a fase gasosa. Na fase condensada ocorrem as interações que são responsáveis pelo início do ciclo da queima de um material polimérico. Muitos retardantes de chamas atuam nesta fase, por exemplo, partícula de material inorgânico que tem como função barreira à oxigênio. Já na fase gasosa, se encontra os provenientes da combustão do polímero. Durante a pirolise, os polímeros produzem subprodutos resultantes da queima, essas espécies são capazes de reagir com o oxigênio presente na atmosfera (MOURITZ *et al.*, 2006).

Os plásticos são materiais orgânicos sintéticos com alta carbonização, e com frequência contendo alta hidrogenização, eles são combustíveis. Usados

em várias aplicações na construção, condutores elétricos, transporte, mineração e outras indústrias, os plásticos contendo retardantes de chamas devem estar de acordo com as especificações legais regidas pelas normas federais e especificações facultativas que são determinadas pelo uso aos quais o plástico será aplicado (MOURITZ *et al.*, 2006).

Um retardante de chama ideal deve ser facilmente incorporado e ser compatível com o plástico e não alterar as propriedades mecânicas. Além disto, deve ser incolor, apresentando boa estabilidade a luz e ser resistente ao envelhecimento e hidrolização. Também deve ser compatível com a temperatura de decomposição do polímero, isto é, este efeito deve iniciar abaixo da temperatura de decomposição do plástico e continuar sobre toda a gama da decomposição. Não deve causar corrosão, deve ser resistente à temperatura, efetivo em pequenas quantidades, sem odor e sem causar danos ou efeitos fisiológicos. Ele deve somente emitir baixos níveis de fumaça e gases tóxicos e, finalmente, deve ter o custo mais acessível possível (MOURITZ *et al.*, 2006).

A utilização de resinas ignífugas ou a incorporação de agentes retardantes de chama nos materiais poliméricos minoram em parte o problema da reação ao fogo, mas em contrapartida acarretam invariavelmente uma diminuição da resistência mecânica do produto final e alteração das suas características de processamento. Uma potencial solução para que haja o controle da flamabilidade da matriz polimérica sem comprometer a sua resistência mecânica passará pela sua modificação com nanopartículas dando origem a matrizes nanocompósitas (SOUSA, 2012).

As nanopartículas, devido à sua elevada área superficial e ao fato de suas dimensões serem da mesma ordem de grandeza dos monômeros, reduzem a mobilidade das cadeias poliméricas, conduzindo a alterações significativas em termos físicos e mecânicos (SOUSA, 2012).

2.5 Polietileno

Apesar de possuir uma estrutura simples, o campo de estudo do polietileno é complexo, com uma ampla gama de *grades* e uma vasta variedade de fabricação. O polietileno teve sua produção comercial iniciada na década de 1950 e, dentre os tipos de polímeros, é o que apresenta a maior capacidade instalada com consumo global (PATEL *et al.*, 2009).

O polietileno é produzido por vários processos, originando produtos para diversas aplicações, como filmes, artigos soprados, peças injetadas, produtos rotomoldados, chapas, tubos, fios e cabos, etc. Os tipos de polietileno mais comuns são: PEAD (polietileno de alta densidade), PEMD (polietileno de média densidade), PELBD (polietileno de baixa densidade linear) e PEBD (polietileno de baixa densidade) (MARTIN, 2016). Os polietilenos são classificados dessa forma devido sua densidade, seguindo a norma ASTM D-4976:

- Classe 1 (0,910 a 0,925) = PEBD
- Classe 2 (>0,925 a 0,940) = PEMD
- Classe 3 (>0,940 a 0,960) = PEAD
- Classe 4 (>0,960) = PELBD

O polietileno é um polímero parcialmente cristalino, flexível, cujas propriedades são acentuadamente influenciadas pela quantidade relativa das fases amorfa e cristalina. As menores unidades cristalinas, lamelas, são planares e consistem de cadeia principal e dobradas em zig-zag, para cada 5 a 15 nm, embora haja defeitos que são pouco frequentes (DOAK, 1986).

Os polietilenos são inertes face à maioria dos produtos químicos comuns, devido à sua natureza parafínica, sua alta massa molecular e sua estrutura parcialmente cristalina. Entretanto, dois fenômenos podem ser observados: a interação com solventes, na qual o polímero sofre inchamento, completa degradação e dissolução parcial e a interação com agentes tensoativos, que resultam na redução da resistência mecânica do material por efeito de tenso-fissuramento superficial (NEVES, 1999).

Em condições normais, os polímeros etilênicos são atóxicos, podendo inclusive ser usados em contato com produtos alimentícios e farmacêuticos, no entanto certos aditivos podem ser agressivos. No passado, o polietileno era classificado pela sua densidade e pelo tipo de processo usado em sua fabricação. Atualmente, os polietilenos são descritos como polietilenos lineares e ramificados.

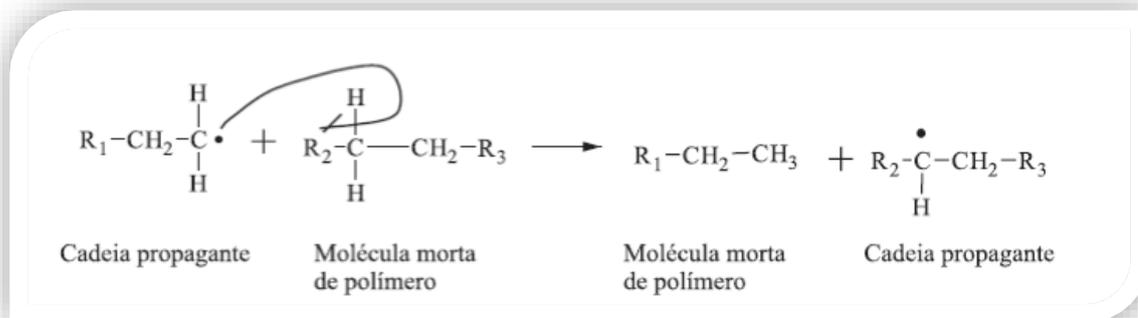
2.5.1 Tipos de polietileno

Dependendo das condições reacionais e do sistema catalítico empregado na polimerização, cinco tipos diferentes de polietileno podem ser produzidos: polietileno de baixa densidade (PEBD ou LDPE), polietileno de alta densidade (PEAD ou HDPE), polietileno linear de baixa densidade (PELBD ou LLDPE), polietileno de ultra alta massa molecular (PEUAPM ou UHMWPE) e o polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD ou ULDPE).

O PEBD é um polímero parcialmente cristalino (50-60 %), cuja temperatura de fusão (T_m) situa-se na região de 110 a 115 °C e por meio da espectroscopia na região do infravermelho sabe-se que o polímero contém cadeias ramificadas. Essas ramificações são de dois tipos distintos: ramificações devido à transferência de cadeia intermolecular que surgem reações, conforme ilustrado na Figura 8 ou ramificações curtas no polietileno de baixa densidade (produzido via radicais livres) devido à transferência de cadeia intramolecular, conforme ilustrado nas Figuras 9 e 10 (BRASKEM, 2010).

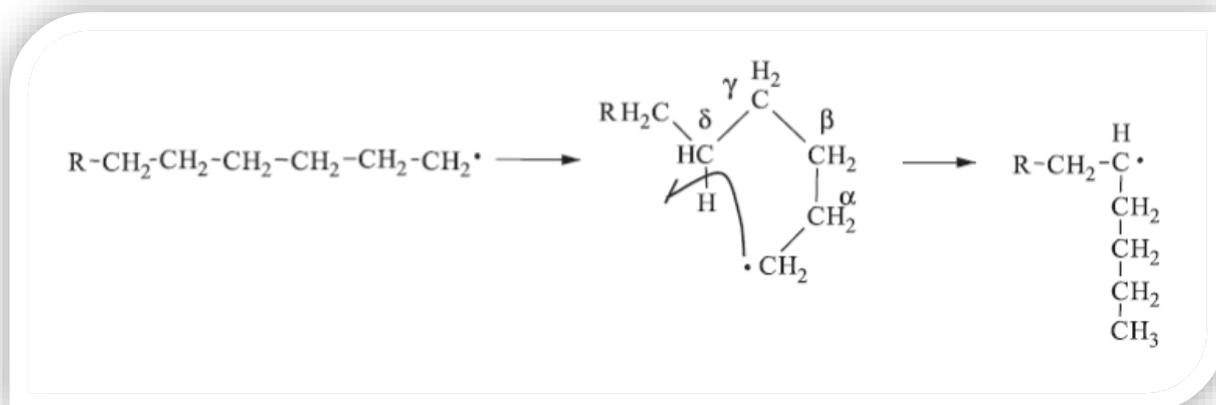
Devido à sua flexibilidade, facilmente processável, elevada resistência química e boas propriedades isolantes, este polietileno é muito utilizado para extrusão de filmes, fios e cabos, além de sua utilização para moldagem por sopro e moldagem por injeção.

Figura 9. Reações que geram ramificações no polietileno de baixa densidade.



Fonte: BILLMEYER, 1984

Figura 10. Reação de ramificações curtas no polietileno de baixa densidade (produzido via radicais livres).



Fonte: BILLMEYER, 1984

O processo de produção de PEBD utiliza pressões entre 1000 e 3000 atm e temperaturas entre 100 e 300 °C. Temperaturas acima de 300 °C geralmente não são utilizadas, pois o polímero tende a se degradar. A reação é altamente exotérmica e assim uma das principais dificuldades do processo é a remoção do excesso de calor do meio reacional. Essa natureza altamente exotérmica da reação a altas pressões conduz a uma grande quantidade de ramificações de

cadeia, as quais têm uma importante relação com as propriedades do polímero (BILLMEYER, 1984).

O PEAD e o PEBD possuem diversas aplicações em comum, mas em geral, o PEAD é mais duro e resistente, e o PEBD é mais flexível e transparente. Um exemplo da relação de dureza e flexibilidade está no fato de que o PEAD é utilizado na fabricação de tampas com roscas (rígidas) e o PEBD na de tampas sem rosca (flexíveis) (BRASKEM, 2010).

O PEAD é o tipo de polietileno com maior aplicação no mercado mundial, é linear, com baixo teor de ramificações e altamente cristalino (podendo alcançar valores de até 90 %). A linearidade das cadeias do PEAD torna a orientação, o alinhamento e o empacotamento das cadeias mais eficientes, fazendo com que as forças intermoleculares (do tipo *Van der Waals*), possam agir mais intensamente, e, conseqüentemente, aumentem sua cristalinidade em relação ao PEBD (COUTINHO *et al.*, 2003).

Conjugando características de elevada rigidez, resistência à fluência, à abrasão, ao impacto, ao tensofissuramento sob tensão ambiental e química, o PEAD encontra aplicações em diferentes segmentos da indústria de transformação de plástico, abrangendo os processos de extrusão, moldagem por sopro e moldagem por injeção. Por extrusão, o PEAD é utilizado principalmente no isolamento de fios telefônicos, geomembranas, sacos para lixo, sacolas para supermercados, revestimento de tubulações metálicas e tubos para redes de saneamento e de distribuição de gás. Pelo processo de sopro, destaca-se a transformação em frascos para sucos e bebidas lácteas, tanques de combustível, bombonas e tambores para produtos químicos, agroquímicos, de higiene e limpeza e óleos lubrificantes. No processo de injeção o PEAD é utilizado para a fabricação de baldes, brinquedos, potes, tampas para garrafas, entre outros artigos plásticos (BRASKEM, 2010).

O PEAD possui rigidez intermediária, sendo utilizado principalmente na produção de embalagens e na obtenção de filmes gofrados para a produção de fraldas descartáveis e absorventes higiênicos e, no processo de rotomoldagem, para a produção de caixas d'água, brinquedos e reservatórios para equipamentos agrícolas (COUTINHO *et al.*, 2003).

O PELBD, como é a resina base utilizada no estudo desse projeto, será descrito detalhadamente no próximo item. Além dos tipos de polietileno já citados, ainda existem outros tipos específicos de polietilenos, como PEUBD (polietileno de ultra baixa densidade) e o PEUAMM (polietileno de ultra massa molar).

2.5.2 Polietileno linear de baixa densidade (PELBD)

O polietileno linear de baixa densidade (PELBD), é um copolímero de etileno, apresentando uma estrutura molecular de cadeias lineares com ramificações curtas e distribuição de massa molecular estreita quando comparada com a do PEBD, influenciando em diversas propriedades entre eles, conforme observa-se na Tabela 1 (GUITIÁN,1995).

Tabela 1. Comparação entre as principais propriedades do PEAD, PEBD e PELBD

Propriedade	PEBD	PEAD	PELBD
T_m (°C)	110	>130	120-130
Densidade (g/cm ³)	0,92	0,94-0,97	0,92-0,94
Resistência à tração (MPa)	24	43	37

Fonte: GUITIÁN (1995).

As propriedades de filmes de PELBD são atribuídas à sua linearidade e cristalinidade. A estrutura molecular do PELBD é essencialmente linear devido ao tipo de catalisador usado. Sua cristalinidade, embora muito menor que a do PEAD, é maior que a do PEBD. Essa maior cristalinidade em adição à linearidade das cadeias poliméricas, afetam positivamente as propriedades mecânicas dos filmes sem causar decréscimo em suas características ópticas. Comparado ao PEAD, o PELBD apresenta resistência à tração e dureza mais

baixas, conforme aumenta o teor de ramificações, e exibe maior resistência ao impacto e ao rasgamento (filmes) (SCHOUTERDEN *et al.*, 1987).

