

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS

ESTUDO E DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS HÍBRIDOS
DE POLI (METACRILATO DE METILA) (PMMA) COM ARGILA ORGANOFÍLICA
E ALUMINA VISANDO APLICAÇÃO TECNOLÓGICA

Rafaela Reis de Arimatéia

CAMPINA GRANDE

FEVEREIRO/2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS

ESTUDO E DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS HÍBRIDOS
DE POLI (METACRILATO DE METILA) (PMMA) COM ARGILA ORGANOFÍLICA
E ALUMINA VISANDO APLICAÇÃO TECNOLÓGICA

Rafaela Reis de Arimatéia

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais como requisito parcial à obtenção
do título de MESTRE EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientadores: Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo

Profa. Dr^a. Normanda Lino de Freitas

Agências Financiadoras: CNPq/ CAPES

CAMPINA GRANDE

FEVEREIRO/2014



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCC

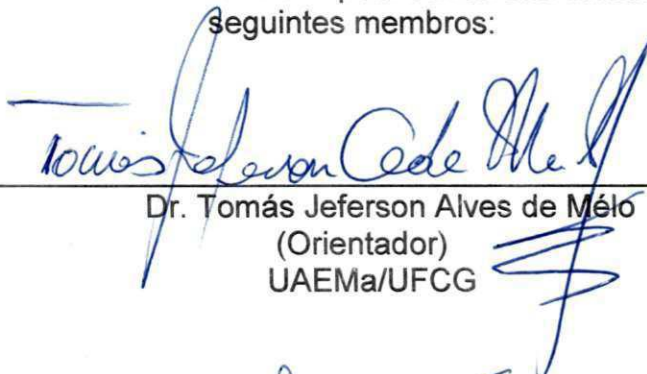
- A699e Arimatéia, Rafaela Reis de.
Estudo e desenvolvimento de materiais híbridos de Poli (metacrilato de metila) (PMMA) com argila organofílica e alumina visando aplicação tecnológica / Rafaela Reis de Arimatéia. – Campina Grande, 2014.
155 f. : il. Color.
- Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.
- "Orientação: Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo, Prof^ª. Dr^ª. Normanda Lino de Freitas".
Referências.
1. Poli (Metacrilato de Metila). 2. Argila Organofílica. 3. Alumina.
I. Mélo, Tomás Jeferson Alves de. II . Freitas, Normanda Lino de.
III. Título.

CDU 620.1(043)

ESTUDO E DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS HÍBRIDOS DE POLI
(METACRILATO DE METILA) (PMMA) COM ARGILA ORGANOFÍLICA E
ALUMINA VISANDO APLICAÇÃO TECNOLÓGICA.

RAFAELA REIS DE ARIMATÉIA


Dissertação Aprovada em 26/02/2014 pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:



Dr. Tomás Jeferson Alves de Melo
(Orientador)
UAEMA/UFCG



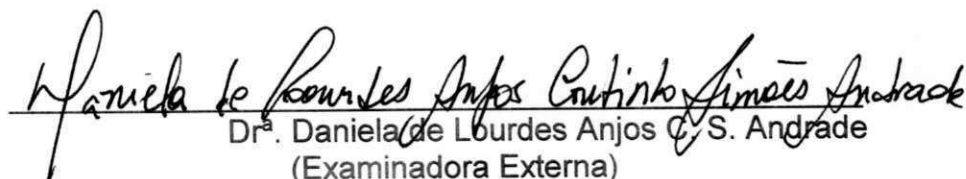
Dr^a. Normanda Lino de Freitas
(Orientadora)
UATEC/UFCG



Dr. Edson Noriyuki Ito
(Examinador Externo)
DEMA/UFRN



Dr^a. Wilma Sales Cavalcanti
(Examinadora Externa)
PNPD/UFCG



Dr^a. Daniela de Lourdes Anjos Coutinho Simões Andrade
(Examinadora Externa)
PNPD/UFCG

Dedico este trabalho ao meu amado esposo,
Evandro Batista Lucas, que se realiza no meu trabalho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Jeová, o meu Deus, que me ajudou a ter o equilíbrio necessário para concluir este trabalho.

Agradeço ao meu esposo, Evandro Lucas, que me apoiou de todas as maneiras, demonstrando compreensão e paciência ao longo da construção deste trabalho.

Agradeço à minha família, pelo apoio e palavras de incentivo.

Agradeço ao Dr. Tomás Jeferson, professor e orientador, pela oportunidade, acessibilidade e paciência.

Agradeço à Dra. Normanda Lino, professora e co-orientadora, pela disponibilidade e orientação.

Agradeço ao Dr. Pankaj Agrawal, pela sua disposição em ajudar durante toda a realização do trabalho.

Agradeço aos meus colegas e companheiros de laboratório Gustavo, Shirley, Taciana, Bartira, Ruth (alunos do professor Tomás), Gabrielle (aluna da professora Normanda), Daniella Cibele e Dayanne (alunas da professora Edcleide), por terem me ajudado em etapas importantes do trabalho.

Agradeço ao Dr. Edson Ito, pela oportunidade de participar no projeto e pela sua fundamental contribuição para realização deste trabalho.

Agradeço ao Erik dos Santos, pela sua disposição em ajudar nas etapas do trabalho realizadas em Natal.

Agradeço à Márcia, do PPG-CEMat, pela atenção e paciência durante todo o mestrado.

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e engenharia de Materiais pela oportunidade de realização do mestrado.

Agradeço à Capes, pelo apoio financeiro.

"Dá ao sábio e ele se tornará ainda mais sábio.

Transmite conhecimento a alguém justo e ele aumentará em erudição."

Provérbios 1:5

**ESTUDO E DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS HÍBRIDOS
DE POLI (METACRILATO DE METILA) (PMMA) COM ARGILA ORGANOFÍLICA
E ALUMINA VISANDO APLICAÇÃO TECNOLÓGICA**

RESUMO

O poli (metacrilato de metila) (PMMA) tem substituído o vidro em muitas aplicações, pois é transparente, fácil de ser polido e apresenta maior resistência ao impacto. Outras vantagens estão relacionadas com sua menor densidade, o que facilita o manuseio e diminui custos com transporte, e com o fato de não gerar estilhaços quando quebrado, garantindo uma maior segurança. É também, um dos principais concorrentes do policarbonato (PC), pois é um plástico barato, com excelentes propriedades ópticas. Entretanto, o PMMA possui baixa resistência à abrasão, ao risco e baixa dureza. Alguns métodos têm sido estudados com o objetivo de modificar este comportamento, mas a grande dificuldade é garantir a melhoria dessas propriedades sem comprometer a transparência. É nesse contexto que o presente trabalho, de obtenção e estudo de nanocompósitos com matriz de PMMA, ganha relevância visto que o efeito de partículas com dimensões nanométricas na transparência do PMMA pode ser mínimo e proporcionar ganhos em outras propriedades. Com esse objetivo, foram desenvolvidos os seguintes sistemas: PMMA/ argila organofílica, PMMA/ alumina e PMMA/ argila organofílica/ modificadores de impacto. Os sistemas exibiram melhorias na resistência à abrasão, ao risco e na dureza, com transparência razoável e propriedades mecânicas balanceadas. Apresentaram estruturas esfoliadas e morfologias indicando imiscibilidade. Além disso, alguns dos sistemas se mostraram menos inflamáveis e mais tenazes, com a adição da argila. Este trabalho indicou que é possível obter um poli (metacrilato de metila) mais resistente à abrasão, ao risco e com melhor dureza utilizando produtos locais.

Palavras-chave: Poli (metacrilato de metila), argila organofílica, alumina.

**STUDY AND DEVELOPMENT OF HYBRID MATERIALS POLY (METHYL
METHACRYLATE) (PMMA) WITH CLAY ORGANOPHILIC AND ALUMINA
TARGETING TECHNOLOGY APPLICATION**

ABSTRACT

The poly (methyl methacrylate) (PMMA) has replaced glass in many applications because it is transparent, easy to be polished and has higher impact resistance. Other advantages are related to its lower density, which facilitates handling and reduces transportation costs, and the fact of not generating shards when broken, ensuring greater safety. It is also one of the main competitors of polycarbonate (PC) as it is a cheap plastic with excellent optical properties. However, PMMA has low abrasion resistance, hardness and low risk. Some methods have been studied in order to modify this behavior, but the great difficulty is to ensure the improvement of these properties without compromising transparency. It is in this context that the present work, to obtain and study of nanocomposites with PMMA matrix becomes relevant as the effect of particles with nanometer dimensions in the transparency of PMMA can be minimal and provide gains in other properties. With this objective, the following systems have been developed: PMMA / organoclay, PMMA / alumina and PMMA/ organoclay/ impact modifiers. The systems showed improvements in abrasion resistance and hardness to the risk with reasonable balanced mechanical properties and transparency. Showed exfoliated morphologies and structures indicating immiscibility. In addition, some of the systems were less flammable and more tenacious with the addition of the clay. This study indicates that it is possible to obtain a poly (methyl methacrylate) more resistant to abrasion, risk and better hardness using local products.

Keywords: Poly (methyl methacrylate), organophilic clay, alumina.

PUBLICAÇÕES

ARIMATÉIA, R. R.; CAVALCANTI, S. N.; AGRAWAL, P.; BRITO, G. F.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A.; ITO, E. N. DEVELOPMENT OF NANOCOMPOSITES OF POLY (METHYL METHACRYLATE) WITH BENTONIT CLAY ORGANOPHILIC TARGETING TECHNOLOGY APPLICATION. Submitted by: Macromolecular Symposia, 2013.

R. R. ARIMATÉIA; S. N. CAVALCANTI; P. AGRAWAL; G. F. BRITO; E. M. ARAÚJO; T. J. A. MÉLO; E.N. ITO; ID: 2183-13 Title: A STUDY OF THE MECHANICAL AND MORPHOLOGICAL BEHAVIOR OF POLI (METHYL METHACRYLATE) NANOCOMPOSITE WITH ORGANOCLAY. Submitted by: Materials Research, 2013.

ARIMATEIA, R. R.; CAVALCANTI, S. N.; AGRAWAL, P.; BRITO, G. F.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLI (METACRILATO DE METILA) COM ARGILA BENTONÍTICA ORGANOFÍLICA VISANDO APLICAÇÃO TECNOLÓGICA. In: 12 CBPOL, 2013, Florianópolis. 12º CBPOL, 2013. v. 1. p. 1-4.

ARAÚJO, A. P. M.; AGRAWAL, P.; CAVALCANTI, S. N.; ALVES, A. M.; BRITO, G. F.; MÉLO, T. J. A.; ARIMATEIA, R. R. BIONANOCOMPÓSITO OBTIDO DE BLENDAS DE POLI (ÁCIDO LÁCTICO) /BIOPOLIETILENO E ARGILA . In: 12 CBPOL, 2013, Florianópolis. 12 CBPOL, 2013. v. 1. p. 1-4.

ARIMATEIA, R. R. ; CAVALCANTI, S. N. ; AGRAWAL, P. ; BRITO, G. F. ; ARAÚJO, E. M. ; MÉLO, T. J. A. ; ITO, E. N. . ESTUDO DO COMPORTAMENTO MECÂNICO E MORFOLÓGICO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLI (METACRILATO DE METILA) COM ARGILA ORGANOFÍLICA. In: 20o. CBECIMAT, 2012, Joinville. 20o. CBECIMAT, 2012. v. 1. p. 3465-3472.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE TABELAS	16
ÍNDICE DE FIGURAS	17
1. INTRODUÇÃO	22
2. OBJETIVOS	24
2.1. OBJETIVO GERAL	24
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	24
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
3.1. O POLI (METACRILATO DE METILA) (PMMA)	25
3.2. ARGILA S ORGANOFÍLICAS	27
3.3. ALUMINA	31
3.4. NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS (MATERIAIS HÍBRIDOS).....	35
3.5. NANOCOMPÓSITOS DE POLI (METACRILATO DE METILA)	39
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
4.1. MATERIAIS	45
MATRIZ POLIMÉRICA.....	45
CARGAS CERÂMICAS.....	45
TENSOATIVO	45
MODIFICADORES DE IMPACTO.....	46
4.2. MÉTODOS.....	47
4.2.1. MODIFICAÇÃO E SÍNTESE DAS CARGAS CERÂMICAS	47
ORGANOFILIZAÇÃO DA ARGILA.....	47
SÍNTESE DA ALUMINA.....	48
4.2.2. CARACTERIZAÇÃO DAS CARGAS CERÂMICAS	49
DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE TROCA DE CÁTIOS (CTC)	49
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX).....	49
ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DE INFRAVERMELHO (FTIR)	50

DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	50
4.2.3. DESENVOLVIMENTO DOS NANOCOMPÓSITOS (HÍBRIDOS).....	50
OBTENÇÃO DE CONCENTRADOS.....	50
EXTRUSÃO.....	50
INJEÇÃO.....	52
PRENSAGEM	53
4.2.4. CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS (HÍBRIDOS).....	54
REOMETRIA DE TORQUE.....	54
ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DE INFRAVERMELHO FTIR).....	54
DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	54
ENSAIO MECÂNICO DE TRAÇÃO, IMPACTO E DUREZA	54
DESGASTE POR ABRASÃO	54
ENSAIO DE RISCO DE HOFFMAN.....	55
MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	57
CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).....	57
ANÁLISE TÉRMICA DINÂMICO-MECÂNICA (DMTA)	57
TESTE DE ININFLAMABILIDADE HORIZONTAL (UL 94 HB)	58
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
5.1. CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA NATURAL E ORGANOFÍLICA	60
CAPACIDADE DE TROCA DE CÁTIOS (CTC)	60
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX).....	60
ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DE INFRAVERMELHO (FTIR).....	62
DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	64
5.2. CARACTERIZAÇÃO DAS ALUMINAS.....	65
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX).....	65
DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	66
5.3. INFLUÊNCIA DA ARGILA NAS PROPRIEDADES DO PMMA	69

DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	69
ENSAIO DE TRAÇÃO, IMPACTO E DUREZA	70
ENSAIO DE DESGASTE POR ABRASÃO	72
ENSAIO DE RISCO DE HOFFMAN	74
MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	76
ANÁLISE TÉRMICA DINÂMICO-MECÂNICA (DMTA).....	77
TESTE DE ININFLAMABILIDADE HORIZONTAL.....	80
5.4. INTERAÇÃO ENTRE OS MODIFICADORES DE IMPACTO E O PMMA.....	82
REOMETRIA DE TORQUE	82
CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	83
ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DE INFRAVERMELHO (FTIR).....	89
5.5. INFLUÊNCIA DA ARGILA E DOS MODIFICADORES DE IMPACTO NAS PROPRIEDADES DO PMMA	92
ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DE INFRAVERMELHO (FTIR).....	92
DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	93
ENSAIO DE TRAÇÃO, IMPACTO E DUREZA	99
ENSAIO DE RISCO DE HOFFMAN	106
MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	107
ANÁLISE TÉRMICA DINÂMICO-MECÂNICA (DMTA).....	115
TESTE DE ININFLAMABILIDADE HORIZONTAL.....	121
5.6. INFLUÊNCIA DA ALUMINA NO PMMA	123
ENSAIO DE DUREZA	123
ENSAIO DE DESGASTE POR ABRASÃO	124
ENSAIO DE RISCO DE HOFFMAN	126
6. CONCLUSÕES	127
6.1. CONCLUSÕES ESPECÍFICAS	127
6.2. CONCLUSÃO GERAL	128

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	129
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	130
9. ANEXOS.....	142
ANEXO A.....	142
ANEXO B.....	143
ANEXO C.....	144
ANEXO D.....	145
ANEXO E.....	146
ANEXO F.....	148
ANEXO G.....	149
ANEXO H.....	150
ANEXO I.....	151
10. APÊNDICE.....	152
APÊNDICE A.....	152

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Métodos de síntese de nanopartículas de alumina e suas características	33
Tabela 2. Composição Química da argila antes e depois da organofilização	60
Tabela 3. Descrição das bandas de absorção da argila natural e tratada	63
Tabela 4. Composição química das aluminas utilizadas	65
Tabela 5. Descrição dos valores obtidos durante o ensaio de tração, impacto e de dureza	71
Tabela 6. Descrição dos valores obtidos durante o ensaio de abrasão	73
Tabela 7. Valores da taxa de queima [mm/min] e características da Queima	81
Tabela 8. Descrição das bandas de absorção do poli (metacrilato de metila) puro	89
Tabela 9. Descrição das bandas de absorção do poli (metacrilato de metila) puro e dos modificadores de impacto	91
Tabela 10. Estrutura do compatibilizante x resultado do DRX	98
Tabela 11. Descrição dos valores obtidos durante o ensaio de tração, impacto e de dureza	100
Tabela 12. Descrição dos valores obtidos durante o ensaio de tração, impacto e de dureza	101
Tabela 13. Descrição dos valores obtidos durante o ensaio de tração, impacto e de dureza	103
Tabela 14. Descrição dos valores obtidos durante o ensaio de tração, impacto e de dureza	104
Tabela 15. Valores da taxa de queima [mm/min] e características da queima	121
Tabela 16. Valores obtidos para o ensaio de dureza	123
Tabela 17. Descrição dos valores obtidos durante o ensaio de abrasão	124

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura química: a) Poli (metacrilato de metila); b) Ácido acrílico;	25
Figura 2. Aplicações do poli (metacrilato de metila)	26
Figura 3. Estrutura da Montmorilonita	28
Figura 4. Esquema da introdução do sal orgânico e da substituição dos cátions trocáveis da argila	30
Figura 5. Estrutura cristalina da alumina	31
Figura 6. Aplicações da alumina	32
Figura 7. Tipos de estrutura dos sistemas polímero/argila com suas correspondentes imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e seus difratogramas (DRX)	37
Figura 8. Estrutura molecular do tensoativo iônico Praepagen WB®	46
Figura 9. Estrutura molecular do copolímero de etileno – acrilato de metila (EMA) ..	46
Figura 10. Estrutura molecular do copolímero de etileno – metacrilato de glicidila (EGMA)	46
Figura 11. Estrutura molecular do terpolímero de etileno – acrilato de metila – metacrilato de glicidila (EMAGMA)	47
Figura 12. a) Aquecimento da mistura; b) Autoignição da espuma após alguns minutos de ebulição; c) Aumento da luminosidade da chama, que surge após a autoignição; d) Aparecimento dos flocos de Alumina; e) Flocos esvoaçando; e) Produto final obtido;	49
Figura 13. Composições escolhidas para produção dos nanocompósitos	51
Figura 14. Perfil de rosca utilizado na extrusora corrotativa e o processo de extrusão	52
Figura 15. Injeção do material e seus respectivos corpos de prova	52
Figura 16. Placas obtidas por prensagem de PMMA Puro, PMMA com 3% de argila e PMMA com Alumina da UFCG, respectivamente	53
Figura 17. Placas fraturadas de PMMA/EMA/Argila e PMMA/EGMA, respectivamente.	53
Figura 18. Imagens do ensaio de abrasão, realizado na UFRN	55
Figura 19. Equipamento para ensaio de risco de Hoffman	56

Figura 20. a,b) Equipamento utilizado no ensaio de risco; c) Riscador comercial Cortag utilizado; d) Peso de 200g colocado em cima do equipamento; e,f) Riscos realizados durante o ensaio;.....	57
Figura 21. Aparato para determinação da inflamabilidade HB	58
Figura 22. Teste de inflamabilidade segundo a norma UL 94 a) Montagem dos equipamentos; b) Aplicação da chama; c) Propagação da frente de chama ao longo do corpo de prova; d) Extinção da frente de chama ao atingir marca de 100mm;	59
Figura 23. FTIR da (a) argila natural e (b) argila organofílica	62
Figura 24. Difratomogramas da argila natural e organofílica	64
Figura 25. Difratomogramas da alumina sintetizada e comercial	67
Figura 26. Estrutura cristalina hexagonal fechada do Coríndon	68
Figura 27. Estrutura cristalina da Gibbsita	68
Figura 28. Comparação entre os difratogramas da argila organofílica, do PMMA puro e os difratogramas dos sistemas com 1 e 3% em peso de argila organofílica	69
Figura 29. Efeito da Argila organofílica nas propriedades mecânicas de tração, impacto e de dureza	70
Figura 30. Corpos de prova sem aglomerações visíveis de argila e com transparência razoável	71
Figura 31. Efeito da Argila organofílica na resistência à abrasão	73
Figura 32. Imagens dos desgastes nas placas a) PMMA Puro; b) PMMA/1% Arg Org; c) PMMA/3% Arg Org	74
Figura 33. Imagens dos riscos realizados pelo ensaio de risco de Hoffman (500 μ m) a) PMMA Puro; b) PMMA/1% Arg Org; c) PMMA/3% Arg Org;	74
Figura 34. Mecanismos envolvidos no desgaste de materiais	75
Figura 35. Fotomicrografias obtidas por MEV com aumento de 1000x a) PMMA Puro; b) PMMA/1% de Arg Org; c) PMMA/3% de Arg Org;	76
Figura 36. Medidas apresentadas pelas partículas de argila organofílica e sua identificação química	77
Figura 37. Módulo de Armazenamento (ϵ') do PMMA e dos sistemas com argila organofílica	78
Figura 38. Módulo de Perda (ϵ'') do PMMA e dos sistemas com argila organofílica	79
Figura 39. Fator de perda ($\tan\delta$) do PMMA e dos sistemas com argila organofílica	80

Figura 40. Taxa de queima [mm/min] dos PMMA e dos sistemas com argila	81
Figura 41. Durante o teste de ININFLAMABILIDADE, o sistema PMMA com 3% em peso não pingou enquanto a frente de chama avançava e nem depois de extinguida	82
Figura 42. Curvas de torque em função do tempo dos sistemas com PMMA e 10% dos modificadores de impacto: EMA, EGMA e EMAGMA	82
Figura 43. Curvas de DSC do PMMA e do sistema PMMA/EMA	83
Figura 44. Comparação entre o DSC de um PMMA comum (Acrigel® LEP100, MFI 3,8g/10min) e o DSC do PMMA elastomérico, utilizado na pesquisa.....	84
Figura 45. Curvas de DSC do PMMA e do sistema PMMA/EGMA	86
Figura 46. Curvas de DSC do PMMA e do sistema PMMA/EMAGMA.....	87
Figura 47. Curvas de resfriamento obtidas por DSC dos sistemas PMMA/modificadores de impacto.....	88
Figura 48. FTIR do poli (metacrilato de metila) puro e abaixo, as ampliações de algumas regiões	89
Figura 49. FTIR do PMMA e dos sistemas com os modificadores de impacto.....	90
Figura 50. FTIR do PMMA e dos sistemas com argila e modificadores de impacto.....	92
Figura 51. Difratoogramas dos sistemas PMMA/ modificadores de impacto	94
Figura 52. Avaliação da transparência do PMMA após a mistura com os compatibilizantes.....	95
Figura 53. Efeito da argila nos sistemas com PMMA/EMA	95
Figura 54. Efeito da argila nos sistemas com PMMA/EGMA	96
Figura 55. Efeito da argila nos sistemas com PMMA/EMAGMA	97
Figura 56. Efeito dos Modificadores de Impacto nas Propriedades Mecânicas de Tração, Impacto e de Dureza do PMMA	99
Figura 57. Efeito da argila no sistema PMMA/EMA frente ao ensaio de Tração, Impacto e de Dureza	101
Figura 58. Efeito da argila no sistema PMMA/EGMA frente ao ensaio de Tração, Impacto e de Dureza	102
Figura 59. Efeito da argila no sistema PMMA/EMAGMA frente ao ensaio de.....	104
Figura 60. Comportamento do módulo elástico, da resistência à tração, alongamento até a ruptura, resistência ao impacto e dureza, de todos os sistemas	105

Figura 61. Imagens dos riscos realizados pelo ensaio de risco de Hoffman (500 μ m)	106
Figura 62. Fotomicrografias dos sistemas a) PMMA Puro; b) PMMA/EMA; c) PMMA/EGMA; d) PMMA/EMAGMA	107
Figura 63. Fotomicrografias dos sistemas. a) PMMA Puro; b)PMMA/EMA; c)PMMA/EGMA; d)PMMA/EMAGMA	108
Figura 64. MEV do sistema PMMA/EMA com ampliações de 5000x (a, b) e 10000x (c)	109
Figura 65. MEV do sistema PMMA/EGMA com ampliações de 300x (a), 5000x (b) e 10000x (c)	110
Figura 66. MEV do sistema PMMA/EMAGMA com ampliações de 10000x	111
Figura 67. MEV dos sistemas PMMA/EMA/ARGILA a) PMMA/EMA 1000x; b) PMMA/EMA/1%ARG 1000x; c) PMMA/EMA/3%ARG 1000x; d) PMMA/EMA/1%ARG 10000x; e) PMMA/EMA/3%ARG 10000x;	112
Figura 68. MEV dos sistemas PMMA/EGMA/ARGILA a) PMMA/EGMA 1000x; b) PMMA/EGMA/1%ARG 1000x; c) PMMA/EGMA/3%ARG 1000x; d) PMMA/EGMA/1%ARG 10000x; e) PMMA/EGMA/3%ARG 5000x;	113
Figura 69. MEV dos sistemas PMMA/EMAGMA/ARGILA a) PMMA/EMAGMA 1000x; b) PMMA/EMAGMA/1%ARG 1000x; c) PMMA/EMAGMA/3%ARG 1000x; d) PMMA/EMAGMA/1%ARG 100x; e) PMMA/EGMA/1%ARG 3000x; f) PMMA/EMAGMA 5000x;	114
Figura 70. Módulo de Armazenamento (ϵ') do PMMA com os modificadores de impacto	115
Figura 71. Módulo de Perda (ϵ'') do PMMA com os modificadores de impacto	116
Figura 72. Fator de Perda ($\tan \delta$) do PMMA com os modificadores de impacto	117
Figura 73. Módulo de Armazenamento (ϵ') do PMMA com os modificadores de impacto e argila	118
Figura 74. Módulo de Perda (ϵ'') do PMMA com os modificadores de impacto e argila	119
Figura 75. Fator de Perda ($\tan \delta$) do PMMA com os modificadores de impacto e argila	120
Figura 76. Velocidade de Queima do PMMA e dos sistemas PMMA/modificadores/Argila	121

Figura 77. a) Cor da chama alaranjada, exibida pelos sistemas PMMA/modificadores/argila ; b) Chama diferenciada para os sistemas EGMA e EMAGMA;	122
Figura 78. Dureza Shore D dos sistemas com Alumina	123
Figura 79. Efeito das Aluminas na Resistência à Abrasão	124
Figura 80. Imagens dos desgastes nas placas a) PMMA/alumina sintetizada; b) PMMA/alumina comercial.....	125
Figura 81. Imagens da superfície das placas com alumina.....	125
Figura 82. Imagens dos riscos realizados pelo ensaio de risco de Hoffman (100X)	126

1. INTRODUÇÃO

A busca por soluções tecnológicas e melhoria de processos produtivos, associados ao baixo custo, tem sido o alvo de empresas cujo objetivo é crescer e atender às necessidades do mercado. Neste contexto, o desenvolvimento da ciência e engenharia dos materiais trouxe importantes contribuições, pois tem possibilitado o estudo de novos materiais com desempenho e propriedades diferenciadas para aplicações inovadoras e o aperfeiçoamento de materiais já existentes. Estimulados pelo crescente interesse do mercado, pesquisadores no mundo inteiro vêm desenvolvendo novos materiais, principalmente os materiais híbridos, onde se destacam os nanocompósitos poliméricos (BENVENUTTI et al., 2009).

Os nanocompósitos poliméricos correspondem a uma classe de materiais em que as propriedades, de um modo geral, podem ser melhores que as dos compósitos poliméricos convencionais ou podem ser únicas. Isso ocorre devido ao fato da carga utilizada apresentar dimensões nanométricas (10^{-9} m), o que favorece as interações entre a superfície das partículas e a matriz polimérica. Essas interações podem influenciar a dinâmica molecular do polímero resultando em alterações significativas nas suas propriedades físicas, no seu comportamento térmico e/ou mecânico (ESTEVEZ et al., 2004).

Vários nanocompósitos poliméricos têm sido desenvolvidos ao longo dos anos, dentre os mais estudados estão os desenvolvidos a partir de polímeros termoplásticos, convencionais e de engenharia, com argila s organofílicas (COELHO et al., 2007; ARAÚJO e MELO, 2012). As maiores vantagens desses nanocompósitos em relação aos compósitos tradicionais são: menor densidade e, portanto, possibilidade de fabricação de peças mais leves que aquelas de compósito de matriz polimérica convencional; aumento no módulo de elasticidade e no limite de escoamento em relação ao polímero não carregado, alcançando valores similares aos obtidos em compósitos tradicionais feitos com fibras com menor quantidade de carga. O aumento da rigidez é acompanhado da diminuição da resistência ao impacto em relação àquela observada em compósitos tradicionais; melhoria acentuada de propriedades de barreira para gases e líquidos; aumento da temperatura de distorção térmica; redução da inflamabilidade; transparência óptica, e, em alguns casos, promove a aceleração da reação de vulcanização de elastômeros.

Dentre os nanocompósitos com matriz polimérica, estão os com o poli (metacrilato de metila) (PMMA). Esse polímero, também chamado de vidro acrílico, é um material termoplástico rígido e transparente. Apresenta alta resistência mecânica e estabilidade dimensional, com alto módulo de Young a temperatura ambiente e baixo alongamento até a ruptura. Possui baixa resistência ao impacto, ao risco e à abrasão, características que devem ser melhoradas no uso destes polímeros em várias aplicações comerciais (PENZEL et al., 1992).

Muitos estudos têm sido desenvolvidos em nanocompósitos empregando o poli (metacrilato de metila) como matriz polimérica (AVELLA et al., 2001; KASHIWAGI et al., 2003; AHMAD et al., 2007; ESSAWY, 2008; SILVA, 2013), mas a grande dificuldade é modificá-lo sem comprometer sua transparência. Dentre os trabalhos encontrados na literatura, a maioria dos pesquisadores optou pelas rotas de polimerização *in situ*, via solução ou emulsão (LEE e JANG, 1996; OKAMOTO et al., 2000; CHOI, et al., 2001; HWU et al., 2002; ASH et al., 2004; XIONGWEL et al., 2005; KIMY e WILKIE, 2008). Os que optaram pela mistura física em máquinas extrusoras tiveram dificuldades para conseguir uma boa dispersão das cargas em escala nanométrica (KUMAR e NATARAJAN, 2003; MEDEIROS, 2010; RIBEIRO, 2013; SILVA, 2013). Também, em vários trabalhos, as cargas (partículas) utilizadas foram as disponíveis no mercado e, o foco dos estudos, está relacionado geralmente com a melhoria das propriedades térmicas do poli (metacrilato de metila) ou a sua tenacificação (LEE e JANG, 1996; AVELLA et al., 2001; HWU et al., 2002; KUMAR e NATARAJAN, 2003; ASH et al., 2004; XIONGWEL et al., 2005; AHMAD et al., 2007; CINAUSERO et al., 2008; BROSTOW et al., 2010; SILVA, 2013).

Poucos trabalhos visam entender o comportamento destes sistemas frente a esforços abrasivos, de risco e aumento da dureza, ou visam o uso de cargas como a argila organofílica e a alumina, modificadas ou sintetizadas em laboratório. Esta pesquisa apresenta este diferencial. Utilizou-se uma argila bentonítica local, cujo uso é mais comum em nanocompósitos, que foi modificada com tensoativo iônico de acordo com os procedimentos utilizados pelo grupo de pesquisa em nanocompósitos da UFCG (ARAÚJO e MELO, 2012), e dois tipos de aluminas, uma comercial e uma que foi sintetizada em laboratório (SILVA et al., 2012).

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo desta pesquisa é o desenvolvimento de sistemas híbridos de PMMA com argila bentonítica e com alumina (nanocompósitos) que apresentem melhor resistência à abrasão, ao risco e maior dureza, sem o comprometimento da transparência e de outras propriedades.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

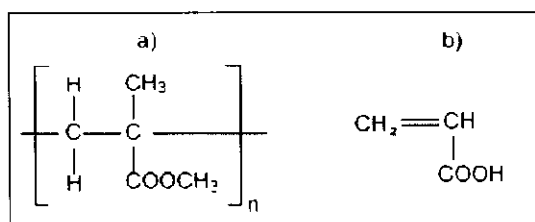
- Modificação da argila com tensoativo iônico e síntese da alumina, com posterior caracterização por análise da CTC, DRX, FTIR e FRX;
- Desenvolvimento de nanocompósitos de PMMA/ argila organofílica através de processamento em misturador termocinético, extrusora dupla-rosca, injetora e prensa hidráulica, com posterior caracterização por ensaio de tração, impacto, dureza, desgaste por abrasão e risco, DMTA, ensaio de inflamabilidade e MEV;
- Desenvolvimento dos sistemas PMMA/ modificadores de impacto/ argila através de processamento em misturador termocinético, extrusora dupla-rosca, injetora e prensa hidráulica, com posterior caracterização por ensaio de tração, impacto, dureza, desgaste por abrasão e risco, DSC, DMTA, ensaio de inflamabilidade, reometria de torque e MEV;
- Desenvolvimento de nanocompósitos de PMMA/ alumina através de processamento em misturador termocinético, extrusora dupla-rosca e prensa hidráulica, com posterior caracterização por ensaio de dureza, desgaste por abrasão e risco;

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. O POLI (METACRILATO DE METILA) (PMMA)

O poli (metacrilato de metila) (PMMA), também chamado de vidro acrílico, é um material termoplástico, rígido e transparente. Apresenta alta resistência mecânica e estabilidade dimensional, com alto módulo de Young a temperatura ambiente e baixo alongamento até a ruptura. É, comercialmente, o mais importante membro de uma gama de polímeros acrílicos que podem ser considerados estruturalmente (Figura 1a) derivado do ácido acrílico (Figura 1b) (BRYDSON, 1999). Estas propriedades podem variar dependendo do *grade*, da incorporação de aditivos e/ou modificadores poliméricos, por exemplo, com características elastoméricas.

Figura 1. Estrutura química: a) Poli (metacrilato de metila); b) Ácido acrílico;



O PMMA, dentre os metacrilatos, é o que apresenta maiores possibilidade de aplicações tecnológicas. Tem substituído o vidro em muitas aplicações, pois é transparente, fácil de ser polido e apresenta maior resistência a impacto. Outras vantagens estão relacionadas com sua menor densidade, o que facilita o manuseio e diminui custos com transporte, e com fato de não gerar estilhaços quando quebrado, garantindo uma maior segurança. É também, um dos principais concorrentes do policarbonato (PC), pois é um plástico de custo relativamente baixo, com excelentes propriedades ópticas, boa resistência a descoloração, perda da transmissão da luz e a agentes atmosféricos. Devido às suas características ópticas é muito usado em vidraças, painéis, letreiros e principalmente em outdoors, pois sua resistência à radiação ultravioleta é muito elevada. Além disso, é comumente empregado na fabricação de lentes de contato e na área odontológica, por ser bioinerte. Dentre as aplicações, as chapas representam uma grande parcela do mercado, sendo oferecidas em uma gama de dimensões, espessuras, cores e padrões especiais.

Assim, atendem às necessidades dos mais diversos segmentos de mercado, tais como sinalização, luminosos, arquitetura, decoração de interiores, mobiliário, urbanismo, portas, janelas, espelhos, utilidades domésticas, coberturas, barreiras acústicas, lavatórios, banheiras, indústria automotiva, médico hospitalar e de uso geral (Figura 2) (SILVA, 2013).