O PELBD surgiu no mercado na década de 70 e acarretou uma mudança drástica na indústria de polietilenos. Ao contrário do processo de fabricação do PEBD, o PELBD é produzido a pressão e temperaturas moderadas (60-200 °C – 200 Kgf/cm²), além de apresentar vantagens tais como menor consumo de energia em comparação com a tecnologia a alta pressão do PEBD. O PELBD apresenta uma combinação de propriedades mecânicas tais como rigidez, dureza e resistência à tração superiores ao PEBD. Conseqüentemente, o PEBD vem sendo substituído pelo PELBD no mercado de filmes por sopro (COUTINHO *et al.*, 2003).

Com grande importância comercial, devido ao seu superior comportamento mecânico com relação aos demais tipos de polietilenos, o PEBD vem crescendo sua participação no mercado a cada ano. Mesmo que alguns *grades* ou tipos, as densidades entre estes polietilenos sejam semelhantes, suas estruturas são diferentes devido às ramificações que possui. Estas ramificações influenciam sobre a morfologia e algumas propriedades físicas, tais como rigidez, dureza e resistência à tração, visto que a estrutura ramificada de algumas regiões das moléculas impede um arranjo ordenado das cadeias (COUTINHO *et al.*, 2003).

Contudo, a maior resistência ao cisalhamento e a maior susceptibilidade à fratura torna o processamento do PELBD mais difícil em comparação ao do PEBD. Entretanto, as ótimas propriedades mecânicas de filmes do PELBD, juntamente com as boas propriedades óticas, incentivam o uso deste polímero (GUERRINI, 2004).

Logo, o principal uso do PELBD é a fabricação de filmes soprados ou filmes planos, mas podendo ser também moldado por sopro ou injeção. As propriedades dos filmes são atribuídas à linearidade e cristalinidade do polímero, que afetam positivamente as propriedades mecânicas sem detrimento das propriedades óticas, visto que polímeros mais cristalinos tendem a ser mais opacos (COUTINHO *et al.*, 2003).

O PELBD por ser um termoplástico com elevada capacidade de selagem a quente, tornou-se muito utilizado em embalagens de gêneros de primeira necessidade, substituindo assim o PEBD em diversos usos, podendo ser empregado em filmes para uso industrial, fraldas descartáveis, lonas, brinquedos, artigos farmacêuticos e hospitalares, bem como revestimento de fios e cabos, embalagens de pão, sacarias, embalagem para ração animal e peças de uso em geral (SCHULTZ, 2004).

O PELBD é um termoplástico com elevada capacidade de selagem a quente, sendo muito utilizado em embalagens de gêneros de primeira necessidade, substituindo o PEBD em várias aplicações. É utilizado em filmes para uso industrial, fraldas descartáveis, absorventes, lonas em geral, brinquedos, artigos farmacêuticos e hospitalares, revestimento de fios e cabos. A extrusão de filmes tubulares fornece materiais para embalagem de aves e de pão. Em misturas com PEAD ou com PEBD, o PELBD é utilizado em sacaria industrial, embalagem para ração animal e filmes agrícola. A extrusão de filmes planos fornece produtos para serem utilizados em plástico bolha (COUTINHO *et al.*, 2003).

2.6 Estado da arte no estudo da aplicação da montmorilonita organofílica em polímeros

O Quadro 2 apresenta uma síntese dos principais resultados obtidos por alguns autores que estudaram a aplicação da montmorilonita organofílica em polímeros.

Quadro 2. Resultados obtidos por alguns autores que estudaram a aplicação da montmorilonita organofílica em polímeros.

Argila/ Polímero/ Concentração	Método de Obtenção	Variáveis	Resultados	Referência
MMT Cloisite 20A PP Prolen XM6150L 2,5, 5, 7,5 e 10 % de argila	Fusão	PP (100, 90, 85, 70 e 60 %) Argila (2,5, 5, 7,5 e 10 %)	O aumento de MMT na composição aumentou o módulo de elasticidade. Tensão na força máxima manteve- se constante em todas as aplicações. O alongamento diminuiu com o aumento da concentração de argila. A incorporação de argila em PP tornou o material mais frágil.	Paiva <i>et al.</i> , 2006
MMT Dellite 67G e 72T, modificada com sal de amônio quaternário. PEAD IH-57 1, 3 e 5 % de argila	Fusão	- Concentração de argila (1, 3 e 5 %)	Aumento do módulo de elasticidade em função do aumento do teor da MMT. Pequena redução na tensão de ruptura para uma concentração de 3 % de Dellite 72T e 5 % de Dellite 67G. Redução na deformação para a ruptura conforme o teor de argila aumentou. Aumento no valor da temperatura de cristalização do PEAD com o aumento do teor de argila.	Ramos <i>et al.</i> , 2007.
MMT natural PEAD 1, 3, 5, 7, 10 e 15 %	Fusão	- Concentração de argila (1, 3, 5, 7, 10 e 15 %)	Com o aumento do % de argila, maior tendência a um material amorfo	Nogueira <i>et al.</i> , 2008.

Argila/ Polímero/ Concentração	Método de Obtenção	Variáveis	Resultados	Referência
MMT modificada organicamente com octadecil amônio. PEBD G 803 e PA 6 MAZMID B 260 3 e 6% de argila	Fusão	- Concentração de argila (3 e 6 %) - Concentração de agente compatibilizante (0 e 3 %)	Camadas parcialmente intercaladas e/ou esfoliadas em todas as misturas. Aumento da rigidez, resistência a tração máxima. Redução nos valores de ruptura.	Coelho <i>et al.</i> , 2011.
MMT modificado com sal de amônio quaternário. PP IF 12 5 e 30 % de argila	Fusão	- Concentração de argila (5 e 30 %) - Concentração de compatibilizante (5 e 30 %)	Cadeias de PP não foram capazes de intercalar nas galerias da argila. Aumento das propriedades térmicas e mecânicas com o aumento do teor de argila.	Castel, 2012

Paiva *et al.* (2006) preparou nanocompósitos de polipropileno (PP) e OMMT comercial Cloisite 20A em concentrações de 2,5 %, 5,0 %, 7,5 % e 10,0 % e polipropileno graftizado com anidrido maleico como agente compatibilizante pela técnica de intercalação do fundido em extrusora dupla rosca. Os materiais obtidos foram caracterizados por difração de raios X, ensaios de tração e impacto de acordo com as normas ASTM D638 e D256, respectivamente. Os resultados de difração de raios X indicaram a formação de nanocompósitos com estruturas parcialmente esfoliadas ou intercaladas, dependendo da composição, que proporcionaram aumento do módulo de elasticidade enquanto as propriedades de resistência ao impacto não foram satisfatórias.

Ramos *et al.* (2007) preparou nanocompósitos de PEAD e argila MMT Dellite 67G e 72T em uma extrusora dupla rosca co-rotante de 22 mm. Os nanocompósitos foram preparados pela adição direta da argila à matriz polimérica. As concentrações de OMMT nas amostras de nanocompósitos foram de 1%, 3% e 5% de argila. Além disso, foi processado, sob as mesmas condições, o polietileno de alta densidade puro, a fim de comparação.

O valor do módulo de elasticidade do HDPE aumentou ligeiramente nos nanocompósitos em função do aumento do teor de montmorilonita. A tensão de ruptura sofreu uma pequena queda quando foi adicionado 3% de argila do tipo Dellite 72T e 5% de argila do tipo Dellite 67G. Uma queda na deformação para a ruptura também foi observada para os nanocompósitos na medida em que o teor de argila aumentou, mostrando que a incorporação de argila em HDPE tornou o material mais frágil, o que pode ser atribuído à presença de uma fase parcialmente dispersa e descontínua na estrutura promovendo uma ruptura prematura do corpo-de-prova. A tensão máxima diminuiu com 1% de argila do tipo Dellite 72T e com 3% de argila do tipo Dellite 67G, o que pode ser devido à quebra de partículas ou mesmo a um empacotamento das camadas de argila (RAMOS *et al.*, 2007).

A análise térmica demonstrou que houve um aumento no valor da temperatura de cristalização (T_c) para o HDPE com o aumento do teor de argila, o que pode ser explicado considerando que as camadas de silicato agem como agentes nucleantes eficientes para a cristalização.

Nogueira *et al.* (2008) analisou compósitos PEAD/MMT natural, obtidos por fusão em reômetro de torque HAAKE 9000, acoplado com câmara de mistura Rheomix 600, com dois rotores contra rotacionais, com velocidade de mistura de 60 rpm por 10 minutos. As misturas foram preparadas em concentrações de 1 %, 3 %, 5 %, 7 %, 10 % e 15 %) a 180°C. As análises foram realizadas por espectros de RMN no estado sólido. Os resultados observados foram de que por meio dos decaimentos dos sinais de RMN do PE e das misturas, na qual a partir da forma do decaimento tem-se que o PE apresenta um perfil de polímero cristalino, já os compósitos apresentaram perfis com maior tendência a um material amorfo devido a inserção da argila MMT, isto se deve a mudanças na organização das cadeias poliméricas quando na presença do material inorgânico.

Coelho *et al.* (2011) preparou blendas imiscíveis de poliamida 6 e polietileno de baixa densidade foram preparadas com e sem a presença de polietileno enxertado com anidrido maleico como compatibilizante. Montmorilonita organofílica foi incorporada nas blendas por intercalação do

fundido. Análises morfológicas e estruturais apresentaram boa dispersão da argila, com a obtenção de estruturas intercaladas e esfoliadas. A separação de fases foi observada nas amostras, e tanto o compatibilizante como a argila causaram redução no tamanho dos domínios. Esta estrutura proporcionou uma melhora significativa nas propriedades mecânicas das blendas, revelando o efeito de reforço causado pela argila. O módulo elástico e a tensão máxima aumentaram em até 300% e 100%, respectivamente. O efeito da compatibilização da argila foi positivo. Pelas análises de DSC pode-se observar o surgimento de um pico na região de fusão da PA6 atribuído à formação de uma nova fase cristalina devido à presença de argila.

Castel (2012) investigou a influência da rota de síntese sobre as propriedades morfológicas, térmicas e mecânicas de nanocompósitos de PP e MMT. Os nanocompósitos PP/MMT foram preparados pelos métodos de intercalação no estado fundido e polimerização na presença de argila, considerando uma potencial aplicação industrial. Os resultados obtidos nessas análises mostraram que, sob condições e formulações adequadas, os nanocompósitos obtidos pelo método de intercalação no estado fundido apresentam propriedades morfológicas e mecânicas superiores àqueles preparados via polimerização na presença de argila.

Dentro deste contexto, propõe-se um estudo detalhado das alterações de propriedades físico-químicas que a aplicação da nanoargila organofílica proporciona quando incorporada no PELBD, pelo processo de extrusão e injeção. Busca-se nesse trabalho a valorização da argila de origem brasileira, aplicada em um termoplástico de utilização considerável no mercado.

A melhoria das propriedades do polímero por meio dessa incorporação da nanoargila, oferece ao mercado nacional que utiliza o PELBD em seu processo produtivo como matéria-prima, mais uma opção de aditivo melhorador de propriedades de baixo custo para aplicação em peças plásticas.

3. METODOLOGIA

3.1 Materiais

Para a realização dos experimentos foi utilizada a nanoargila organofílica de nome comercial de Spectrogel, de natureza química de silico aluminato de tetralquilamônio, fornecida pela empresa Spectrochem. A nanoargila possui dimensões entre 1 e 4 nm e densidade relativa de 1,5-1,7 g/cm³.

O polímero aplicado nos experimentos foi o Polietileno Linear de Baixa Densidade (PELBD), conhecido comercialmente como IF33, fornecido pela Braskem. O IF33 é um polietileno com distribuição de peso molecular estreita para moldagem por injeção. Apresenta fluidez elevada, boa flexibilidade e baixo empenamento, além de ser aditivada com antioxidante. Possui um perfil de temperatura de 150 a 210 °C. Possui um índice de fluidez de 48 g/10 min e densidade de 0,931 g/cm³.

Como agente compatibilizante foi utilizado o aditivo compatibilizante (código 19569-PN) produzido e fornecido pela Cristal Master, com densidade de 0,9 – 1,10 g/cm³ e resistência térmica de 300 °C, utilizado para auxiliar na compatibilização do polímero e a nanoargila organofílica utilizada, garantindo assim, uma melhor homogeneização da mistura.

Como estabilizante térmico, foi utilizado o estearato de zinco de nome comercial *Zincum SW* fornecido pela empresa Baerlocher, aditivo de origem vegetal, utilizado para proteger o PELBD de degradação e queima durante o processamento a elevadas temperaturas.

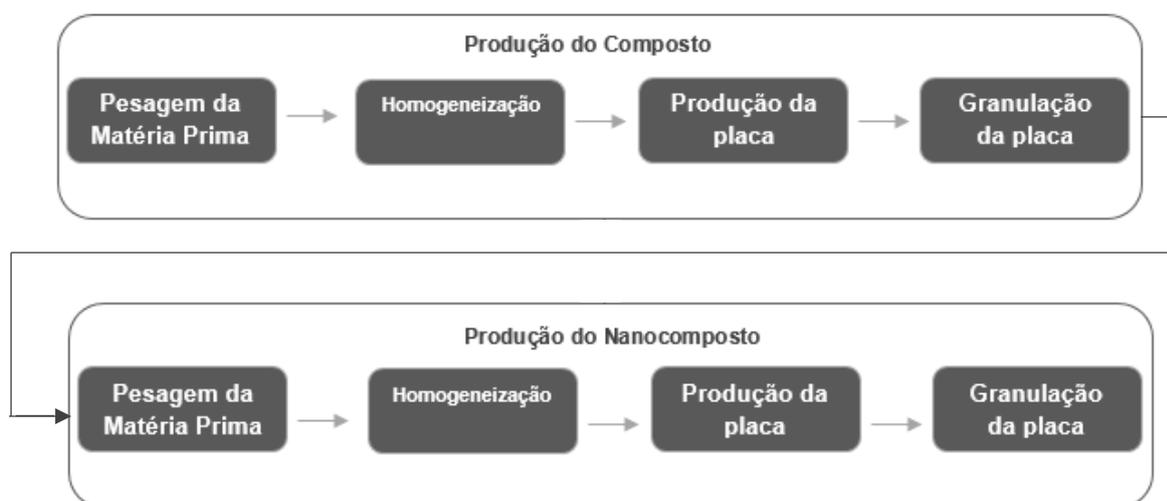
3.2 Métodos

3.2.1 Obtenção das amostras

Para a obtenção do nanocomposto foi utilizado o método de extrusão na empresa Cristal Master, no laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento, utilizando o método de incorporação por fusão, seguindo duas etapas, primeiramente de preparação de um composto e posteriormente a produção do nanocomposto, conforme exposto nas Figura 11.