Figura 2. Aplicações do poli (metacrilato de metila)



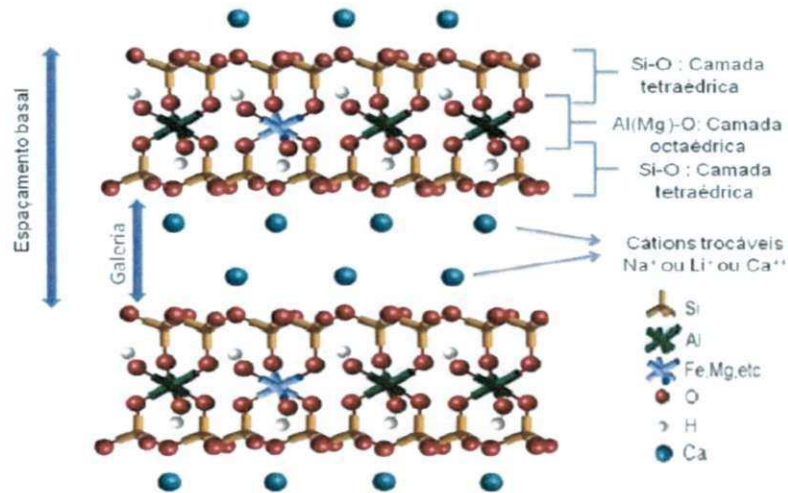
Fonte: <http://www.macplast.com.br>; <http://www.magnanidesign.com.br>

3.2. ARGILAS ORGANOFÍLICAS

Argila é definida de maneira clássica como um material natural, terroso, de granulação fina e que quando umedecida com água apresenta plasticidade. Os minerais constituintes das argilas são os argilominerais. Estes compostos são silicatos hidratados que possuem estrutura em camadas constituídas por folhas contínuas formadas por tetraedros de silício e/ou alumínio e oxigênios e, octaedros de alumínio ou magnésio ou mesmo ferro, oxigênio e hidroxilas. Os principais fatores que controlam as propriedades das argilas estão relacionados com a composição mineralógica dos argilominerais e dos não argilominerais, as distribuições granulométricas das suas partículas, teor em eletrólitos dos cátions trocáveis e sais solúveis, natureza e teor de componentes orgânicos e características texturais da argila (SANTOS, 1989).

Dentre os vários tipos de argila, estão as bentonitas, que podem ser definidas como rochas constituídas essencialmente por um argilomineral montmorilonítico (esmectítico), formado pela desvitrificação e subsequente alteração química de um material vítreo, de origem ígnea, usualmente um tufo ou cinza vulcânica. O termo bentonita foi derivado da localização do primeiro depósito comercial de uma argila plástica nos Estados Unidos. Esta argila apresentava a propriedade de aumentar várias vezes o seu volume inicial na presença de umidade. No Brasil, são utilizados os termos bentonita e bentoníticos para materiais argilosos montmoriloníticos, sem qualquer informação quanto à origem geológica ou à composição mineralógica (BARBOSA et al., 2006; BRITO et al., 2008). A Figura 3 ilustra a estrutura da montmorilonita.

Figura 3. Estrutura da Montmorilonita



Fonte: PAIVA (2008)

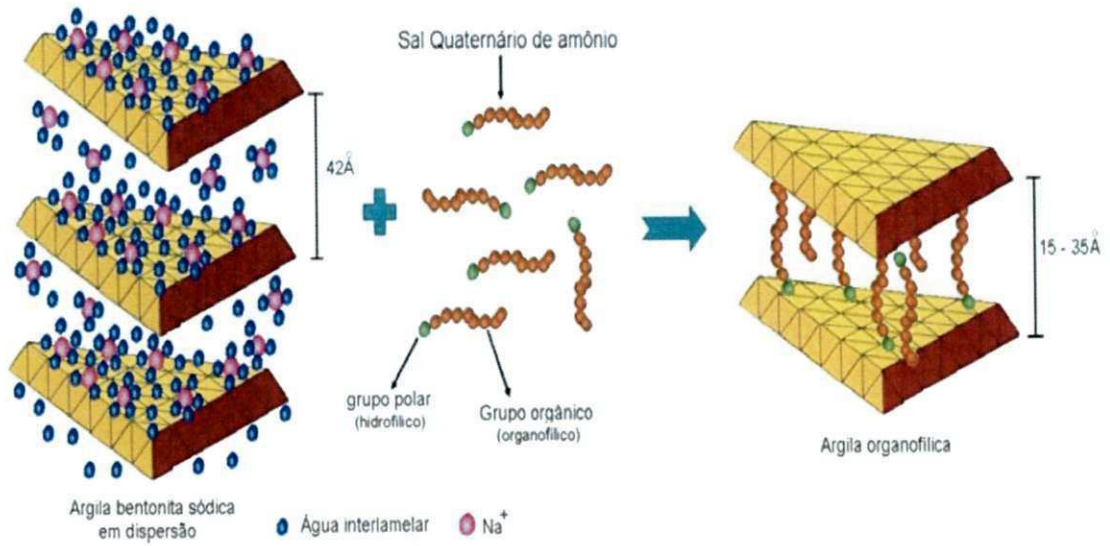
As bentonitas classificam-se segundo seus cátions trocáveis presentes em:

- Homocatiônica: quando há predominância de um tipo de cátion trocável como sódio ou cálcio, sendo chamadas de bentonitas sódicas ou cálcicas, respectivamente;
- Policatiônica: quando não há predominância de um tipo de cátion trocável, cátions como sódio, cálcio, potássio e outros podem estar presentes neste tipo de bentonita em teores equiparados.

Atualmente torna-se cada vez mais frequente a utilização de argilas bentoníticas em pesquisas na área de polímeros, principalmente no desenvolvimento de nanocompósitos, mas a simples mistura física de silicatos em camadas com polímeros pode não formar nanocompósitos. Esta situação é análoga às blendas poliméricas e, em muitos casos, misturas de fases distintas resultam em sistemas imiscíveis, correspondendo tipicamente para os polímeros mais convencionais que uma fraca interação física entre os componentes, orgânico e inorgânico o que conduz a pouca estabilidade das propriedades mecânicas e térmicas. (RAY e OKAMOTO, 2003). Por este motivo pesquisadores vêm tentando aperfeiçoar processos de transformação da argila natural ou sódica em argila organofílica, que quando incorporada em matriz polimérica, pode apresentar uma melhor interação (ARAÚJO e MELO, 2012).

As argilas organofílicas têm sido obtidas a partir da adição de sais quaternários de amônio (com pelo menos 12 ou mais átomos de carbono em sua cadeia) em dispersões aquosas de argilas esmectíticas sódicas. Esses sais possuem um ou dois grupos de hidrocarbonetos de cadeia longa ligados diretamente ao átomo de nitrogênio e constituem um grupo importante de produtos químicos industriais, cujos usos incluem a fabricação de “colóides organofílicos” ou argilas organofílicas (SANTOS, 1992). A adição dos sais quaternários de amônio em dispersões aquosas de bentonitas sódicas, faz com que os cátions sódio da argila sejam substituídos pelos cátions orgânicos do sal, passando-a de hidrofílica para organofílica com caráter hidrofóbico (Figura 4) (PAIVA et al., 2008). Os cátions das moléculas do sal diminuem a tensão superficial das bentonitas e melhoram seu caráter de molhamento por materiais orgânicos. Além disso, cátions do tipo alquilamônio e alquifosfônio podem ter grupos funcionais e reagir com matrizes poliméricas ou, em alguns casos, iniciar a polimerização de monômeros, melhorando a resistência da interface entre as partículas de argila e a matriz polimérica em nanocompósitos argila-polímero (BARBOSA, 2005). A polaridade do sal utilizado e a quantidade em massa do mesmo presente no tratamento organofílico influenciam diretamente na compatibilidade do polímero com a argila organofílica e na facilidade com que o polímero poderá intercalá-la. Como resultante do tratamento com sais quaternários de amônio, na montmorilonita, ocorre aumento da distância entre as camadas de 0,98 para 1,2 a 2,5 nm – conforme o comprimento da cadeia do sal quaternário de amônio. A argila assim obtida não será solúvel em água e será compatível com matrizes poliméricas, desde que tenham sido escolhidos os íons de amônio orgânicos adequados (ARAÚJO et al., 2006; BRITO et al., 2008; PAIVA et al., 2008).

Figura 4. Esquema da introdução do sal orgânico e da substituição dos cátions trocáveis da argila

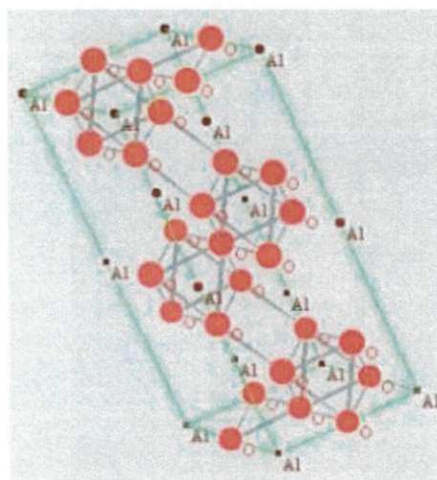


Fonte: MARTINS (2007)

3.3. ALUMINA

O óxido de alumínio (Al_2O_3) (Figura 5) é um composto químico de alumínio e oxigênio. Também é conhecido como alumina, um nome empregado frequentemente pelas comunidades mineira, de cerâmica e da ciência dos materiais. É o principal componente da bauxita, o principal minério de alumínio. Trata-se de um óxido anfótero, reagindo tanto com ácidos quanto com bases. É um excelente isolador térmico e elétrico, mas tem uma condutividade térmica relativamente alta ($30 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) para um material cerâmico. Em sua forma cristalina, chamada coríndon, tem dureza suficiente para ser empregada como abrasivo e como componente de ferramentas de corte. (TONIOLO, 2004).

Figura 5. Estrutura cristalina da Alumina



Fonte: TONIOLO (2004)

A alumina apresenta uma ampla área de aplicação, principalmente nos produtos químicos, farmacêuticos, catalisadores, plásticos, pigmentos, substitutos sintéticos, papéis, cerâmicos aluminosos, refratários, isolantes, abrasivos, eletrônicos, etc. Nos últimos anos, houve um aumento do interesse no desenvolvimento de pós de alumina nanométrica devido ao seu alto potencial de aplicações como revestimentos, abrasivos, suportes de catalisadores, isoladores térmicos, prevenção à poluição, agentes de sinterização de cerâmicos, materiais biocompatíveis para compósitos em

aplicações médicas e dentárias e nanocompósitos para aplicações estruturais e elétricas (Figura 6). Esta matéria-prima apresenta algumas propriedades especiais tais como: alta dureza, alta força mecânica, boa resistência a choques térmicos, etc. Embora a alumina seja um material cerâmico clássico, ela continua a despertar interesse em vários pesquisadores. Vários métodos químicos de síntese têm sido explorados na obtenção deste pó cerâmico, visando principalmente controle de suas características (pureza, morfologia, tamanho médio de partículas e homogeneidade química) (NEIVA et al., 2003).

Figura 6. Aplicações da alumina



Fonte: <http://www.google.com/imagens/alumina>

Os diversos métodos desenvolvidos visando à síntese de nanopartículas podem ser agrupados em dois grandes grupos: síntese via fase gasosa e síntese química via úmida. A geração de nanopartículas de alumina, obtida por síntese via fase gasosa, teve seu desenvolvimento inicial baseada em etapas de evaporação e condensação (nucleação e crescimento) em um gás inerte. Várias outras técnicas têm sido registradas por melhorarem o índice de produção de nanopartículas de alumina, como por exemplo, o processamento via o processamento via aerosol. Nestas, incluem-se a síntese por combustão via chama plasma, ablação a laser, condensação de vapor químico, pirólise de aspersão, etc. Já para a geração de nanopartículas de alumina via rota química úmida, destacam-se as técnicas de processamento sol-gel, síntese por combustão, co-precipitação e *freeze-drying* (EDELSTEIN e CAMMARATA, 1996; TONIOLO, 2004).

Várias características são desejáveis nos métodos de síntese de nanopartículas. De modo geral e simplificado, é desejável que as nanopartículas sejam sintetizadas sem agregação, com elevada pureza e com distribuição de tamanho de partículas próxima da monomodal. Outra característica apresentada por alguns métodos é a elevada expansão de volume e a possibilidade do controle da estequiometria. Uma comparação de métodos de síntese em função desses critérios é feita na Tabela 1.

Tabela 1. Métodos de síntese de nanopartículas de alumina e suas características

Método	Aglomerção	Alta pureza	Sínt. grande volume	Dist. monomodal	Estequiometria preservada
Síntese a vácuo	Sim	Possível	Possível	Não	Não
Sputtering	Não	Sim	Não	Sim	Possível
Condensação via gás inerte	Sim	Não	Sim	Possível	Não
Ablação a laser	Provável	Sim	Possível	Não	Não
Hidrólise na chama	Sim	Não	Sim	Não	Não
Síntese por combustão	Sim	Possível	Sim	Não	Possível
Síntese por condensação	Provável	Não	Sim	Não	Não
Sol-gel	Sim	Sim	Sim	Improvável	Improvável

Fonte: TONIOLO (2004)

Dentre todos os métodos de preparação de pós cerâmicos, a síntese por reação de combustão destaca-se como uma técnica alternativa e bastante promissora. A combustão pode produzir diretamente o produto final ou um precursor sintetizado que necessita de um tratamento térmico subsequente para promover a formação da fase requerida. A base desta técnica de síntese deriva-se dos conceitos termodinâmicos usados na química de propelentes e explosivos, envolvendo a reação de uma mistura redox, contendo os íons metálicos de interesse como agente redutor. A técnica é simples e utiliza uma reação química muito rápida e exotérmica para formar o material. A característica chave do processo é que o calor necessário para conduzir a reação é fornecido pela própria reação e não a partir de fonte externa. Os nitratos metálicos,

fontes de cátions para a formação do óxido metálico, reagem com o combustível redutor, resultando na formação de um pó óxido fino, seco e geralmente cristalino. Enquanto as reações de redução são exotérmicas por natureza e conduzem a uma explosão se não controlada, a combustão da mistura de nitratos metálicos com a ureia geralmente ocorre com uma auto propagação e uma reação exotérmica não explosiva. A grande quantidade de gases formada pode resultar numa chama, que pode alcançar temperaturas elevadas, superior a 1000°C (NEIVA et al., 2003). Comparada aos outros métodos, a síntese por combustão apresenta características interessantes como simplicidade, uma vez que não necessita de muitas etapas, custo relativamente baixo e normalmente, leva ao produto com estrutura e composições desejadas. A síntese por combustão ureia-nitrato apresenta um excelente potencial para a produção de alumina em pó puro. A cristalinidade é excelente, o que leva a utilizações em aplicações necessitam de material cristalino de alta resistência (SHARMA et al., 2012). Além da ureia, vários outros combustíveis têm sido usados na síntese por combustão de óxidos cerâmicos mistos e puros, tais como triazina tetraformol (TFTA, $C_4H_{16}N_6O_2$), hidrazida maléica ($C_4H_4N_2O_2$) e carbohidrazida ($CO(N_2H_3)_2$). Todos estes combustíveis contêm nitrogênio, mas diferem na capacidade de "redução de pó" e na quantidade de gases por eles gerados, fatores que obviamente afetam as características do produto de reação. A ureia tem a mais baixa redução de pó (valência total +6) e produz um pequeno volume de gases (4mols/ mol de ureia). As vantagens de usar a ureia são: disponibilidade comercial, baixo custo e o fato de gerar altas temperaturas, as quais são necessárias para a formação das fases desejadas no produto (NEIVA et al., 2003).

3.4. NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS (MATERIAIS HÍBRIDOS)

Nanocompósitos poliméricos são materiais híbridos, compostos por uma matriz polimérica e uma fase dispersa, nos quais a fase dispersa apresenta pelo menos uma das dimensões em escala nanométrica. Uma das vantagens dos nanocompósitos poliméricos em relação aos compósitos convencionais é que os nanocompósitos podem apresentar propriedades mecânicas e térmicas similares ou superiores aos compósitos convencionais mesmo utilizando uma quantidade baixa de nanocarga. O sucesso na obtenção de tal desempenho consiste na habilidade em esfoliar e dispersá-las, individualmente, dentro da matriz polimérica (ARAÚJO e MELO, 2012).

Para a preparação dos nanocompósitos poliméricos podem ser utilizadas três técnicas diferentes: polimerização *in situ*, em solução e intercalação por fusão. Dentre elas, o método de intercalação por fusão tem sido o mais empregado, pois é possível obter nanocompósitos poliméricos sem a utilização de solventes, reduzindo o número de etapas, riscos ambientais e custo. Além disso, é possível utilizar equipamentos já disponíveis para mistura e processamento de polímeros, como extrusoras e injetoras. O procedimento consiste no aquecimento de uma mistura do polímero e das cargas inorgânicas, a uma temperatura superior ao ponto de fusão para polímeros semicristalinos, ou acima da T_g para os polímeros amorfos. (RODRIGUES et al., 2007).

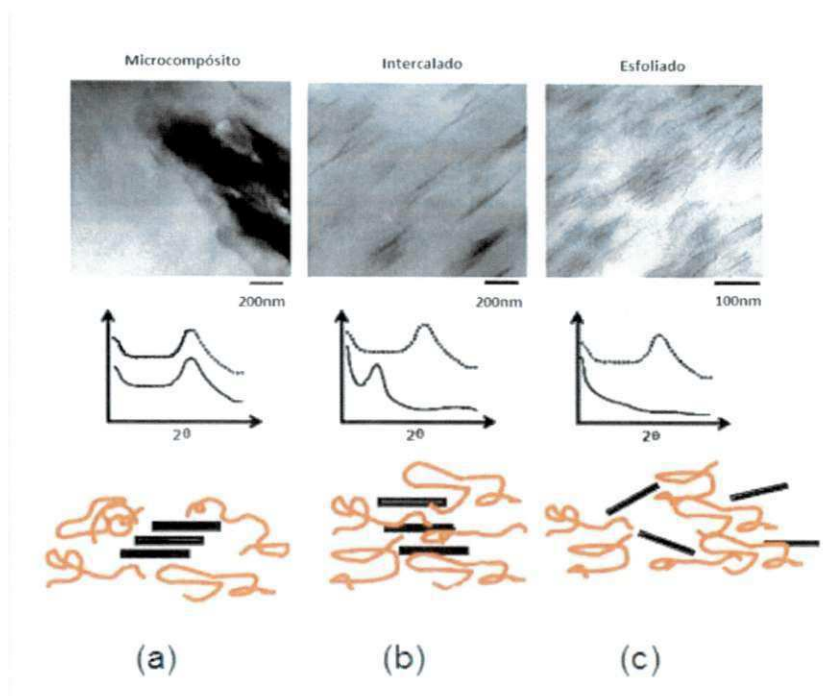
Os nanocompósitos poliméricos que utilizam cargas inorgânicas, especialmente a argila, têm atraído o crescente interesse, tanto da indústria quanto dos meios acadêmicos devido a sua capacidade de melhorar as propriedades dos materiais com pequenas quantidades de carga mineral quando comparadas ao polímero virgem, compósitos convencionais ou micro e macrocompósitos (WYPYCH, 1999; GARCÍA-LÓPEZ et al., 2003; ARAÚJO e MELO, 2012). Entre as características que podem ser melhoradas: elevados módulo de elasticidade (ARAÚJO e MELO, 2012), resistência ao calor (GIANNELIS, 1998; ARAÚJO e MELO, 2012), diminuição da permeabilidade a gases (XU et al., 2001), inflamabilidade (GILMAN et al., 2000; BARBOSA, 2005) e aumento da biodegradabilidade de polímeros (SINHA et al., 2002). O sucesso na obtenção de tal desempenho consiste na habilidade em esfoliar e dispersar, individualmente, as camadas de silicato, com alto fator de forma, dentro da matriz polimérica (ARAÚJO e MELO, 2012).

Na preparação de nanocompósitos polímero-argila por intercalação a partir do estado fundido, o polímero é misturado com a argila organofílica e processado no estado fundido possibilitando a intercalação de suas cadeias entre as camadas da argila. Este processo, foi primeiramente reportado por Vaia e colaboradores (1993). Nesta oportunidade os autores prepararam nanocompósitos através da intercalação direta de poliestireno (PS) em uma montmorilonita modificada com alquilamônio. A estratégia consistiu na mistura do termoplástico no estado fundido com a argila organofílica seguida por tratamento térmico acima da T_g do polímero por várias horas. A intercalação foi monitorada por difração de raios X e mostrou que o pico referente ao plano basal da argila (001) foi sendo deslocado para valores de 2θ menores com o aumento do tempo de tratamento térmico. Fato este, que demonstra o aumento da distância interplanar da argila indicando a ocorrência de intercalação.

Algumas estruturas podem ser formadas, após a síntese do compósito polímero-argila, de acordo com a natureza dos componentes utilizados (argila, agente de acoplagem e matriz polimérica) e o método de preparação (Figura 7):

- Microcompósito: quando as moléculas do polímero não são capazes de intercalar entre as camadas da argila forma-se uma estrutura semelhante à de um compósito convencional (Figura 7a) e a argila terá o comportamento de uma carga, proporcionando pouca ou nenhuma melhoria nas propriedades. Neste caso, não há formação de um nanocompósito verdadeiro;
- Nanocompósito intercalado: a inserção de poucas moléculas da matriz polimérica dentro das camadas do argilomineral ocorre de uma forma em que há um aumento da distância basal das camadas, mas sem destruir o empilhamento natural da argila que é mantido por forças de Van der Waals. (Figura 7b);
- Nanocompósito esfoliado ou delaminado: a quantidade de cadeias intercaladas no espaço interlamelar é suficiente para aumentar a distância basal entre planos a ponto de anular o efeito das forças atrativas entre as lamelas. Nesta situação as camadas passam a se comportar como entidades isoladas umas das outras e são homoganeamente dispersas na matriz polimérica orientando-se aleatoriamente e podendo estar separadas por inúmeros nanômetros. O sistema não apresenta mais nenhum ordenamento (Figura 7c).

Figura 7. Tipos de estrutura dos sistemas polímero/ argila com suas correspondentes imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e seus difratogramas (DRX)



Fonte: PAUL e ROBESON (2008)

O comportamento da alumina na obtenção de compósitos poliméricos também tem despertado o interesse de pesquisadores (BOU et al., 1991; PAPIRER et al., 1991; GODOY et al., 2010; BARBOSA et al., 2012; BARNASKY et al., 2012) pois a alumina possui características interessantes para aplicação industrial, entre elas o baixo custo de matéria-prima e de produção. Também são propriedades de interesse, o ponto de fusão, condutividade térmica superior à maioria dos óxidos cerâmicos, resistência a alta temperatura e rigidez dielétrica (BARNASKY et al., 2012). É bioinerte, com boa resistência a corrosão, alta resistência a compressão e baixo ângulo de molhamento (KAWACHI et al., 2000). A sua baixa densidade é uma das maiores vantagens pois mantém o baixo peso da resina, além da sua cor branca favorecer o seu emprego em situações onde a estética é requerida (EL-MAHDY et al., 2005). Uma das principais aplicações da alumina em nanocompósitos poliméricos está relacionada com a melhoria de propriedades térmicas. Há alguns anos, a alumina trihidratada era o agente retardante de chama mais utilizado e o seu consumo correspondia a 45% do volume total de todos os retardantes de chama consumidos no mundo, a mesma é largamente empregada em materiais processados em temperaturas abaixo de 250°C

(CANAUD et al., 2001). Outra aplicação relevante está relacionada com o seu uso na melhoria das propriedades relacionadas com risco, abrasão e outras propriedades mecânicas (VASSILEVA e FRIEDRICH, 2006; CHEN et al., 2009; OMRANI e ROSTAMI, 2009; OMRANI et al., 2009; LIM et al., 2010; ZHANG, 2010).

A formação de nanocompósitos estáveis depende da termodinâmica dos componentes envolvidos na mistura. A intercalação de argilas por polímeros no estado fundido é governada por princípios termodinâmicos de maneira similar à miscibilidade de polímeros numa blenda polimérica. Vaia e Giannelis (1997) realizaram diversos estudos utilizando Poliestireno (PS) e desenvolveram uma teoria estatística de campo médio para tentar prever a penetração dos polímeros entre as camadas dos silicatos. De acordo com estes estudos, a intercalação ocorre por causa do balanço de fatores entálpicos e entrópicos. O confinamento entre moléculas de polímeros entre o silicato diminui a entropia total do sistema, mas esta diminuição pode ser compensada pelo aumento de graus de liberdade das moléculas do surfactante ao aumentar a distância planar. Os dois fatores resultam em uma variação de entropia quase igual a zero. Desse modo, a intercalação passa a ser governada pela variação de entalpia do sistema (VAIA e GIANNELIS, 1997a, 1997b). Estudos posteriores demonstraram que, quando são utilizadas argilas modificadas, a capacidade de intercalação do polímero depende do comprimento do modificador de superfície. Por um lado, quanto maior o modificador, maior o espaço entre as camadas do argilomineral e, portanto, maior a probabilidade de intercalação. Por outro lado, quanto menor o modificador, menor a sua miscibilidade com o polímero (CHRISOPOULOU et al., 2005).

3.5. NANOCOMPÓSITOS DE POLI (METACRILATO DE METILA)

As principais aplicações do poli (metacrilato de metila) estão relacionadas à confecção de artefatos transparentes, produtos para decoração, construção civil e componentes automotivos. Esse material é muito utilizado em aplicações que exijam transparência em peças com considerável espessura, leveza e resistência ao choque. Entretanto, existem limitações ao uso desse material, como a resistência ao impacto que não é muito alta e a baixa resistência ao risco (RIBEIRO, 2013). Para melhorar sua resistência mecânica são empregados artifícios como a copolimerização com polímeros acrílicos de baixa massa molar aprimorando o desempenho mecânico (HUANG e CHANG, 2003). Além disso, a mistura com elastômeros também aumenta a resistência mecânica (tenacidade) do poli (metacrilato de metila) (DOMMEN et al., 1997). Entretanto, estas técnicas geralmente prejudicam a transparência do material, causando a diminuição da claridade óptica.

Com a finalidade de se obter boas propriedades sem prejudicar a transparência do poli (metacrilato de metila), alguns pesquisadores têm investido no desenvolvimento de nanocompósitos (VAIA et al., 1993; BIASCI et al., 1994; CHOI et al., 2001;) e várias são as cargas utilizadas. Avella e colaboradores (2001) utilizaram carbonato de cálcio (CaCO_3) para aumentar a resistência à abrasão. Kashiwagi e colaboradores (2002) utilizaram sílica nanométrica para melhorar estabilidade térmica, assim como Wang e colaboradores (2010) que utilizaram nanozircônia, também para melhorar propriedades térmicas. Ahmad e colaboradores (2007) utilizaram óxido de silício e titânio e analisaram a influência destas cargas na morfologia e nas propriedades térmicas. Essawy (2008) utilizou caulinita como auxílio na polimerização, Ribeiro (2013) e Silva (2013) utilizaram argila com o objetivo de melhorar propriedades mecânicas. Os diversos estudos comprovam que a presença de nanopartículas dispersas em matriz de poli (metacrilato de metila) melhora suas propriedades mecânicas e térmicas, sem prejuízos para a transparência (LEE e JANG, 1996; OKAMOTO et al., 2000; GAO et al., 2001; HWU et al., 2002; KUMAR et al., 2003; ASH et al., 2004).

Diversos trabalhos na literatura descrevem nanocompósitos com matriz de poli (metacrilato de metila) carregados com argila e alumina. A seguir, são apresentados resumos de alguns que utilizaram estes sistemas.

Lee e Jang (1996) obtiveram nanocompósitos intercalados de poli (metacrilato de metila) e argila, através de polimerização por emulsão. Utilizaram uma argila bentonítica (90meq/100g) tratada com água destilada e carbonato de sódio (Na_2CO_3), cuja quantidade variou de 10 a 50% em massa. Os sistemas com argila mostraram-se termicamente mais estáveis que o polímero puro, pois quanto maior era a porcentagem de argila, maior a estabilidade. A composição que continha 10% de argila foi a que apresentou melhor resistência à tração.

Gao e colaboradores (2001) obtiveram nanocompósitos com argila bentonítica organofílica comercial, através de solubilização do poli (metacrilato de metila) em tolueno e posterior precipitação com n-hexano. A argila melhorou a estabilidade térmica do poli (metacrilato de metila) e proporcionou um aumento na sua temperatura de transição vítrea (T_g) que passou de 82°C para 124°C , o que indica uma provável intercalação das moléculas entre as lamelas da argila.

Choi e colaboradores (2001) obtiveram nanocompósitos com argila esfoliados através de polimerização por emulsão. Utilizaram uma argila bentonítica (119meq/100g) tratada com dois tipos de surfactantes: surfactante reativo contendo amido e ácido sulfônico (AMPS) e outro iônico convencional (DBS-Na). A quantidade de argila variou de 0 a 10% em massa. À medida que se aumentava a quantidade de argila, observava-se um aumento no módulo de armazenamento (ϵ'). As composições que continham o surfactante reativo (AMPS) apresentaram um aumento em sua temperatura de transição vítrea (T_g), enquanto que as composições com o surfactante convencional (DBS-Na) apresentaram queda desta propriedade.

Okamoto e colaboradores (2001) estudaram o efeito de diferentes co-monômeros polares na morfologia apresentada pelo sistema poli (metacrilato de metila) / argila, através de polimerização *in situ* via radicais livres. Utilizaram uma argila bentonítica comercial (86,6meq/100g) modificada com sal quaternário de amônio, cuja quantidade foi de 10% em massa. Comprovou-se que a intercalação foi influenciada pela polaridade do co-monômero. As composições com menores quantidades de co-monômeros polares apresentaram aglomerações de argila. Por outro lado, a introdução de um co-monômero possuindo um grupo amida desempenha um papel importante na delaminação das camadas. Tanto a agregação como as interações entre as lamelas da argila foram alteradas devido à introdução dos co-monômeros polares.

Hwu e colaboradores (2002) obtiveram nanocompósitos de poli (metacrilato de metila) com argila bentonítica modificada organicamente através de polimerização *in situ* ou intercalação direta. Utilizaram uma argila comercial (95meq/100g) modificada com sal quaternário de amônio. Com a inserção da argila no sistema houve melhoria na estabilidade térmica, aumento na temperatura de transição vítrea (Tg) e aumento do módulo de armazenamento (ϵ').

Kumar e colaboradores (2003) prepararam nanocompósitos poli (metacrilato de metila) com 10% de argila por mistura no estado fundido. Utilizaram argilas bentoníticas comerciais com e sem modificação orgânica. Constatou-se que o processo de organofilização da argila interfere no processo de intercalação. A argila sem modificação orgânica não apresentou moléculas do polímero intercaladas, enquanto que as argilas tratadas deram indícios de intercalação. A temperatura de transição vítrea (Tg) da composição com a argila sem tratamento orgânico foi a menor observada, embora as composições das argilas com tratamento também tenham apresentado valores para Tg menores que a do polímero puro. A inserção da argila melhorou estabilidade térmica do Poli (metacrilato de metila). Percebeu-se ainda que quanto maior a polaridade do modificador orgânico maior é o grau de intercalação.

Ash e colaboradores (2004) obtiveram nanocompósitos de poli (metacrilato de metila) com alumina através de polimerização *in situ* via radicais livres. Foi utilizada alumina nanocristalina esférica comercial ($3,6\text{g}/\text{cm}^3$) nas porcentagens de 0,2 a 2,2% em massa. A inserção da alumina no sistema ocasionou uma queda na temperatura de transição vítrea (Tg) de 25°C , com apenas 0,5% da nanocarga. Várias são as teorias apresentadas neste trabalho para explicar a interação das nanopartículas de alumina com o poli (metacrilato de metila), mas o efeito da dispersão e do tamanho das partículas parece ser o motivo das alterações na temperatura de transição vítrea (Tg).

Laachachia e colaboradores (2005) obtiveram nanocompósitos de poli (metacrilato de metila) com vários óxidos metálicos através de mistura no estado fundido. Estudaram o efeito combinado da adição de óxidos metálicos e argilas organofílicas à sistemas compósitos e constataram que pode haver melhorias na estabilidade térmica e na resistência à chama destes materiais. Em 2007, publicaram mais detalhes acerca de seus estudos, tratando especificamente das interações entre o poli (metacrilato de metila) e a alumina, confirmando a atuação desta carga como reforço na estabilidade térmica do polímero (LAACHACHIA et al., 2007).

Xiongwei e colaboradores (2005) obtiveram nanocompósitos de poli (metacrilato de metila) com argila bentonítica intercalados através da fusão do monômero e polimerização em massa. Utilizaram uma argila bentonítica comercial (115meq/100g), cuja quantidade foi de 0 a 1% em massa. A presença da argila ocasionou um aumento no módulo elástico em todas as composições e na resistência ao Impacto, das composições de 0,2 a 0,8% de argila. A temperatura de transição vítrea dos nanocompósitos foi superior a do polímero puro, assim como a estabilidade térmica. A composição com 0,6% de argila foi a que apresentou melhor balanço entre as propriedades mecânicas (Tração e Impacto) e térmicas (Tg).

Kim e Wilkie (2008) obtiveram nanocompósitos esfoliados de poli (metacrilato de metila) com argila bentonítica através de mistura em solução. Utilizaram uma argila bentonítica organofílica comercial, cuja quantidade foi de 0 a 5% em massa, e um retardante de chama (TPP). A argila protegeu o poli (metacrilato de metila) da penetração de oxigênio. A ação do retardante de chama foi complexa, pois por um lado, houve a aceleração do processo de degradação, por outro, o TPP forma uma espécie de superfície protetora de polifosfato que protege o polímero nas fases iniciais da degradação. O efeito somatório da barreira ao oxigênio formada pela nanoargila, produtos de pirólise, formação de uma membrana de proteção, aumento da viscosidade e outros, contribuíram para a melhoria da estabilidade térmica e maior resistência à chama.

Cinausero e colaboradores (2008) estudaram a influência da modificação da superfície da alumina na estabilidade térmica e na resistência à chama do poli (metacrilato de metila), cujas amostras para estudo foram preparadas por mistura de *pellets* do polímero junto com alumina, em um misturador interno tipo *Haake*. Foram obtidos nanocompósitos de poli (metacrilato de metila) com alumina bem dispersas e que exibiram melhor estabilidade térmica e resistência à chama.

Medeiros (2010) realizou estudos acerca de nanocompósitos de poli (metacrilato de metila) com argila obtidos por mistura no estado fundido. Utilizou uma argila bentonítica nacional, conhecida como Bofe, que foi tratada com peróxido de oxigênio para remoção de matéria orgânica e ácido acrílico com objetivo de aumentar a afinidade entre a argila e o polímero. Foram preparados concentrados de argila através da solubilização do poli (metacrilato de metila) em acetona e a mistura foi realizada em extrusora dupla-rosca e monorosca. A quantidade de argila utilizada foi

de 0 a 8% em massa. Os resultados obtidos foram os seguintes: compósitos não intercalados, temperatura de transição vítrea sem alterações significativas, aumento do módulo elástico com adição da argila e queda na resistência à tração e ao impacto.

Brostow, Dutra, Souza e colaboradores (2010) apresentaram estudos relacionados com a resistência à abrasão do poli (metacrilato de metila). Foram produzidos nanocompósitos de poli (metacrilato de metila) com argila bentonítica nacional, variando a concentração de argila entre 0 e 5% em massa. Com o aumento da quantidade de argila, o atrito dinâmico dos nanocompósitos aumenta, devido à natureza pegajosa da argila. A taxa de desgaste exibe um mínimo com 1% de argila, agindo como reforço uma vez que as partículas de argila ficam bem dispersas. Quando aumentamos a porcentagem de argila, as aglomerações começam a se manifestar e a taxa de desgaste aumenta.

Entre os estudos mais recentes de poli (metacrilato de metila) com argila estão os de Ribeiro (2013). Em seus estudos foram utilizados dois tipos de poli (metacrilato de metila), comum e outro com propriedades elastoméricas, e seis tipos de argila s comerciais organofílicas, variando a concentração de argila entre 0 e 3% em massa. Foi observada a influência do teor e do tipo de argila na estrutura e nas propriedades dos novos materiais. Constatou-se que é possível obter nanocompósitos poli (metacrilato de metila) / argila intercalados e esfoliados utilizando extrusora monorosca, com propriedades importantes para indústria, sem modificar o processo produtivo e conseqüentemente sem aumentar custos de produção. Houve um aumento nos módulos de elasticidade em todas as misturas, independente do tipo de argila e polímero usados, porém não foi muito expressivo. A concentração da argila também teve pequena influência nessa propriedade. A resistência a tração dos materiais produzidos com PMMA comum foi menor que a do polímero puro, em todas as amostras. Entretanto, para os nanocompósitos produzidos com PMMA elastomérico, a adição das argila s, independente do tipo e concentração utilizados, praticamente não afetou a resistência a tração. Houve um aumento da dureza do poli (metacrilato de metila) com a adição da argila mas não houve alterações nas propriedades térmicas.

Nota-se que há grande interesse no desenvolvimento de nanocompósitos de poli (metacrilato de metila) com as nanocargas que foram utilizadas neste trabalho, pelas

várias pesquisas que já foram feitas e as que estão em desenvolvimento, mas não foram encontrados trabalhos que seguiram exatamente o mesmo percurso e que tem o mesmo objetivo a que este se propõe, a melhoria da resistência à abrasão, ao risco e maior dureza. Para a incorporação da argila e da alumina, a maioria dos pesquisadores opta pela polimerização *in situ* via radicais livres, via solução, por emulsão, etc., enquanto que este trabalho optou-se por mistura no estado fundido, com auxílio de extrusora e injetora, processo adotado pela maioria das indústrias produtoras de artefatos poliméricos. Em grande parte dos trabalhos encontrados, fez-se uso de nanocargas disponíveis no mercado, algumas importadas, implicando em altos custos para a pesquisa, enquanto que neste trabalho foram estudadas possíveis aplicações para produtos nacionais que implicam em baixos custos e a valorização do que há disponível em nosso país.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MATERIAIS

MATRIZ POLIMÉRICA

Como matriz polimérica utilizou-se o poli (metacrilato de metila) (PMMA) tenacificado Acrigel® ECP800 com índice de fluidez 1,1 g/10min (230°C/ 3,8kg) (ASTM D 1238) e densidade 1,19 g/cm³ (ASTM D-792), fornecido pela Unigel Plásticos S/A (Anexo A).

CARGAS CERÂMICAS

Cargas estruturais escolhidas para produção dos nanocompósitos:

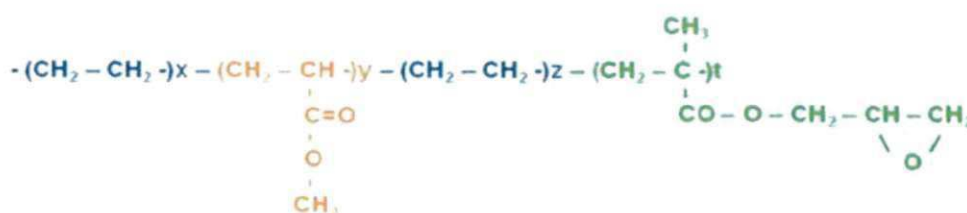
- Argila bentonítica comercial, denominada localmente como variedade chocolate, fornecida pela União Brasileira de Mineração (UBM), cuja fonte fica no estado da Paraíba (Anexo B);
- Alumina (99,9% de Al₂O₃), de tamanho nanométrico, cuja síntese foi feita por combustão do Nitrato de alumínio nonahidratado (Al(NO₃)₃.9H₂O) da Vetec, PM=375,13 (Anexo C), e Ureia ((NH₂)₂CO) da Vetec, PM=60,06 (Anexo D). A síntese, processamento e caracterização foram realizados na Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos;
- Alumina Hidratada 839 (Al₂O₃.3H₂O), fornecida pela ALCOA (65,2% de Al₂O₃), com propriedades de retardância à chama (Anexo E);

TENSOATIVO

- Tensoativo iônico, utilizado para organofilizar a argila bentonítica, denominado Praepagen WB® (cloreto de estearil dimetil amônio), foi fornecido no estado de gel com quantidade de matéria ativa constituída de aproximadamente 75%, fabricado pela Clariant, Recife-PE (Anexo F). Sua estrutura molecular é apresentada na Figura 8.

- O Terpolímero de etileno – acrilato de metila – metacrilato de glicidila (EMA-GMA), contendo 24% acrilato de metila e 8% de metacrilato de glicidila, Lotader® AX 8900 (IF= 6 g/10min), densidade de 0.95 g/cm³, módulo de Young, E=8 MPa, fornecido pela Arkema (Anexo I), cuja estrutura molecular é apresentada na Figura 11.

Figura 11. Estrutura molecular do terpolímero de etileno – acrilato de metila – metacrilato de glicidila (EMA-GMA)



4.2. MÉTODOS

4.2.1. MODIFICAÇÃO E SÍNTESE DAS CARGAS CERÂMICAS

ORGANOFILIZAÇÃO DA ARGILA

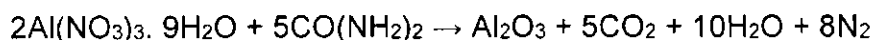
A argila bentonítica foi modificada organicamente através de uma reação de troca iônica em meio aquoso, usando o tensoativo iônico Praepagen WB®, de acordo com sua capacidade de troca de cátions, segundo metodologia utilizada por Martins (2007) e Araújo e Mélo, (2012). Preparou-se uma dispersão contendo 768ml de água destilada e 32g de argila, sendo a argila adicionada aos poucos com agitação mecânica concomitante e após a adição de toda a argila, a agitação foi mantida por 20 minutos. Em seguida, adicionou-se uma solução contendo água destilada e o tensoativo iônico. A agitação foi mantida por mais 20 minutos. Terminada essa etapa, a solução foi mantida à temperatura ambiente por 24 horas. Após esse tempo, o material obtido foi lavado com 2000ml de água destilada e filtrado para ser retirado o excesso de tensoativo, empregando-se funil de Buchner com kitassato, acoplado a uma bomba de vácuo com pressão de 635 mmHg. Os aglomerados obtidos foram secados em estufa a 60°C ± 5°C, por um período de 48 horas e por fim, desaglomerados com o auxílio de almofariz até a obtenção de materiais pulverulentos

os quais foram passados em peneira ABNT nº 200 (D=74µm) para serem posteriormente caracterizados.

SÍNTESE DA ALUMINA

O processo de síntese da alumina foi realizado por meio da reação de combustão, conforme as Equações 1 e 2, entre o Nitrato de Alumínio Nonahidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), que é a fonte dos cátions para a produção do óxido metálico, e a Ureia ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$), que é o combustível redutor (FREITAS et al., 2006; SHARMA et al., 2012). Segundo metodologia utilizada por Silva e colaboradores (2012), para a produção de 100g, utilizou-se 71,41g de Nitrato de Alumínio e 28,58g de Ureia. Para a realização da reação de combustão, a proporção da mistura inicial de cada reagente foi calculada de acordo com as valências dos elementos reativos estabelecida pela estequiometria de acordo com os conceitos da química dos propelentes e explosivos. Misturou-se os dois componentes manualmente, em um recipiente de alumínio apropriado para a realização do processo de combustão. A mistura foi aquecida inicialmente sobre uma placa de aquecimento, onde rapidamente entrou em ebulição e tornou-se viscosa. Com a continuidade do aquecimento, a solução aumentou de volume e tornou-se espumosa. Uma grande quantidade de gases começou a se desprender e foram liberados até acontecer a autoignição (combustão). Após o início da combustão (aparecimento de uma chama luminosa), o pó de alumina começa a se formar na forma de flocos esvoaçantes. Durante todo o processo de combustão, a temperatura da reação foi monitorada com o auxílio de um pirômetro, que apresentou máximos próximos de 450°C na combustão. Um resumo do processo de síntese pode ser observado na sequência de fotos apresentadas na Figura 12.

(1) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ e $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$:



(2) Dissociação Térmica do $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$:

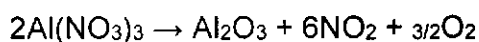
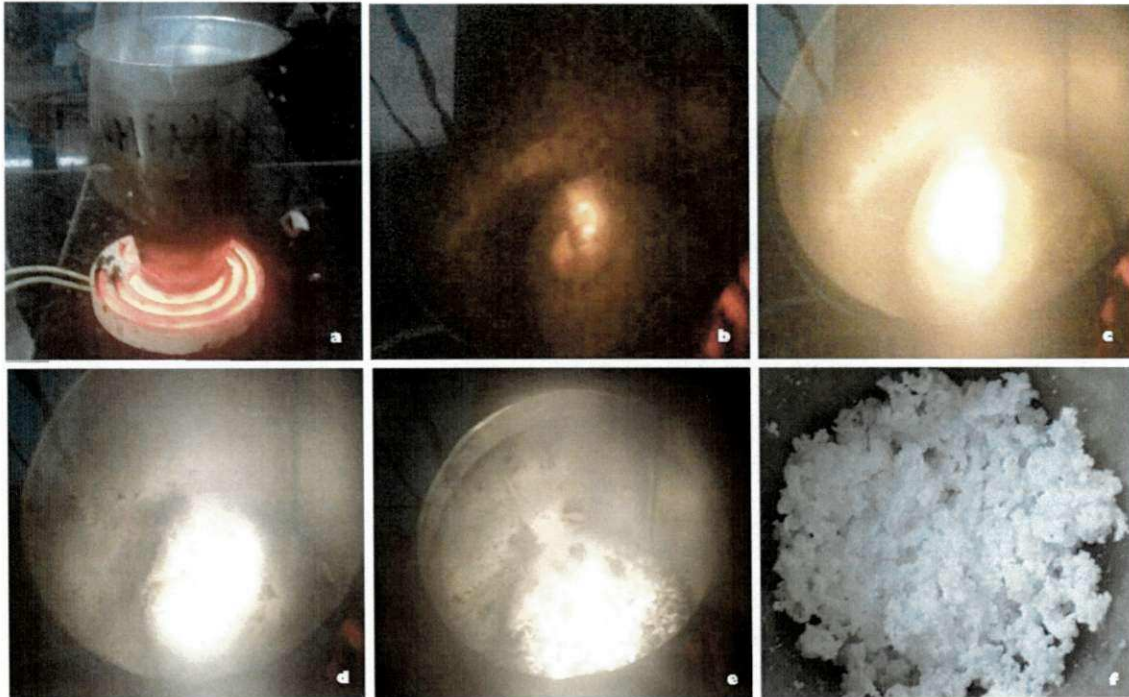


Figura 12. a) Aquecimento da mistura; b) Autoignição da espuma após alguns minutos de ebulição; c) Aumento da luminosidade da chama, que surge após a autoignição; d) Aparecimento dos flocos de Alumina; e) Flocos esvoaçando; e) Produto final obtido;



Fonte: Arquivo pessoal

4.2.2. CARACTERIZAÇÃO DAS CARGAS CERÂMICAS

DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE TROCA DE CÁTIONS (CTC)

Foi determinada a CTC da argila chocolate a partir do método de adsorção de azul de metileno, descrito por Ferreira e colaboradores (1972), segundo a norma ASTM C 837-84.

FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)

As análises químicas da argila, modificada e não modificada com o tensoativo iônico, e da alumina sintetizada foram realizadas por FRX pelo método semiquantitativo, em forma de pó, sob atmosfera de nitrogênio. O equipamento utilizado foi o modelo EDX 700 da marca SHIMADZU.

ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DE INFRAVERMELHO (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas com os pós das argilas e da alumina, em um espectrômetro Nicolet AVATAR TM 360 ESP, varredura de 4000 e 400 cm^{-1} .

DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

As análises de DRX foram conduzidas em aparelho XRD-6000 Shimadzu, utilizando-se radiação $K\alpha$ do cobre, tensão de 40KV, corrente de 30mA, varredura entre 2θ de 1,5° a 30° para a argila e de 10 a 80° para as aluminas, com velocidade de varredura de 2°/min.

4.2.3. DESENVOLVIMENTO DOS NANOCOMPÓSITOS (HÍBRIDOS)

OBTENÇÃO DE CONCENTRADOS

Quando se deseja incorporar materiais inorgânicos e pulverulentos em matrizes poliméricas e o processamento não permite fazê-lo sem perdas significativas de material, faz-se necessário a preparação prévia de concentrados ou do chamado *masterbatch*. Para a preparação dos concentrados, o poli (metacrilato de metila) foi seco em estufa a vácuo por 15h, a 60°C e, utilizando-se um misturador fechado do tipo termocinético, da M. H. equipamentos LTDA, modelo 4651, foram preparados concentrados com as cargas cerâmicas e o polímero. Em seguida, os concentrados foram triturados em um moinho de facas.

EXTRUSÃO

O poli (metacrilato de metila) puro e os concentrados com as cargas cerâmicas, foram colocados em estufa a vácuo por 15 h, a 60° C e processados, juntos para algumas composições e misturados com os modificadores de impacto em outras composições, em uma extrusora dupla-rosca corrotacional, ZSK de 18 mm e L/D=40, da Cooperion-Werner-Pfleiderer, com os seguintes parâmetros: 200°C na primeira zona e 220° nas demais, velocidade de rotação de 250 rpm e taxa de alimentação de 4 kg/h. A mistura entre os componentes foi feita manualmente, antes da extrusão, e as composições escolhidas são apresentadas na Figura 13. Na Figura 14 é

apresentado o perfil de rosca da extrusora de dupla-rosca utilizada e seus respectivos elementos mistura montados para melhor incorporação dos componentes na produção de nanocompósitos, junto com imagens do material durante e após a extrusão. Após o processo de extrusão, o material foi seco em estufa com circulação de ar por 4h, a 60°C, para remoção da umidade absorvida durante o banho em água realizado no processo de extrusão.

Figura 13. Composições escolhidas para produção dos nanocompósitos

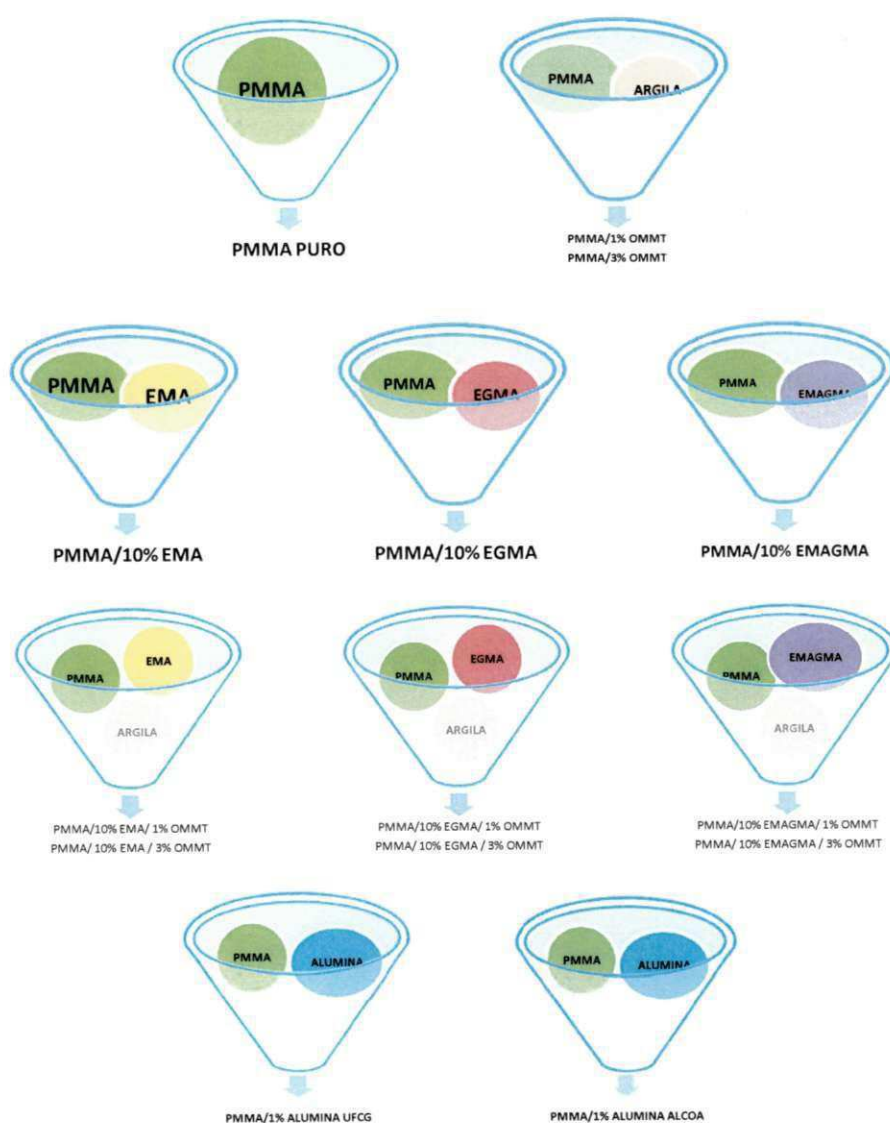
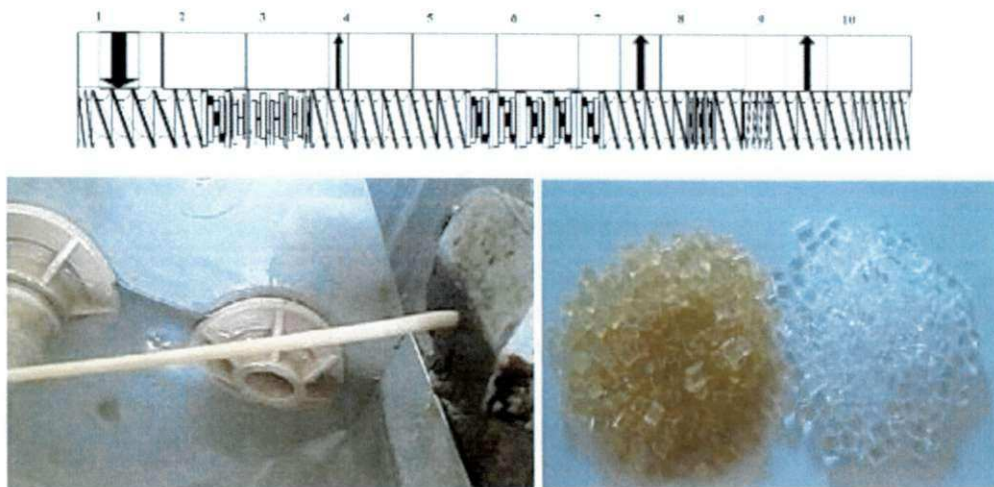


Figura 14. Perfil de rosca utilizado na extrusora corrotativa e o processo de extrusão



Fonte: Arquivo pessoal

INJEÇÃO

Após extrusão, o material foi colocado em estufa a vácuo por 15 h, a 60° C e processados em injetora FLUIDMEC H3040, com os seguintes parâmetros: temperatura das zonas de 210° C e 190° C, temperatura do molde de 20° C, dosagem de 20% e tempo de injeção de 6s. A aparência do fluxo do material na injetora pode ser observada nas imagens da Figura 15, bem como a aparência dos corpos de prova obtidos.

Figura 15. Injeção do material e seus respectivos corpos de prova



Fonte: Arquivo pessoal

PRENSAGEM

Para realização de ensaios abrasivos, fez-se necessária a confecção de placas de tamanho 10cm x 10cm. Para obtenção destas placas, fez-se a fusão prévia do material, através de um misturador fechado do tipo termocinético, da M. H. equipamentos LTDA, modelo 4651, e sua posterior prensagem em prensa hidráulica, com temperatura de prensagem variando de 200 a 250°C. Na Figura 16 são apresentadas imagens de algumas das placas obtidas por prensagem.

Figura 16. Placas obtidas por prensagem de PMMA Puro, PMMA com 3% de argila e PMMA com Alumina da UFCG, respectivamente



Fonte: Arquivo pessoal

Não foi possível confeccionar placas com as composições que continham os modificadores de impacto, pois os mesmos causavam fraturas nas placas, durante a retirada do molde utilizado para a prensagem. Na Figura 17 são apresentadas imagens das fraturas ocasionadas pela inserção dos modificadores de impacto.

Figura 17. Placas fraturadas de PMMA/EMA/Argila e PMMA/EGMA, respectivamente.



Fonte: Arquivo pessoal

4.2.4. CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS (HÍBRIDOS)

REOMETRIA DE TORQUE

A caracterização reológica foi realizada em um Reômetro de Torque System 90 da Haake-Büchler a 60 rpm, por 20 minutos, sob temperatura de 220°C. Os modificadores de impacto foram adicionados após 5 minutos de mistura do poli (metacrilato de metila).

ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DE INFRAVERMELHO FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas com raspas de material, em um espectrômetro Nicolet AVATAR TM 360 ESP, varredura de 4000 e 400 cm^{-1} .

DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

As análises de DRX foram conduzidas em aparelho XRD-6000 Shimadzu, utilizando-se radiação $K\alpha$ do cobre, tensão de 40KV, corrente de 30mA, varredura entre 2θ de 2° a 30° e velocidade de varredura de 2°/min.

ENSAIO MECÂNICO DE TRAÇÃO, IMPACTO E DUREZA

Os ensaios de resistência à tração foram realizados em um equipamento LR 10K da LLOYD Instruments, operando a uma velocidade de 50 mm/min, de acordo com a norma ASTM D 638. Os ensaios de resistência ao impacto IZOD foram realizados em equipamento do tipo RESIL 5,5 da CEAST e pêndulo de 2,75J, de acordo com a norma ASTM D 256. Os entalhes de 2,5 mm foram feitos em um entalhador NOTSCHVIS da CEAST. O ensaio de dureza foi realizado em um durômetro analógico Shore D da Woltest, apenas para avaliação qualitativa da dureza apresentada pelos materiais.

DESGASTE POR ABRASÃO

Para determinar a resistência por abrasão das chapas, dos materiais confeccionadas, foi utilizado equipamento da Taber Industries, modelo 5135 abraser (Rotary plataforma abraser), do Laboratório de Compósitos da Universidade Federal

do Rio Grande do Norte (UFRN) (Figura 18). O ensaio foi realizado de acordo com a norma ASTM D4060-95. O rebolo utilizado foi o CS-10, com peso padrão de 1000g e o teste foi realizado com 100 ciclos.

Figura 18. Imagens do ensaio de abrasão, realizado na UFRN



Fonte: Arquivo pessoal

O resultado deste ensaio é dado na forma de índice de desgaste (I) de acordo com Equação 3:

(3)

$$I = \frac{(A - B)1000}{C}$$

Onde:

A=Peso da amostra antes do ensaio de abrasão [mg]

B=Peso da amostra após o ensaio de abrasão [mg]

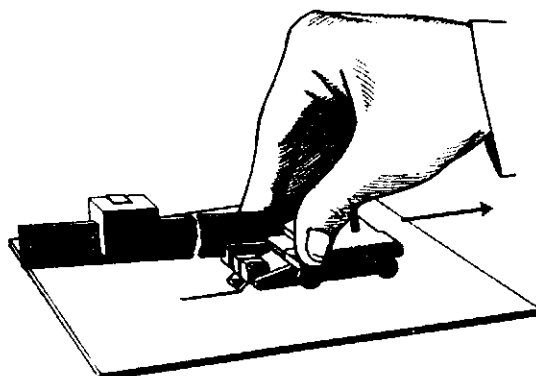
C=Número de ciclos utilizados no ensaio

ENSAIO DE RISCO DE HOFFMAN

O ensaio de risco de Hoffman é um ensaio bastante antigo utilizado na indústria de tintas e revestimentos. A Figura 19 mostra o instrumento original desenvolvido para

a realização do teste. O equipamento consiste em um carro com uma viga em balanço na qual desliza um peso padrão. A ferramenta de risco é uma ponta de aço endurecido em ângulo de 45° com a superfície a ser riscada. A ponta é conectada à viga e a carga aplicada sobre a ferramenta é definida variando-se a posição do peso e, conseqüentemente, o braço de alavanca. Cargas entre 0 e 250g são utilizadas para definir a resistência ao risco de uma superfície qualquer. Cargas mais altas, de até 2500g são utilizadas para atravessar completamente o revestimento até a superfície base para medir propriedades de adesão ou grau de cura de um revestimento. No ensaio, o equipamento completo deve ser segurado firmemente contra a superfície a ser testada para garantir um contato uniforme entre a ponta de aço e o revestimento, e então se desliza o equipamento na direção contrária ao ângulo de contato (KOLESKE, 1995).

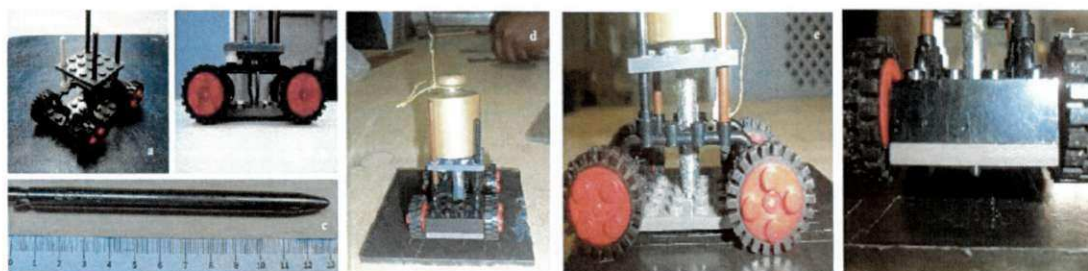
Figura 19. Equipamento para ensaio de risco de Hoffman



Fonte: KOLESKE (1995)

O ensaio de risco foi realizado com um aparelho, desenvolvido por pesquisadores da Universidade do Rio Grande do Norte (UFRN), baseado no equipamento do ensaio de risco de Hoffman. O equipamento consiste em um carro contendo um peso padrão de 200g aplicado sobre uma superfície deslizante com riscador de aço comercial da marca Cortag. Com o movimento do carro, a agulha risca o material. Os riscos produzidos foram posteriormente analisados através de microscopia óptica, no Laboratório de Certificação de Biomateriais (CERTBIO) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), e suas larguras médias foram medidas com o auxílio de um software. Na Figura 20 são apresentadas imagens do aparelho utilizado e do ensaio realizado.

Figura 20. a,b) Equipamento utilizado no ensaio de risco; c) Riscador comercial Cortag utilizado; d) Peso de 200g colocado em cima do equipamento; e,f) Riscos realizados durante o ensaio;



Fonte: SILVA (2013) (a, b e c) e Arquivo pessoal

MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Foram realizadas análises morfológicas através de fotomicrografias obtidas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), o SSX 550 Superscan – Shimadzu, utilizando uma tensão de 15kv. As superfícies de fratura das amostras entalhadas foram recobertas com ouro usando um SPUTTER COATER SCDO 50 da BAL-TEC.

CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

As medidas DSC foram realizadas em aparelho DSC Q 20 da TA Instruments. As medidas foram realizadas na faixa de 20°C a 250°C, operando-se a um taxa de aquecimento de 10°C/min, vazão de nitrogênio (N₂) de 50mm³/s. Foi utilizado um porta amostra de alumínio fechado e o peso da amostra foi de aproximadamente 5mg.

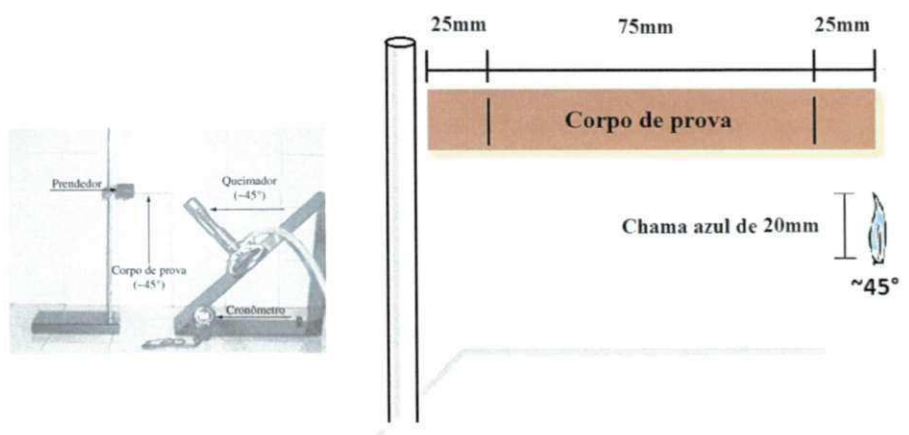
ANÁLISE TÉRMICA DINÂMICO-MECÂNICA (DMTA)

As análises por DMTA foram realizadas sob atmosfera de nitrogênio em um Reômetro Physica MCR 301 da Anton Paar. A faixa de temperatura utilizada foi de 28°C a 160°C, frequência de 1Hz, amplitude de deformação de 0,1% e taxa de aquecimento de 5°C/min.

TESTE DE INFLAMABILIDADE HORIZONTAL (UL 94 HB)

O ensaio é aplicado para materiais que continuam a queimar e propagam a chama após a retirada da chama inicial. É utilizado com o objetivo de classificar como HB o material polimérico com uma velocidade de queima abaixo de um valor mínimo especificado (40mm/min). A execução é dada por corpos de prova injetados, de modo a apresentarem a normalização da *Underwrites Laboratories*, (Norma UL 94). As dimensões dos corpos de prova são as seguintes: 125 ± 5 mm de comprimento, $13 \pm 0,5$ mm de largura e espessura mínima de $3,0 \pm 0,2$ mm. Em média 5 corpos de prova foram testados. Na Figura 21 são apresentados os aparatos necessários para a realização do ensaio bem como as marcações que devem ser feitas nos corpos de prova a serem testados.

Figura 21. Aparato para determinação da inflamabilidade HB



Fonte: BARBOSA (2009) e arquivo pessoal

A taxa de queima linear “V”, medida em milímetros por minuto para cada corpo de prova, foi calculada usando-se a Equação 4:

$$(4) V = 60 L/t$$

Onde:

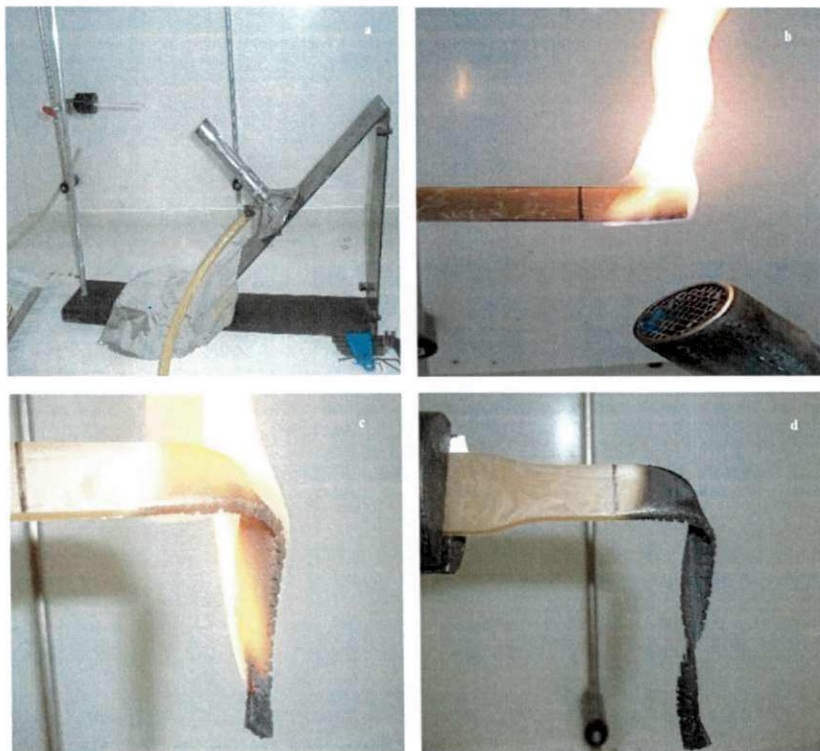
V = taxa de queima linear em mm/minuto

L = comprimento danificado no corpo de prova, em milímetros.

t = tempo em segundos.

Na Figura 22 são apresentadas imagens do teste de inflamabilidade realizado.

Figura 22. Teste de inflamabilidade segundo a norma UL 94 a) Montagem dos equipamentos; b) Aplicação da chama; c) Propagação da frente de chama ao longo do corpo de prova; d) Extinção da frente de chama ao atingir marca de 100mm;



Fonte: Arquivo pessoal

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA NATURAL E ORGANOFÍLICA

CAPACIDADE DE TROCA DE CÁTIOS (CTC)

O resultado da CTC da argila é um fator importante na escolha da bentonítica a ser tratada com o sal quaternário de amônio. De acordo com a literatura (PAIVA, MORALES e DIAZ, 2008) quanto maior a CTC, maior será a troca dos cátions, presentes nas galerias das bentoníticas, por ions alquil amônio. Conseqüentemente, maior será o espaçamento entre as galerias da argila, visto que moléculas orgânicas longas (Praepagen WB® com cadeias entre 16 e 18 carbonos) substituem esses cátions, aumentando as chances das cadeias da matriz polimérica penetrarem nestas galerias. A quantidade de intercalante ligado à superfície das lamelas da argila é limitada pela capacidade de troca de cátions da argila.

Para a argila bentonítica do tipo chocolate utilizada neste estudo, a CTC determinada foi de 92 meq/100g, que corresponde à quantidade de cátions que a argila chocolate pode adsorver ou trocar. Portanto, o teor de tensoativo utilizado foi baseado neste valor, conforme utilizado em outros trabalhos do grupo de pesquisa da UFCG (ARAÚJO e MELO, 2012).

FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)

Na Tabela 2, são apresentados os resultados da composição química da argila natural e organofílica, obtidos após análise realizada por fluorescência de raios-X.

Tabela 2. Composição Química da Argila antes e depois da organofilização

Componentes	Argila Natural (%)	Argila organofílica (%)	Efeito do Tensoativo
SiO ₂	58,64	58,87	Cte
Al ₂ O ₃	23,18	23,01	Cte
Fe ₂ O ₃	11,58	10,59	Diminuição
MgO	-	2,79	Aumento

SO₃	2,32	1,09	Diminuição
CaO	1,56	1,08	Diminuição
TiO₂	1,29	1,27	Diminuição
K₂O	0,88	0,77	Diminuição
BaO	0,44	0,39	Diminuição
MnO	0,05	0,06	Cte
Cr₂O₃	0,05	0,04	Diminuição
ZrO₂	-	0,01	Cte
ZnO	0,02	0,02	Cte
SrO	0,02	0,02	Cte
Y₂O₃	0,09	0,01	Diminuição
CO₂	-	-	Cte

Nota-se que a argila chocolate tem um teor de ferro bem elevado, comparada com outras argilas, o que é característico das argilas do município de Boa Vista – PB e que explica sua coloração mais avermelhada que muitas espécies de bentonitas. Um alto teor de ferro na composição da argila contribui para a redução da temperatura de desidroxilação, diminui a sua estabilidade térmica e contribui para degradação de algumas matrizes poliméricas (LEITE et al., 2000).

As bentonitas provenientes do município de Boa Vista – PB são cálcicas e o seu uso industrial exige que sejam ativadas com carbonato de sódio (barrilha), para serem transformadas em sódicas. Para realizar o processo de organofilização, geralmente, são escolhidas bentonitas predominantemente sódicas, pois o processo consiste na modificação superficial da argila com a substituição de seus cátions trocáveis, presentes em suas galerias, e o cátion Na⁺ é mais facilmente trocável por cátions orgânicos de sais quaternários de amônio, por ser monovalente. É devido a isso que, ao se fazer a avaliação da eficácia do processo de organofilização através de FRX, observa-se o que ocorre com os teores de sódio (Na₂O), apresentados pela argila antes e depois do processo (PAIVA et al., 2008; ARAÚJO E MÉLO, 2012). No entanto, nota-se que a argila em uso, no seu estado natural, não apresenta nenhum teor de

Na₂O. Este resultado indica que a argila utilizada não é sódica, e sim, policatiónica, conforme a presença de teores de cálcio e potássio (SILVA et al., 2012), o que não impediu que a mesma fosse organofilizada, pois houve a redução destes após organofilização e a confirmação pelos métodos de caracterização de FTIR e DRX.

ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DE INFRAVERMELHO (FTIR)

Os espectros obtidos na região do infravermelho, da argila natural e da argila tratada com Praepagen WB[®], são apresentados na Figura 23, e as bandas de absorção e seus respectivos modos vibracionais são apresentados na Tabela 3.