O composto trata-se do material obtido na primeira mistura realizada. Como a primeira mistura polímero-argila não possui uma boa homogeneidade, já que, apesar da argila ser organofílica, a incompatibilidade com o polímero dificulta a eficácia da mistura realizada, se faz necessário, um reprocesso do material para que se possa aumentar o percentual de argila no produto de forma homogênea, na qual é chamado de nanocomposto. Sendo assim, o nanocomposto apresentado nesse trabalho é a mistura polímero-argila obtida no segundo processamento.

Figura 11. Etapas da produção do composto e nanocomposto.



Fonte: Primária (2015).

A produção do compósito foi realizada pesando primeiramente as matérias primas, em bateladas de 200 g, conforme formulações descritas na Tabela 2. Posteriormente, essa mistura foi homogeneizada em uma homogeneizadora do modelo Drays MH (que faz a homogeneização de misturas poliméricas em escala laboratorial, simulando o processo de extrusão em monorosca), a 120 °C e a massa produzida foi prensada em uma prensa hidráulica da marca MH, com aquecimento a 100 °C. A placa foi granulada por meio de uma guilhotina, obtendo-se o composto em *pellets*.

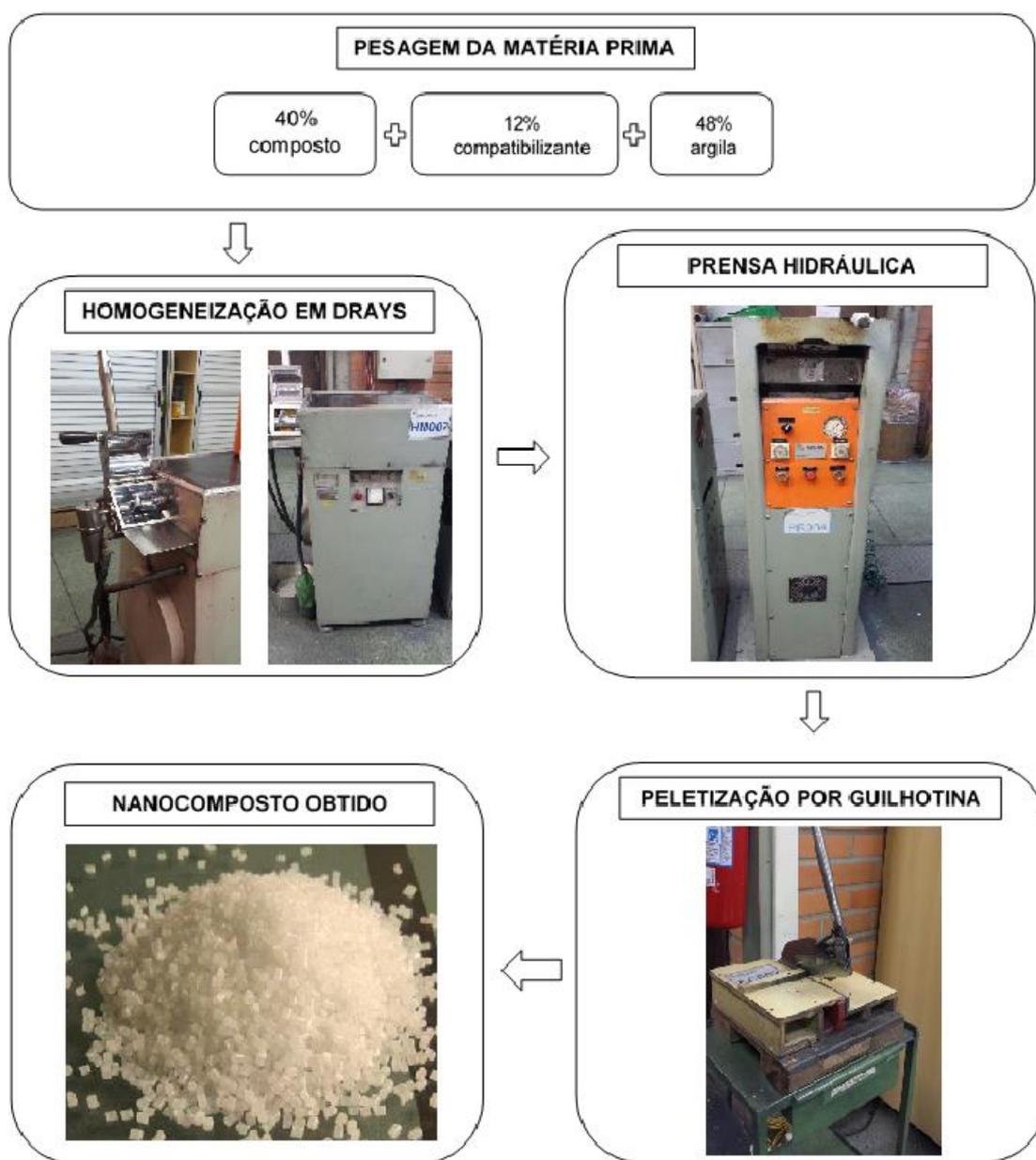
Tabela 2. Composição do compósito (primeira mistura) e nanocompósito (segunda mistura) produzidos

	Argila (%)	Agente Compatibilizante (%)	PELBD (%)	Estearato de Zinco (%)
Compósito	40	10	47	3
Nanocompósito	64	16	18,8	1,2

Fonte: Primária (2015).

Posteriormente foram preparados os nanocompósitos, conforme representados na Figura 12. Como há uma grande dificuldade na incorporação da argila na massa polimérica, é necessário processar novamente o composto produzido na etapa anterior, garantindo assim a possibilidade da incorporação de uma quantidade maior de argila na mistura, além de uma homogeneidade na massa polimérica e a intercalação da nanoargila no polímero. Primeiramente realizou-se a pesagem das matérias primas, também em bateladas de 200 g, com uma mistura que consistia em 40 % do compósito obtido na etapa anterior, 48 % de nanoargila e 12 % de compatibilizante, conforme exposto na Tabela 2. Após a pesagem, as matérias primas foram homogeneizadas, prensadas e granuladas, nos mesmos padrões descritos na produção do compósito.

Figura 12. Fluxograma para obtenção do nanocomposto e suas matérias primas.



Fonte: Primária (2015).

Com o nanocomposto produzido, foram injetadas amostras em diferentes concentrações deste nanocomposto em PELBD, que variaram entre 2,0, 2,5, 3,0 e 3,5% conseqüentemente, com as devidas correções para os aditivos (para que a única variável das formulações sejam do percentual de argila e o PELBD) conforme representado na Tabela 3.

Tabela 3. Formulação das amostras injetadas

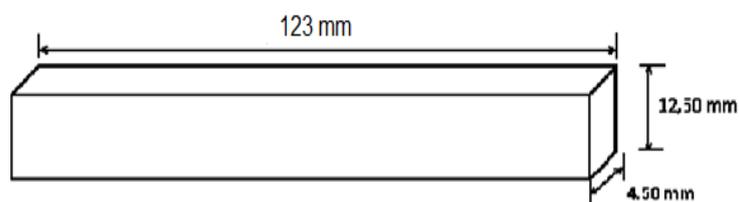
Matéria prima	PELBD (%)	Nanoargila (%)	Agente compatibilizante	Estearato de zinco
PELBD/OMMT 0	99,35	0	0,15	0,5
PELBD/OMMT 2,0	97,35	2,0	0,15	0,5
PELBD/OMMT 2,5	96,85	2,5	0,15	0,5
PELBD/OMMT 3,0	96,35	3,0	0,15	0,5
PELBD/OMMT 3,5	95,85	3,5	0,15	0,5

Fonte: Primária (2015).

A caracterização dos nanocompósitos foi realizada por análise termogravimétrica (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), teste de chamas, resistência à tração, microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo e ressonância magnética nuclear (MEV/FEG).

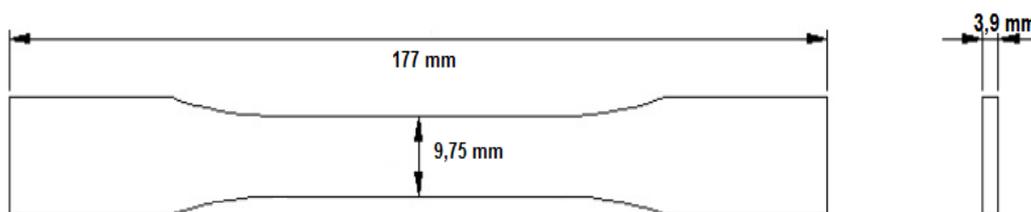
Os corpos de prova foram obtidos por meio de moldagem por injeção. Foram injetados em formatos padrões para teste de flamabilidade e ensaio de resistência a tração conforme as normas UL 94 e ASTM 638 (03), em uma injetora da marca Sandretto do laboratório de transformação de plástico da UniSociesc, conforme apresentados na Figura 13 e 14.

Figura 13. Modelo de corpo de prova para teste de flamabilidade.



Fonte: Adaptada (NUNES 2010).

Figura 14. Corpo de prova para ensaio de tração.



Fonte: Primária (2015).

3.2.2 Caracterização das amostras

Para a caracterização das amostras utilizou-se de algumas análises como calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termogravimétrica (TGA), teste de queima (classificação UL 94), ensaio mecânico sob tração e microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV FEG) e ressonância magnética nuclear (RMN).

3.2.2.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Por meio de DSC foi avaliado o grau de cristalinidade da mistura com relação a amostra padrão (chamada neste trabalho de Branco) e variação das temperaturas de fusão.

A temperatura de fusão, a entalpia de fusão e o grau de cristalinidade foram determinados por DSC. As curvas de DSC foram conduzidas em um equipamento DSC-Q20/TA *Instruments* (Laboratório de Materiais/UNIVILLE) sob fluxo de nitrogênio. As amostras foram seladas em placas de alumínio e aquecidas de 25 a 200 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ (primeiro aquecimento) e mantidas a esta temperatura por 2 min. Subsequentemente, elas foram resfriadas rapidamente até -90 °C (*jumping*) e aquecidas novamente até 200 °C min⁻¹ (segundo aquecimento). O grau de cristalinidade (α_c) foi

determinado utilizando o valor de ΔH_m° do PEAD 100% cristalino, cujo valor é igual a 293 J/g (QUENTAL *et al.*, 2005).

3.2.2.2 Análise termogravimétrica (TGA)

Por meio de TGA foi possível avaliar a estabilidade térmica das amostras e o percentual de perda de massa com relação a essa estabilidade térmica.

A degradação térmica e a variação da massa em função da temperatura em uma atmosfera controlada das amostras injetadas em PELBD foram investigadas por TGA. As curvas de TGA foram obtidas em uma termobalança TGA-Q50/TA *Instruments* (Laboratório de Materiais/UNIVILLE). Em um porta-amostra de platina cerca de 0,5 mg de cada amostra foi inserida e aquecidas de 25 a 1000 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ em atmosfera de nitrogênio. Os gráficos de análise foram gerados pelo software TA *Instruments*.

3.2.2.3 Teste de queima (classificação UL 94)

A efetividade das diferentes proporções de nanoargila como antichama aplicadas em PELBD foram avaliados por meio de ensaios de flamabilidade na horizontal, estes foram executados com base na norma UL 94. O objetivo foi de avaliar a resistência do material ao fogo, que foi aplicado diretamente em sua superfície.

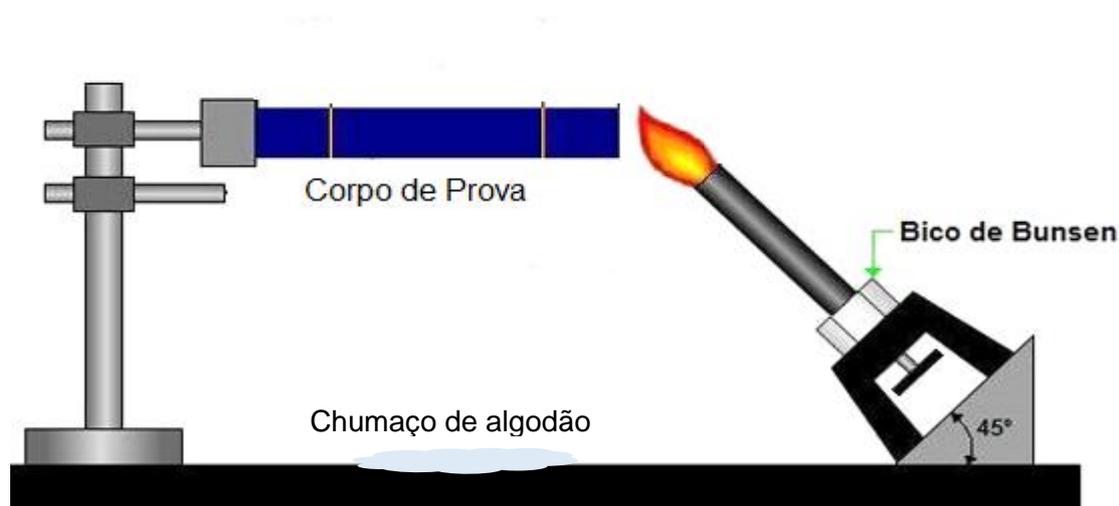
Os corpos de prova utilizados nos testes foram obtidos por moldagem por injeção em uma injetora da marca Sandretto do laboratório de transformação de plásticos da Sociesc, conhecidos também como corpos de prova de flexão.