Figura 23. FTIR da (a) argila natural e (b) argila organofilica

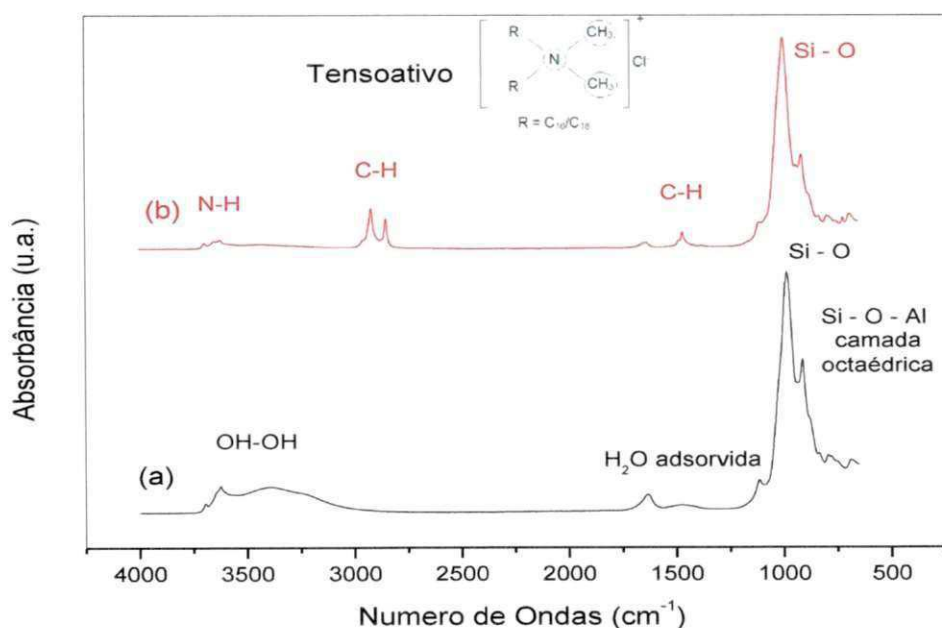


Tabela 3. Descrição das bandas de absorção da argila natural e organofílica

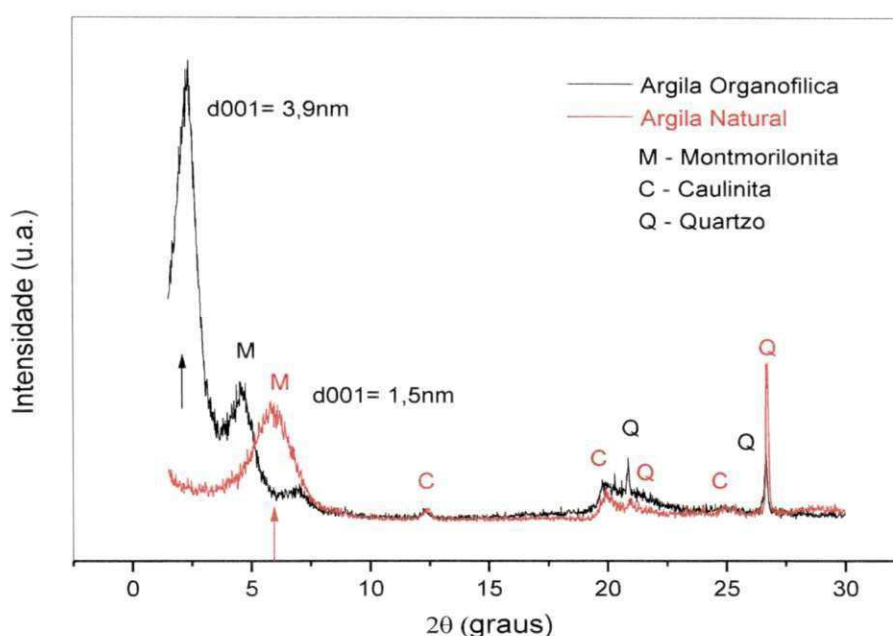
Amostra	Nº. de Ondas (cm ⁻¹)	Modos Vibracionais
Argila Natural	3625 até 3400	Bandas referentes aos grupos OH e à água adsorvida
	1642	Banda referente à água adsorvida
	990	Banda referente às ligações Si-O
	920 até 645	Bandas referentes às camadas octaédricas Si-O-Al
Argila organofílica	3632	Presença de grupos NH
	3000 até 2848	Bandas referentes às vibrações de grupos CH ₂ e CH ₃
	1476	Banda referente à flexão do grupo CH ₂

Na Figura 23a, correspondente ao espectro da argila natural, pode-se observar claramente as bandas de absorção que caracterizam uma argila bentonítica, bandas que se encontram descritas na Tabela 3. Observando-se o espectro da argila organofílica na Figura 23b, em torno de 3632 cm⁻¹, pode-se perceber o aparecimento de uma pequena banda de absorção que pode ser atribuída às vibrações do grupo NH. Na região entre 3000 e 2848 cm⁻¹, nota-se o aparecimento de bandas de absorção correspondentes aos estiramentos assimétricos e simétricos das ligações C-H, dos grupos CH₂ e CH₃, assim como em 1476 cm⁻¹, uma banda correspondente às deformações angulares do grupo metileno, presentes na estrutura molecular do tensoativo (observar a estrutura na Figura 23). A presença dos grupos NH, CH₂ e CH₃ no espectro de infravermelho da argila organofílica indica que os cátions trocáveis presentes nas galerias da argila foram substituídos pelos cátions orgânicos do tensoativo, atestando a eficiência do processo de organofilização (BARBOSA, 2005; PAIVA et al., 2008).

DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Nos difratogramas da argila natural e organofílica apresentados na Figura 24, fez-se a identificação de algumas fases cristalinas presentes, como o argilomineral montmorilonita e acessórios, como a caulinita e o quartzo.

Figura 24. Difratogramas da Argila natural e organofílica



Nota-se que o tratamento com o tensoativo diminuiu a intensidade dos picos de quartzo, minimizando o efeito deste mineral acessório que pode atuar como agente concentrador de tensões na matriz polimérica. Comparando-se os difratogramas, observa-se uma expansão na distância interplanar d_{001} , pois há um deslocamento para ângulos menores, para esquerda do pico característico deste plano, que é identificado nos difratogramas por setas. Para argila natural, o pico encontra-se em $2\theta=5,9^\circ$ e para a organofílica, em $2\theta=2,4^\circ$. Utilizando-se a Lei de Bragg ($n\lambda=2d\text{sen}\theta$, onde $n=1$ e $\lambda=1,542$), calculou-se o aumento da distância interplanar basal, que aumentou de 1,5 para 3,9 nm, após a organofiliação, indicando mais uma vez que moléculas do tensoativo encontram-se intercaladas entre as lamelas da argila (BARBOSA, 2005; PAIVA et al., 2008).

5.2. CARACTERIZAÇÃO DAS ALUMINAS

FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)

Na Tabela 4, são apresentados os resultados da composição química da alumina sintetizada e da alumina comercial, obtidos após análise por FRX.

Tabela 4. Composição Química das Aluminas utilizadas

Componentes	Alumina Sintetizada	Alumina Comercial
Al ₂ O ₃	99,916	65,2*
Fe ₂ O ₃	0,032	0,013*
Na ₂ O	-	0,34*
SiO ₂	-	0,017*
V ₂ O ₅	0,018	**
SO ₃	0,011	**
Cr ₂ O ₃	0,008	**
K ₂ O	0,008	**
Ag ₂ O	0,003	**
ZnO	0,003	**
CuO	0,002	**
CO ₂	0,000	**

*Valor fornecido pelo fabricante (ANEXO E);

**Baixos teores que não foram especificados pelo fabricante;

Pela FRX da alumina sintetizada, percebe-se a eficiência do processo de síntese pelo grau de pureza do produto obtido, cerca de 99,916% de Al₂O₃. Não há indícios do contaminante SiO₂ em virtude do processo de obtenção desta alumina, via reação de combustão entre o nitrato de alumínio nonahidratado (Al(NO₃)₃.9H₂O), que é a fonte dos cátions para a produção do óxido metálico, e a ureia ((NH₂)₂CO), que é o combustível redutor. Há teores residuais de alguns óxidos, como 0,008% de K₂O, 0,032% de Fe₂O₃, 0,011 de SO₃, etc., provavelmente de contaminantes presentes nos insumos usados para a reação de combustão, que segundo ficha técnica fornecida pelo fabricante, possuem cerca de 98 a 99% de pureza (CASTRO e GOUVÊA, 2003; SHARMA et al., 2012; SILVA et al., 2012;).

Pela FRX da alumina comercial, pode-se observar os baixíssimos níveis de contaminantes provenientes de óxidos metálicos, resultando em produtos com baixos

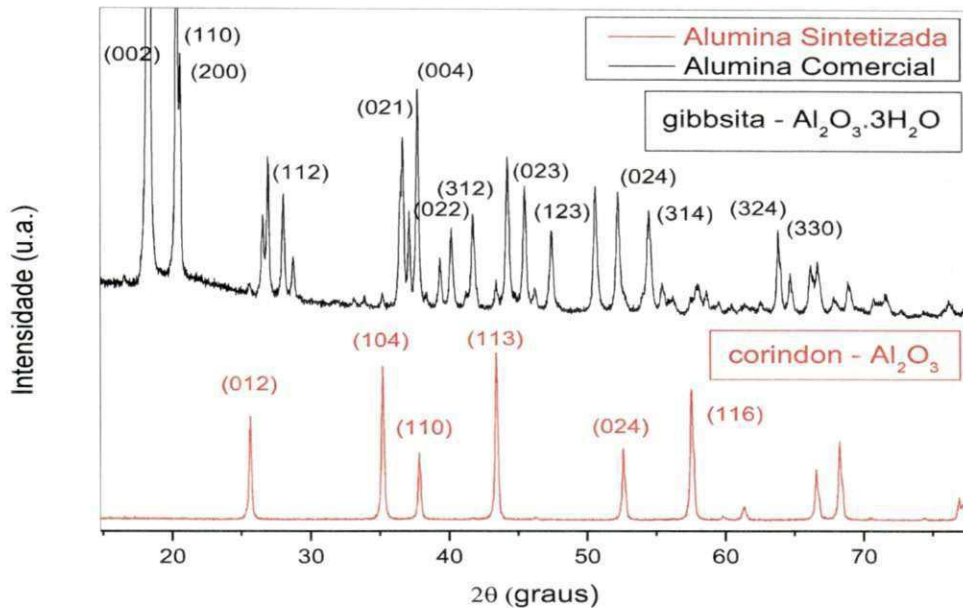
teores de insolúveis, importante fator em diversas aplicações químicas. O hidrato apresenta 65,2% de Al_2O_3 . O Na_2O apresenta-se como principal impureza, o que é coerente com a origem desta alumina, cuja extração é feita da bauxita, por meio do processo de Bayer. A bauxita é uma mistura natural de óxidos de alumínio, antes considerada mineral. Seu principal componente é o Al_2O_3 , mas também contém sílica, óxido de ferro, dióxido de titânio, silicato de alumínio e outras impurezas em quantidades menores. Os principais hidróxidos de alumínio achados em proporções variadas na bauxita são Gibbsita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), também conhecida como Alumina Trihidratada e os isômeros Boehmita e diásporo. Para a retirada dos óxidos que constituem a bauxita, há uma etapa no processo Bayer (Digestão) que consiste em adicionar hidróxido de sódio (NaOH) diluído em água, pois os óxidos de alumínio, que são anfóteros, reagem com o NaOH formando água e aluminato de sódio (SILVA, 2006; SOARES, 2010). O principal objetivo desta etapa é dissolver o óxido de alumínio e reduzir o teor de sílica para garantir a pureza adequada dos produtos finais. Em virtude disso, nota-se pela FRX a presença de 0,34% do Na_2O e o baixo teor de SiO_2 de 0,017%.

Comparando-se as composições químicas das aluminas utilizadas neste trabalho, percebe-se que as aluminas são diferentes, sendo 35% mais pura, a alumina sintetizada, do que a alumina comercial, características que interferiram nas propriedades dos sistemas produzidos.

DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

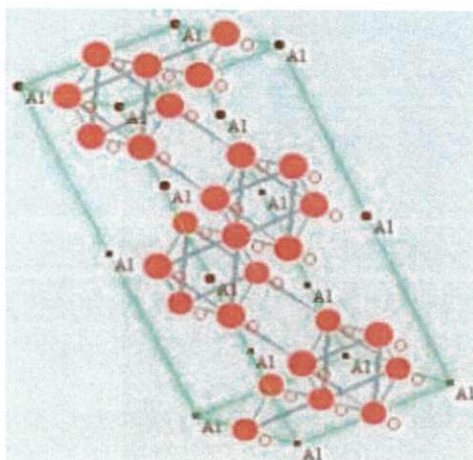
Na Figura 25 são apresentados os difratogramas da alumina sintetizada e da alumina comercial.

Figura 25. Difratogramas da Alumina sintetizada e comercial



No difratograma da alumina sintetizada, observa-se a presença da fase cristalina majoritária $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, sob a forma do mineral Coríndon, a forma mais comum de alumina cristalina, sem a presença de fases secundárias, que cristaliza no sistema hexagonal e seus cristais são geralmente prismáticos, embora possam, algumas vezes, apresentar-se arredondados, à semelhança de pequenos barris, em que é frequente a presença de estriações horizontais profundas (CASTRO e GOUVÊA, 2003; SILVA, et al., 2012; SHARMA et al., 2012). O mineral ocorre na forma de cristais hexagonais perfeitos, onde os íons de oxigênio quase formam uma estrutura hexagonal fechada, repleta de íons de alumínio com o preenchimento de dois terços dos interstícios octaédricos. Cada centro de Al_3^+ é octaédrico (Figura 26). Fez-se a identificação de alguns de seus picos com seus respectivos Índices de Miller (TONIOLO, 2004). Pode-se observar que todos os picos apresentam-se com elevada intensidade e uma elevada largura basal de todas as reflexões observadas, indicando que as amostras apresentam características nanométricas e elevada cristalinidade (SILVA et al., 2012).

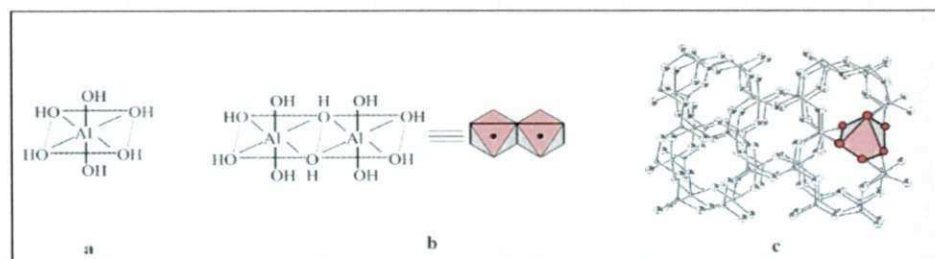
Figura 26. Estrutura cristalina hexagonal fechada do Coríndon



Fonte: TONIOLO, 2004.

Observando-se o difratograma da alumina comercial, percebe-se que a mesma apresenta um padrão característico correspondente a Gibbsita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), proveniente do processo Bayer (SILVA, 2006; SOARES, 2010). A Gibbsita é formada por unidades octaédricas (Figura 27a), que compartilham arestas com outras unidades (Figura 27b) por meio de formação de ligações Al-OH-Al (m-hidroxo-pontes). Essas unidades octaédricas arranjam-se de modo a originar uma camada bidimensional ou lamela que contém íons OH^- acima e abaixo do plano onde se situam os íons metálicos (Figura 27c). Vale ressaltar que nas lamelas da Gibbsita, 1/3 dos sítios octaédricos não estão preenchidos por íons Al^{3+} , ou seja, existem interstícios de simetria octaédrica. A falta de uma carga sobre as camadas de Gibbsita significa que não haverá carga para reter íons entre as camadas e atuar como uma "cola" para manter as camadas juntas. As camadas somente manter-se-ão juntas por forças residuais de ligação e isto resultará em um material muito macio facilmente clivável (CONSTANTINO et al., 2002; SOARES, 2010).

Figura 27. Estrutura cristalina da Gibbsita



Fonte: CONSTANTINO et al., 2002

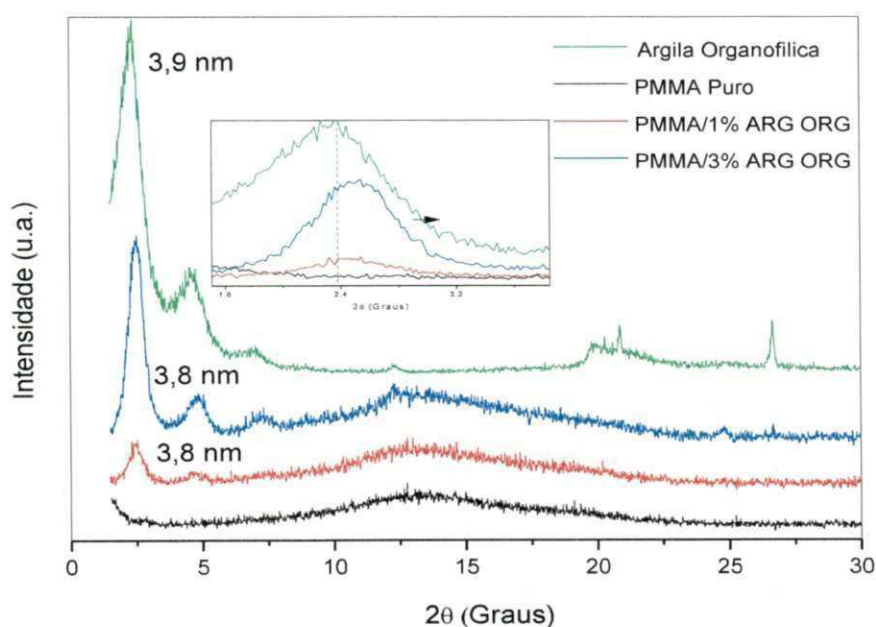
Novamente, fica comprovada a diferença estrutural entre as aluminas utilizadas. Comparando-se os difratogramas, percebe-se que as aluminas apresentam-se sob duas formas diferentes: Coríndon e Gibbsita, características que interferiram nas propriedades apresentadas pelos nanocompósitos produzidos.

5.3. INFLUÊNCIA DA ARGILA NAS PROPRIEDADES DO PMMA

DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Na Figura 28 são apresentados os difratogramas da argila organofílica, do poli (metacrilato de metila) e dos sistemas com 1 e 3% em peso de argila organofílica.

Figura 28. Comparação entre os difratogramas da argila organofílica, do PMMA puro e os difratogramas dos sistemas com 1 e 3% em peso de argila organofílica



Observando-se os difratogramas, nota-se que não há evidências de que as moléculas do PMMA penetraram entre as lamelas da argila, pois não há aumento na distância interplanar basal d_{001} . A distância calculada para o PMMA com 1 e 3% em peso de argila foi de 3,8 nm que, comparada à distância apresentada pela argila organofílica, que foi de 3,9 nm, sugere que houve uma pequena redução. Este efeito pode ser atribuído ao elevado peso molecular do PMMA, indicado pelo baixo índice

de fluidez, que dificulta a difusão das moléculas e que, durante o processo de solidificação, podem ter comprimido as lamelas da argila, diminuindo assim a distância interplanar basal. Observa-se claramente esta diminuição na ampliação feita, ocasionada pelo deslocamento do pico para a direita nos difratogramas dos sistemas obtidos. Nota-se ainda, que este referido pico fica mais intenso com o aumento da concentração de argila, conforme observado também por outros autores (BARBOSA, 2005; PAIVA et al., 2008; ARAÚJO E MÉLO, 2012). Entre 2,5° e 5°, o sistema com 1% em peso de argila apresenta o segundo pico característico da montmorilonita numa menor intensidade. Diminuições dos picos característicos das argilas podem indicar esfoliação de algumas lamelas de argila (ARAÚJO E MÉLO, 2012). Já o ombro alargado entre 10 e 15° caracteriza a natureza amorfa do poli (metacrilato de metila).

ENSAIO DE TRAÇÃO, IMPACTO E DUREZA

A Figura 29 ilustra o comportamento dos sistemas frente ao ensaio mecânico de tração, impacto e de dureza. A Tabela 5 mostra os valores obtidos durante a realização dos ensaios.

Figura 29. Efeito da argila organofílica nas propriedades mecânicas de tração, impacto e de dureza

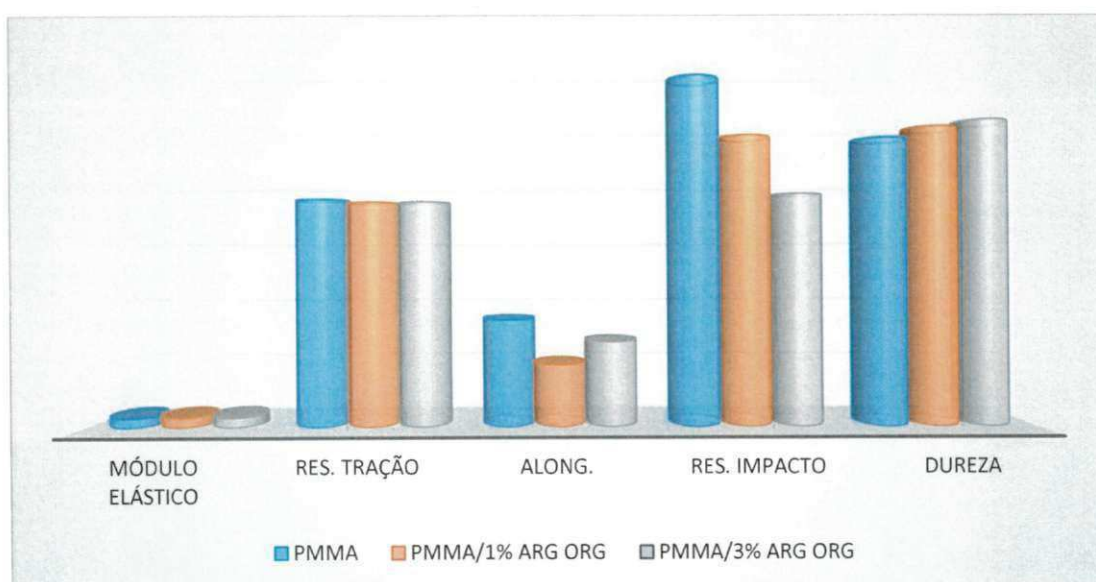


Tabela 5. Descrição dos valores obtidos durante o ensaio de tração, impacto e de dureza

Propriedades Mecânicas	PMMA Puro	PMMA/1%Arg Org	PMMA/3%Arg Org
Módulo Elástico [GPa]*	1,54 ± 0,05	1,59 ± 0,05	1,65 ± 0,05
Resistência à Tração [MPa]*	37,51 ± 0,45	37,06 ± 0,26	37,08 ± 0,15
Alongamento até a Ruptura [%]*	17,71 ± 0,89	19,33 ± 0,26	14,09 ± 0,33
Resistência ao Impacto [J/m]	57,62 ± 3,98	47,84 ± 2,13	38,30 ± 3,30
Dureza Shore D	47,38 ± 0,96	49,23 ± 0,88	50,29 ± 0,98

*Gráficos Tensão x Deformação no APÊNDICE A

Observa-se que o módulo sofreu um discreto aumento com adição da argila organofílica. Este efeito pode ser atribuído ao fato da argila ter uma elevada razão de aspecto (relação comprimento/diâmetro da camada), o que favorece as interações superficiais com o polímero, restringindo sua mobilidade e, por conseguinte, promovendo o aumento da rigidez do material (FORNES et al., 2002). Em relação à resistência à tração, observa-se que a adição da argila em até 3% em peso não alterou esta propriedade. A redução desta propriedade é, muitas vezes, atribuída a má dispersão da argila e consequente formação de aglomerados (MEDEIROS, 2010; ARAÚJO E MÉLO, 2012; RIBEIRO, 2013). No caso dos sistemas obtidos, sugere-se que o processo de dispersão da argila na matriz foi eficiente, diminuindo o efeito de aglomerados e mantendo os valores para resistência à tração. Pode-se comprovar a eficiência do processo de dispersão por se observar na Figura 30 a ausência de grandes aglomerados e, mais na frente, pelas fotomicrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Figura 30. Corpos de prova sem aglomerações visíveis de argila e com transparência razoável



Fonte: Arquivo pessoal

A boa dispersão da argila na matriz pode ser atribuída ao efeito dos seguintes fatores: da sequência de mistura, ou seja, da pré-mistura que foi feita da

extrusão, da configuração da rosca da extrusora composta por elementos de mistura dispersivos e distributivos, do processo de moldagem por injeção e, por fim, da natureza polar da matriz (ARAÚJO et al., 2006; ARAÚJO E MÉLO, 2012). Observando-se a Figura 30, pode-se notar ainda, que a inserção das nanopartículas não comprometeu totalmente a transparência do PMMA, embora a coloração tenha sido afetada por causa do alto teor de ferro presente na argila chocolate. As inscrições “PMMA PURO”, “PMMA + 1% ARGILA” e “PMMA + 3% ARGILA” estão por trás dos corpos de prova, e são claramente vistas, indicando uma transparência razoável.

Com relação ao alongamento apresentado até a ruptura, conforme a Figura 28 observa-se que com a adição de 1% em peso de argila organofílica, o alongamento obtido foi maior do que no puro e com 3%. Este resultado indica que existe um valor limite ou uma concentração crítica para que a argila proporcione um aumento no alongamento dos nanocompósitos (LEE e JANG, 1996).

A propriedade de resistência ao impacto do PMMA, após a adição de nanopartículas de argila organofílica sofreu uma queda, ou seja, há uma perda de ductilidade. No estudo de polímeros é sabido que a adição de reforços convencionais pode contribuir para o aumento da rigidez do material, o que aconteceu, e ao mesmo tempo reduzir a resistência ao impacto. Uma possível razão para este comportamento é que o reforço atua como concentrador de tensões e os defeitos iniciados em torno do reforço rapidamente geram trincas que causam a fratura ou a falha do material (ARAÚJO e MÉLO, 2012). Quanto à dureza do PMMA, após a adição de nanopartículas de argila organofílica, observou-se que esta propriedade tende a aumentar (RIBEIRO, 2013), um indicativo de que o sistema é promissor, onde se requeira maior resistência à abrasão e ao risco.

ENSAIO DE DESGASTE POR ABRASÃO

A Figura 31 ilustra o comportamento dos sistemas frente ao de desgaste por abrasão. A Tabela 6 mostra os valores obtidos durante a realização do ensaio.

Figura 31. Efeito da argila organofílica na resistência à abrasão

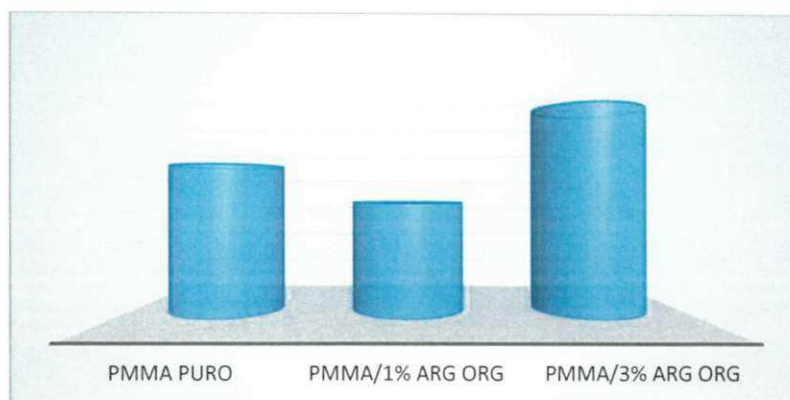
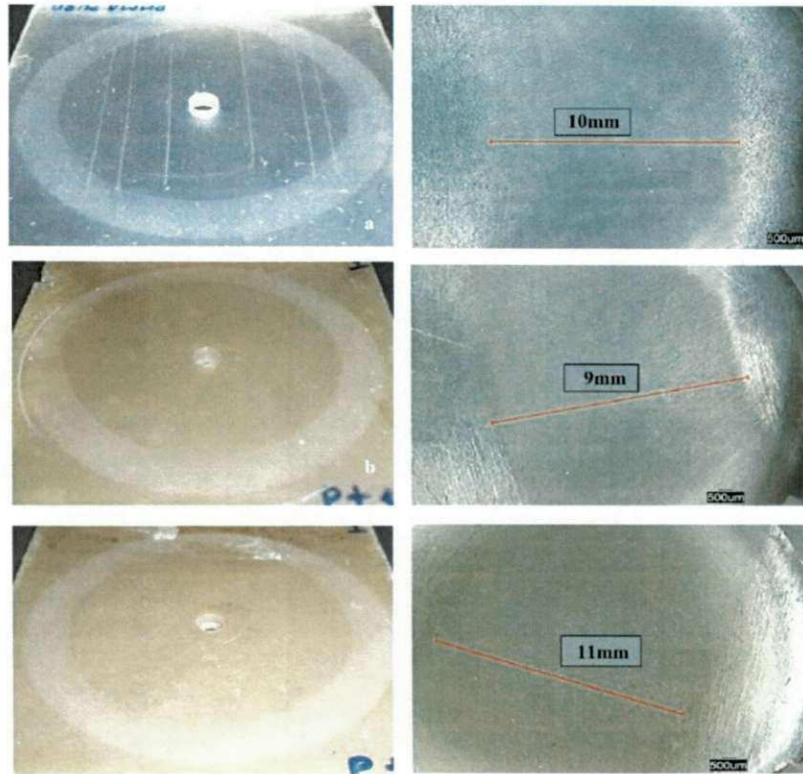


Tabela 6. Descrição dos valores obtidos durante o ensaio de abrasão

Composição	Índice de Desgaste (I)
PMMA Puro	0,2184 ± 0,210
PMMA/ 1% Arg Org	0,1630 ± 0,050
PMMA/ 3% Arg Org	0,3085 ± 0,001

Observa-se que o índice de desgaste diminuiu com a inserção de 1% em peso de argila organofílica e aumentou, com 3%. Brostow et al., (2010) apresentaram estudos relacionados com a resistência à abrasão do poli (metacrilato de metila). Foram produzidos nanocompósitos de poli (metacrilato de metila) com argila bentonítica nacional, variando a concentração de argila entre 0 e 5% em peso. A taxa de desgaste também exibiu um mínimo com 1% de argila e aumentou, à medida que a porcentagem de argila aumentava. Este comportamento análogo ao apresentado pelos sistemas deste trabalho pode ser explicado da seguinte maneira: Com 1% em peso de argila, consegue-se uma melhor dispersão desta carga, o que a faz atuar como reforço, aumentando a resistência ao desgaste (diminuição do índice de desgaste), mas à medida que se aumenta a quantidade de argila, o efeito das aglomerações começa a se manifestar, reduzindo a resistência ao desgaste (aumento do índice de desgaste). Na Figura 32 são apresentadas imagens dos desgastes nas placas, cujas medidas corroboram com os valores da Tabela 7. (PAPIRER et al., 1991; AVELLA et al., 2001; BROSTOW et al., 2010; SILVA, 2013)

Figura 32. Imagens dos desgastes nas placas a) PMMA Puro; b) PMMA/1% Arg Org; c) PMMA/3% Arg Org

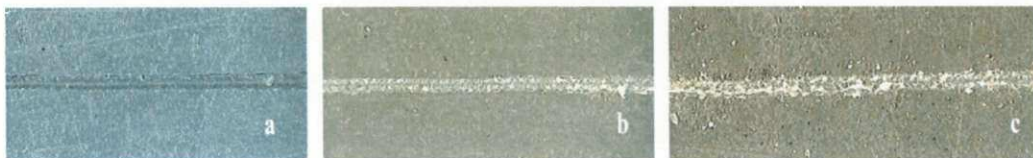


Fonte: Arquivo pessoal

ENSAIO DE RISCO DE HOFFMAN

A análise do ensaio de risco é realizada através da avaliação da morfologia dos riscos, apresentados pelos corpos de prova. Na Figura 33 são apresentadas as imagens dos corpos de prova ensaiados.

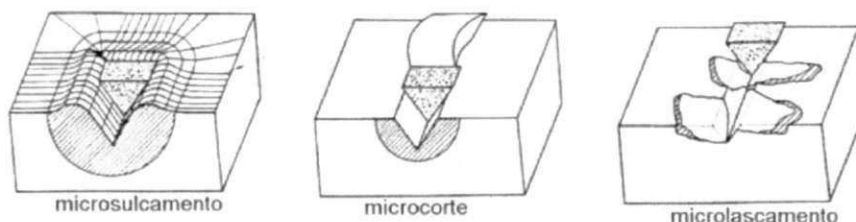
Figura 33. Imagens dos riscos realizados pelo Ensaio de Risco de Hoffman (500µm) a) PMMA Puro; b) PMMA/1% Arg Org; c) PMMA/3% Arg Org;



Fonte: Arquivo pessoal

Observa-se que o risco apresentado pelo PMMA puro aparenta ser mais profundo que os riscos apresentados pelos sistemas com argila, sendo que estes últimos apresentaram em seus riscos, evidências de lascas do material que foi arrancado durante o processo de risco. De acordo com Silva (2013), o desgaste pode ocorrer em baixo ou alto nível, dependendo da razão entre a dureza da partícula e da superfície, e está relacionado a alguns mecanismos, dentre eles os principais são o microcorte, microsulcamento e microlascamento (Figura 34). O microsulcamento e o microcorte são mecanismos dominantes em materiais mais dúcteis. A transição do mecanismo de microsulcamento para microcorte depende do coeficiente de atrito. Normalmente, o mecanismo passa de microsulcamento para microcorte com o aumento da dureza do material. Aumentos ainda maiores de dureza resultam na passagem de microcorte para microlascamento.

Figura 34. Mecanismos envolvidos no desgaste de materiais



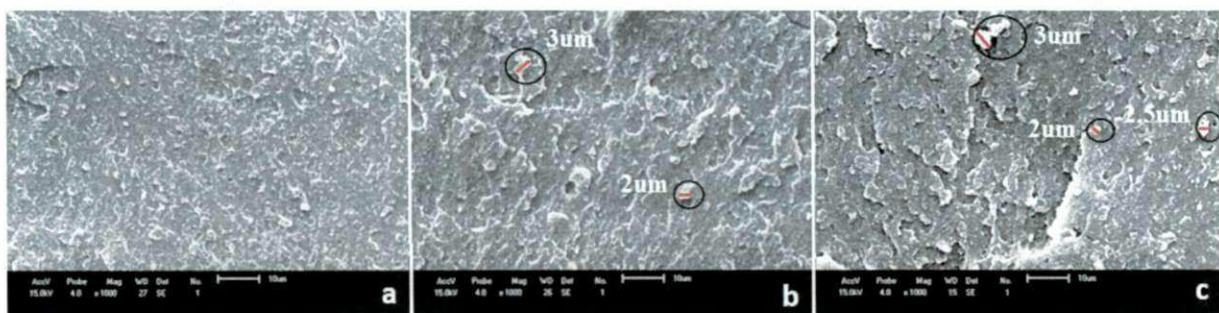
Fonte: GAHR (1987)

De acordo com a classificação ilustrada na Figura 34, percebe-se que o PMMA puro sofre desgaste pelo mecanismo de microcorte, o que é coerente, pois o polímero utilizado neste trabalho apresenta características elastoméricas (dúctil). No caso dos sistemas com argila, nota-se que o mecanismo envolvido no desgaste é o microlascamento, pois as lascas deixadas pelo risco no material são claramente observadas, sendo ainda mais intenso com 3% em peso de argila organofílica, indicando que o material fica frágil com a adição da argila, resultado este que corrobora com o aumento do módulo elástico e da dureza (SILVA, 2013).

MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Na Figura 35 são apresentadas fotomicrografias obtidas por MEV do PMMA puro e dos sistemas com 1 e 3% em peso de argila, por meio da superfície de fratura dos corpos de prova submetidos ao ensaio de impacto, e as medidas de algumas partículas de argila que foram identificadas.

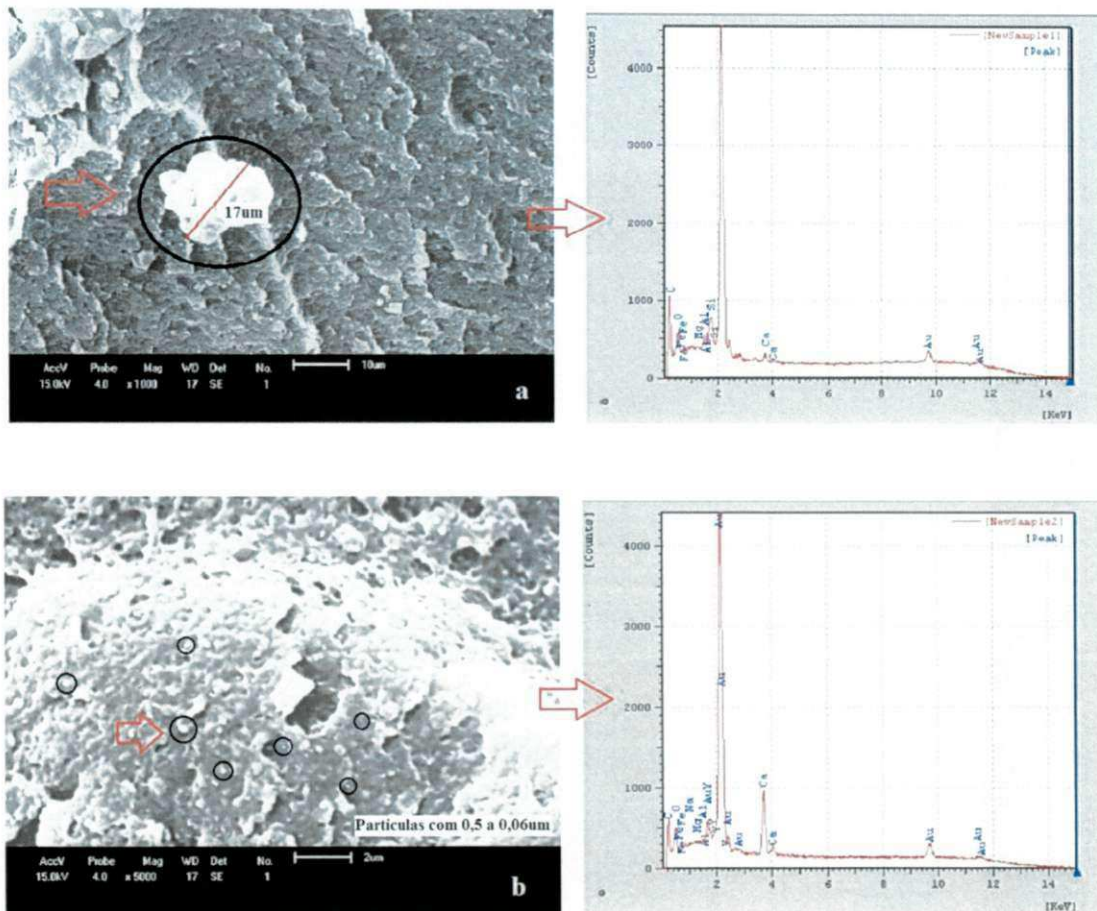
Figura 35. Fotomicrografias obtidas por MEV com aumento de 1000x a) PMMA Puro; b) PMMA/1% de Arg Org; c) PMMA/3% de Arg Org;



Fonte: Arquivo pessoal

O PMMA puro exibe uma superfície de fratura com indícios de deformação plástica, em virtude de apresentar em sua composição nanopartículas borrachosas que aumentam sua tenacidade. Durante o ensaio de tração, foi possível perceber a atuação do mecanismo de tenacificação, que causa um esbranquiçamento na peça seguido de empescoçamento, antes do rompimento. Nota-se que as partículas de argila estão bem dispersas, quase não se vendo a presença de grandes aglomerados, o que pode ser atribuído ao efeito dos seguintes fatores: da pré-mistura que foi feita antes da extrusão, dos elementos de mistura que compõem a dupla-rosca da extrusora e à natureza polar da matriz (ARAÚJO et al., 2006). Notou-se a presença de aglomerados de até 17 μm (17000 nm) (Figura 36a), que se faziam raros em meio a dispersão de partículas de argila na ordem de 0,5 a 0,06 μm (500 a 60 nm) (Figura 36b), ou até menores (abaixo de 0,001 μm =1nm), cuja ampliação não foi possível em virtude das limitações do equipamento utilizado.

Figura 36. Medidas apresentadas pelas partículas de argila organofílica e sua identificação química

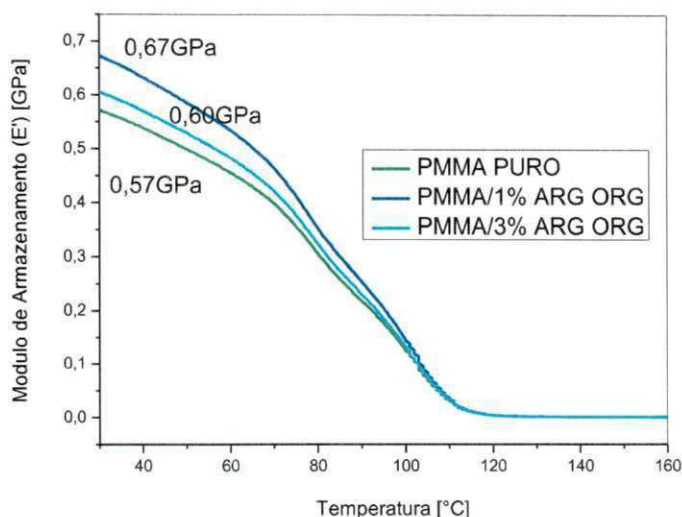


As partículas de argila foram confirmadas por EDS por meio da identificação de alguns elementos químicos presentes nas partículas reconhecidas como sendo da argila organofílica. Observa-se a presença de Ferro (Fe), Alumínio (Al), Magnésio (Mg), Silício (Si) e Cálcio (Ca), confirmando ser a partícula de argila. O Ouro (Au) aparece devido ao recobrimento que se faz das amostras para a realização do MEV.

ANÁLISE TÉRMICA DINÂMICO-MECÂNICA (DMTA)

Na Figura 37 são apresentadas as curvas referentes ao módulo de armazenamento (ϵ'), obtidas por DMTA, do PMMA puro e dos sistemas com 1 e 3% em peso de argila.

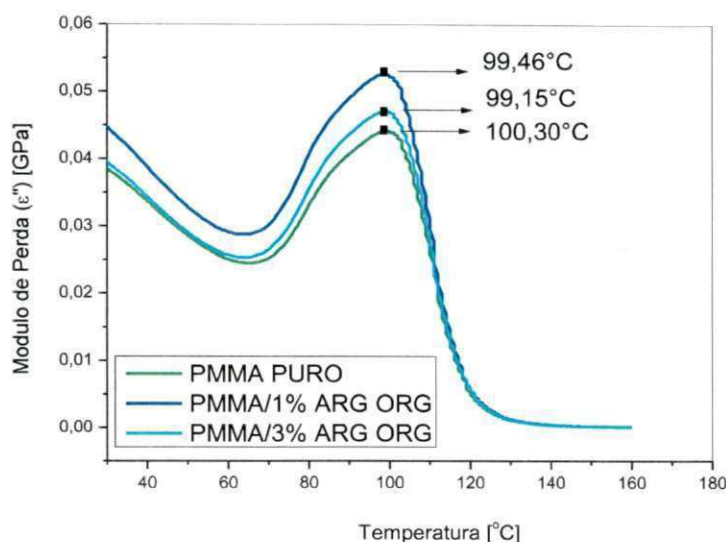
Figura 37. Módulo de Armazenamento (ϵ') do PMMA e dos sistemas com argila organofílica



O ensaio de DMTA fornece informações a respeito do comportamento viscoelástico do sistema, separando-o em duas componentes: elástica (módulo de armazenamento (ϵ')) e a viscosa (módulo de Perda (ϵ'')). Observando-se a Figura 36, nota-se que o sistema com 1% de argila apresentou o maior ϵ' , seguido do sistema com 3%, sendo o ϵ' do PMMA puro o mais baixo. Em 35°C, quando o ensaio se inicia, as cadeias poliméricas de todos os sistemas estão com mobilidade limitada. À medida que se fornece energia ao sistema, essas cadeias vão ganhando mais mobilidade. O fato do sistema com 1% de argila começar com um ϵ' maior que os outros, indica que suas cadeias oferecem um maior resistência ao movimento, do que as do sistema com 3% e as do PMMA puro. À medida que a temperatura aumenta, percebe-se a diminuição do ϵ' , pois este parâmetro está associado a mudança do estado vítreo, onde a mobilidade é limitada, para o estado de mobilidade. Essa diminuição indica que as cadeias do polímero estão adquirindo energia suficiente (fonte térmica) para superar as barreiras de energia necessárias à rotação de suas ligações, até atingir o equilíbrio dinâmico, que é o momento onde acontece a transição vítrea (KAWACHI et al., 2000; ZENG e LEE, 2001; CANEVAROLO, 2004; PAIVA et al., 2006).

Na Figura 38 são apresentadas as curvas referentes ao módulo de perda (ϵ''), obtidas por DMTA, do PMMA puro e dos sistemas com 1 e 3% em peso de argila.

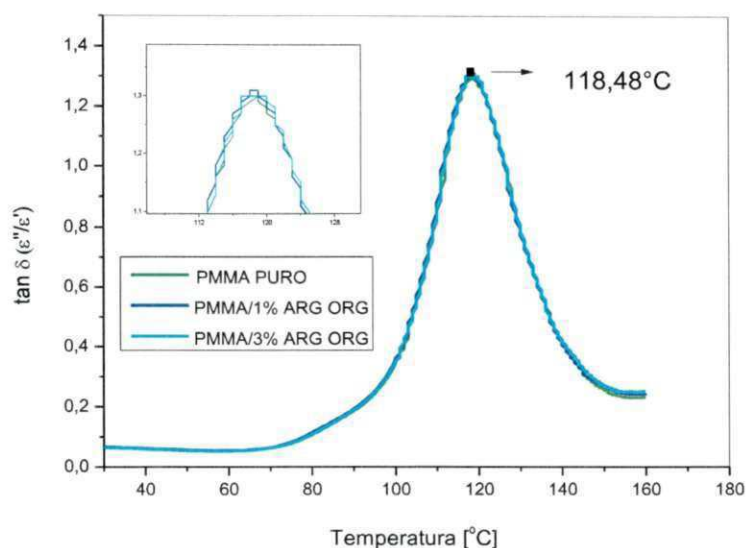
Figura 38. Módulo de Perda (ϵ'') do PMMA e dos sistemas com argila organofílica



Tratando-se do módulo de dissipação viscosa ϵ'' , sabe-se que a região de transição vítrea é caracterizada pelo aumento do ϵ'' . Nota-se que a partir de 60°, o ϵ'' começa a aumentar indicando a entrada dos sistemas nesta região, culminando com um pico, que informa a temperatura de transição vítrea (T_g) dos sistemas. As T_g 's determinadas pelo ϵ'' são bem próximas, a saber: Para PMMA puro, $T_g=100,30^\circ\text{C}$; PMMA com 1% de argila, $T_g=99,46^\circ\text{C}$; PMMA com 3% de argila, $T_g=99,15$. Na área de compósitos poliméricos, avaliando-se o módulo de perda (ϵ'') ou $\tan \delta$ também pode-se verificar mudanças de fatores microscópicos, tais como relaxações moleculares, ou fatores macroscópicos, como falha de adesão interfacial (KAWACHI et al., 2000; ZENG e LEE, 2001; CANEVAROLO, 2004; PAIVA et al., 2006).

Na Figura 39 são apresentadas as curvas referentes ao fator de perda ou coeficiente de amortecimento ($\tan \delta$ (ϵ''/ϵ')), obtidas por DMTA, do PMMA puro e dos sistemas com 1 e 3% de argila .

Figura 39. Fator de perda ($\tan \delta$) do PMMA e dos sistemas com argila organofílica



A região de transição vítrea também pode ser caracterizada por aumento no fator de perda ($\tan \delta$). Nota-se que as transições vítreas dos sistemas, obtidas a partir de $\tan \delta$, são coincidentes e iguais a 118,48°C. CANEVAROLO (2004) privilegia este método para determinação da T_g , que utiliza o pico da curva de $\tan \delta$ para definir a transição. Esta escolha se deve à constância do valor da temperatura definido por esta variável. Outros autores preferem adotar a T_g obtida pela máxima do ϵ'' pois o máximo de dissipação de calor por unidade de deformação ocorre na temperatura em que ϵ'' é máximo. Esta temperatura, a 1 Hz de frequência, está mais próxima ao valor de temperatura de transição vítrea determinada por outros métodos, como DSC.

O fato da T_g não ter aumentado nem diminuído significativamente (os módulos de perda (ϵ'') bem próximos e o fatores de perda ($\tan \delta$) coincidentes, com a adição da argila, indica que a argila não está oferecendo resistência à movimentação das cadeias do poli (metacrilato de metila).

TESTE DE INFLAMABILIDADE HORIZONTAL

A Figura 40 ilustra o comportamento dos sistemas frente à queima realizada no teste de inflamabilidade horizontal. A Tabela 7 apresenta os valores e as características apresentadas pelos sistemas, obtidos durante a realização do ensaio.

Figura 40. Velocidade de Queima [mm/min] dos PMMA e dos sistemas com argila

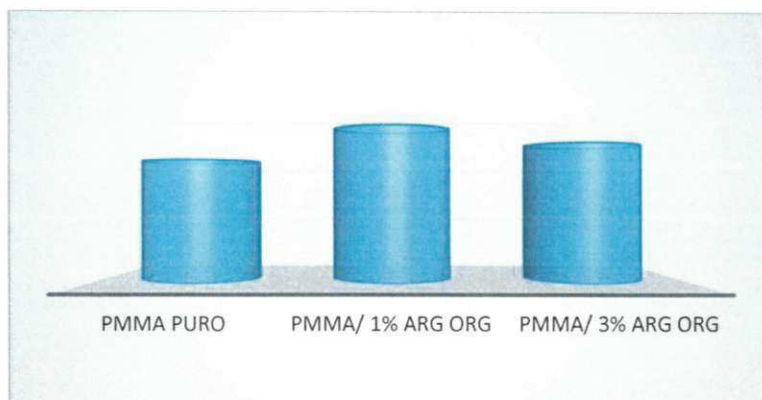


Tabela 7. Valores da taxa de queima [mm/min] e características da queima

Composição	Taxa de Queima (mm/min)	Chama	Fumaça	Pingos
PMMA Puro	41,76 ± 1,93	**	*	**
PMMA/ 1%Ar	53,58 ± 0,64	**	*	**
PMMA/ 3% Ar	47,89 ± 1,02	**	*	*

** Amarelada ** Alaranjada

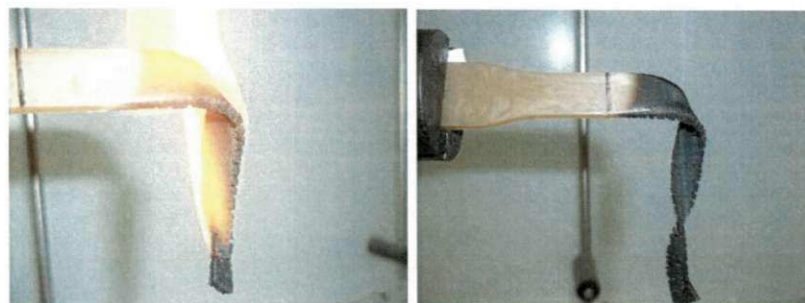
* Preta com fuligem ** Preta com muito fuligem

* Não Pingou ** De um a dois pingos *** Pingou bastante

Percebe-se que a adição da argila altera a taxa de queima do poli (metacrilato de metila), sendo maior para o sistema com 1% em peso de argila. Este fato indica que a argila não está atuando como barreira à difusão das moléculas do oxigênio. Geralmente, esta propriedade é melhorada quando se consegue obter nanocompósitos intercalados. Neste trabalho, os ensaios realizados não deram evidências de alto grau de intercalação. Alguns pesquisadores conseguiram melhorar esta propriedade, obtendo sistemas intercalados, por optarem por polimerização *in situ*, frente à grande dificuldade que há de se conseguir nanocompósitos com alto grau de intercalação e/ou esfoliação através de mistura física no estado fundido (KASHIWAGI et al., 2003; KIM e WILKIE, 2008; BARBOSA, 2009). Embora a argila não tenha diminuído a inflamabilidade do PMMA, notou-se que sua adição faz o polímero gotejar menos (Figura 41), gotas estas que podem ser propagadoras do

fogo. Então, embora queimem mais rápido, os sistemas com argila mostraram-se não geradores de outros focos de incêndio.

Figura 41. Aparência dos corpos de prova durante e após o ensaio de inflamabilidade



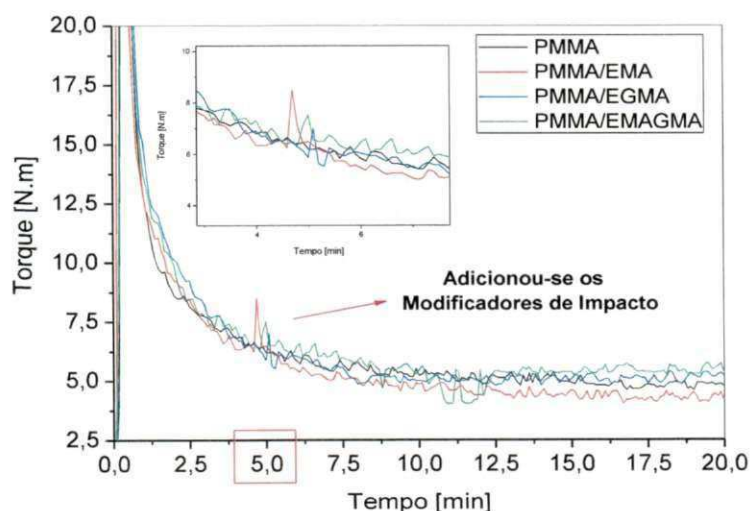
Fonte: Arquivo pessoal

5.4. INTERAÇÕES ENTRE OS MODIFICADORES DE IMPACTO E PMMA

REOMETRIA DE TORQUE

Na Figura 42 são apresentadas as curvas de torque em função do tempo, das misturas do poli (metacrilato de metila) com os modificadores de impacto EMA, EGMA e EMAGMA utilizados. O objetivo desta análise é verificar a existência de possíveis interações químicas entre estes componentes.

Figura 42. Curvas de torque em função do tempo dos sistemas com PMMA e 10% dos modificadores de impacto: EMA, EGMA e EMAGMA

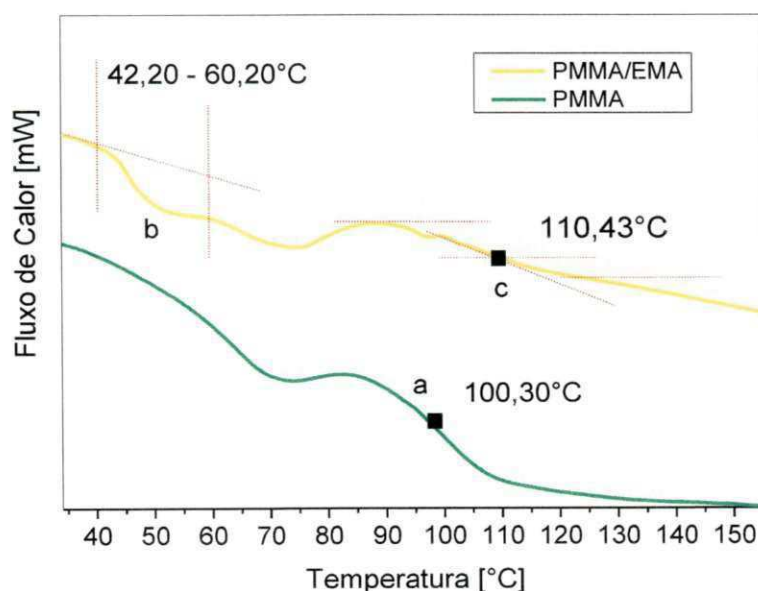


Percebe-se uma variação no torque, em 5 minutos, momento em que os modificadores de impacto foram adicionados na forma de grânulos, o que faz com que os rotores do reômetro necessitem de mais força para promover a mistura. Após a incorporação dos modificadores, não há mudanças significativas no torque ao longo do tempo restante, ou seja, por reometria de torque não houve indícios de interação entre o poli (metacrilato de metila) e os modificadores de impacto. Por outro lado, a processabilidade do PMMA, nestas condições de análise, não foi alterada com a presença dos modificadores, exceto para o EMA cujo torque foi menor, implicando em menor “viscosidade” ou resistência ao fluxo. Este comportamento é contrário ao valor do índice de fluidez do EMA que é o menor entre os três modificadores utilizados.

CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

Nas Figuras 43, 45 e 46 são apresentadas as curvas de DSC das misturas do poli (metacrilato de metila) com os modificadores de impacto utilizados, EMA, EGMA e EMAGMA, respectivamente. Esta análise térmica foi realizada para avaliação da influência destes componentes na temperatura de transição vítrea (T_g) da matriz polimérica.

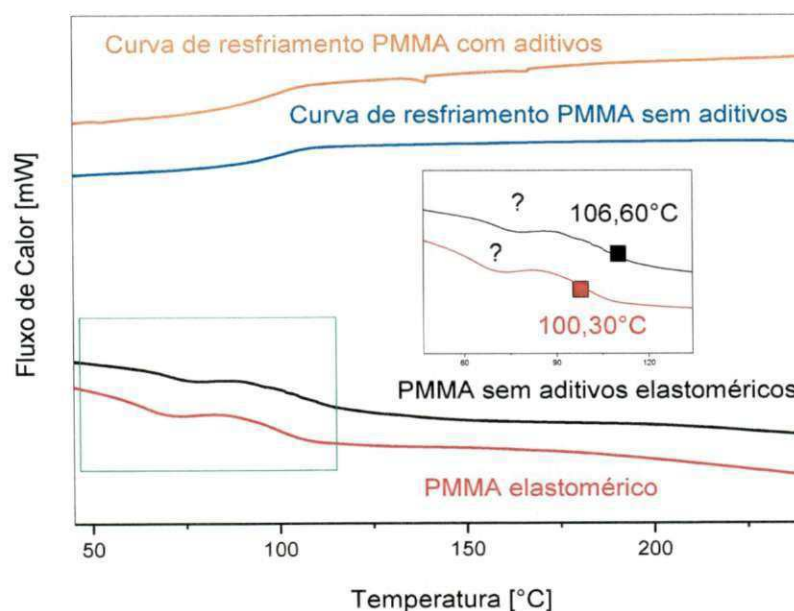
Figura 43. Curvas de DSC do PMMA e do sistema PMMA/EMA



A temperatura de transição vítrea (T_g) é aquela na qual se inicia o movimento de seguimentos da cadeia polimérica. A passagem do estado vítreo (mais “ordenado”) para o estado de “borracha” (mais flexível e menos “ordenado”) é uma transição de segunda ordem, portanto um processo acompanhado de variação da capacidade calorífica da amostra, que se manifesta como variação da linha de base da curva de DSC (CANEVAROLO, 2004). Percebe-se este evento ao se analisar a curva de DSC que representa o PMMA (verde). No ponto “a”, fez-se a identificação da T_g do PMMA que foi de $100,30^\circ\text{C}$ (LEE e JANG, 1996; ASH et al., 2004). É interessante lembrar que a T_g determinada a partir do módulo de perda (ϵ'') para o PMMA, pelo DMTA, foi exatamente o mesmo valor da T_g determinada pelo DSC.

Entre 55°C e 75°C , nota-se a formação de um possível pico endotérmico, cujas referências não foram encontradas. O poli (metacrilato de metila) utilizado nesta pesquisa possui nanopartículas borrachosas em sua estrutura, composição que não é especificada pelo fabricante. Com o objetivo de determinar a influência desses aditivos nas transições do PMMA, realizou-se a parte desta pesquisa, uma análise de DSC de um PMMA sem elastômero e o PMMA utilizado na pesquisa (Figura 44), na mesma faixa de temperatura em que foram realizados os ensaios dos sistemas.

Figura 44. Comparação entre o DSC de um PMMA comum (Acrigel® LEP100, MFI 3,8g/10min) e o do PMMA elastomérico, utilizado na pesquisa

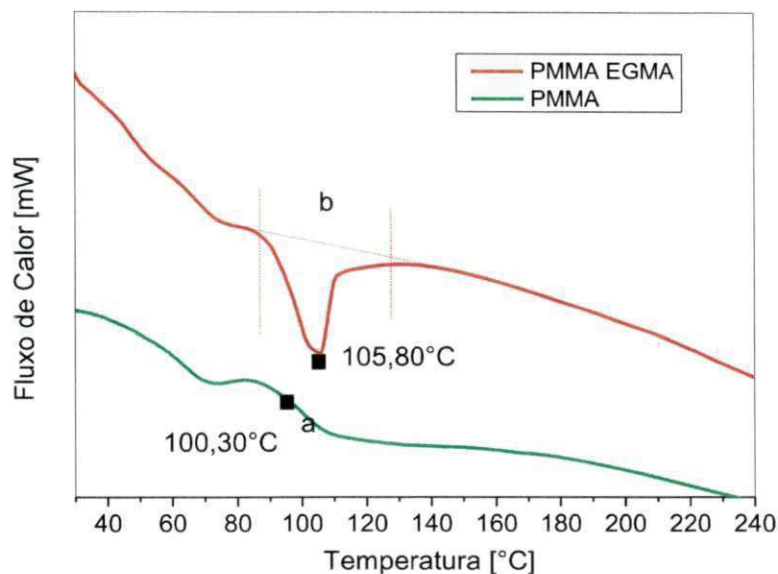


Nota-se a presença do aparente pico endotérmico nas curvas tanto do PMMA comum como do PMMA elastomérico, o que indica que este evento não está sendo provocado pela fase elastomérica, que certamente apresentam Tg com valores negativos. As curvas de resfriamento não mostram nenhuma variação. Esse evento não foi reportado por outros autores (LEE e JANG, 1996; ASH et al., 2004; SILVA et al., 2010). Observou-se a influência da fase borrachosa no PMMA, conduzindo ao deslocamento da Tg para uma temperatura mais baixa, de 106,60°C para 100,30°C.

Observando-se a curva de DSC para o sistema PMMA com 10% de EMA (Figura 43, curva em amarelo), nota-se a presença de um pico endotérmico, não muito bem definido, na região "b", que é referente à faixa de temperatura de fusão (Tm) do copolímero de etileno – acrilato de metila (EMA) que, segundo a ficha técnica, é em torno de 61°C. Na mesma curva, mais a frente, percebe-se o aparecimento da faixa de temperatura referente a Tg do PMMA no sistema, que deslocou de 100,30°C para 110,43° C. A Figura 47a mostra a curva de resfriamento do sistema PMMA/EMA, onde se pode observar uma região de cristalização entre 50°C e 45°C, relacionada com a reorganização da fase cristalina presente no EMA.

O aumento da Tg do PMMA nesse sistema, indica que as cadeias do EMA estão alterando a mobilidade das cadeias do PMMA, no sistema. O EMA possui o composto acrilato de metila (Figura 47), que está atuando no sistema como um grupo lateral volumoso, dificultando a mobilidade das cadeias do PMMA. Além disso, o EMA é um copolímero randômico, ou seja, os blocos que o compõem estão dispostos aleatoriamente, o que pode impedir o movimento das moléculas do PMMA. Quanto a miscibilidade, a alteração provocada na Tg pode indicar miscibilidade parcial (CANEVAROLO, 2004).

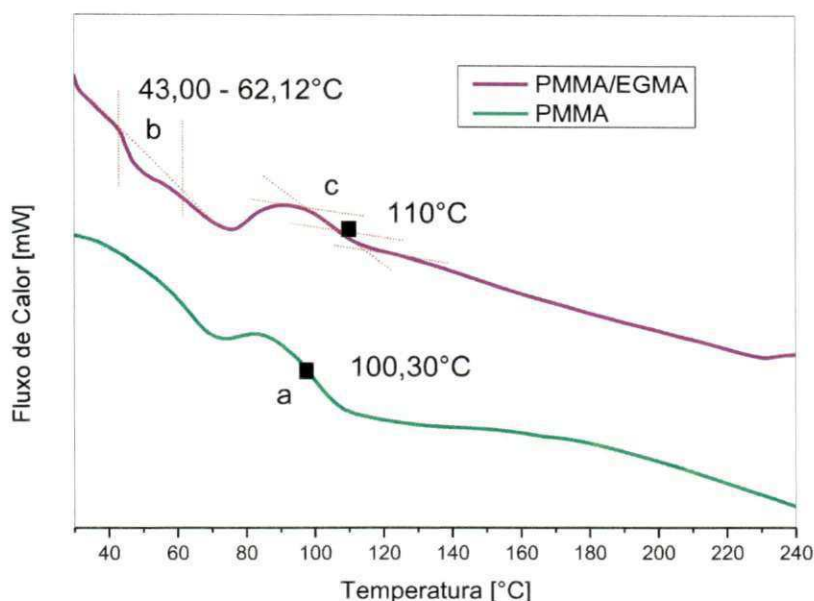
Figura 45. Curvas de DSC do PMMA e do sistema PMMA/EGMA



Observando-se a curva de DSC referente ao sistema PMMA com 10% de EGMA (Figura 45, curva em vermelho), nota-se um pico endotérmico em 105,80°C (“b”). Este pico é referente a T_m do copolímero de etileno – metacrilato de glicidila (EGMA) que, segundo a ficha técnica, é em torno de 106°C. A T_m do EGMA se sobrepõe a T_g do PMMA. A Figura 47b mostra a curva de resfriamento do sistema PMMA/EGMA, onde se pode observar uma região de cristalização relacionada com a reorganização da fase cristalina presente no EGMA.

Embora a T_g do PMMA não tenha ficado bem definida nesse sistema, o EGMA também altera a mobilidade das cadeias do PMMA. Seu efeito é análogo ao do EMA ou até mais pronunciado em virtude de sua estrutura incluir o metacrilato de glicidila, que contém o anel epóxi (Figura 47), que atuará no sistema como um grupo lateral volumoso, dificultando a mobilidade das cadeias do PMMA e, causando aumento da T_g . Este resultado é confirmado por DMTA, alguns tópicos à frente. Além disso, o EGMA também é um copolímero randômico o que impede o movimento das moléculas do PMMA. Quanto a miscibilidade, a alteração provocada na T_g pode indicar miscibilidade parcial (CANEVAROLO, 2004).

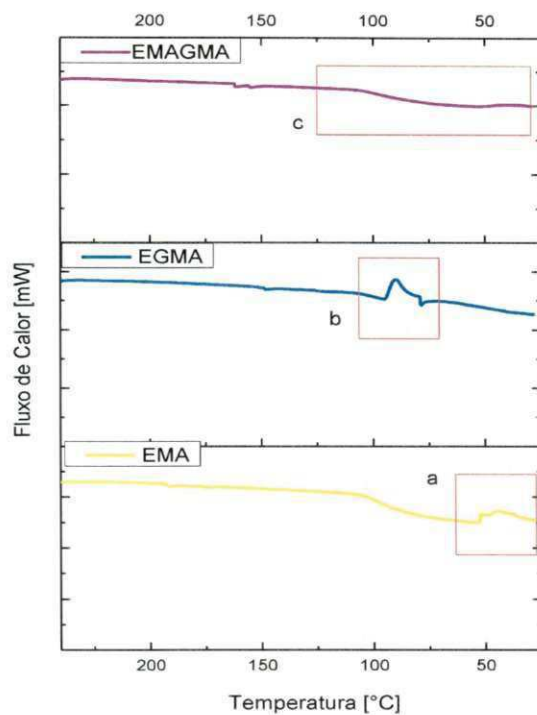
Figura 46. Curvas de DSC do PMMA e do sistema PMMA/EMAGMA



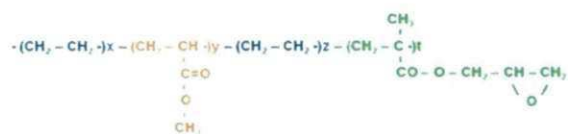
Observando-se a curva de DSC referente ao sistema PMMA com 10% de EMAGMA (Figura 46, curva em violeta), nota-se a presença de um pico endotérmico, não muito bem definido, na região “b”, se a temperatura de fusão (T_m) do copolímero de etileno – acrilato de metila (EMA) que é na faixa de 61 °C, visto que o EMAGMA é uma composição entre os dois copolímeros EMA e EGMA. O ponto “c” apresenta-se próximo a região onde se espera um pico de fusão (T_m) do EGMA e a transição vítrea (T_g) do PMMA. Embora não esteja bem definido, o ponto “c” parece informar a T_g do PMMA, que aparentemente aumentou de 100,30 °C para 110 °C. A Figura 47c mostra a curva de resfriamento do sistema PMMA/EGMA, onde se nota a ausência dos picos de cristalização, relacionados com a reorganização das fases cristalinas.

O aumento da T_g do PMMA neste sistema advém do efeito combinado do acrilato de metila (24% em peso no EMAGMA) e do metacrilato de glicidila (8% em peso no EMAGMA), que estão atuando no sistema como grupos volumosos, dificultando a mobilidade das cadeias do PMMA. Além disso, o EMAGMA também é um copolímero randômico, o que impede o movimento das moléculas do PMMA. Quanto a miscibilidade, a alteração provocada na T_g pode indicar miscibilidade parcial. A ausência de picos de cristalização bem definidos, pode indicar que as longas moléculas no PMMA estão impedindo a reorganização das moléculas de EMAGMA, diminuindo a cristalinidade do sistema (CANEVAROLO, 2004)

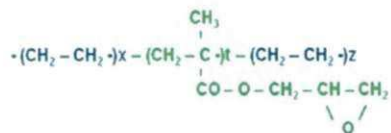
Figura 47. Curvas de resfriamento obtidas por DSC dos sistemas PMMA/modificadores de impacto



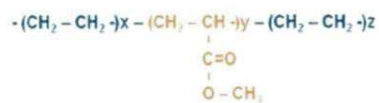
Terpolímero de etileno - acrilato de metila - metacrilato de glicidila (EMAGMA)



Copolímero de etileno - metacrilato de glicidila (EGMA)



Copolímero de etileno - acrilato de metila (EMA)



ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DE INFRAVERMELHO (FTIR)

O espectro obtido na região do infravermelho do PMMA puro é apresentado na Figura 48. As bandas de absorção com seus respectivos modos vibracionais são apresentadas na Tabela 8.

Figura 48. FTIR do poli (metacrilato de metila) puro

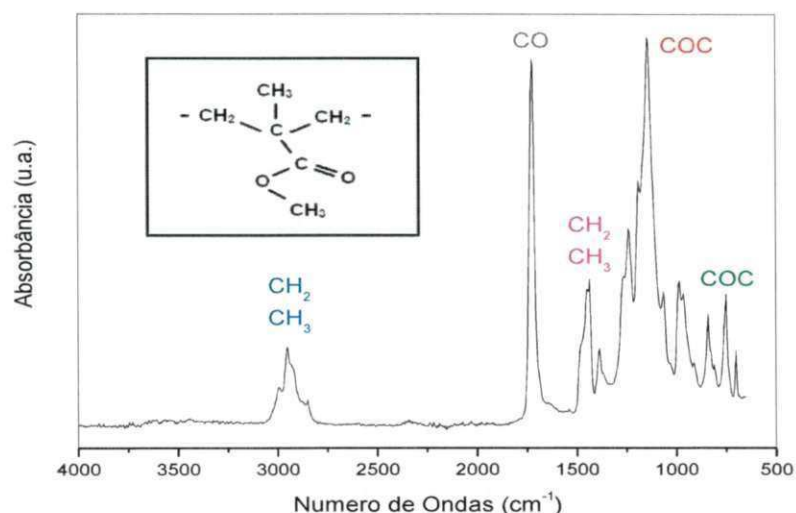


Tabela 8. Descrição das bandas de absorção do poli (metacrilato de metila) puro

Nº. de Ondas (cm ⁻¹)	Modos Vibracionais
3050 até 2850	Bandas referentes às vibrações de grupos CH ₂ e CH ₃
1750 até 1730	Bandas referentes às vibrações das ligações C = O
1395 até 1450	Bandas referentes as deformações das ligações dos grupos CH ₂ e CH ₃
1260 até 1040	Bandas referentes às vibrações das ligações C - O - C
960 até 880	Bandas referentes às deformações das ligações C - O - C

Observando-se o espectro, em torno de 3050 e 2850 cm⁻¹, pode-se perceber uma pequena banda de absorção que pode ser atribuída às vibrações dos estiramentos assimétricos e simétricos das ligações C-H, dos grupos CH₂ e CH₃. Entre 1750 e 1730 cm⁻¹, nota-se o aparecimento de uma banda de absorção intensa

correspondente às vibrações de deformação axial de duplas ligações C=O. Em torno de 1395 e 1450 cm^{-1} , estão as bandas atribuídas as vibrações resultantes das deformações das ligações dos grupos CH_2 e CH_3 . Em torno de 1260 e 1040 cm^{-1} , pode-se observar as bandas de absorção relacionadas com as vibrações produzidas pelas ligações simples C-O-C, assim como entre 880 e 960 cm^{-1} , às vibrações relacionadas com as deformações destas ligações (SONDAG e RAAS, 1991; ARAÚJO e KAWANO, 2001).

Os espectros obtidos na região do infravermelho do poli (metacrilato de metila) misturado com os modificadores de impacto EMA, EGMA e EMAGMA, são apresentados na Figura 49, e as bandas de absorção e seus respectivos modos vibracionais são apresentados na Tabela 9.