O procedimento foi realizado no Laboratório de Bioquímica da Univille seguiu norma UL 94. Todos os corpos de prova com o comprimento de 123 mm foram fixados em garras na posição horizontal alocados em capela para

exaustão dos gases e fumaças liberadas durante a queima, sendo fixado um tempo de 2 min de ensaio, ao invés de 10 segundos, devido rapidez na qual as amostras queimaram. Os ensaios foram realizados em cinco corpos de prova e o ensaio foi realizado em triplicata – para cada amostra os cálculos da média e desvio padrão.

O bico de Bunsen foi posicionado em ângulo de 45° em relação ao corpo de prova. Sob a matriz polimérica foi alocado um chumaço de algodão conforme determina a norma, então foi aproximado o fogo por 10 s e observado a formação de chamas no corpo de prova. O esquema da montagem do aparato está apresentado na Figura 15, na qual durante o teste acompanhou-se a perda de amostra com relação ao tempo de queima pelo comprimento do corpo de prova.

Figura 15. Teste da queima Horizontal



Fonte: UL 94, 1996 (adaptada).

3.2.2.4 Ensaio mecânico sob tração

O ensaio de tração foi realizado em triplicata, com base na norma ASTM D 638 *Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics*, no Laboratório de Ensaios Mecânicos, CAMEGI da UNIVILLE. O equipamento utilizado foi a máquina de ensaio Universal EMIC[™] modelo DL10000/700 com

uma célula de carga de 500 N e velocidade de 500 mm min⁻¹. Foram registrados todos os dados de resistência à tração e deformação na ruptura através do software TESC versão 1.13.

3.2.2.5 Ressonância magnética nuclear (RMN)

A espectroscopia de RMN de baixa resolução em baixo campo é de baixa sensibilidade e, por isso, é utilizada na análise de substâncias químicas com composição de alta abundância natural e grande constante magnetogírica.

Ao submeter os núcleos presentes na amostra a uma onda de radiofrequência os núcleos são excitados, após a frequência ser retirada os núcleos voltam ao estado fundamental fazendo com que os mesmos emitam energia na região de rádio frequência. Paralelamente ocorrem dois processos de relaxação dos núcleos. Um desses processos é entálpico, que é a emissão de energia para a rede, denominado de spin-rede ou longitudinal (T_1). O outro processo que ocorre é entrópico, apresenta valores de tempo de relaxação maiores que o T_1 e é denominado de spin-spin ou transversal (T_2).

No presente trabalho a ressonância magnética nuclear foi realizada no Laboratório de Soluções em Relaxometria – IMA da Universidade Federal do Rio de Janeiro. O equipamento utilizado foi o MARAN Ultra 0,54 (23,3 MHz para o ^1H) da marca Oxford *Instruments* com sonda de 18 mm e os resultados foram gerados no *Software Winfit e OriginLab*. A temperatura de realização do ensaio foi 30 °C.

Essa análise teve por objetivo a avaliação da intercalação da argila na massa polimérica, na qual pode ser classificada em fase separada, intercalada ou esfoliada/delaminada. Para a fase separada a estrutura da mistura é considerada um microcompósito convencional, já as fases intercaladas e esfoliadas a estrutura é considerada como um nanocompósito (objetivo deste projeto).

3.2.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV FEG)

A avaliação da morfologia dos nanocompósitos foi feita por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (FEG) do laboratório da UDESC. A microscopia foi realizada em microscópio Jeol JSM 6701F, com amperagem máxima de 10 μ A, e distância focal de 3mm. Utilizou-se recobrimento de ouro por eletrodeposição sobre as amostras. As amostras caracterizadas por FEG foram fraturadas criogenicamente, de forma a realizar-se fratura frágil para a análise da superfície.

O tempo de imersão das amostras no nitrogênio foi de 5 minutos, sendo realizado um vinco com estilete na amostra, de modo a criar uma linha de ruptura, facilitando o alinhamento da região de fratura. Todas as amostras foram suspensas em água e submetidas a homogeneização manual (normal) e em ultrassom sob diferentes tempos.

3.2.2.7 Processabilidade das amostras

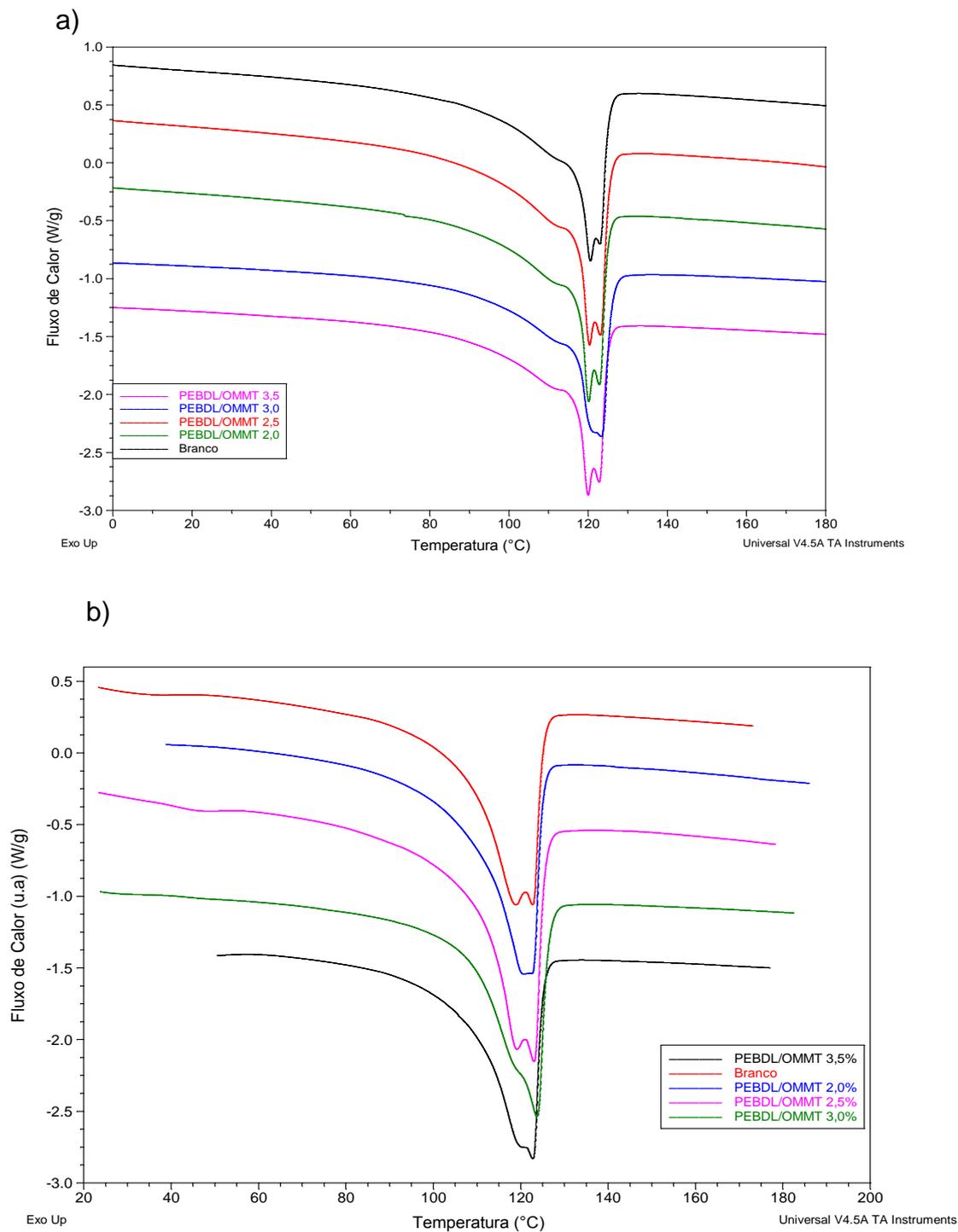
Foi observado durante o processamento das amostras, que na produção do composto a massa polimérica não estava bem homogênea com a OMMT incorporada. Entretanto, na produção do nanocomposto verificou-se uma massa homogênea, na qual aparentemente a argila havia sido incorporada.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas do DSC obtidas no 1° e 2° aquecimento são mostradas na Figura 16 e os dados obtidos estão relacionados na Tabela 4. Para a amostra do Branco foi determinada a temperatura de fusão (T_m) em 120,5 °C, valor esse que está dentro do valor do PELBD puro encontrado na literatura (120 a 130 °C) (COUTINHO *et al.*, 2003). As amostras com incorporação de nanoargila apresentaram T_m em cerca de 120 °C, muito próximo ao valor do PELBD puro. Independentemente do teor de nanoargila adicionado na formulação, não foi possível perceber mudanças nas características das amostras comparando-as entre si. Por isso a presença da nanoargila parece não interferir nas forças intermoleculares das cadeias do polímero, pois não houve modificação nas temperaturas de fusão. A entalpia de fusão ΔH_m correspondente à área do pico, a qual foi utilizada no cálculo do grau de cristalinidade (α_c) através da razão de $\Delta H_m / \Delta H_m^\circ$ multiplicado por 100, onde ΔH_m é a entalpia de fusão do PELBD obtidas por DSC, e ΔH_m° é a entalpia de fusão para o PEAD 100 % cristalino, cujo valor é igual a 293 J/g (QUENTAL *et al.*, 2005). O PELBD puro apresentou $\alpha_c = 47,71$ %, enquanto o aumento percentual de nanoargila aumentou o grau de cristalinidade das amostras, com destaque para a amostra PELBD/OMMT 2,5% que apresentou grau de cristalinidade $\alpha_c = 52,73$ %. Percebe-se esse aumento no grau de cristalinidade na Figura 16a. O aumento no grau de cristalinidade se dá pelo fato da nanoargila agir como agente nucleante na massa polimérica.

Figura 16. Curvas de DSC do primeiro e segundo aquecimento para as amostras de PELBD sem adição de nanoargila (Branco) e nanocompósitos de PELBD/OMMT 2,0; PELBD/OMMT 2,5; PELBD/OMMT 3,0 e PELBD/OMMT 3,5 a) Primeiro aquecimento b) segundo aquecimento.



Fonte: Primária (2015).

Tabela 4. Dados de T_m , ΔH_m e α_c para as amostras sintetizadas com PELBD puro e nanocompósitos de PELBD/OMMT 2,0; PELBD/OMMT 2,5; PELBD/OMMT 3,0 e PELBD/OMMT 3,5.

Amostra	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	ΔH_m (J g ⁻¹)	* ΔH_m (J g ⁻¹)	α_c
BRANCO	120,5	123,1	138,9	139,3	47,7
PELBD/OMMT 2,0	120,1	123,0	146,1	142,2	49,9
PELBD/OMMT 2,5	120,3	123,3	154,5	149,6	52,7
PELBD/OMMT 3,0	120,3	123,3	147,6	142,2	50,4
PELBD/OMMT 3,5	120,0	123,0	141,3	135,4	48,2

* ΔH_m (J g⁻¹) = entalpia de fusão levando em consideração o percentual de PELBD na amostra.
Fonte: Primária (2015).

Segundo testes realizados em blendas de PELBD e argila organofílica livre de sais de amônio de nome comercial Novaclay por Richart (2013), observou-se as aplicações de 3 % de argila na massa, um T_c (°C) de 115,6, T_m (°C) de 133,1 e X_c (%) 40,46, abaixo dos resultados obtidos no experimento apresentado. Esse fato indica que os mecanismos podem estar associados a diferença da origem da argila e à baixa homogeneidade da mistura realizada, já que, Richart realizou os experimentos em extrusora dupla rosca, com melhor performance de homogeneização.

Com relação à blenda pura, Richart (2013) observou que o processamento em ambas extrusora (mono e dupla rosca), não apresentou variações significativas nas temperaturas de cristalização e de fusão. Este fato, de acordo com a literatura, pode ser explicado pela miscibilidade total adquirida entre os componentes da blenda de PELBD.

Mariano (2012) avaliou amostras de PEAD e Bentonita tratada com sal cloreto de alquildimetilbenzilamônio (VMTC) fornecida pela Brasgel, na qual observou-se também que para todas as misturas realizadas (2, 5 e 8 %) não ocorreram mudanças significativas na temperatura de fusão cristalina (T_m) do polímero. Observou-se que a temperatura de fusão do PEAD não sofreu grandes modificações. O PEAD puro obteve grau de cristalinidade menor do que o nanocompósito PEAD/2%VMTC, entretanto notou-se que o grau de cristalinidade do polímero diminui à medida que a concentração de VMTC foi

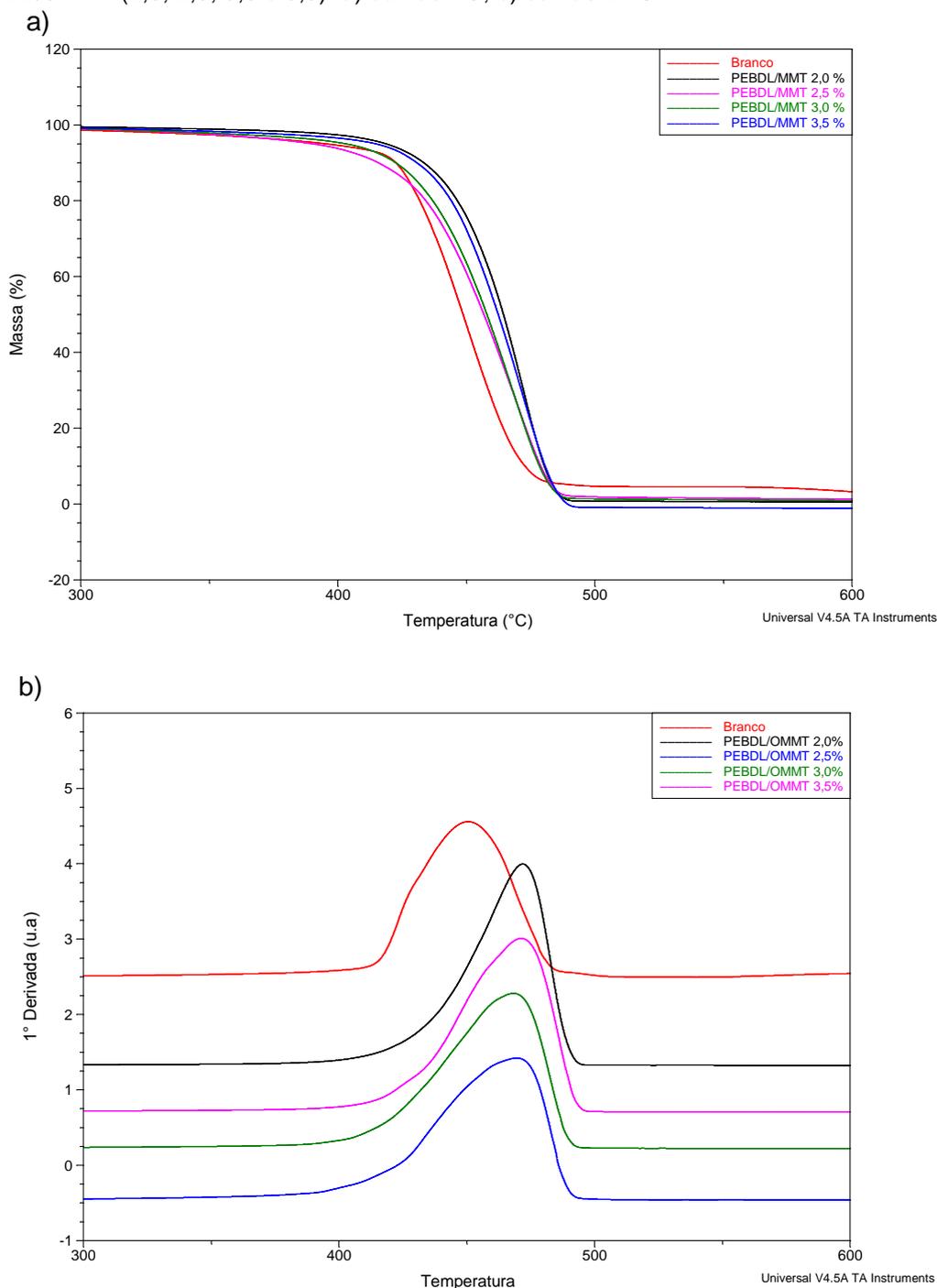
aumentada. Esse resultado mostra que a formação de cristais possivelmente foi afetada pelo teor de argila.

De acordo com Oliveira *et al.* (2007) a presença de um segundo componente pode perturbar o mecanismo de cristalização do polímero. A adição de argila dificulta a ordenação dos cristais, impedindo assim, que ocorra a cristalização. Desta forma, quanto maior for o teor de argila, menor será a tendência de o material cristalizar, na qual pode-se relacionar com os resultados dos ensaios realizados da OMMT em PELBD.

4.2 Análise Termogravimétrica

A Figura 17 ilustra as curvas termogravimétricas (curvas TG) e as curvas da primeira derivada das curvas termogravimétricas (curvas DTG) obtidas por TGA com auxílio do *software* da TA *Instruments*. Os dados obtidos a partir destas curvas estão relacionados na Tabela 4. As temperaturas de onset (T_{onset}) e os percentuais de perda de massa foram determinados a partir das curvas TG (Figura 16a), enquanto as temperaturas máximas de degradação ($T_{\text{máx}}$) foram obtidas por meio das curvas DTG (Figura 16b).

Figura 17. Curvas de TGA para as amostras sintetizadas com Branco (sem adição de nanoargila) e PELBD/OMMT (2,0; 2,5; 3,0 e 3,5). a) curvas TG; b) curvas DTG.



Fonte: Primária (2015).

Pode-se observar que o perfil de degradação da amostra Branco ocorreu em 2 estágios de decomposição térmica, sendo o primeiro estágio com T_{onset} igual a 425,0 °C e 95,4 % de perda de massa e o segundo estágio com T_{onset} igual a 582,7 °C e 1,2 % de perda de massa.

Pode-se observar que as curvas com adição de montmorilonita (PELBD/OMMT) apresentaram apenas um estágio de decomposição térmica. Observa-se então que a adição de nanoargila promoveu um aumento na T_{onset} das amostras. Com apenas 2,0 % de OMMT houve um aumento de 19,9 °C na estabilidade térmica do PELBD, enquanto que com a adição de 2,5 % de OMMT a T_{onset} apresentou um aumento de 7,8 °C em comparação ao branco. A amostra com 3,0% de OMMT apresenta aumento em apenas 4°C e a 3,5% de OMMT apresentou um aumento na estabilidade de 11°C.

Os valores obtidos foram similares com a literatura Brito *et al.* (2008), na qual incorporou 1 e 3% de OMMT em PEAD e também se verificou um aumento de na estabilidade térmica do polímero. Esse resultado pode ser atribuído ao efeito de barreira de proteção da argila no polímero, fazendo com que sua estabilidade térmica seja melhorada.

Tabela 4. Dados de perda de massa, T_{onset} e $T_{máx}$ obtidos das curvas de TGA para as amostras BRANCO, PELBD/OMMT (2,0; 2,5; 3,0 e 3,5).

Amostra	T_{onset} (°C)	Perda de massa (%)	$T_{máx}$ (°C)	$T_{onset 2}$ (°C)	Perda de massa (%)	$T_{máx2}$ (°C)
BRANCO	425,0	95,4	450,5	582,7	1,2	599,5
PELBD/OMMT 2,0	444,9	90,0	471,8	-	-	-
PELBD/OMMT 2,5	432,8	98,0	469,5	-	-	-
PELBD/OMMT 3,0	429,7	98,6	468,24	-	-	-
PELBD/OMMT 3,5	436,1	100,6	471,2	-	-	-

Fonte: Primária (2015).

Observando a Tabela 4 pode-se perceber a grande diferença no aumento de estabilidade térmica entre as amostras com adição de nanoargila e sem, como por exemplo a amostra com 2 % que apresentou um aumento de 19,9°C na resistência térmica e conseqüentemente uma menor perda de massa. Todas as amostras com diferentes percentuais de nanoargila apresentaram um aumento na resistência térmica, já a maior perda de massa das amostras com

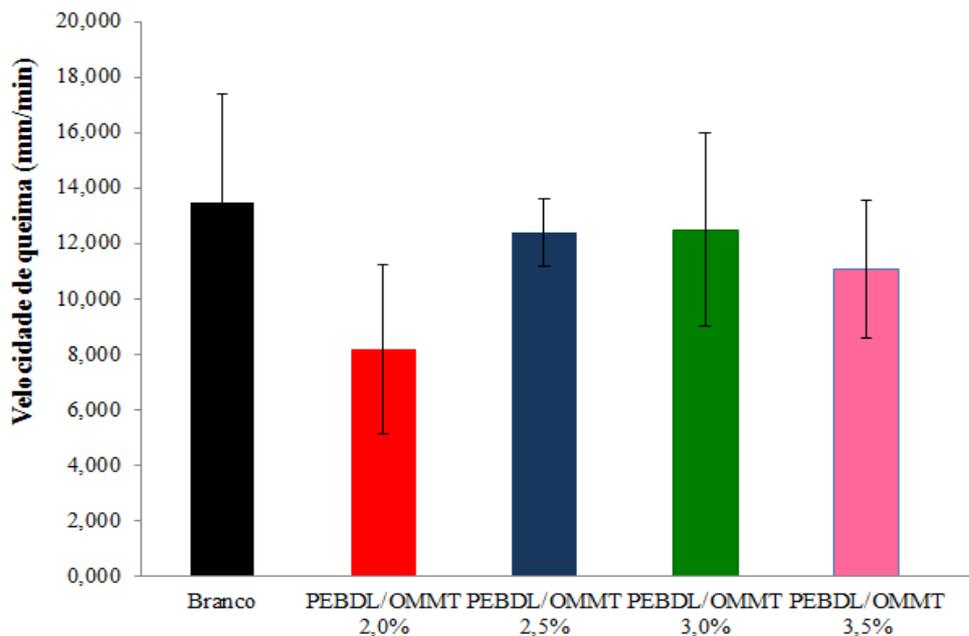
percentuais acima de 2,5 % sugere uma má homogeneização das amostras, ou até mesmo pelo fato de que concentrações elevadas de nanoargila podem prejudicar a estrutura do polímero, na qual também é visualizado no ensaio MEV/FEG realizado.

Conforme estudos realizados por Fiori (2011), as análises termogravimétricas dos nanocompósitos de PEAD com 5 % argila organofílica Cloisite 15A demonstraram que houve um pequeno efeito nas propriedades térmicas do nanocompósito em função do tipo de argila utilizado. No PEAD puro, ocorreu a degradação de 10 % da massa em aproximadamente 446 °C, 90 % de perda de massa em 493 °C e pico de degradação próxima a 485 °C. Ou seja, a análise de TGA para o nanocompósito foi ligeiramente superior ao do PEAD. Uma das possíveis explicações é devida a esfoliação incompleta. A temperatura de degradação do PEAD foi considerada bastante elevada, já que a temperatura de degradação do PE tem início de 370 °C a final em 520 °C (LEDUR *et al.*, 2006).

4.3 Teste de queima (classificação UL 94)

Foram determinados os dados de comprimento de cada amostra, para o cálculo da média e desvio padrão da velocidade de propagação da chama dos ensaios realizados em triplicata, conforme ilustrado na Figura 18.

Figura 18. Velocidade de queima (mm/min) dos corpos de prova.



Fonte: Primária (2015).

A amostra Branco apresentou um gotejamento contínuo do material, emissão de fumaça e altura elevada em comparação com as demais amostras, característica típica do polietileno, como verificado na literatura (BARBOSA *et al.*, 2007).

A velocidade de propagação da chama para a amostra Branco foi de 13,5±3,9 mm/min. O corpo de prova com 2,0 % de nanoargila apresentou velocidade de 8,2 mm/min, ou seja, alcançando uma diminuição de 37,77 % na velocidade de propagação de chama. Para percentuais de nanoargila superiores a 2 % os valores obtidos foram muito similares ao Branco. Barbosa *et al.*, (2007) também observou um atraso na queima de nanocompósitos de PE com OMMT organofilizada com diferentes tipos de sais.

A inflamabilidade do corpo de prova é devido à formação de uma camada termicamente isolante, gerada pelas nanopartículas de argila organofílica que protegem a matriz polimérica, proporcionando um efeito de barreira aos produtos voláteis gerados durante a combustão do nanocompósito, impedindo os mesmos de escapar e alimentar a chama (RAY *et al.*, 2003). Assim percebe-se que a adição e 2,0 % de argila organofílica ao PELBD provocou o melhor resultado no processo de queima dos corpos de prova. Esses resultados estão de acordo com

os apresentados por termogravimetria, pois as amostras com diferentes percentuais de OMMT, mostraram estabilidade térmica superior a amostra Branco (sem adição de OMMT).

Entretanto, os valores obtidos nos testes realizados não classificam a argila organofílica como um retardante de chamas nos percentuais aplicados (V-0, V-1 e V-2), conforme norma UL-94, persistindo a queima acima de 30 segundo para todas as amostras. Para que o nanocompósito seja considerado como um retardante de chamas, a queima do corpo de prova não deve persistir após 30 segundos.

Brito *et al* (2008) avaliaram a inflamabilidade e as propriedades mecânicas de nanocompósitos de polietileno e argila bentonita nacional preparados pelo método de intercalação por fusão. Os autores observaram que a introdução da argila sem tratamento ao PE não alterou significativamente a velocidade de queima do polímero em função provavelmente da pobre interação polímero-argila. Já a introdução da argila organofílica introduzida em PE permitiu a observação de uma redução expressiva da velocidade de queima com relação ao polímero puro e as amostras com argila não tratada. Isso pode ser atribuído à melhor interação polímero-argila, favorecida pela presença do sal presente no PE. Segundo os autores, a presença da argila pode ter formado uma camada carbonácea retardando a velocidade de queima do material, pelo efeito de barreira aos produtos voláteis gerados durante a combustão do nanocompósito, impedindo que estes produtos escapem e alimentem a chama.