Figura 49. FTIR do PMMA e dos sistemas com os modificadores de impacto

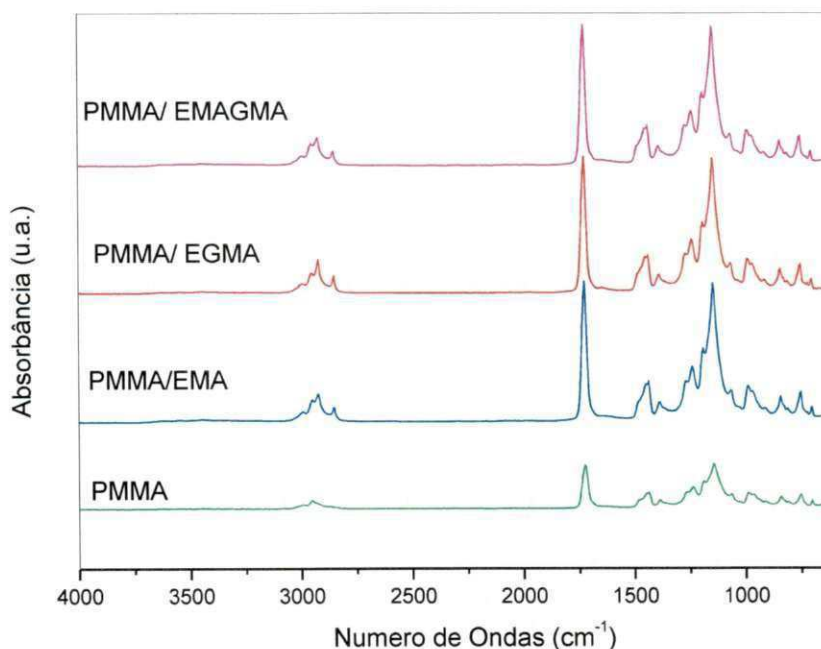


Tabela 9. Descrição das bandas de absorção do PMMA puro e dos modificadores de impacto

Poli (metacrilato de metila)	
Nº. de Ondas (cm⁻¹)	Modos Vibracionais
3050 até 2850	Bandas referentes às vibrações de grupos CH ₂ e CH ₃
1750 até 1730	Bandas referentes às vibrações das ligações C = O
1395 até 1450	Bandas referentes as deformações das ligações dos grupos CH ₂ e CH ₃
1260 até 1040	Bandas referentes às vibrações das ligações C - O - C
960 até 880	Bandas referentes às deformações das ligações C - O - C
Copolímero de etileno – acrilato de metila (EMA)	
Nº. de Ondas (cm⁻¹)	Modos Vibracionais
720, 1378, 1465, 2850, 2920	C-H
1738	C=O
Copolímero de etileno – metacrilato de glicidila (EGMA)	
Nº. de Ondas (cm⁻¹)	Modos Vibracionais
720, 1378, 1465, 2850, 2920	C-H
1738	C=O
910até915	Anel Epóxi
Terpolímero de etileno – acrilato de metila - metacrilato de glicidila (EMAGMA)	
Nº. de Ondas (cm⁻¹)	Modos Vibracionais
720, 1378, 1465, 2850, 2920	C-H
1738	C=O
910até915	Anel Epóxi

Para os sistemas com os três modificadores EMA, EGMA e EMAGMA, observam-se bandas a 2850 e 2920 cm⁻¹ as quais são referentes aos grupos C-H. A 1738 cm⁻¹ encontra-se uma banda referente à carbonila do éster, que no caso do EGMA é menos intensa do que para o EMA e o EMAGMA devido ao EGMA possuir menor quantidade de carbonilas em sua estrutura, mas em associação com as carbonilas do PMMA, a banda fica tão intensa quanto as outras (BRITO, 2011).

Para os sistemas com EGMA e o EMAGMA, a região entre 910-915 cm⁻¹ corresponde à região onde aparecem as bandas do anel epóxi, devido à contração da ligação C-C, enquanto ambas as ligações C-O estiram, onde nos sistemas com o PMMA, ficaram sobrepostas pelas bandas do mesmo. O grupo epóxi pode reagir tanto com grupos carboxilas como com grupos hidroxilas para formar ligações éster e éter

sob condições favoráveis, respectivamente, sendo a reação com o grupo carboxila mais reativa do que a reação com o grupo hidroxilas (BRITO, 2011).

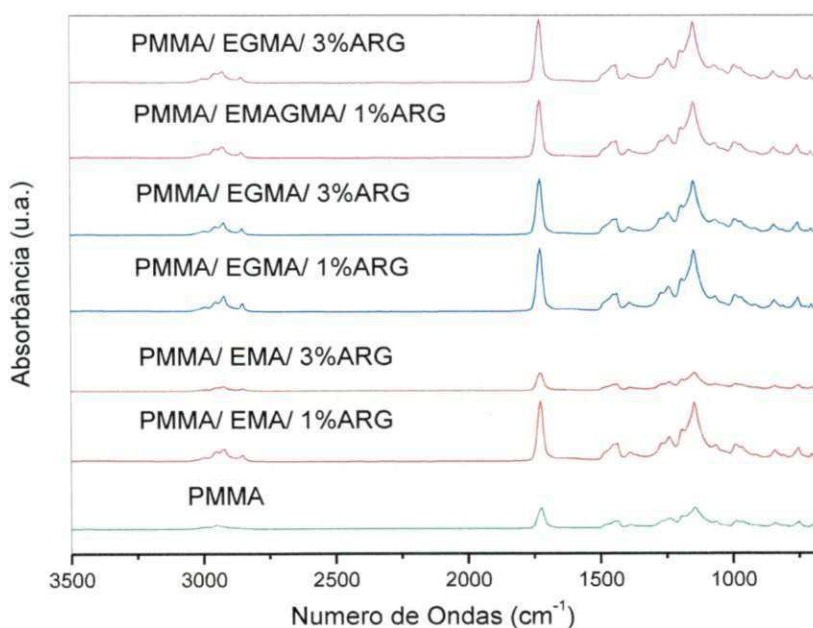
Não foi possível perceber interações químicas significativas entre o PMMA e os modificadores de impacto pelo FTIR. Os valores de absorção no espectro de Infravermelho para os compostos orgânicos presentes na estrutura química do PMMA foram muito semelhantes aos dos modificadores, ficando as bandas sobrepostas. Os resultados do FTIR corroboram com as avaliações feitas há alguns tópicos, por reometria de torque (Figura 42), que também não indicaram interações químicas.

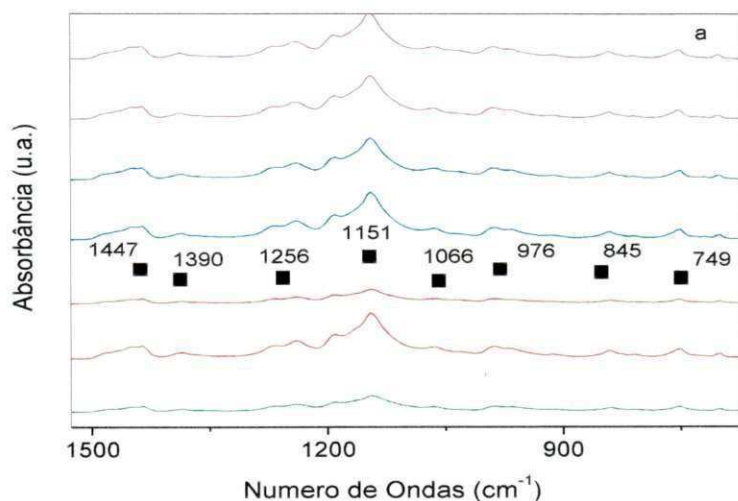
5.5. INFLUÊNCIA DA ARGILA E DOS MODIFICADORES DE IMPACTO NAS PROPRIEDADES DO PMMA

ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DE INFRAVERMELHO (FTIR)

Os espectros obtidos na região do infravermelho dos sistemas com PMMA/ modificadores de impacto/1 e 3% em peso de argila organofílica, são apresentados na Figura 50, junto com uma ampliação feita na faixa de 1500 cm^{-1} até 600 cm^{-1}

Figura 50. FTIR do PMMA e dos sistemas com argila e modificadores de impacto



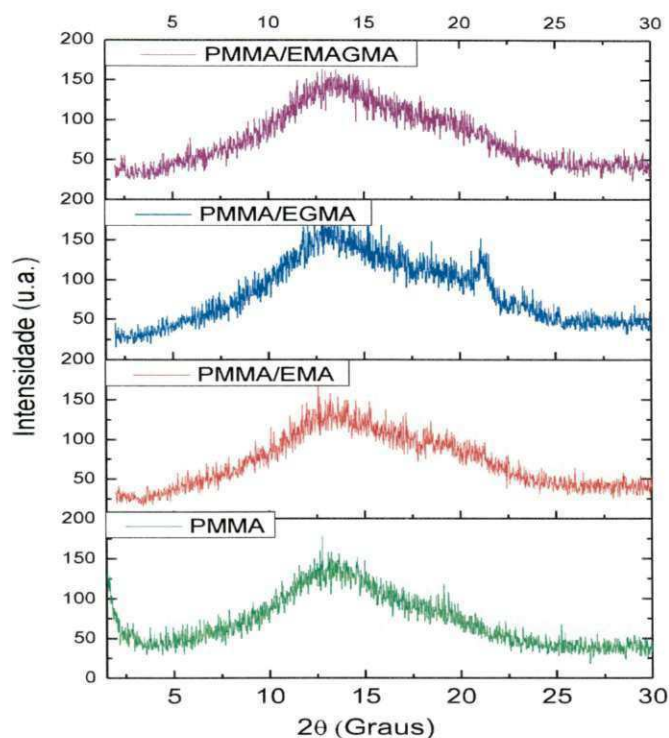


Não foi possível perceber interações químicas significativas entre os sistemas contendo PMMA, os modificadores de impacto e a argila pelo FTIR. Percebe-se que não há variações nos espectros, nem mesmo quando a porcentagem de argila aumenta, exceto no caso do sistema PMMA/ EMA/ 3% de argila, cuja intensidade das bandas (ampliação “a”) foi menor em comparação com todos os sistemas. Essa possível interação é confirmada e discutida no DRX, tópico à frente. Os valores de absorção no espectro de Infravermelho para os compostos orgânicos presentes na estrutura química do PMMA foram muito semelhantes aos dos modificadores de impacto, ficando as bandas sobrepostas. Os resultados do FTIR corroboram com as avaliações feitas há alguns tópicos, por reometria de torque, que também não indicaram interações químicas.

DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

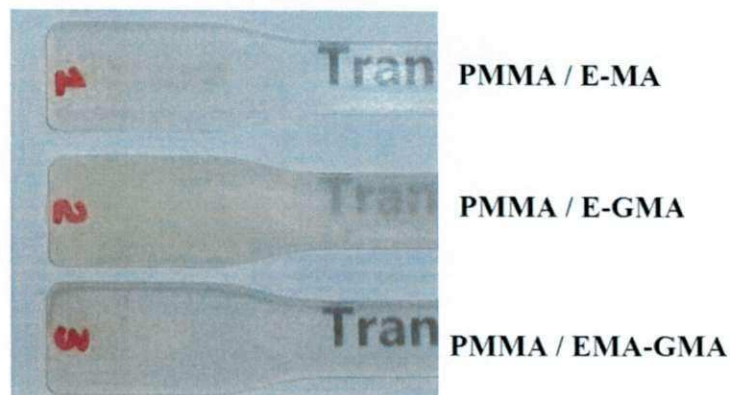
Na Figura 51 são apresentados os difratogramas do poli (metacrilato de metila) e os modificadores de impacto EMA, EGMA e EMAGMA.

Figura 51. Difratogramas dos sistemas PMMA/ modificadores de impacto



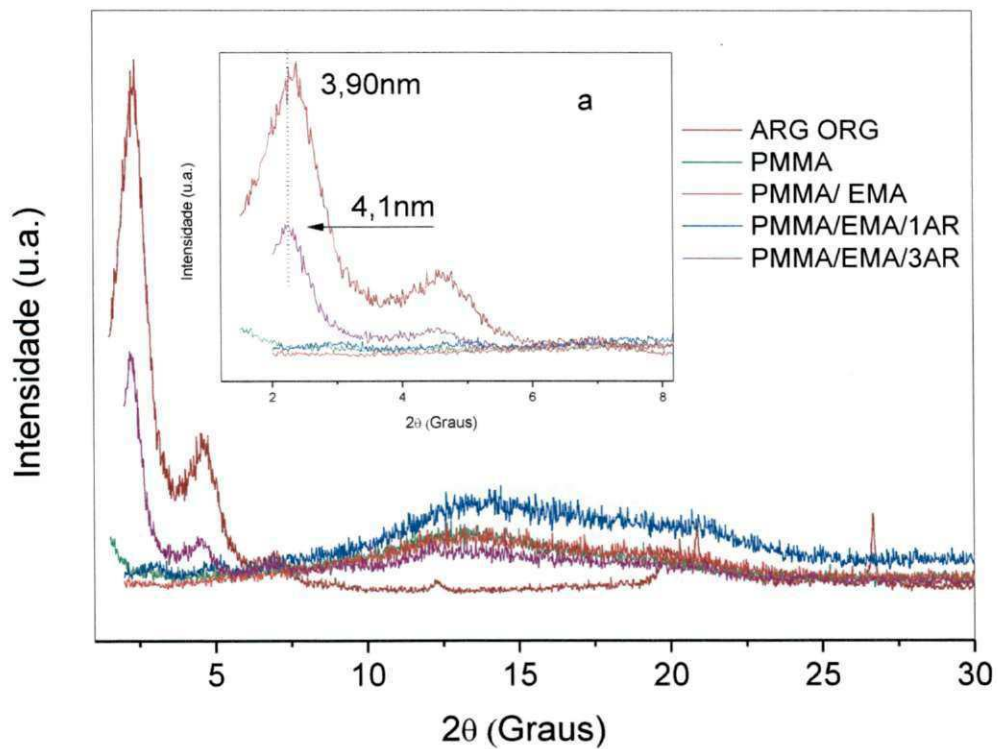
O padrão de DRX para o PMMA apresenta um ombro alargado, indo de aproximadamente 8° a 25° . Este ombro alargado significa que o PMMA apresenta baixa cristalinidade, ou seja, é amorfo. Quando os modificadores de impacto entram no sistema, percebe-se um alargamento ainda maior, do ombro formado, o que indica sistemas com cristalinidade menor ou mais amorfo. Dentre os três sistemas, o PMMA/EGMA foi o que apresentou aparentemente o ombro alargado mais intenso. Entretanto, os corpos de prova obtidos para este sistema foram translúcidos, ao contrário dos outros, transparentes (Figura 52). Isso indica alguma ordenação de moléculas, pois algo está interferindo na incidência da radiação, tornando o material translúcido, que reflete uma parte da radiação que incide e permite a passagem de outra parte, porém de maneira difusa. Este comportamento pode estar associado à presença de fases cristalinas de polietileno, que para o sistema com PMMA/EGMA, percebe-se o surgimento de um pico na posição 22° , referente à difração de planos cristalinos do polietileno, que faz parte da estrutura do copolímero E-GMA. (CANEVAROLO, 2004; ARAÚJO e MELO, 2012)

Figura 52. Avaliação da transparência do PMMA após a mistura com os compatibilizantes



Na Figura 53 são apresentados em conjunto, os difratogramas da argila organofílica, do PMMA e dos sistemas PMMA/ EMA/ 1 e 3% em peso de argila organofílica.

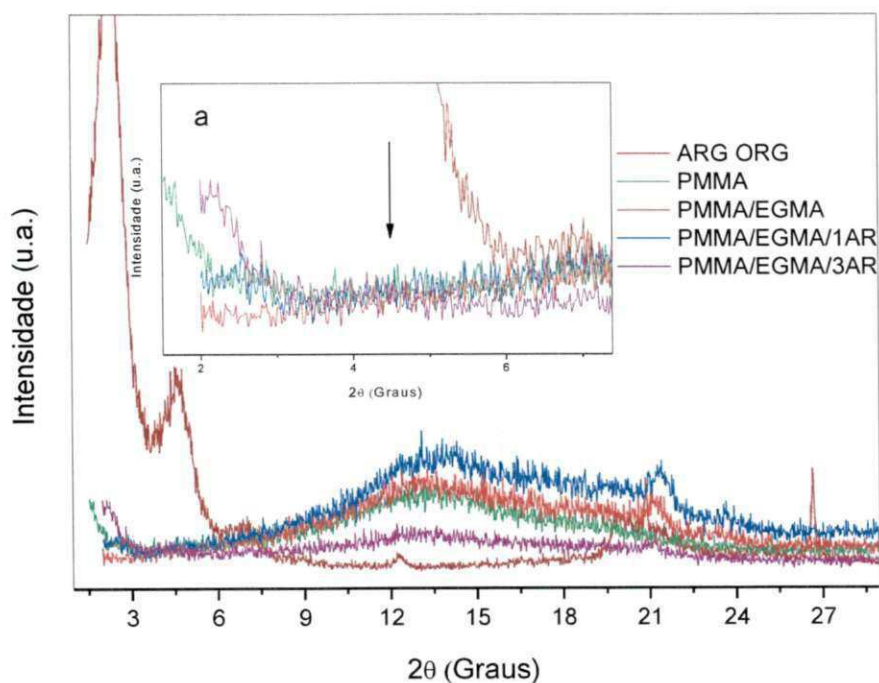
Figura 53. Efeito da argila nos sistemas com PMMA/EMA



Comparando-se o difratograma da argila com os difratogramas dos sistemas PMMA/EMA/ com 1 e 3% em peso de argila, nota-se a diminuição do pico característico da montmorilonita (ampliação “a”), situado em torno de 2,5° e 5°, com a adição de 1% de argila, indicando possível esfoliação das lamelas de argila. Já com a adição de 3%, os picos característicos da montmorilonita mostram-se bem definidos, porém com menor intensidade, e levemente deslocados para a esquerda (ampliação “a”), indicando possível intercalação de moléculas entre as lamelas da argila. A distância interplanar basal d_{001} aumentou de 3,9 nm para 4,1nm. Este resultado corrobora com o resultado obtido por FTIR, que indicou mudanças no espectro apenas para a composição PMMA/EMA/3% de argila (Figura 50). Nota-se ainda, que com 1% de argila o ombro alargado é mais intenso do que com 1%, refletindo uma ordenação maior. Nenhum sistema apresentou indícios de aglomerações, por DRX. (LIM et al., 2002; KUMAR, JOG e NATARAJAN, 2003; ARAÚJO e MELO, 2012)

Na Figura 54 são apresentados em conjunto, os difratogramas da argila organofílica, do PMMA e dos sistemas PMMA/ EGMA/ 1 e 3% em peso de argila organofílica.

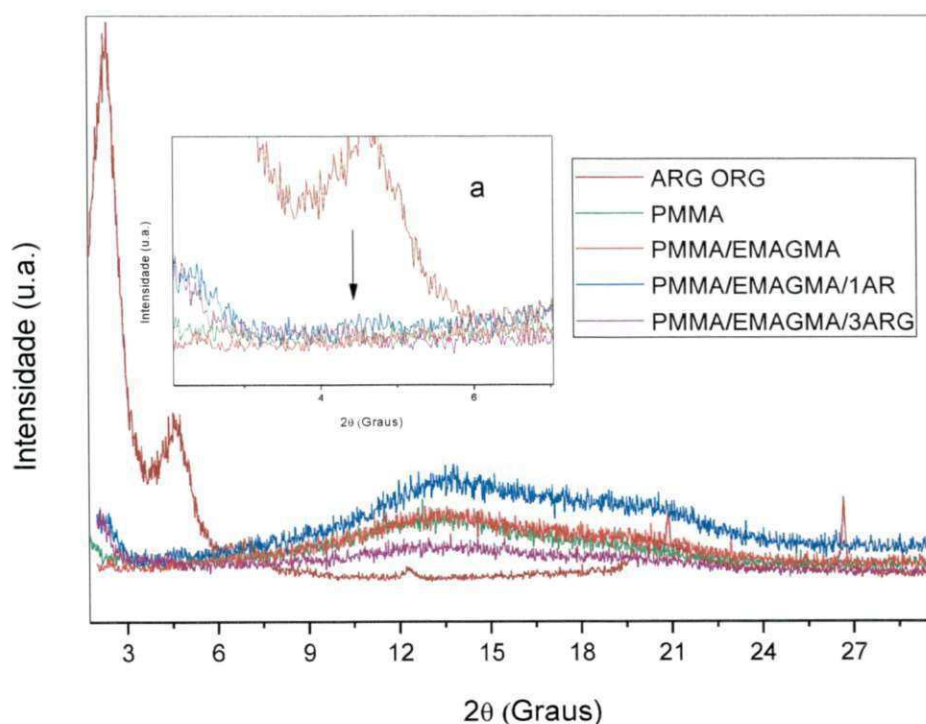
Figura 54. Efeito da argila nos sistemas com PMMA/EGMA



Comparando-se o difratograma da argila com os difratogramas dos sistemas PMMA/EMAGMA/ com 1 e 3% de argila, nota-se a diminuição do pico característico da montmorilonita (ampliação "a"), situado em torno de 2,5° e 5°, tanto com a adição de 1% como de 3% de argila, indicando possível esfoliação das lamelas de argila. Não há o aparecimento de picos que indicam aglomerações. Percebe-se o surgimento de um pico na posição 22°, referente à difração de planos cristalinos do polietileno, que faz parte da estrutura do copolímero E-GMA. Nota-se ainda, que com 1% de argila o ombro alargado é mais intenso do que com 3%, indicando uma ordenação maior. (LIM et al., 2002; KUMAR, JOG e NATARAJAN, 2003; ARAÚJO e MELO, 2012)

Na Figura 55 são apresentados os difratogramas dos sistemas com poli (metacrilato de metila)/ EMAGMA/ 1 e 3% de argila organofílica.

Figura 55. Efeito da argila nos sistemas com PMMA/EMAGMA



Comparando-se o difratograma da argila com os difratogramas dos sistemas PMMA/EMAGMA/ com 1 e 3% de argila, nota-se a diminuição do pico característico da montmorilonita (ampliação "a"), situado em torno de 2,5° e 5°, tanto com a adição

de 1% como de 3% de argila, indicando possível esfoliação das lamelas de argila . Não há o aparecimento de picos que indicam aglomerações. Nota-se ainda, que com 1% de argila o ombro alargado é mais intenso do que com 3%, indicando uma ordenação maior. (LIM et al., 2002; KUMAR, JOG e NATARAJAN, 2003; ARAÚJO e MELO, 2012)

Na Tabela 10, fez-se uma comparação entre as estruturas químicas dos compatibilizantes e os resultados observados por DRX.

Tabela 10. Estrutura do compatibilizante x resultado do DRX

Composição	Estrutura dos Modificadores de Impacto	Resultado do DRX
P/EMA/1%AR	$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_x-(\text{CH}-\underset{\text{C=O}}{\underset{\text{O}-\text{CH}_2}{\text{CH}}})_y-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_z$	Esfoliação
P/EMA/3%AR	$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_x-(\text{CH}-\underset{\text{C=O}}{\underset{\text{O}-\text{CH}_2}{\text{CH}}})_y-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_z$	Intercalação e Esfoliação
P/EGMA/1%AR	$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_x-(\text{CH}_2-\underset{\text{C}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}})_y-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_z$ $\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$	Esfoliação
P/EGMA/3%AR	$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_x-(\text{CH}_2-\underset{\text{C}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}})_y-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_z$ $\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$	Esfoliação
P/EMAGMA/1%AR	$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_x-(\text{CH}-\underset{\text{C=O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}})_y-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_z-(\text{CH}-\underset{\text{C=O}}{\underset{\text{O}-\text{CH}_2}{\text{C}}})_w$	Esfoliação
P/EMAGMA/3%AR	$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_x-(\text{CH}-\underset{\text{C=O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}})_y-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_z-(\text{CH}-\underset{\text{C=O}}{\underset{\text{O}-\text{CH}_2}{\text{C}}})_w$	Esfoliação

Notou-se evidências de intercalação apenas para o sistema PMMA/EMA/3% de argila. Como no sistema PMMA/3% de argila não houve indícios de intercalação, presume-se que este resultado se dá em virtude da ação do modificador de impacto EMA. O resultado não se repetiu com os outros modificadores. Analisando-se a estrutura química desses modificadores, percebe-se que todos apresentam grupos laterais volumosos, o que dificulta a entrada de moléculas entre as lamelas da argila, além do PMMA possuir moléculas ainda mais extensas. Mas dentre os três modificadores, o EMA apresenta uma estrutura mais condensada, o que faz com que suas moléculas se difundam melhor no sistema e consigam intercalar as lamelas da

argila. Então, é possível que a distância interplanar basal d_{001} tenha aumentado em virtude da difusão de moléculas do copolímero de etileno – acrilato de metila (EMA) entre as lamelas da argila. Percebeu-se por DRX que todos os sistemas indicaram estruturas esfoliadas. O que possivelmente contribuiu para este resultado foi o efeito em conjunto da eficiência do processo de dispersão (pré-mistura e extrusão), da alta viscosidade do poli (metacrilato de metila) e das baixas concentrações de argila utilizadas. (LIM et al., 2002; KUMAR, JOG e NATARAJAN, 2003; ARAÚJO e MELO, 2012; RIBEIRO, 2013; SILVA, 2013).

ENSAIO DE TRAÇÃO, IMPACTO E DUREZA

A Figura 56 ilustra o comportamento dos sistemas PMMA/ modificadores de Impacto, frente ao ensaio mecânico de tração, impacto e de dureza. A Tabela 11 apresenta os valores obtidos durante a realização dos ensaios.

Figura 56. Efeito dos modificadores de impacto nas propriedades mecânicas de tração, impacto e de dureza do PMMA

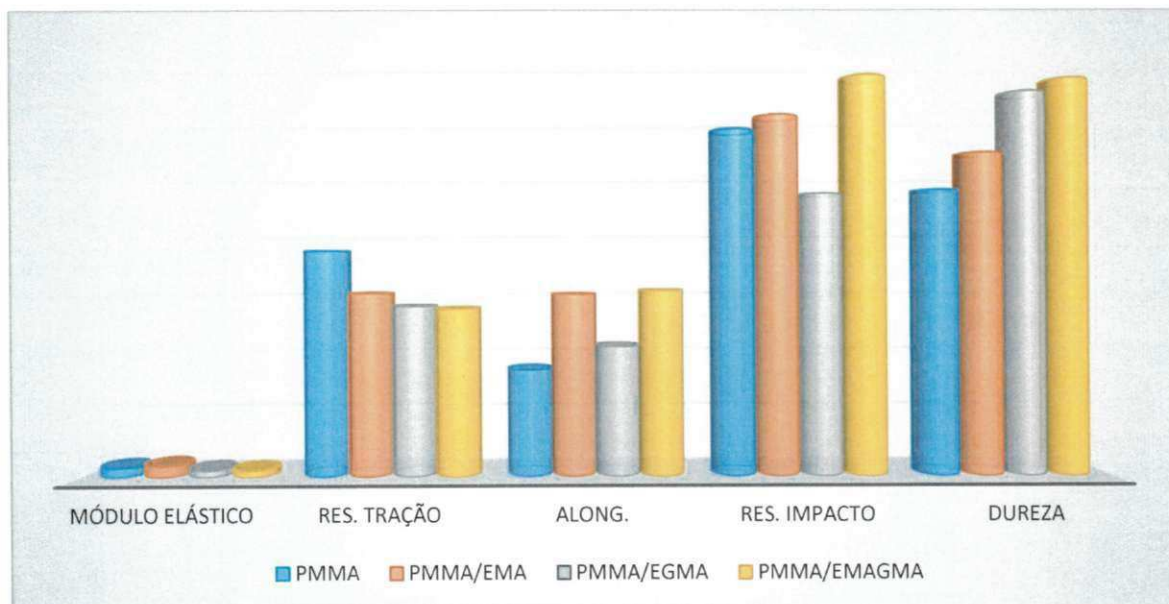


Tabela 11. Descrição dos valores obtidos durante o ensaio de Tração, Impacto e de Dureza

Propriedades Mecânicas	PMMA Puro	PMMA/EMA	PMMA/EGMA	PMMA/EMAGMA
Módulo Elástico [GPa]*	1,54 ± 0,05	1,88 ± 0,03	1,12 ± 0,04	1,06 ± 0,05
Resistência à Tração [MPa]*	37,51 ± 0,45	30,44 ± 0,45	28,28 ± 0,26	27,90 ± 0,51
Alongamento até a Ruptura [%]*	17,71 ± 0,89	30,24 ± 9,03	21,58 ± 5,06	30,83 ± 7,14
Resistência ao Impacto [J/m]	57,62 ± 3,98	59,96 ± 5,10	46,80 ± 4,20	66,56 ± 3,10
Dureza Shore D	47,38 ± 0,96	53,60 ± 1,60	63,80 ± 2,24	66,00 ± 0,50

*Gráficos Tensão x Deformação no APÊNDICE A

Avaliando-se o efeito dos modificadores de impacto nas propriedades mecânicas apresentadas pelo PMMA, nota-se que o EMAGMA foi o que promoveu melhor balanço de propriedades, pois implicou em menor módulo elástico, melhor resistência ao impacto e maior dureza. Não foram encontradas evidências de interações químicas entre o PMMA e o EMAGMA, mas o fato da tenacidade ter aumentado indica que a fase de EMAGMA induziu a ação de algum tipo de mecanismo, provavelmente do tipo *crazing* (microfibrilamento). Neste compatibilizante, tem-se o efeito combinado do etileno, acrilato de metila (8% em peso) e do metacrilato de glicidila (24% em peso) e sua viscosidade é a mais baixa de todos os modificadores, a saber 2,0 a 3,5 g/10min para o EMA, 5 g/10min para o EGMA e 6 g/10min para o EMAGMA. As cadeias do EMAGMA podem ter se dispersado melhor na matriz em virtude de sua maior fluidez, encontrando-se melhores arranjas entre as moléculas de PMMA. Estando entre as moléculas do PMMA, o EMAGMA com os seus grupos laterais volumosos pode estar causando uma separação entre as essas moléculas, bem maior que o EMA e EGMA. Isso causa uma maior flexibilidade no sistema PMMA/EMAGMA, diminuindo o módulo elástico e aumentando a resistência ao impacto. Índícios de boa dispersão do EMAGMA na matriz de PMMA em contraste com o EMA e o EGMA, foram observados por MEV (CANEVAROLO, 2004, 2010).

A Figura 57 ilustra o comportamento dos sistemas PMMA/ EMA/ com 1 e 3% de argila, frente ao ensaio mecânico de tração, impacto e de dureza. A Tabela 12 mostra os valores obtidos durante a realização dos ensaios.

Figura 57. Efeito da argila no sistema PMMA/EMA frente ao ensaio de tração, impacto e de dureza

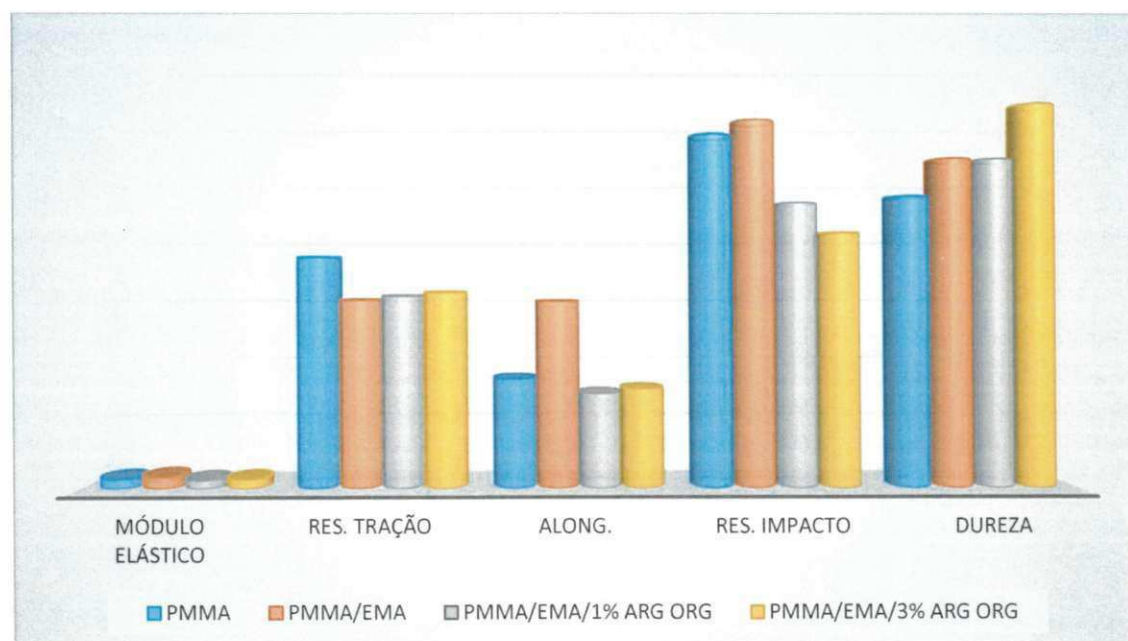


Tabela 12. Descrição dos valores obtidos durante o ensaio de Tração, Impacto e de Dureza

Propriedades Mecânicas	PMMA Puro	PMMA/EMA/1%AR	PMMA/EMA/3%AR
Módulo Elástico [GPa]*	1,54 ± 0,05	1,35 ± 0,03	1,45 ± 0,01
Resistência à Tração [MPa]*	37,51 ± 0,45	31,14 ± 0,24	31,70 ± 0,36
Alongamento até a Ruptura [%]*	17,71 ± 0,89	15,35 ± 2,15	16,05 ± 3,0
Resistência ao Impacto [J/m]	57,62 ± 3,98	46,29 ± 4,50	41,44 ± 6,30
Dureza Shore D	47,38 ± 0,96	53,50 ± 1,86	62,60 ± 1,92

*Gráficos Tensão x Deformação no APÊNDICE A

Comparando-se o sistema PMMA/EMA/argila com o PMMA, observa-se que a adição da argila provoca uma redução em todas as propriedades mecânicas, excetuando-se a dureza. Comparando-se o sistema PMMA/EMA/argila com o sistema PMMA/Arg, à medida que se aumenta o teor de argila, percebe-se que o modificador altera o comportamento do módulo. No sistema sem modificador, o módulo aumenta, enquanto que a presença do modificador, diminui o módulo e aumenta a resistência. A presença do EMA no sistema aumenta a flexibilidade, efeito que contrabalança a rigidez da carga cerâmica e diminui o módulo elástico. O efeito sobre a resistência ao impacto é o mesmo, ambos caem com o aumento de argila.

A Figura 58 ilustra o comportamento dos sistemas PMMA/ EGMA/ com 1 e 3% de argila, frente ao ensaio mecânico de tração, impacto e de dureza. A Tabela 13 mostra os valores obtidos durante a realização dos ensaios.

Figura 58. Efeito da argila no sistema PMMA/EGMA frente ao ensaio de tração, impacto e de dureza

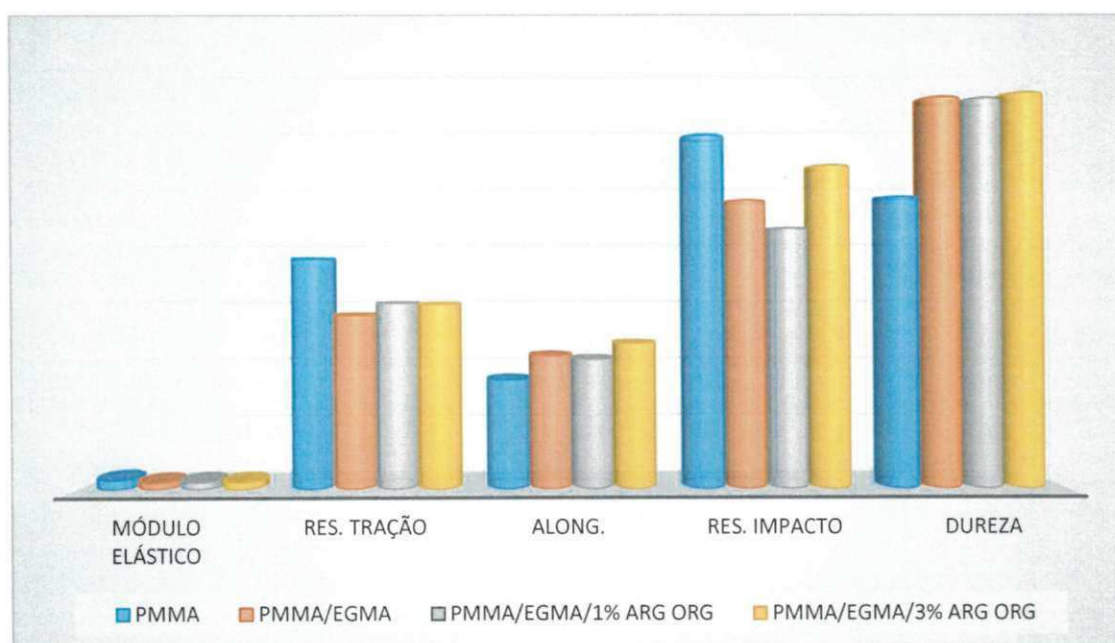


Tabela 13. Descrição dos valores obtidos durante o ensaio de Tração, Impacto e de Dureza

Propriedades Mecânicas	PMMA Puro	PMMA/EGMA/1%AR	PMMA/EGMA/3%AR
Módulo Elástico [GPa]*	1,54 ± 0,05	1,19 ± 0,03	1,18 ± 0,03
Resistência à Tração [MPa]*	37,51 ± 0,45	30,20 ± 0,67	30,02 ± 0,30
Alongamento até a Ruptura [%]*	17,71 ± 0,89	21,01 ± 3,66	23,57 ± 3,13
Resistência ao Impacto [J/m]	57,62 ± 3,98	42,31 ± 3,06	52,66 ± 4,20
Dureza Shore D	47,38 ± 0,96	63,60 ± 2,08	64,50 ± 1,25

*Gráficos Tensão x Deformação no APÊNDICE A

Comparando-se o sistema PMMA/EGMA/argila com o PMMA, observa-se uma queda no módulo elástico e na resistência à tração, e aumento no alongamento até a ruptura, resistência ao impacto e dureza. Comparando-se o sistema PMMA/EMA/argila com o sistema PMMA/argila (Tabela 5), à medida que se aumenta o teor de argila, percebe-se que o modificador altera o comportamento do módulo e da resistência ao impacto. No sistema sem modificador, o módulo aumenta e a resistência cai, enquanto que a presença do modificador diminui o módulo e aumenta a resistência.