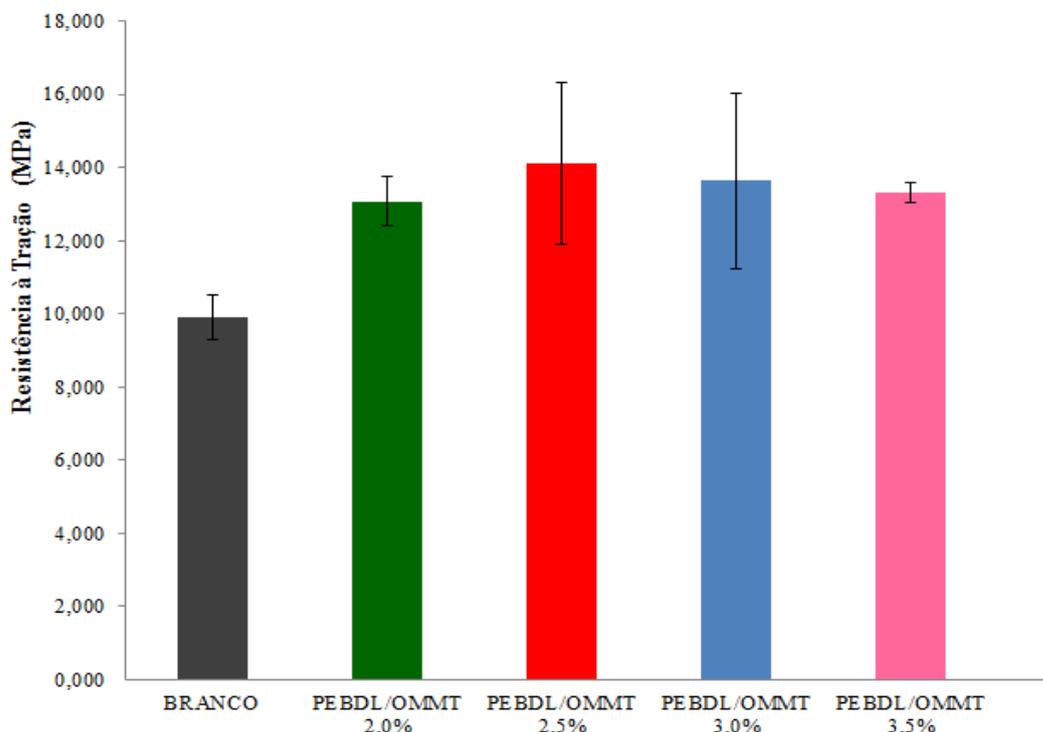
4.4 Ensaio mecânico sob tração

Em alguns trabalhos é demonstrado que nanocompósitos de polímero-argila melhoram nas propriedades mecânicas quando comparados ao polímero puro. As Figuras 19, 20 e 21 apresentam, respectivamente, os resultados de resistência à tração, módulo de Young e alongamento na ruptura, para os corpos de prova de PELBD com diferentes percentuais de OMMT, referente os ensaios realizados em triplicata.

É possível verificar que houve um efeito significativo com a adição da OMMT com relação aos valores do PELBD puro encontrado na literatura (Características do PELBD no catálogo do fornecedor BRASKEM) e comparando também com o teste da amostra Branco, nota-se uma grande diferença de valores.

Na Figura 19, observa-se o resultado de resistência à tração obtido da amostra PELBD/OMMT 2,0 % foi de $13,08 \pm 0,68$ Mpa. Comparando com o valor fornecido pelo fabricante de 10,0 MPa percebe-se uma diferença de 3,0 MPa, (BRASKEM, 2015), e em relação a amostra sem adição de nanoargila que apresentou $9,90 \pm 0,62$ Mpa a diferença é de 3,18 MPa. Os valores de resistência à tração independente da adição de OMMT foram todos superiores ao branco, com destaque para a amostra com 2,5 % de OMMT que apresentou aumento de 4,21 MPa.

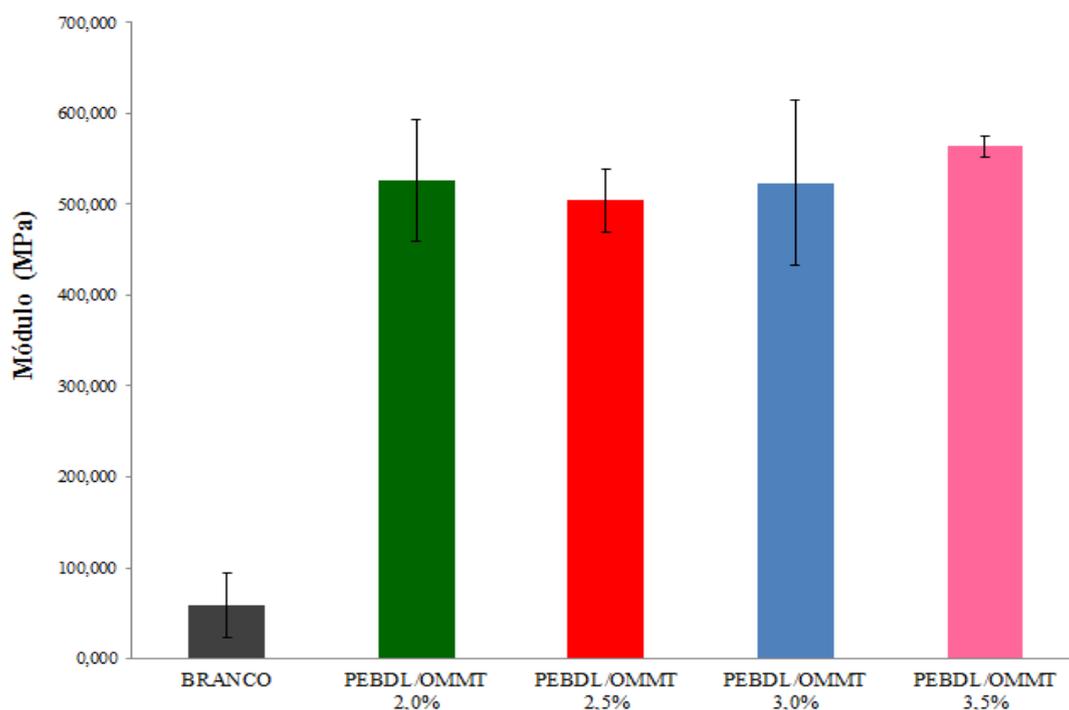
Figura 19. Resultados de resistência a tração obtidos por ensaio de tração do PELBD puro e das amostras PELBD/OMMT



Fonte: Primária (2015).

Na Figura 20 são apresentados os valores do módulo de elasticidade ou módulo de Young realizados em triplicata. Nota-se que a incorporação de OMMT promove um aumento do módulo de Young, por conta do efeito de reforço, valores esses que são consideráveis, pois segundo Rodolfo (2009) que também obteve resultados semelhantes ao incorporar OMMT no PVC, o aumento obtido foi de até 50 % em todas as amostras com 5 % de OMMT. A amostra sem adição de nanoargila apresentou módulo de 58,75 MPa, já a amostra 2,0% de OMMT o Módulo de elasticidade apresentado foi de 526 MPa, ou seja, o módulo de elasticidade das amostras com a adição de OMMT melhorou muito, pois todos os valores foram superiores a 500 MPa. Chiou *et al.*, (2005) nos estudos com diferentes porcentagens de argila, contendo diferentes intercalantes, descreveram um aumento no módulo de elasticidade dos nanocompósitos com incorporação menores que 5% de argila.

Figura 20. Resultados de módulo obtidos por ensaio de tração do PELBD puro, e PELBD/OMMT



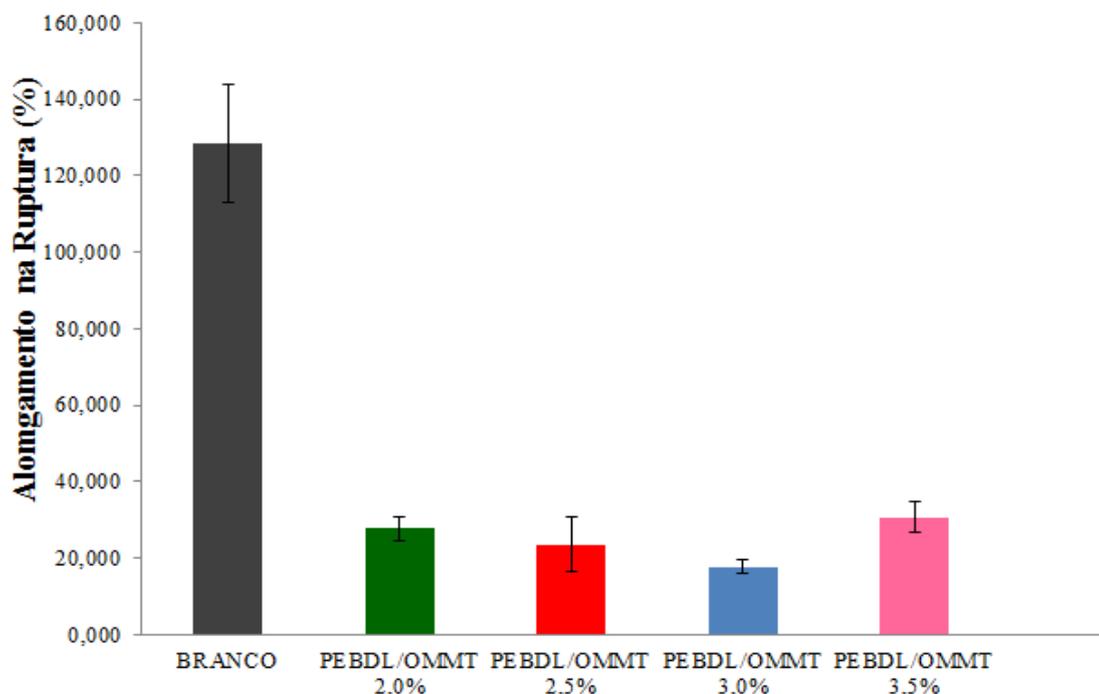
Fonte: Primária (2015).

Os valores apresentados na Figura 21 são referentes ao aumento do módulo de elasticidade dos corpos de prova que contém diferentes percentuais de nanoargila. Esse aumento do módulo de elasticidade ocorre devido ao fato

da adição de nanoargila proporcionar um aumento da rigidez dos corpos de prova, atuando como reforço.

Na Figura 21 nota-se que o alongamento na ruptura teve uma redução significativa comparando os valores apresentados no ensaio. A amostra Branco apresentou 128,30 %, já as amostras com 2,0, 2,5, 3,0 e 3,5% de OMMT apresentaram alongamento na ruptura de 27,66, 23,58, 17,78 e 30,68, onde a amostra de 3,0 % se destaca na diminuição. Essa redução do alongamento de ruptura Segundo Rodolfo *et al.*, (2009) é indicativo de fragilização é devido à presença de nanoargila no meio da matriz polimérica.

Figura 21. Resultados de alongamento na ruptura obtidos por ensaio de tração do PELBD puro e do PELBD/OMMT.



Fonte: Primária (2015).

A diminuição no alongamento na ruptura está relacionada ao aumento no módulo de elasticidade, pois as amostras que contêm nanoargila incorporada, apresentaram aumento de rigidez e conseqüentemente diminuí o alongamento na ruptura.

Durante as análises do ensaio de tração percebe-se que os resultados não apresentam uma tendência, isso acontece devido à má homogeneização da massa produzida para a obtenção dos corpos de prova, na qual foi comprovado por meio do ensaio MEV/FEG. Na Tabela 5, pode-se observar nitidamente a diferença entre as amostras sem adição da OMMT e as amostras com a incorporação da mesma.

Tabela 5. Valores das Propriedades mecânicas apresentadas pelo ensaio de Tração nas amostras.

Amostra	Resistência a Tração	Módulo de Elasticidade	Alongamento na Ruptura
BRANCO	9,905 ± 0,62	58,75 ± 34,92	128,3 ± 15,36
PELBD/OMMT 2,0 %	13,08 ± 0,69	526± 66,47	27,66 ± 3,25
PELBD/OMMT 2,5 %	14,11 ± 2,22	504,1 ± 35,03	23,58 ± 7,09
PELBD/OMMT 3,0 %	13,64 ± 2,39	523,5 ± 90,82	17,78 ± 1,7
PELBD/OMMT 3,5 %	13,31 ± 0,27	564 ± 11,67	30,68 ± 4,04

Fonte: Primária (2015)

Richart (2013) realizou o ensaio de resistência à tração conforme normas ASTM D 638 em blendas de PELBD e argila organofílica livre de sais de amônio de nome comercial Novaclay por Richart (2013), na qual observou-se que o alongamento de todas as composições com adição de argila organofílica, diminuiu em relação à blenda, sendo a diminuição mais acentuada para as composições com 1,5 % e 3,0 % de argila. De forma geral, ocorreu a redução do alongamento quando foi adicionada argila à matriz polimérica, provavelmente devido ao aumento da rigidez do material e pela maior dificuldade de deslizamento entre as cadeias poliméricas, podendo também, terem ocorrido vazios de interface e microtrincas.

4.5 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

As curvas de domínios obtidos pela técnica RMN da PELBD e OMMT puros e seus nanocompósitos PELBD/OMMT obtidos em diferentes proporções de OMMT estão apresentados na Figura 21, enquanto os valores de tempo de relaxação (T_{1H}) são apresentados na Tabela 5.

O T_{1H} médio foi obtido a partir das curvas de relaxação através da função: $M = M_0 e^{-t/T_{1H}}$. Este ajuste foi feito com o *software* OringLab Origin Pro 8.5 onde M é o sinal de magnetização, M_0 é a magnetização inicial, t são os valores de tempo de espera entre o pulso de 180 e 90 graus e T_{1H} é o tempo de relaxação médio (que consta na tabela). Nas amostras de até 2,5 % de OMMT percebe-se uma queda relativamente linear do T_{1H} , em virtude da característica paramagnética da argila que aumenta a mobilidade das cadeias de PELBD que estão próximas a superfície das lamelas, ou seja, há um aumento no espaço livre entre as cadeias, facilitando a movimentação, o que sugere a formação de um nanocompósito esfoliado ou com alto grau de esfoliação (MAZUR, 2012).

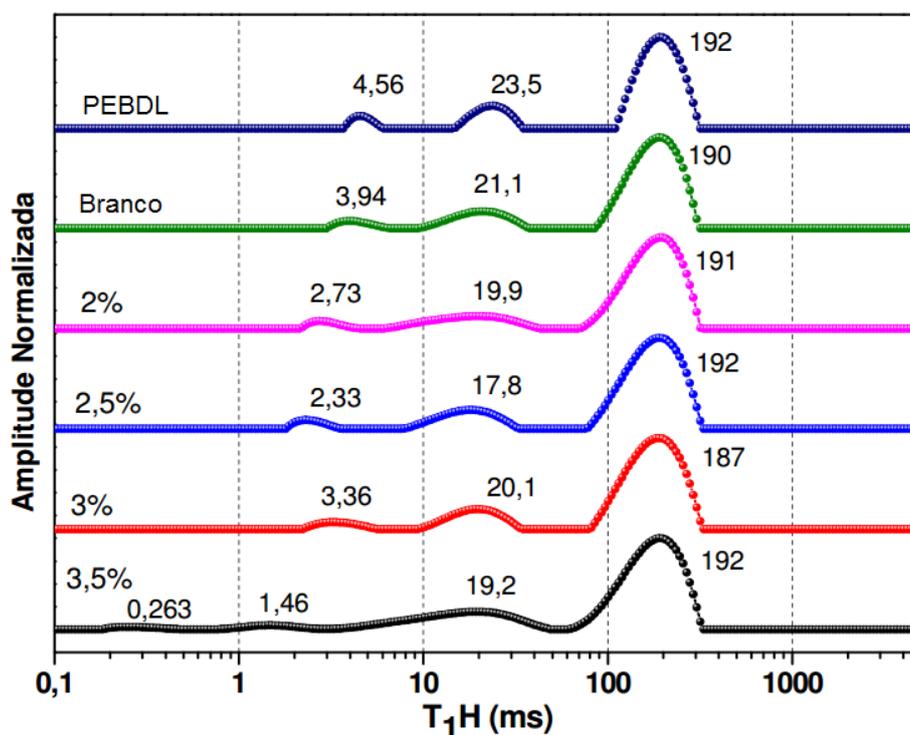
O aumento percentual de argila seguido da queda de T_{1H} indica uma predominante esfoliação da OMMT. Na amostra com 3,0 % de OMMT o valor de T_{1H} continua diminuindo e com 3,5 % diminui bruscamente. Ou seja, para esse sistema, 3% de adição é o limite de OMMT, pois é onde a esfoliação ainda predomina. Acima disso, a argila começa a aglomerar na matriz já saturada. Esses aglomerados acabam por desempenhar um efeito indesejado, atuando como falhas na matriz ou pontos de fragilidade, o que faz o T_{1H} despencar. Além disso, grandes aglomerados de argila concentram muito mais seu efeito paramagnético de regiões pontuais, característica de predominante intercalação.

Um parâmetro muito importante que pode ser observado neste trabalho, segundo Almeida (2010), é o estreitamento ou alargamento da curva de domínio. Um nanocompósito intercalado gera uma curva de domínio mais estreita, devido à manutenção da organização lamelar da argila. Em contrapartida, quando ocorre um aumento do espaçamento interlamelar a ponto de deixar as lamelas da argila mais “desorganizadas”, a curva de domínio deste material é mais larga, caracterizando assim um nanocompósito esfoliado. Este comportamento foi

observado em todas as amostras, sendo que aquelas que apresentaram valores de T_{1H} maiores, apresentaram uma curva de domínio mais larga; e aquelas que apresentaram valores de T_{1H} menores apresentaram uma curva de domínio mais estreita, sendo que o nanocompósito que apresentou uma curva de domínio mais larga foi o PELBD/OMMT 2,0 % conforme mostrado na Figura 22.

Relata-se também a existência de domínios menores com tempos de relaxação também menores, em todas as amostras que foram analisadas. Para o PELBD este domínio pode ser atribuído a uma pequena porção mais flexível do material, já que se trata que um polímero semicristalino, com regiões amorfas que levarão a tempos de relaxação menores; e regiões cristalinas, que levarão a tempos de relaxação maiores. Já para os nanocompósitos pode-se observar o alargamento deste domínio ou o seu desmembramento, o que pode ser atribuído à presença de nanoargilas também nessa região mais flexíveis do PELBD.

Figura 22. Curvas de distribuição de domínios de relaxação longitudinal obtidas por inversão-recuperação.



Fonte: Primária (2015).

Tabela 5. Valores de T₁H do PELBD, das amostras Branco (sem adição de OMMT) e PELBD/OMMT 2,0; 2,5; 3,0 e 3,5 %.

Amostra	T₁H
PELBD	131
Branco	124
2,0 %	123
2,5 %	120
3,0 %	121
3,5 %	103

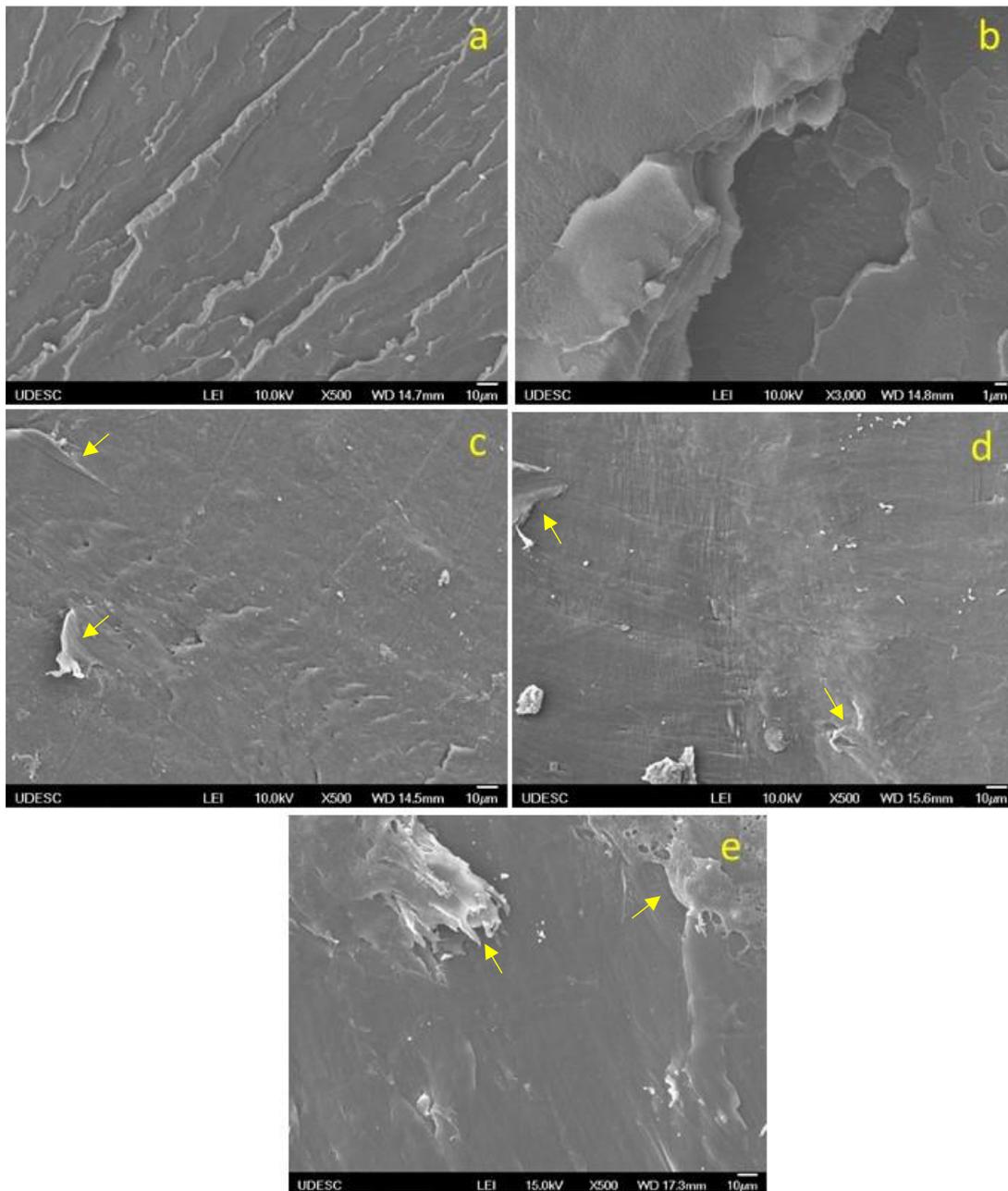
Fonte: Primária (2015).

4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV FEG)

Pode-se observar os resultados de MEV/FEG dos nanocompósitos com as variedades de argila na Figura 23. As imagens mostram que a argila normal, somente suspensa em água, com agitação manual, apresenta-se agregada. Entretanto, ao submetê-la ao ultrassom, ocorre a separação dos agregados e possivelmente a delaminação, por ser hidrofílica em um fluido hidrofílico. Espera-se que em fluidos hidrofóbicos, a argila se mantenha agregada e sem delaminação, porém, o fornecimento de energia (como o cisalhamento) pode causar delaminação.

Conforme indicado na Figura 22, observam-se diversos pontos mal dispersos da argila incorporada no polímero, na qual permaneceu intercalado, ou seja, as amostras analisadas apresentaram ineficiência na homogeneização na injeção das peças, já que a força de cisalhamento da injetora não é uniforme, e então parte das partículas de argila delaminaram e outra parte permaneceu agregada.

Figura 23. Micrografias de superfície de fratura obtidas por MEV-FEG para os nanocompósitos: a) branco 500x; b) branco 3.000x; c) PELBD/OMMT 2,0 500x; d) PELBD/OMMT 3,0 500x; e) PELBD/OMMT 3,5 500x.



Fonte: Primária (2016).

CONCLUSÃO

Os resultados preliminares neste trabalho demonstraram que foi possível a obtenção de nanocompósitos de PELBD com OMMT por meio do método estado fundido, e posteriormente, a obtenção de amostras injetadas do nanocompósito com a resina PELBD.

Durante as análises realizadas, percebeu-se pelas amostras injetadas com até 3,0% de OMMT que a esfoliação ainda predomina na massa polimérica. Acima desse valor, a argila aglomera na matriz já saturada, isso foi observado também por meio da análise MEV/FEG. As análises de TGA mostraram que a adição de nanoargila elevou consideravelmente a estabilidade térmica, com destaque para a amostra PELBD/OMMT 2,0 que aumentou a estabilidade térmica em 19,9 °C em comparação com o Branco.

Por meio de DSC verificou-se que as amostras com incorporação de nanoargila não interferiram na temperatura de fusão do PELBD, mas o aumento percentual de nanoargila aumentou o grau de cristalinidade das amostras, com destaque para a amostra PELBD/OMMT2,5 que apresentou grau de cristalinidade $\alpha = 52,7 \%$, que representa um aumento de 4 % com relação ao branco. Os resultados de flamabilidade mostraram que a amostra PELBD/OMMT 2,0 apresentou diminuição de 37,77 % na velocidade de propagação de chama. No ensaio de tração percebeu-se um aumento na rigidez das amostras com adição de OMMT em comparação ao branco, aumentando o módulo de Young e diminuindo o alongamento na ruptura com o aumento percentual de OMMT. Já a técnica de RMN mostrou que as amostras de até 2,5 % de OMMT sugere a formação de um nanocompósito esfoliado.

Com os resultados obtidos, tendo em vista a aplicação de nanocompósitos de OMMT em diferentes processos de transformação termoplásticos, indica-se a aplicação de até 3,0% de nanoargila na massa polimérica afim de garantir alto grau de esfoliação, melhorando a estabilidade térmica do PELBD. A amostra que apresentou o melhor módulo de elasticidade foi o nanocompósito com 3,0 %. Mas devido a análise de RMN esse valor não pode ser considerado pois com 3% de nanoargila o nanocompósito já apresenta estrutura intercalada.

REFERÊNCIAS

- ALARIQI, S.A.S.; KUMAR, A.P. Biodegradation of g-sterilised biomedical polyolefins under composting and fungal culture environments. **Polym Degrad Stab**, v.91, p.1105, 2006.
- ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering*. **Polymer-layered silicate nanocomposites**, v. 28, p. 1-63, 2000.
- ALMEIDA, A.S. - **Obtenção e caracterização de nanocompósitos de poli(L-lactídeo) e nanopartículas de argila Sódica, argilas organofílicas e óxidos de sílica**, 2010. Dissertação de Mestrado (Ciência e Tecnologia de Polímeros) - UFRJ.
- ARAÚJO, E.M.; KOJUCH, L. R.; RODRIGUES, A.W.B.; NOBREGA, K.C.; MELO, T.J.A. Influência das Condições de Processamento em Nanocompósitos de PE/Argila Organofílica. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 3.3, p. 20-25, 2008.
- Barbosa, R.; Araújo, E. M; Melo, T. J. A.; Ito, E. N. Comparison of flammability behavior of polyethylene/Brasilian clay nanocomposites and polyethylene/flame retardants. **Materials Letters**, v. 61, p. 2575-2578, 2007.
- BEYER, G. Compounding metal hydrate flame retardants. **Plastics Additives & Compounding**, v. 4, p. 22-28, 2002.
- BILLMEYER, F.W.J. Textbook of Polymer Science. **WileyInterscience**, USA, 1984.
- BONGIOVANNI A.R. Epoxy coatings, via cationic UV-curing, containing nanodispersed phyllosilicates. **XVI Convegno Italiano di Scienza e Tecnologia del/e Macromolecole**, Pisa 22-25, p. 245-246, 2003.
- BONNER, J. Nanoparticles as a Potential Cause of Pleural and Interstitial Lung Disease. **Proc Am Thorac Society of Carolina do Norte**, vol. 7, p. 138-141, 2010.
- BORDES, P.; POLLET, E.; AVÉROUS, L. Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems. **Polymer Science**, v. 34, p. 125–155, 2009.
- BORSCHIVER, S.; GUIMARÃES, M.J.O.C.; SANTOS, T. N.; SILVA, F.C.; BRUM, Paulo R.C. Patenteamento em nanotecnologia: estudo do setor de materiais poliméricos nanoestruturados. **Polímeros**, v.15, p. 245-248, 2005.
- BRAGANÇA, F.C. **Nanocompósitos poliméricos com argila preparados a partir de dispersões aquosas: efeito dos contra íons e auto adesão**, 2008. Tese de doutorado (Doutorado em Química), Universidade Estadual de Campinas.