A Figura 59 ilustra o comportamento dos sistemas PMMA/ EMAGMA/ com 1 e 3% de argila, frente ao ensaio mecânico de tração, impacto e de dureza. A Tabela 14 mostra os valores obtidos durante a realização dos ensaios.

Figura 59. Efeito da argila no sistema PMMA/EMAGMA frente ao ensaio de tração, impacto e dureza

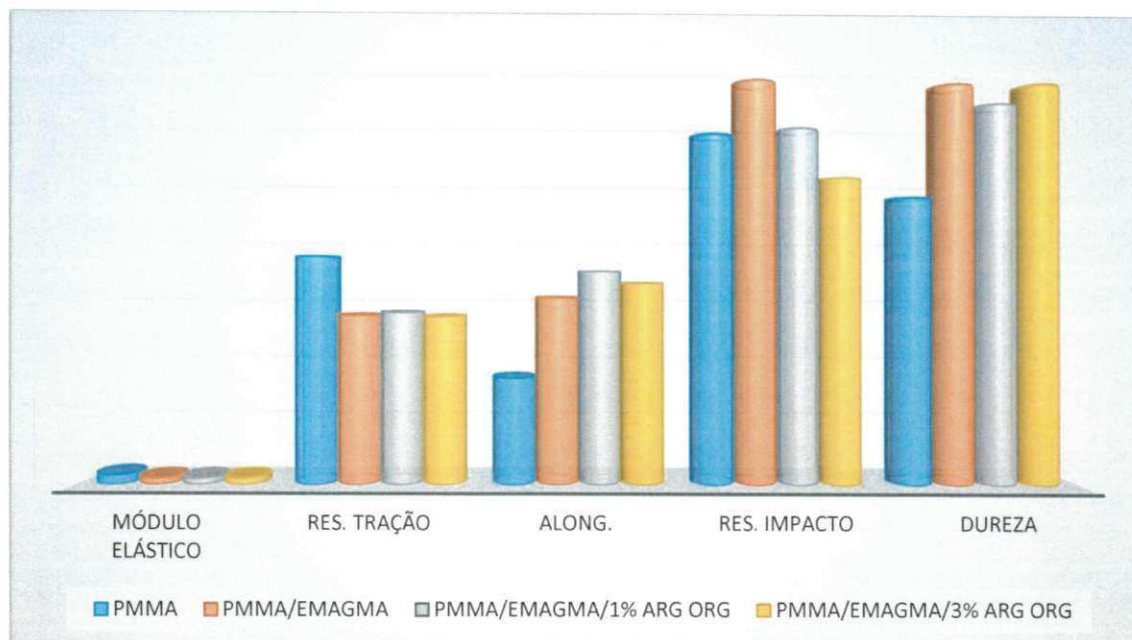


Tabela 14. Descrição dos valores obtidos durante o ensaio de Tração, Impacto e de Dureza

Propriedades Mecânicas	PMMA Puro	PMMA/EMAGMA/1%	PMMA/EMAGMA/3%
Módulo Elástico [GPa]*	1,54 ± 0,05	1,05 ± 0,03	1,07 ± 0,02
Resistência à Tração [MPa]*	37,51 ± 0,45	28,39 ± 0,75	27,77 ± 0,35
Alongamento até a Ruptura [%]*	17,71 ± 0,89	35,17 ± 3,90	33,22 ± 6,51
Resistência ao Impacto [J/m]	57,62 ± 3,98	58,65 ± 10,25	50,58 ± 2,47
Dureza Shore D	47,38 ± 0,96	62,75 ± 3,25	66,00 ± 0,50

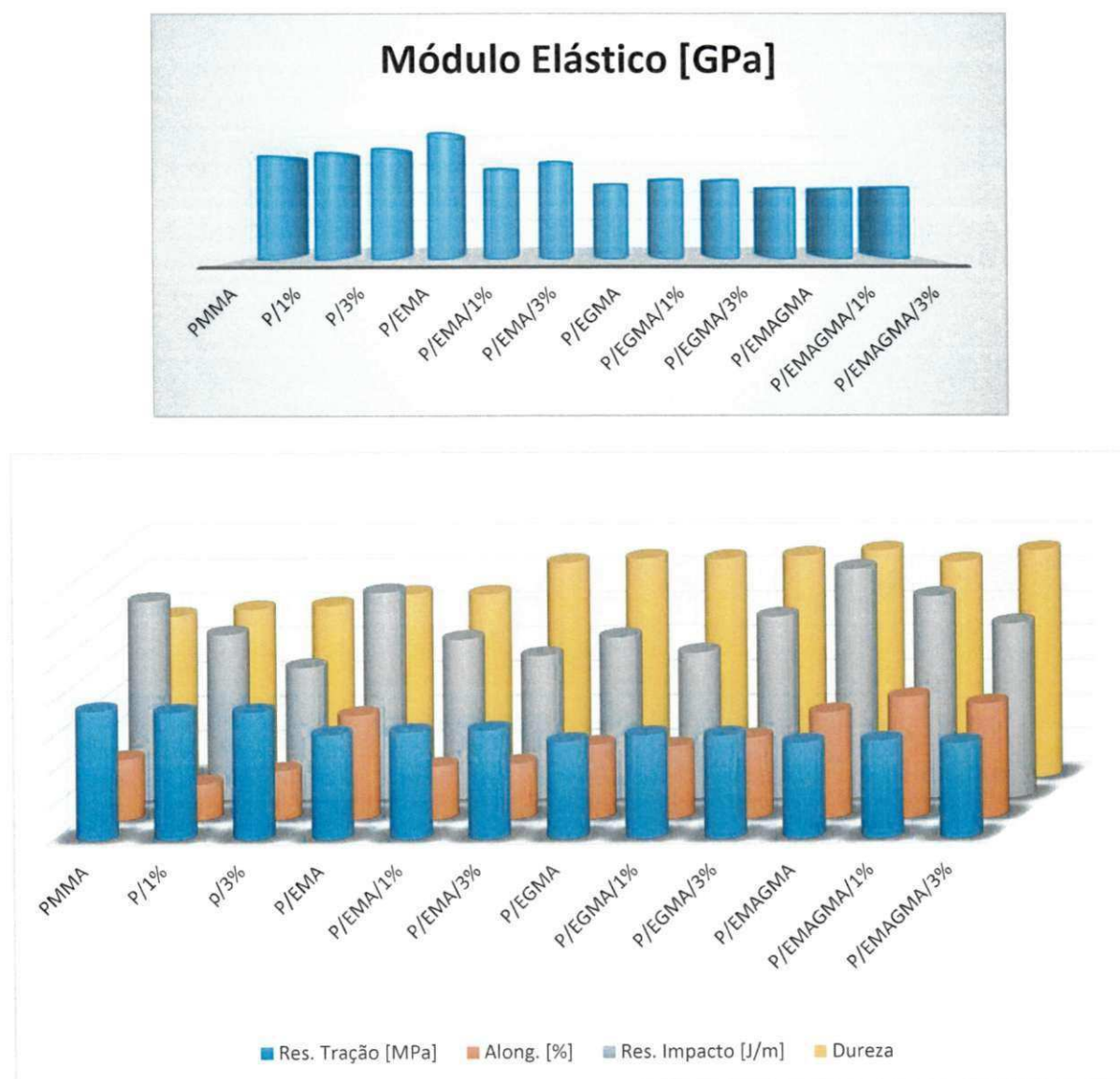
*Gráficos Tensão x Deformação no APÊNDICE A

Comparando-se o sistema PMMA/EGMA/argila com o PMMA, observa-se uma queda no módulo elástico e na resistência à tração, e aumentos consideráveis no alongamento até a ruptura e na dureza. Comparando-se o sistema PMMA/EMA/argila com o sistema PMMA/argila (Tabela 5), à medida que se aumenta o teor de argila, percebe-se que o modificador altera o comportamento do módulo e da resistência ao impacto. No sistema sem modificador, o módulo aumenta e a resistência cai, enquanto

que a presença do modificador diminui o módulo e aumenta a resistência com 1%, pois com 3% a resistência cai para um valor menor que a do PMMA.

A Figura 60 ilustra o comportamento geral de todos os sistemas, frente ao ensaio mecânico de tração, impacto e de dureza.

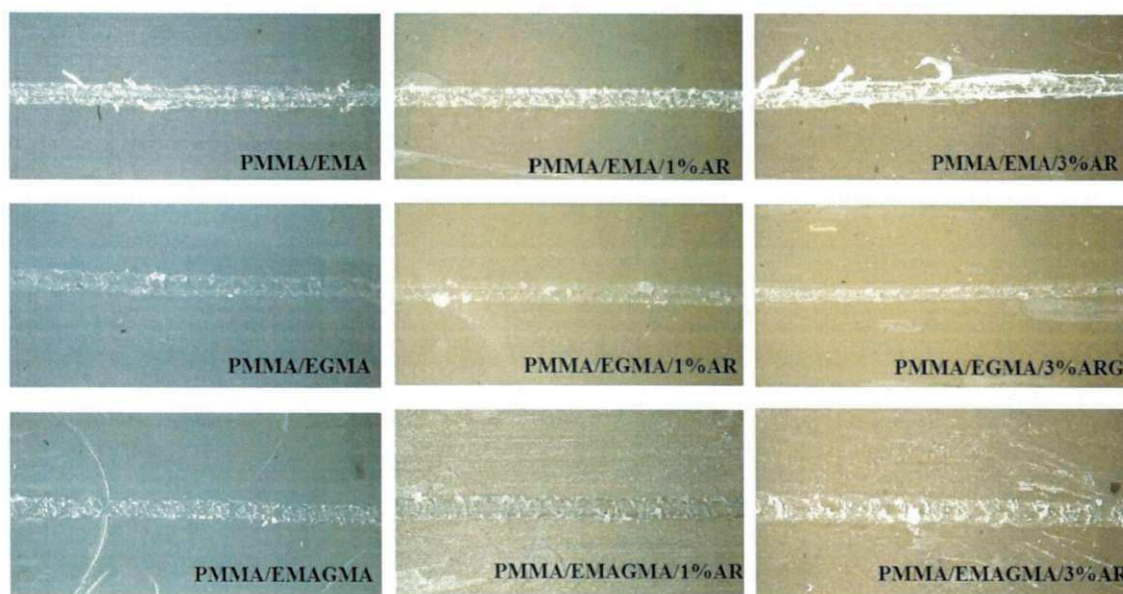
Figura 60. Comportamento do módulo elástico, da resistência à tração, alongamento até a ruptura, resistência ao impacto e dureza, de todos os sistemas



ENSAIO DE RISCO DE HOFFMAN

A análise do ensaio de risco é realizada através da avaliação da morfologia dos riscos, apresentados pelos corpos de prova. Na Figura 61 são apresentadas as imagens dos corpos de prova ensaiados.

Figura 61. Imagens dos riscos realizados pelo Ensaio de Risco de Hoffman (500 μ m)



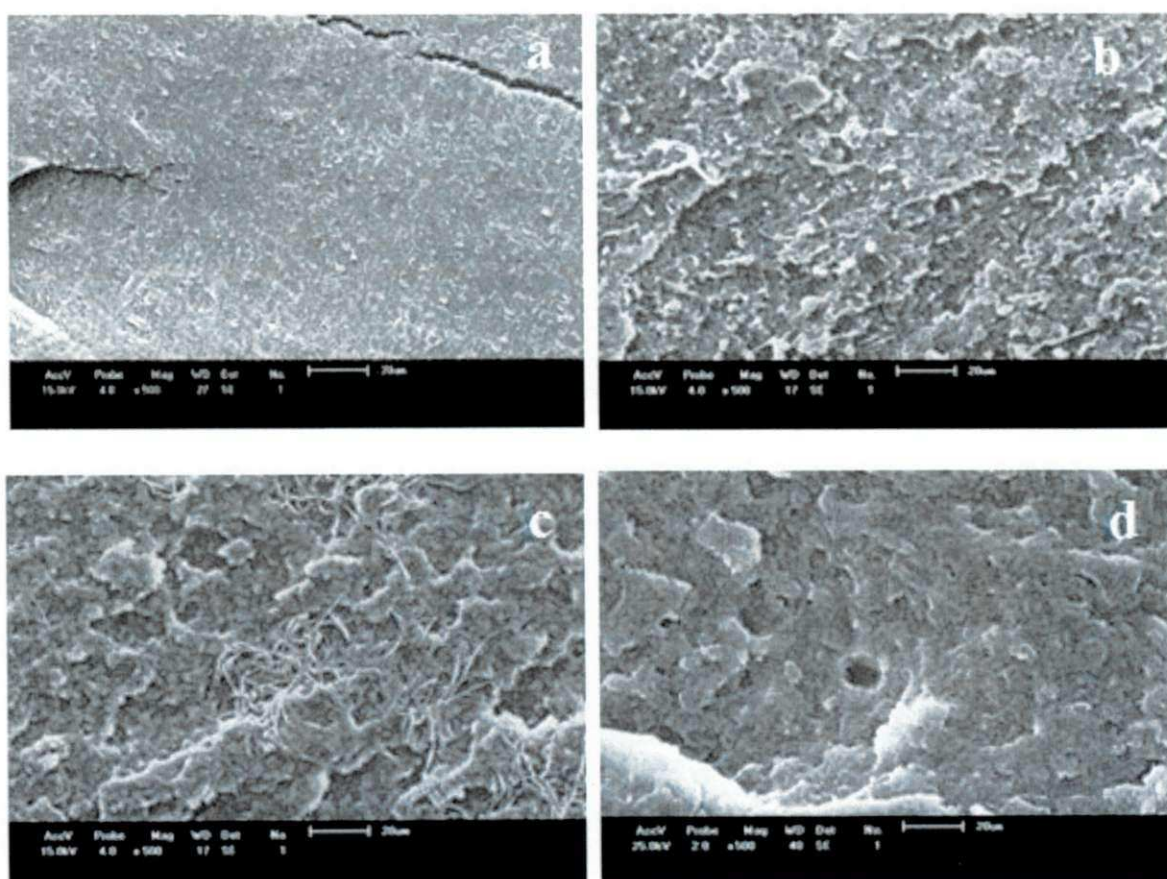
Para os sistemas com EMA, percebe-se claramente que o risco é do tipo microcorte, pois os vestígios do corte ainda estão presentes nas laterais da marca, como se pode ver na imagem do PMMA/EMA e do PMMA/EMA/3%AR. Para o sistema PMMA/EMA/1%AR, nota-se que o tipo de risco não fica muito bem definido, como os outros. Fazendo uma comparação com a dureza apresentada por esses sistemas (Tabelas 12 e 13), é possível inferir que a dureza do PMMA/EMA/1%AR, mostrou-se levemente mais baixa, enquanto que a dureza do PMMA/EMA/3%AR, que apresentou mais vestígios do processo de risco, foi a mais alta. De acordo com Silva (2013), normalmente, o mecanismo passa de microsulcamento para microcorte com o aumento da dureza do material. Aumentos ainda maiores de dureza resultam na passagem de microcorte para microlascamento. Então, o PMMA/EMA/1% parece apresentar um tipo de risco característico da transição entre o microsulcamento e o microcorte. Para os sistemas com EGMA, nota-se que os riscos foram do tipo

microlascamento. Percebe-se as lascas, mesmo que muito pequenas, na região de risco, o que é coerente com a dureza apresentada por esses sistemas (Tabelas 12 e 14), que foi maior que a dureza apresentada pelos sistemas com EMA. Já os sistemas com EMAGMA, apresentam uma quantidade bem maior de lascas na região de risco, o que também caracteriza riscos do tipo microlascamento e indicam aumento de dureza. Esta observação corrobora com a dureza determinada anteriormente (Tabela 12 e 15), que foi maior que a dureza apresentada pelos outros sistemas (Silva, 2013).

MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

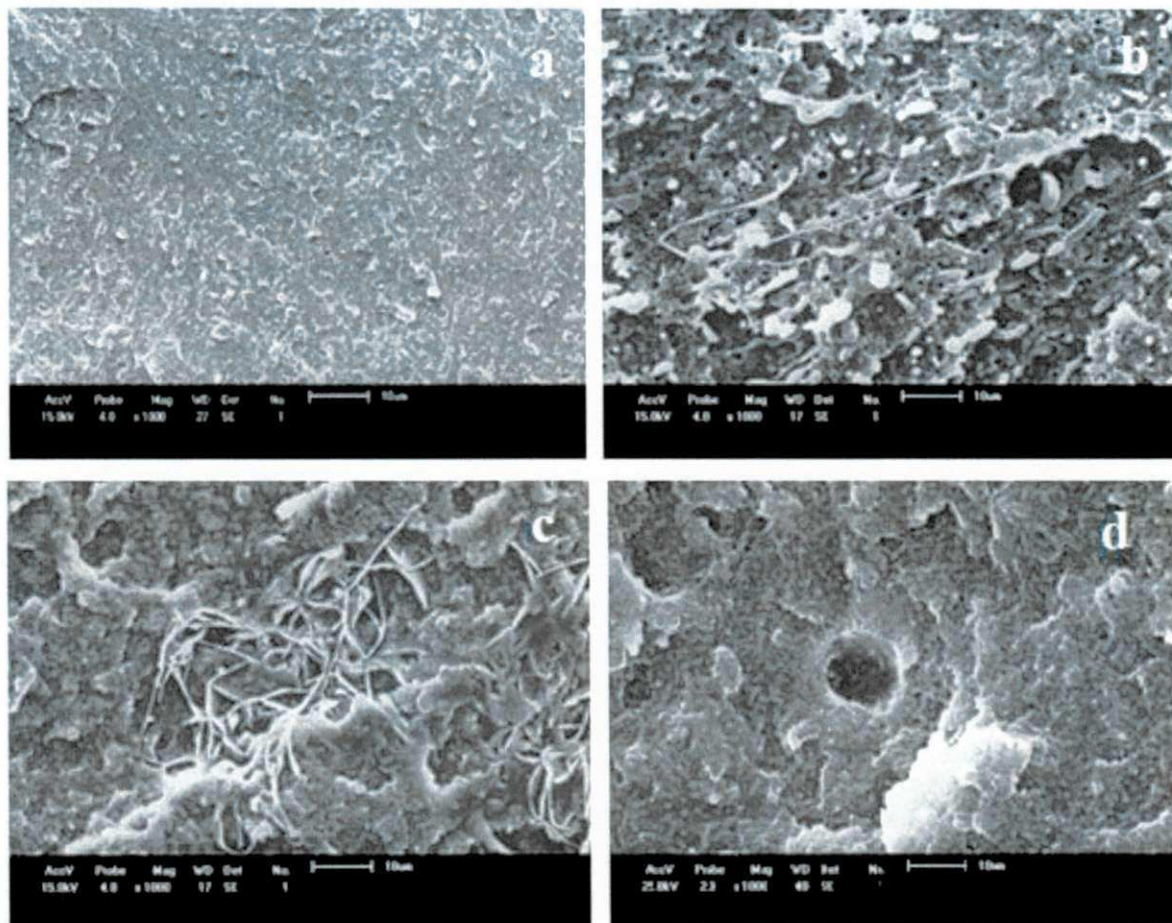
Na Figura 62 são apresentadas fotomicrografias obtidas por MEV com um aumento de 500x, dos sistemas PMMA com os modificadores de impacto, por meio da superfície de fratura dos corpos de prova submetidos ao ensaio de impacto.

Figura 62. Fotomicrografias dos sistemas a) PMMA Puro; b) PMMA/EMA; c) PMMA/EGMA; d) PMMA/EMAGMA



Na Figura 63, são apresentadas micrografias dos sistemas de PMMA com os modificadores de impacto, só que com um aumento de 1000x.

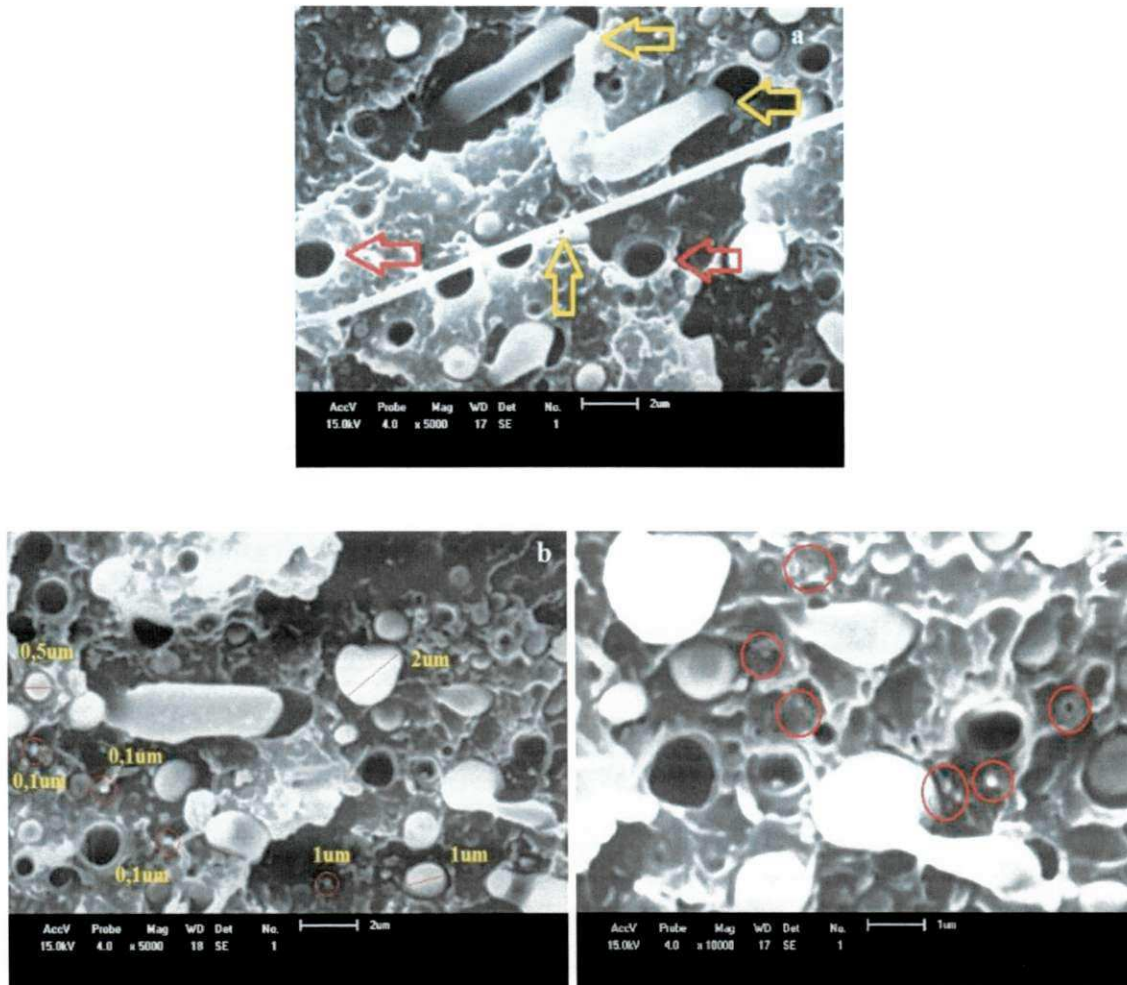
Figura 63. Fotomicrografias dos sistemas. a) PMMA Puro; b) PMMA/EMA; c) PMMA/EGMA; d) PMMA/EMAGMA



A comparação entre as imagens indica uma morfologia característica para cada sistema, o que explica as diferenças na resistência ao impacto. O PMMA puro exhibe uma superfície de fratura com indícios de deformação plástica, em virtude de apresentar em sua composição elastômero que aumenta sua tenacidade.

A Figura 64 apresenta outras ampliações feitas dos sistemas com EMA.

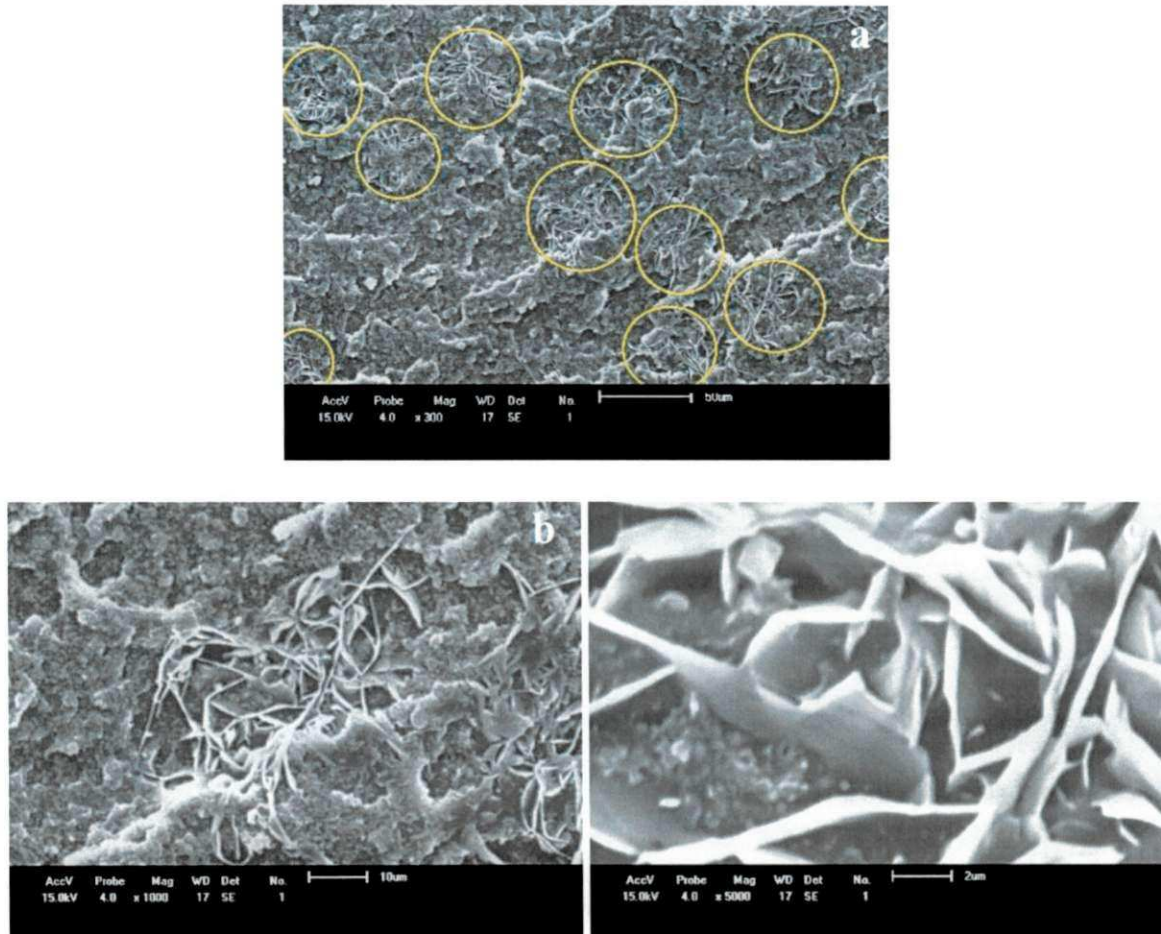
Figura 64. MEV do sistema PMMA/EMA com ampliações de 5000x (a, b) e 10000x (c)



O sistema PMMA/EMA, apresenta-se heterogêneo, com fases distintas e identificáveis, e com evidências de fraca a média adesão entre as mesmas, visto que podem ser observadas as marcas deixadas pelo sacamento das partículas do EMA (setas vermelhas na Figura 64a) e a deformação plástica sofrida pelo mesmo (setas amarelas na Figura 64a). A fase EMA encontra-se bem dispersa no sistema (Figura 62b), apresentando domínios próximos uns dos outros e com tamanhos variados. Foram encontrados domínios de 3 a 0,05 μm (b,c). Pela morfologia, o motivo da resistência ao impacto desse sistema ter sido maior que a do PMMA, pode ter sido em função dos domínios do EMA que podem ter ativado a ação do mecanismo de tenacificação, favorecendo a resistência do PMMA (VAZQUEZ et al.,1996; ZENG e LEE, 2001; ASH et al., 2004; MEDEIROS, 2010; BRITO, 2011).

A Figura 65 apresenta outras micrografias feitas dos sistemas com EGMA.

Figura 65. MEV do sistema PMMA/EGMA com ampliações de 300x (a), 5000x (b) e 10000x (c)

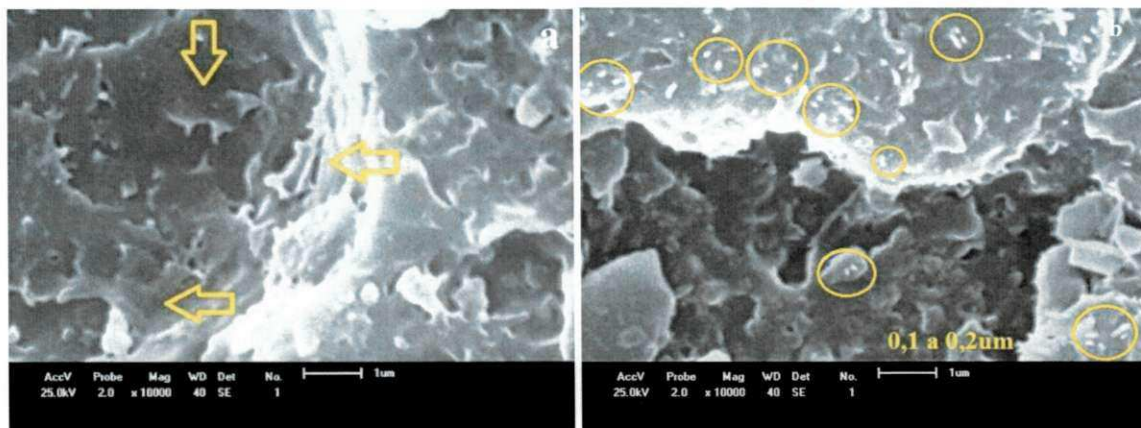


O sistema PMMA/EGMA apresentou uma morfologia heterogênea inusitada e que não foi reportada na literatura em trabalhos com sistemas parecidos. O EGMA parece estar formando domínios com um aspecto de emaranhados (b), que se estendem ao longo de toda a matriz (a). Esses domínios parecem apresentar entre os emaranhados fases do PMMA (c). Embora tenha apresentado uma morfologia bem diferenciada das usuais, com indícios de deformação plástica (c), o sistema PMMA/EGMA apresentou os menores valores para a resistência ao impacto, indicado que a formação desses domínios fragilizou a matriz. É importante ressaltar que as análises da superfície de fratura foram feitas em duas áreas da amostra, onde a

mesma morfologia se repetiu (VAZQUEZ et al., 1996; ZENG e LEE, 2001; ASH et al., 2004; MEDEIROS, 2010).

A Figura 66 apresenta outras ampliações feitas dos sistemas com EMAGMA.

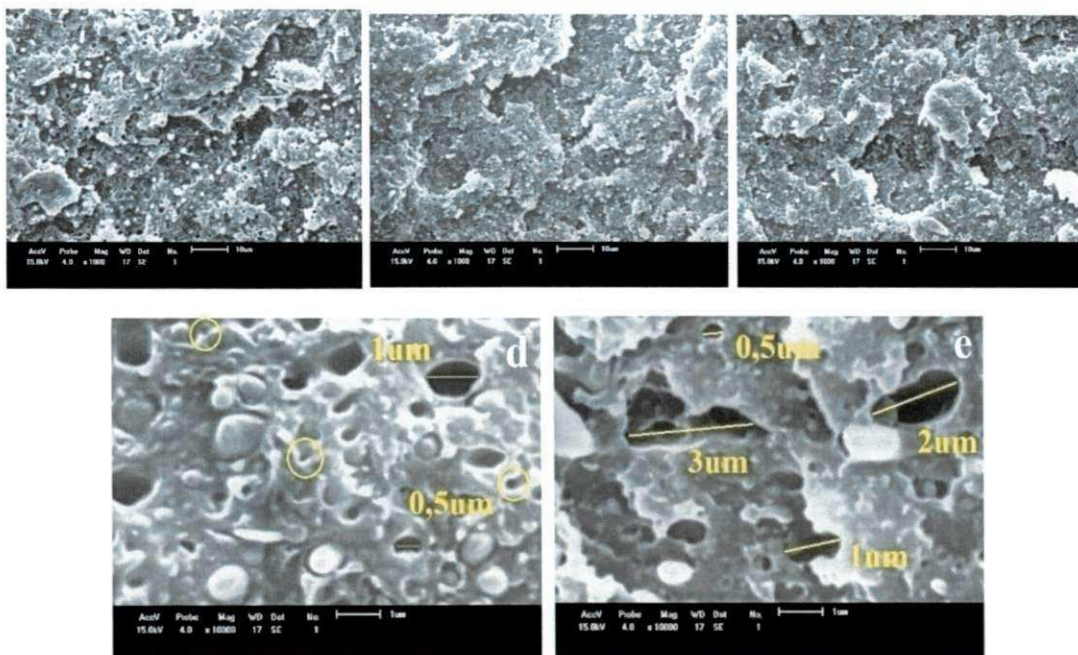
Figura 66. MEV do sistema PMMA/EMAGMA com ampliações de 10000x



O sistema PMMA/EMAGMA apresentou uma morfologia mais homogênea e com maiores indicações de fratura com deformações plásticas (a). Esse sistema aparenta ser mais miscível que os demais, pois não se consegue definir bem as duas fases. Na Figura 66b, é possível perceber a presença de pontos esbranquiçados, aparentando ser o EMAGMA, disperso em tamanhos muito pequenos na matriz (formando nanofases ou nanoblendas). Essa aparente miscibilidade influenciou os valores apresentados pela resistência ao impacto desse sistema, que foram superiores a todos os sistemas (VAZQUEZ et al., 1996; ZENG e LEE, 2001; ASH et al., 2004; MEDEIROS, 2010; BRITO, 2011).

Na Figura 67 são apresentadas fotomicrografias obtidas por MEV dos sistemas PMMA/EMA/argila, por meio da superfície de fratura dos corpos de prova submetidos ao ensaio de impacto.