BRASKEM - **Polietileno de Baixa Densidade Linear**. Revisão de dados 5 de maio 2010: <<http://www.activas.com.br/fichas/PELBD/braskem/ic32.pdf>>. Acesso em 06/11/2015.

BRITO, G.F.; OLIVEIRA, A.D.; ARAÚJO, E.M., MELO, T.J.A.; BARBOSA, R.; ITO, E.N. Nanocompósitos de polietileno/argila bentonita nacional: Influência da argila e do agente compatibilizante PE-g-MA nas propriedades mecânicas e de inflamabilidade. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 2, p. 170-177, 2008.

CALLISTER, W.D. Compósitos. **Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma Introdução**, v.1, Rio de Janeiro, LTC, p. 320-321, 2002.

CANEVAROLO, S.V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo, SP, Artliber, 2003.

CASTEL, C.D. **Estudo comparativo na obtenção de nanocompósitos de polipropileno/montmorilonita utilizando diferentes rotas de síntese**, 2012. Dissertação de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

CHANG, J.; AN; Y.U.; CHO, D.; GIANNELIS, E.P. Poly(lactic acid) nanocomposites: Comparison of their properties with montmorillonite and synthetic mica (II). **Polymer**, v. 44, p. 3715-3720, 2003.

CHIGWADA, G.; WILKIE, C.A. Synergy Between Conventional Phosphorus Fire Retardants and Organically-Modified Clays can Lead to Fire Retardancy Of Styrenics. **Polymer Degrad. Stab.**, v. 81, p. 539-550, 2003.

CHIOU, B.S.; YEE, E; GLENN,W. Rheology of starch-clay nanocomposites. **Carbohydrate Polymer**, v. 59, p. 467-475, 2005.

COELHO, P.H.S.L.; MORALES, A.R. **Efeito da montmorilonita organofílica na compatibilização e nas propriedades morfológicas, mecânicas e térmicas de blendas de PA6/PEBD**, 2011. Departamento de Engenharia de Materiais e Bioprocessos, UNICAMP.

COUTINHO, Fernanda, M. B; MELLO, Luiz C **Polietileno: Principais Tipo, Propriedades e Aplicações**, 2003. Tese (Instituto de Química), UERJ.

CYPES, S. H.; SALTZMAN, W. M.; GIANNELIS, E. P. Organosilicate-polymer drug delivery systems: controlled release and enhanced mechanicals properties. **Journal of controlled and Release**, v. 90, p. 163-169, 2003.

DOAK, K.W.; MARK, H.M.; BIKALES, N.M.; OVERBERG, C.G. Ethylene Polymers. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**, New York, v. 6, p. 93, 1986.

DURÁN, N.; MATTOSO, L.H.C.; MORAIS, P.C. Nanotecnologia: introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação. **Nanotecnologia**, São Paulo: Editora Artliber, 2006.

ESTEVEES, A.C.C.; BARROS-TIMMONS, A.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. **Química Nova**, v. 27, p. 798, 2004.

FÉLIX, Taís. **Produção de compósitos e nanocompósitos de poliestireno de alto impacto com propriedades antichamas**, 2010. Dissertação de Mestrado (Pós-Graduação em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina.

FIORI, J. **Compósitos e nanocompósitos de poliolefinas/argilas com propriedades retardantes de chamas**, 2011. Dissertação de Mestrado (Pós-Graduação em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina.

FORNES, T. D.; PAUL, D. R. Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories. **Polymer**, v.44, n. 17, p. 4993-5013, 2003.

FORTUNATO, Elvira. **As metas da nanotecnologia: Aplicações e Implicações. Centro de Investigação de Materiais**, 2005. Dissertação de Mestrado (Departamento de Ciência dos Materiais) Universidade Nova de Lisboa.

GACHTER R. H. Stabilizers, processing aids, plasticizers, fillers, reinforcements, colorants for thermoplastics. **Muller Plastics additives handbook**, v.4, p. 709,1993.

GUERRA, A.M.; COELHO, J.A.; LEITÃO, R.E. Fenomenologia da combustão e extintores. **Escola Nacional de Bombeiros**, Sintra, p. 30-31, 2006.

GURRINI, L.M. Correlação entre as propriedades reológicas, óticas e a morfologia de filmes soprados de LLDPE/LDPE. **Polímeros**, v. 14, p. 38-45, 2004.

GUIMARÃES, T.R.; MORALES, A.R.; PAIVA, L.B.; **Nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita: caracterização estrutural, morfológica e de opacidade**; in: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA, 2006.

GUITIÁN, R. Os Polietilenos. **Plástico Moderno**, São Paulo, nº 257, agosto, p. 45-48, 1995.

HASEGAWA W.A. Nylon 6/Na-montmorillonite nanocomposites prepared by compounding Nylon 6 with montmorillonite slurry. **Polymer**, v. 44, p. 2933-2937, 2003.

HASTIE W. Molecular Basic of Flame Inhibition. **Natl. Bur. Stand**, v. 77, p.733-754, 1973.

KAKEGAWA, Norishige; OGAWA, Makoto. The intercalation of β -carotene into the organophilic interlayer space of dialkyldimethylammonium-montmorillonites. **Applied Clay Science**, v.22, p. 137-144, 2002.

KUMAR, A.P.; DEPAN, D.; TOMER, N.S.; SINGH, R.P.; Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization—Trends and future perspectives. **Progress in Polymer Science**, v. 34, p. 479–515, 2009.

LAW R.J.; ALAEE M.; ALLCHIN C.R.; BOON J.P.; LEBEUF M.; LEPOM P.; STERN G.A. Levels and trends of polybrominated diphenylethers and other brominated flame retardants in wildlife. **Environ**, v. 29, p. 757-770, 2003.

LEDUR, J.G.; BIANCHI, O.; CANTO, L.B.; GONELLA, L.B.; ZENI, M.; ZATTERA, A.J. Desenvolvimento de Coletores Urbanos A partir da Mistura de PE/EVA. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, 2006.

LEROY, P.; REVIL, A.; COELHO D. Diffusion of ionic species in bentonite. **Colloid Interface Sci**, v. 296, p. 248-255, 2006.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a Polímeros**. 2. ed. Editora Edgard Blucher Ltda, p. 58-64, 1999.

MARIANO, D.M. **Desenvolvimento de compósitos e/ou nanocompósitos de polietileno de alta densidade com argila organofílica via extrusão**, 2012. Trabalho de conclusão de curso (Curso de Graduação de Tecnologia em Polimeros), UEZO.

MARKARIAN, J. Materials handling equipment for the compounding plant. **Plastics, Additives and Compounding**. v. 11, p. 18-21, 2009.

MARTIN, M.A. **New study from ceresana research: Change in the global HDPE market**. Disponível em: <http://www.ceresana.com/upload/Ceresana_Research_->. Acesso em 26 de setembro de 2016.

MAZUR, Luciana, P. **Preparação e caracterização de nanocompósitos de poli(l-ácido láctico) e diferentes argilas organofílicas**, 2012. Dissertação de Mestrado (Engenharia de Processos), UNIVILLE.

MELO, C.P.; PIMENTA, M. Nanociências e nanotecnologia. **Parcerias estratégicas**, v. 18, p. 10-21, 2004.

MERINSKA, D. **Polymer/clay nanocomposites based on MMT/ODA intercalates**. **Comp. Interf.** 9, p. 529-540, 2002.

MILES, D. C.; BRISTON, J. H. Polymer Technology. **Temple Press Book**, v. 1, p. 15, 1965.

MOURITZ, Adrian P., GIBSON, Arthur G. **Fire Properties of Polymer Composite Materials**. Springer, p. 59-65, 2006.

NEVES, C. J. A. Resistência Química de PE's a Vários Reagentes Químicos. **Boletim Técnico nº13 OPP Petroquímica S.A.**, 1999.

NOGUEIRA, R. F.; FERREIRA, A. G. Estudo de RMN de polietileno com argila montmorilonita. **Sociedade Brasileira de Química**, UFSCar, 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008.

OLIVEIRA, I.T.D. **Avaliação mecânica de compósitos de polietileno de alta densidade (PEAD) e vermiculita**. 2007. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) Instituto de Macromoléculas da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

PAIVA, L.B. **Estudo das propriedades de nanocompósitos de polipropileno/polipropileno grafitizado com anidrido maleico e montmorilonita organofílica**, 2005. Dissertação de Mestrado (Engenharia Química na Área de Concentração Ciência e Tecnologia de Materiais), UNICAMP.

PAIVA, L.B.; MORALES, A.R.; GUIMARÃES, T.R. **Propriedades mecânicas de nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita organofílica**. Universidade do Rio de Janeiro, 2006.

PATEL, R.M; JAIN, P.; STORY, B.; CHUM, S. Polyethylene: an account of scientific Discovery and industrial innovations. **Innovations in industrial and engineering chemistry**. Washington: American Chemical Society, 2009, p. 71-102.

PIRES, Geovanna. **Materiais nanoestruturados do sistema epoxídico DGEBA/ dietilenotriamina modificado com um éster de silsesquioxano: propriedades mecânicas e térmicas**, 2006. Dissertação de Mestrado (Ciência dos Materiais) UNESP.

PURSER D. Toxicity of fire retardantes in relation to life safety and environmental hazards. In: Horrocks A R, Price D, editores. **Fire Retardant Materials**, Nova Iorque, Woodhead Publishing Limited, p.69-127, 2001.

QUENTAL, A.C.; HANAMOTO, M.F. Caracterização de Polietilenos Lineares de Baixa Densidade II e Fracionamento por Cristalização Isotérmica a Partir do Estado Fundido. **Polímeros: ciência e Tecnologia**, v. 15, p. 281-288, 2005.

RETO, Maria A.S. Polietileno – Mercado brasileiro do polímero sofre com crise na transformação. **Revista Plástico Moderno**, v. 20, p.22, 2000.

RAMOS, V.D.; COSTA, H.M. Propriedades mecânicas e térmicas de nanocompósitos de polietileno de alta densidade/Montmorilonita. IX Congresso Brasileiro de Polímeros, v. 9, 2007.

RICHART, F.S. **Influência do processamento na preparação de compósito pead/pebdl/argila organofílica para utilização em equipamentos para o setor elétrico**, 2013. Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais), Universidade do Paraná.

RODOLFO A.; MEI, L, H. I. Nanocompósitos de PVC com Argila Organicamente Modificada: Efeitos do Processamento e do Método de Incorporação da Argila. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v 19, p. 1–9, 2009.

ROE, A.W.; CHELAZZI, L.; CONNOR, C.E.; CONWAY, B.R.; FUJITA, I.; GALLANT, J.L.; LU, H.; VANDUFFEL, W. Toward a Unified Theory of Visual Area 4, **Encyclopedia of Neuroscience**, Nova Iorque, v.10, editora L. Squire, p. 331-332, 2012.

ROESLER, Roberta; MALTA, Luciana G.; CARRASCO, Luciana C.; HOLANDA, Roseana B.; SOUZA, Cléia A.S.; PASTORE, Glaucia M. Atividade Antioxidante de frutas do cerrado. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.27, n.1, p.53-60, 2007.

SANTOS, Persio S. Fundamentos. **Tecnologia de Argilas**, São Paulo: Editora Edgar Blucher, v.1, p. 36-37, 1975.

SCHULTZ, M.E.R. **Modificação química de polietileno linear de baixa densidade e aplicação em blendas com poli(tereftalato de etileno)**. Tese de Doutorado em Engenharia dos Materiais – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

SINGLA, P.; MEHTA, R.; UPADHAYAY, S.N. Clay modification by the use of organic cations. **Green and Sustainable Chemistry**, v. 2, p. 21-25, 2012.

SOUSA, S.P.B. **Análise da segurança de nanocompósitos poliméricos ao fogo**. Tese de Mestrado em Engenharia de Segurança e Higiene Ocupacionais – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal, 2012.

WANG, M.; NAKANISHI, E.; HIBI, S. Effect of molecular weight on rolled high density polyethylene: 1. Structure, morphology and anisotropic mechanical behaviour. **Polymer**, v. 34, p.2783, 1993.

WOO, R.S.C., ZHU, H., LEUNG, C.K.Y., KIM, J. Environmental degradation of epoxy-organoclay nanocomposites due to UV exposure: Part II residual mechanical properties. **Composites Science and Technology**, v. 68, p. 2149-2155, 2008.

YU, Y-H. Organo-soluble polyirnide (TBAPP-OPDA)/clay nanocomposite materials with advanced anticorrosive properties prepared from solution dispersion technique. **Acta Materialia**, v. 52, p. 475-486, 2004.

ZHENG, X.; WILKIE, C. A. Flame retardancy of polystyrene nanocomposites based on an oligomeric organically-modified clay containing phosphate. **Polymer Degradation and Stability**, v. 81, n. 1, p.1-12, 2003.

AUTORIZAÇÃO

Nome do autor: Aline Arndt

RG: 5262481

Título da Dissertação: AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIETILENO LINEAR DE BAIXA DENSIDADE E MONTMORILONITA ORGANOFÍLICA OBTIDOS POR EXTRUSÃO

Autorizo a Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE, através da Biblioteca Universitária, disponibilizar cópias da dissertação de minha autoria.

Joinville, 28 de outubro de 2016.

Aline Arndt
Mestrado(a)