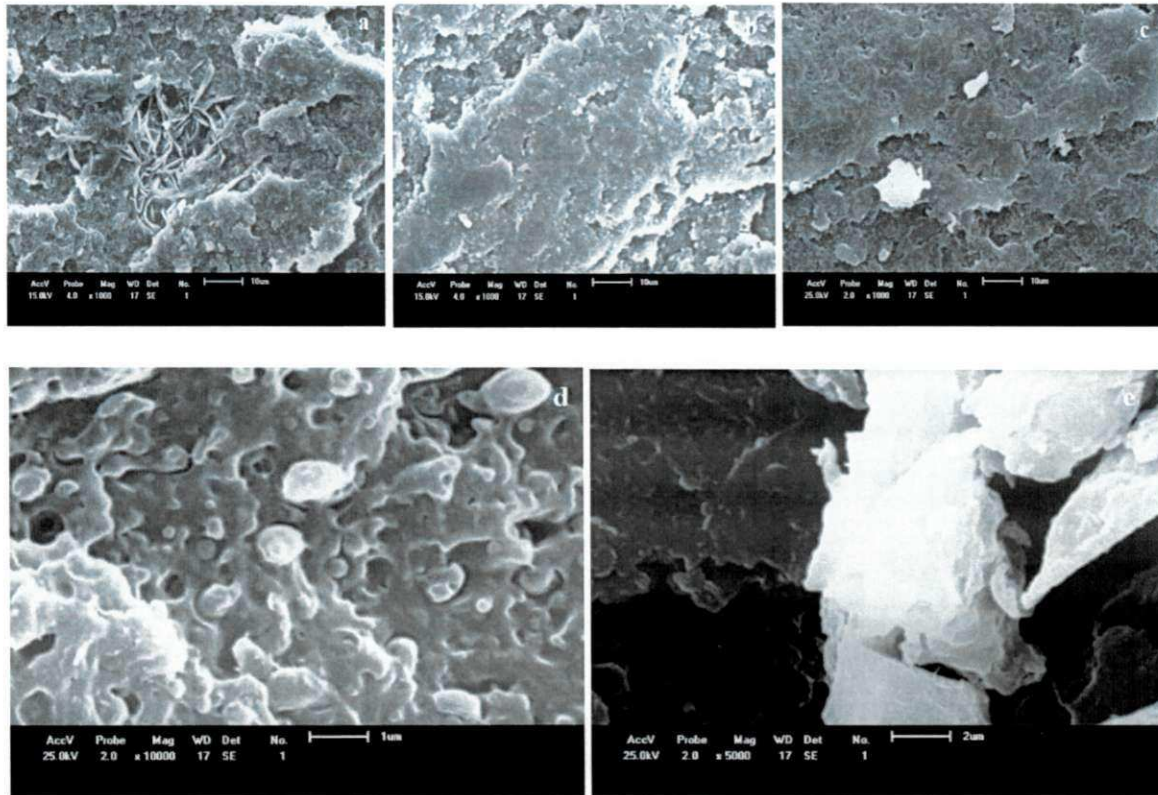
Figura 67. MEV dos sistemas PMMA/EMA/argila: a) PMMA/EMA 1000x; b) PMMA/EMA/1%ARG 1000x; c) PMMA/EMA/3%ARG 1000x; d) PMMA/EMA/1%ARG 10000x; e) PMMA/EMA/3%ARG 10000x;



Nota-se que a adição de 1% de argila, em média, não altera o tamanho dos vazios deixados pelo sacamento das partículas de EMA durante a fratura (b,d), mas com a adição de 3%, foram encontrados vazios de tamanhos maiores (c,e). A resistência ao impacto caiu com a presença da argila no sistema e à medida que aumentou-se o seu teor, a redução foi ainda maior. O efeito da rigidez provocada pelas partículas de argila está sendo maior que o efeito tenacificador do EMA. Nota-se na Figura 67c, no canto inferior direito, a presença de um possível aglomerado de argila, que pode estar causando a diminuição da resistência ao impacto (VAZQUEZ et al., 1996; ZENG e LEE, 2001; ASH et al., 2004; MEDEIROS, 2010; BRITO, 2011)

Na Figura 68 são apresentadas fotomicrografias obtidas por MEV dos sistemas PMMA/EGMA/argila, por meio da superfície de fratura dos corpos de prova submetidos ao ensaio de impacto.

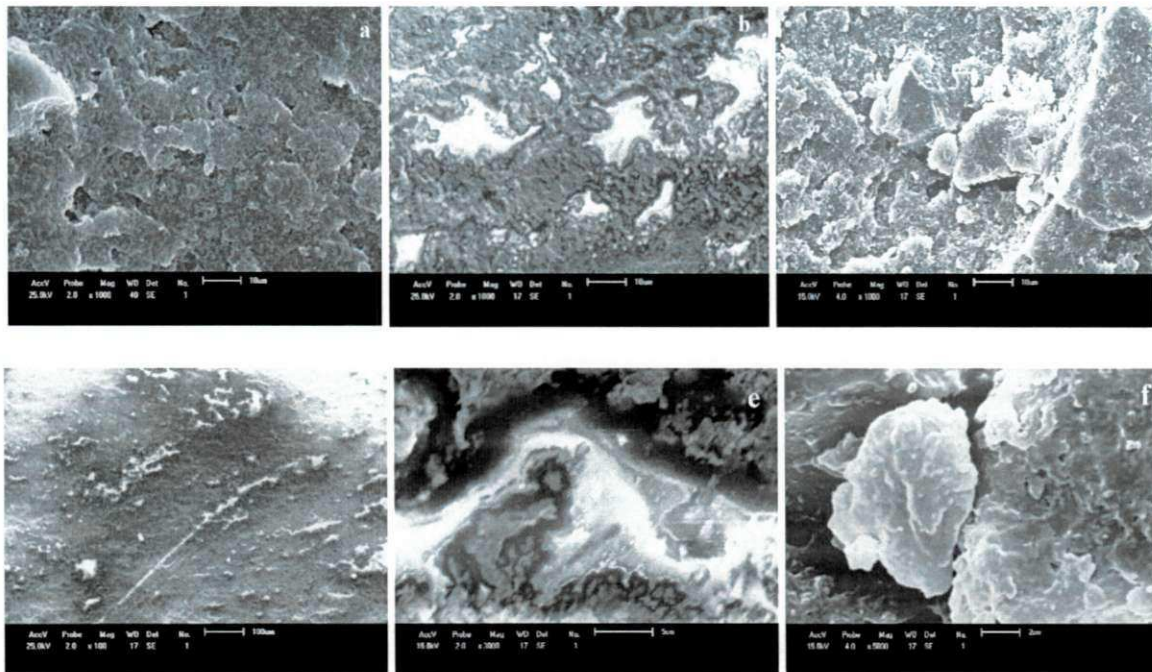
Figura 68. MEV dos sistemas PMMA/EGMA/argila: a) PMMA/EGMA 1000x; b) PMMA/EGMA/1%ARG 1000x; c) PMMA/EGMA/3%ARG 1000x; d) PMMA/EGMA/1%ARG 10000x; e) PMMA/EGMA/3%ARG 5000x;



Nota-se que a adição da argila elimina os emaranhados observados no sistema PMMA/EGMA (a). Com a adição de 1% de argila, o sistema apresentou partículas aparentando “cápsulas” e vazios, devido ao sacamento dessas partículas durante a fratura (d), e o sistema exibiu uma resistência ao impacto menor. Com o aumento no teor de argila, percebeu-se uma homogeneidade maior no sistema (c), no entanto, notou-se a presença de aglomerados, que aparentam ser de partículas de argila (e). Mesmo com aparentes aglomerados, o sistema PMMA/EGMA/3%ARG exibiu melhor resistência ao impacto, provavelmente, devido à maior homogeneidade do EGMA com a matriz. O aumento do teor de argila aumentou a homogeneidade do sistema. (VAZQUEZ et al., 1996; ZENG e LEE, 2001; ASH et al., 2004; MEDEIROS, 2010; BRITO, 2011)

Na Figura 69 são apresentadas fotomicrografias obtidas por MEV dos sistemas PMMA/EMAGMA/argila, por meio da superfície de fratura dos corpos de prova submetidos ao ensaio de impacto.

Figura 69. MEV dos sistemas PMMA/EMAGMA/argila: a) PMMA/EMAGMA 1000x; b) PMMA/EMAGMA/1%ARG 1000x; c) PMMA/EMAGMA/3%ARG 1000x; d) PMMA/EMAGMA/1%ARG 100x; e) PMMA/EGMA/1%ARG 3000x; f) PMMA/EMAGMA 5000x;

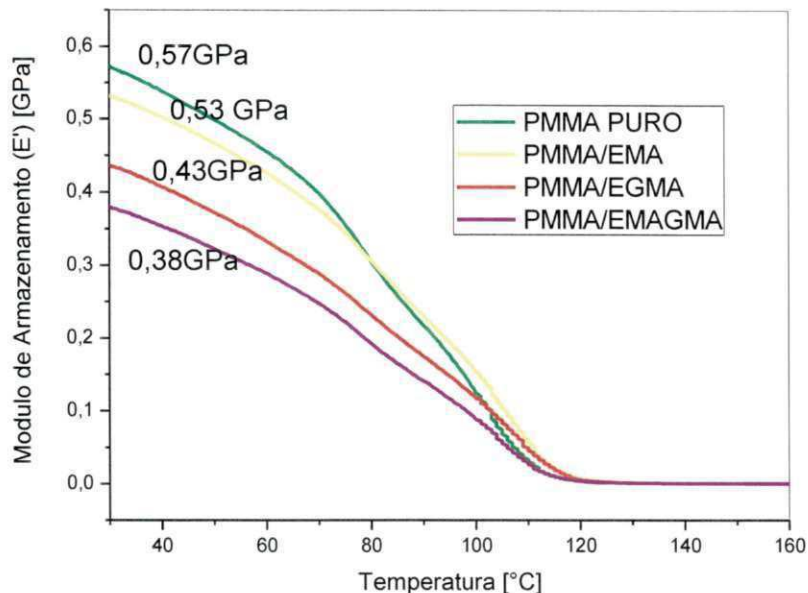


Nota-se que a adição da argila elimina a homogeneidade do sistema (c,d). Com a adição de 1% de argila, o sistema apresentou duas fases distintas (b,e) e exibiu uma resistência ao impacto menor. Com o aumento no teor de argila, notou-se a presença de aglomerados, que aparentam ser de uma mistura de EMAGMA com partículas de argila (c,f), e a resistência ao impacto diminuiu. Embora a resistência ao impacto dos sistemas com EMAGMA e argila tenha sido menor que a do PMMA/EMAGMA sem argila, seus valores foram superiores aos de todos os sistemas com argila (VAZQUEZ et al., 1996; ZENG e LEE, 2001; ASH et al., 2004; MEDEIROS, 2010; BRITO, 2011)

ANÁLISE TÉRMICA DINÂMICO-MECÂNICA (DMTA)

Na Figura 70 são apresentadas as curvas referentes ao Módulo de Armazenamento (ϵ'), obtidas por DMTA, do PMMA com os modificadores de impacto.

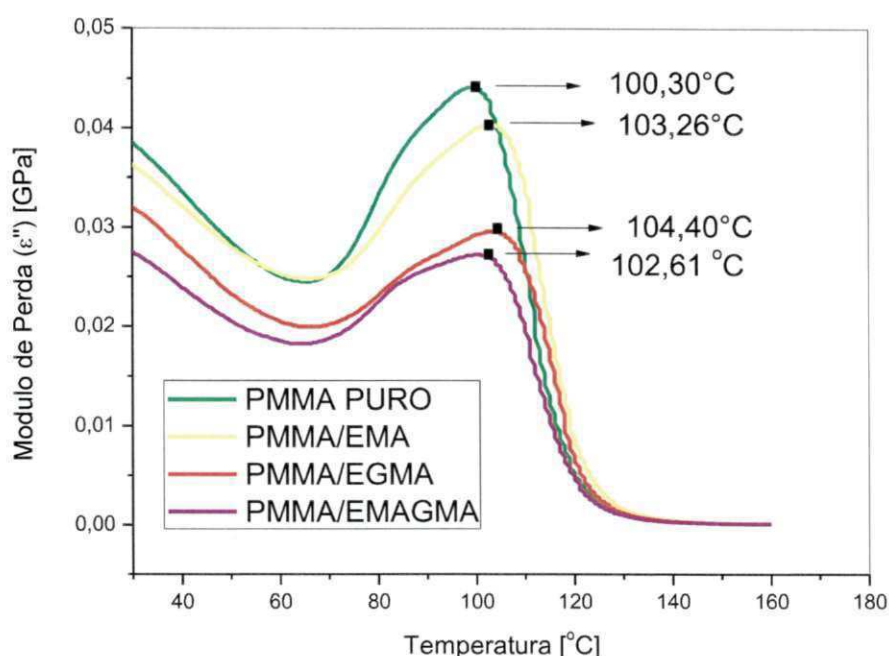
Figura 70. Módulo de Armazenamento (ϵ') do PMMA com os modificadores de impacto



Em 35°C, quando o ensaio se inicia, as cadeias poliméricas de todos os sistemas estão com mobilidade limitada. À medida que se fornece energia ao sistema, essas cadeias vão ganhando mais mobilidade. Dos modificadores, o EMA foi o que provocou a exibição do maior ϵ' , seguido do EGMA e depois do EMAGMA, o que está coerente com o resultado obtido para módulo elástico, que também foi o maior. O fato do sistema com EMA começar com um ϵ' maior que os outros, indica que suas cadeias oferecem um maior resistência ao movimento, do que as do sistema com EGMA e EMAGMA. À medida que a temperatura aumenta, percebe-se a diminuição do ϵ' , pois este parâmetro está associado à mudança do estado vítreo, onde a mobilidade é limitada, para o estado de mobilidade. Essa diminuição indica que as cadeias do polímero estão adquirindo energia suficiente (fonte térmica) para superar as barreiras de energia necessárias à rotação de suas ligações, até atingir o equilíbrio dinâmico, que é o momento onde acontece a transição vítrea (KAWACHI et al., 2000; ZENG e LEE, 2001; CANEVAROLO, 2004; PAIVA et al., 2006).

Na Figura 71 são apresentadas as curvas referentes ao Módulo de Perda (ϵ''), obtidas por DMTA, do PMMA com os modificadores de impacto.

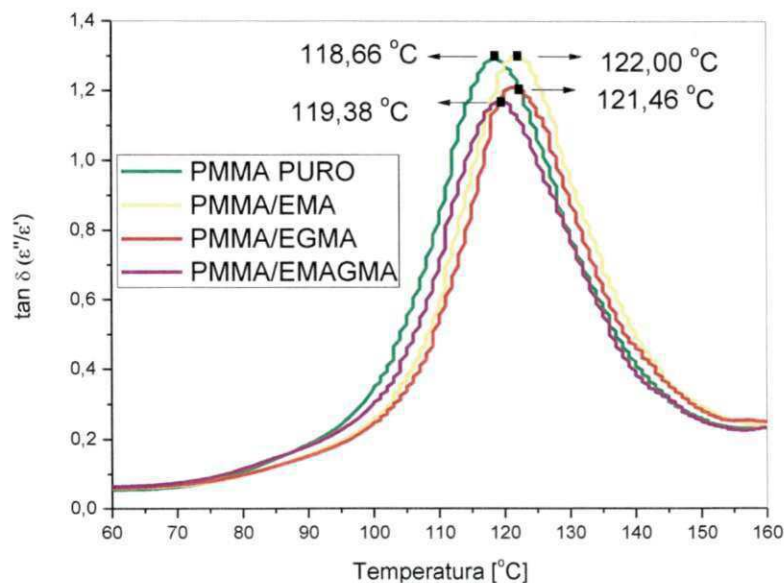
Figura 71. Módulo de Perda (ϵ'') do PMMA com os modificadores de impacto



Tratando-se do módulo de dissipação viscosa ϵ'' , sabe-se que a região de transição vítrea é caracterizada pelo aumento do ϵ'' . Nota-se que a partir de 60°, o ϵ'' começa a aumentar indicando a entrada dos sistemas nesta região, culminando com um pico, que informa a temperatura de transição vítrea (T_g) dos sistemas. As T_g 's determinadas pelo ϵ'' foram: Para PMMA/EMA, $T_g=103,26^\circ\text{C}$; PMMA/EGMA, $T_g=104,40^\circ\text{C}$; PMMA/EMAGMA, $T_g=102,61$. Todos os sistemas com modificadores de impacto exibiram T_g maior que a do PMMA puro, sendo a T_g do PMMA/EGMA a maior, seguida da T_g do PMMA/EMA e do PMMA/EMAGMA, embora as diferenças sejam pequenas. Este resultado foi confirmado pelo DSC e discutido há alguns tópicos. Os grupos laterais volumosos e a estrutura randômica desses modificadores causam o aumento da T_g , pois o movimento das cadeias será dificultado em virtude dos compostos volumosos e da irregularidade com que estão dispostos nas cadeias. (KAWACHI et al., 2000; ZENG e LEE, 2001; CANEVAROLO, 2004; PAIVA et al., 2006).

Na Figura 72 são apresentadas as curvas referentes ao coeficiente de amortecimento ou fator de perda ($\tan \delta$ (ϵ''/ϵ')), obtidas por DMTA, do PMMA com os modificadores de impacto.

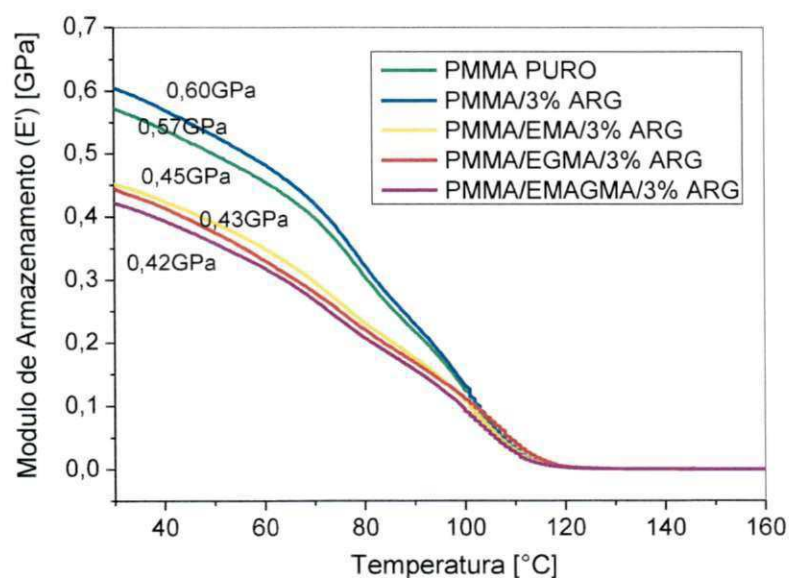
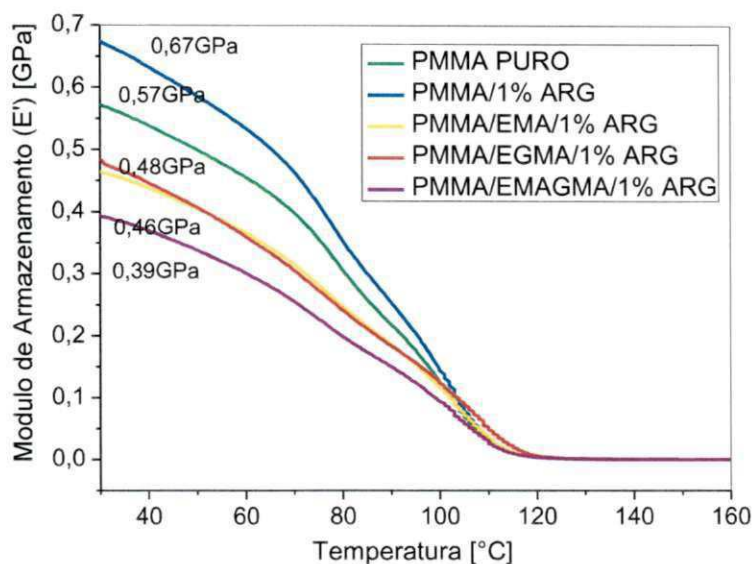
Figura 72. Fator de Perda ($\tan \delta$) do PMMA com os modificadores de impacto



A região de transição vítrea também pode ser caracterizada por aumento no fator de perda ($\tan \delta$). Nota-se que as transições vítreas dos sistemas, obtidas a partir de $\tan \delta$, são: PMMA/EMA, $T_g=122^\circ\text{C}$; PMMA/EGMA, $T_g=121,46^\circ\text{C}$; PMMA/EMAGMA, $T_g=119,38^\circ\text{C}$. Pelo $\tan \delta$, a T_g do sistema com EMA foi maior, embora as diferenças também sejam mínimas. A T_g de todos os sistemas com modificadores de impacto foi maior que a T_g do PMMA puro.

Na Figura 73 são apresentadas as curvas referentes ao Módulo de Armazenamento (ϵ'), obtidas por DMTA, do PMMA com os modificadores de impacto e argila em dois teores.

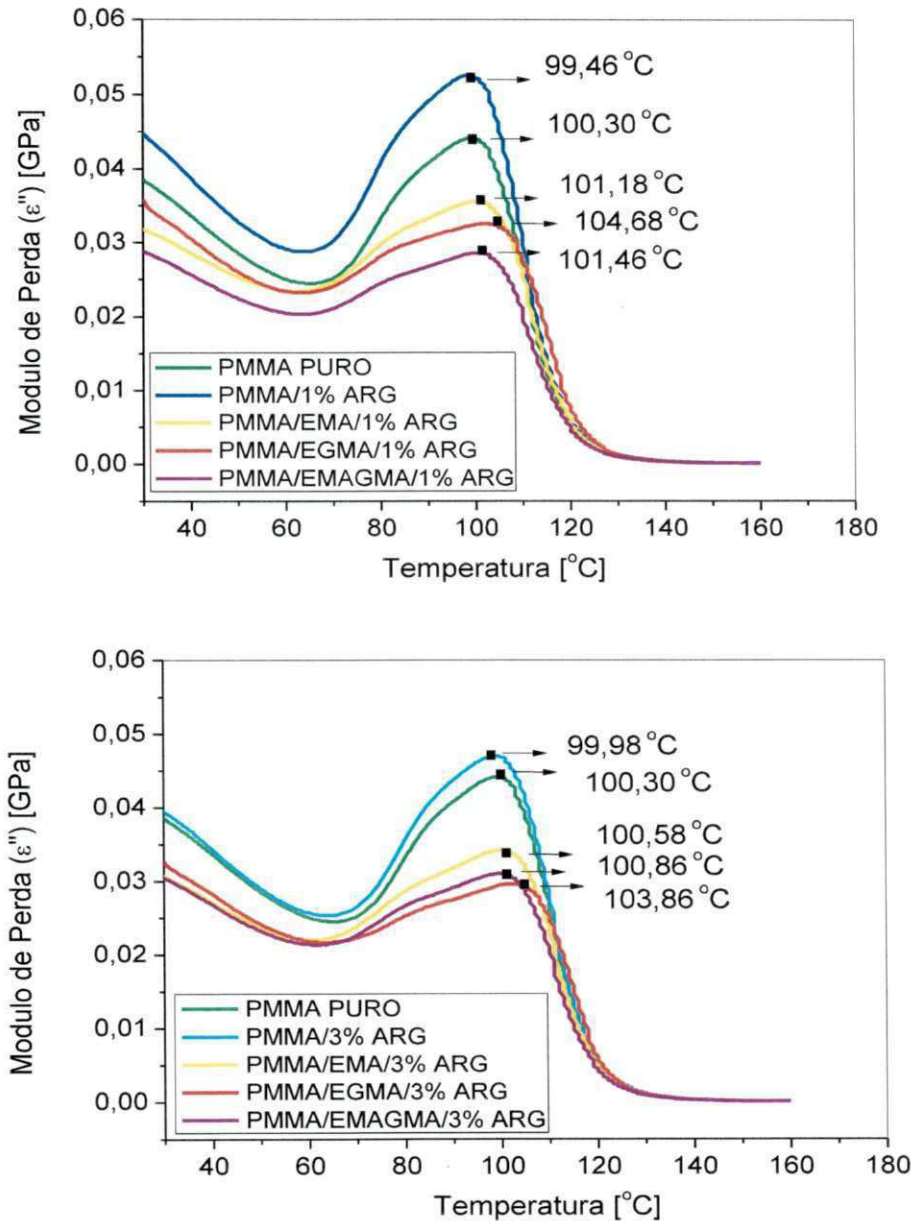
Figura 73. Módulo de Armazenamento (ϵ') do PMMA com os modificadores de impacto e argila



Em ordem decrescente de grandeza do ϵ' , os sistemas com argila classificam-se da seguinte maneira: PMMA/ARG > PMMA Puro > PMMA/EMA/ARG e PMMA/EGMA/ARG > PMMA/EMAGMA, resultados com a mesma ordem de grandeza apresentado pelos módulos elásticos, discutidos há alguns tópicos. Para os sistemas com modificadores e argila, nota-se que a adição da argila ocasiona um discreto aumento no ϵ' nos sistemas PMMA/EGMA E PMMA/EMAGMA, e diminuição no PMMA/EMA.

Na Figura 74 são apresentadas as curvas referentes ao Módulo de Perda (ϵ''), obtidas por DMTA, obtidas por DMTA, do PMMA com os modificadores de impacto.

Figura 74. Módulo de Perda (ϵ'') do PMMA com os modificadores de impacto e argila

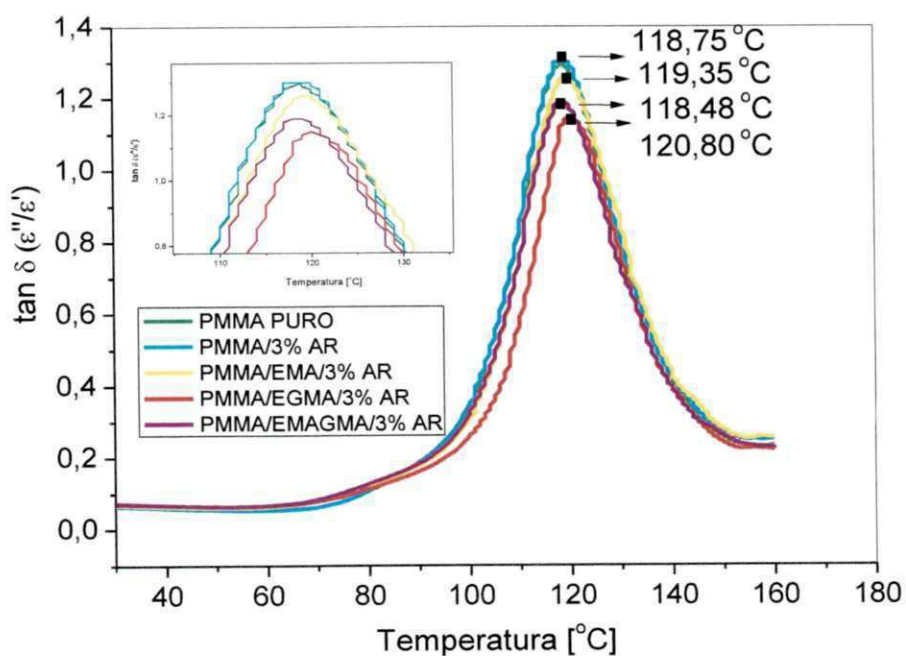
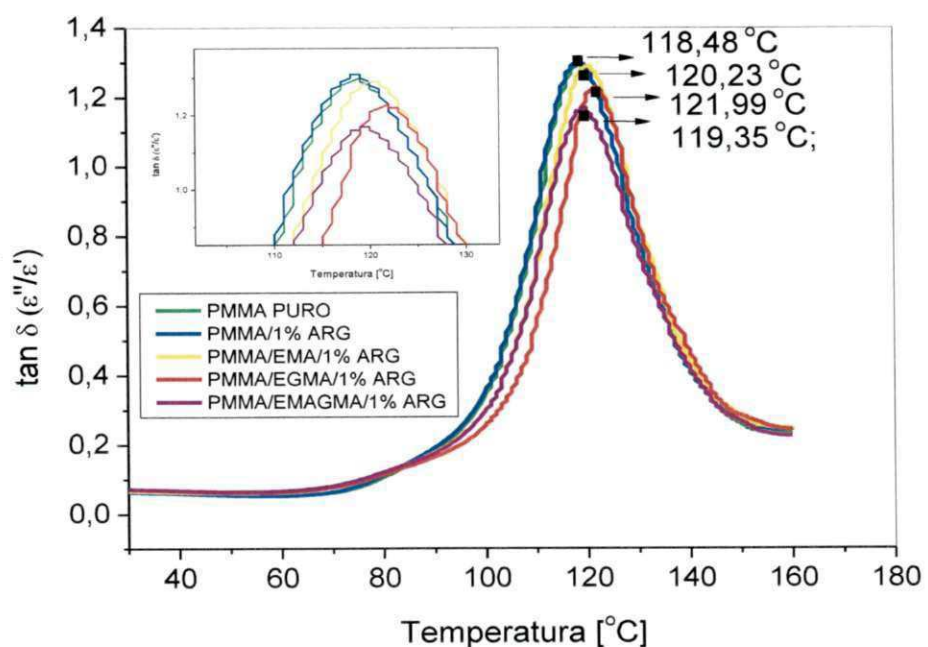


Em ordem decrescente de grandeza da T_g obtidas pelo ϵ'' , os sistemas com argila classificam-se da seguinte maneira: T_g : PMMA/EGMA/ARG > PMMA/EMAGMA/ARG > PMMA/EMA/ARG > PMMA > PMMA/ARG. Nota-se que a adição da argila causa uma discreta queda na T_g em todos os sistemas, quando comparadas com os valores

de Tg para os sistemas PMMA/ modificadores. (KAWACHI et al., 2000; ZENG e LEE, 2001; PAIVA et al., 2006).

Na Figura 75 são apresentadas as curvas referentes ao coeficiente de amortecimento ou fator de perda ($\tan \delta (\epsilon''/\epsilon')$), obtidas por DMTA, do PMMA com os modificadores de impacto e argila .

Figura 75. Fator de Perda ($\tan \delta$) do PMMA com os modificadores de impacto e argila



Pelo tan δ , nota-se que a adiç3o da argila tamb3m causa uma discreta queda na Tg de todos os sistemas, quando comparadas com os valores de Tg para os sistemas PMMA/ modificadores.

TESTE DE INFLAMABILIDADE HORIZONTAL

A Figura 76 ilustra o comportamento dos sistemas frente 3 a queima realizada no teste de inflamabilidade horizontal. A Tabela 15 mostra os valores e as caracter3sticas apresentadas pelos sistemas, obtidos durante a realizaç3o do ensaio.

Figura 76. Velocidade de Queima do PMMA e dos sistemas PMMA/modificadores/Argila



Tabela 15. Valores da Velocidade [mm/min] e Caracter3sticas da Queima

Composiç3o	Velocidade de Queima [mm/min]	Chama	Fumaça	Pingos
PMMA	41,76 ± 1,96	**	*	**
PMMA/EMA	47,29 ± 4,43	**	*	***
PMMA/EMA/1%ARG	39,67 ± 0,87	**	*	**
PMMA/EMA/3%ARG	38,98 ± 0,84	**	*	*
PMMA/EGMA	29,73 ± 1,96	**	*	**
PMMA/EGMA/1%ARG	28,66 ± 0,18	**	*	**
PMMA/EGMA/3%ARG	32,9 ± 1,44	**	*	*
PMMA/EMAGMA	35,43 ± 0,87	**	**	**
PMMA/EMAGMA/1%ARG	39,98 ± 2,47	**	**	*
PMMA/EMAGMA/3%ARG	28,66 ± 0,87	**	**	*

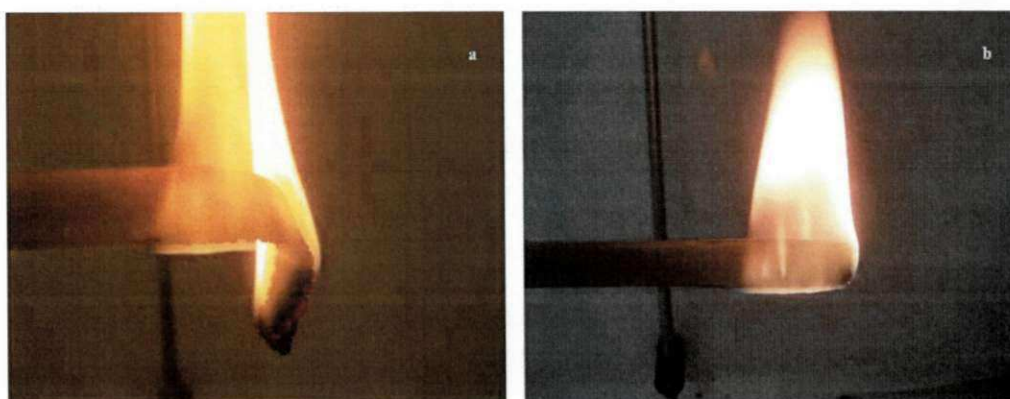
** Amarelada ** Alaranjada

* Preta com fuligem ** Preta com muito fuligem

* N3o Pingou ** De um a dois pingos *** Pingou bastante

Quando a argila é adicionada aos sistemas, os seguintes comportamentos são observados: para os sistema PMMA/EMA, diminui a velocidade da queima; para os sistemas PMMA/EGMA, velocidade diminui com 1% e acelera com 3%. Para os sistemas PMMA/EMAGMA, a velocidade aumenta com 1% e diminui com 3%. Praticamente, todos os sistemas PMMA/ modificadores apresentaram velocidade de queima menor que a matriz polimérica, em contraste com os sistemas PMMA/argila, cujas velocidades foram superiores, o que provavelmente indica que é a presença dos compatibilizantes que está oferecendo resistência à difusão do oxigênio dentro da matriz. (KASHIWAGI et al., 2003; KIM e WILKIE, 2008; RENATA, 2009). Nota-se ainda, que a argila, embora não diminua a inflamabilidade do PMMA, ela diminui consideravelmente a quantidades de pingos do material, durante a queima e altera a cor da chama de amarelada para alaranjada (Figura 77a). Um detalhe curioso acerca dos sistemas com EGMA e EMAGMA, é que durante a queima, notou-se dentro da chama maior, chamas menores, aparentando a liberação de um gás (Figura 77b). Visto que o EGMA e o EMAGMA possuem em comum o composto metacrilato de glicidila, esta chama diferenciada pode ser devido a sua presença.

Figura 77. a) Cor da chama alaranjada, exibida pelos sistemas PMMA/modificadores/argila; b) Chama diferenciada para os sistemas EGMA e EMAGMA;



5.6. INFLUÊNCIA DA ALUMINA NO PMMA

ENSAIO DE DUREZA

A Figura 78 ilustra o comportamento dos sistemas PMMA/ Aluminas, frente ao ensaio mecânico de dureza. A Tabela 16 mostra os valores obtidos durante a realização dos ensaios.

Figura 78. Dureza Shore D dos sistemas com alumina

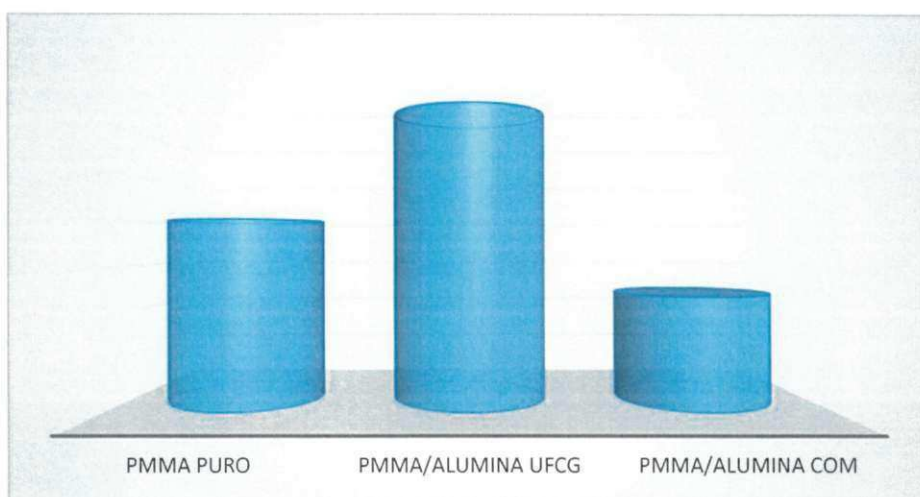


Tabela 16. Valores obtidos para o ensaio de dureza

Composição	Dureza Shore D
PMMA Puro	56,0 ± 3,6
PMMA/Alumina sintetizada	58,4 ± 0,48
PMMA/Alumina comercial	54,4 ± 0,72

A dureza da alumina sintetizada foi superior à da alumina comercial. Pelos difratogramas, constatou-se que na alumina sintetizada, a fase cristalina majoritária α - Al_2O_3 está sob a forma do mineral Coríndon, um dos minerais mais duros que existem, e a alumina comercial, apresenta-se sob a forma de Gibbsita, em virtude de seu processo de obtenção ser o de Bayer. Essa diferença de estrutura provoca respostas diferentes diante de solicitações mecânicas. (SILVA, 2006; SOARES, 2010; SILVA et al., 2012)

ENSAIO DE DESGASTE POR ABRASÃO

A Figura 79 ilustra o comportamento dos sistemas frente ao de desgaste por abrasão. A Tabela 17 mostra os valores obtidos durante a realização do ensaio.

Figura 79. Efeito das Aluminas na Resistência à Abrasão

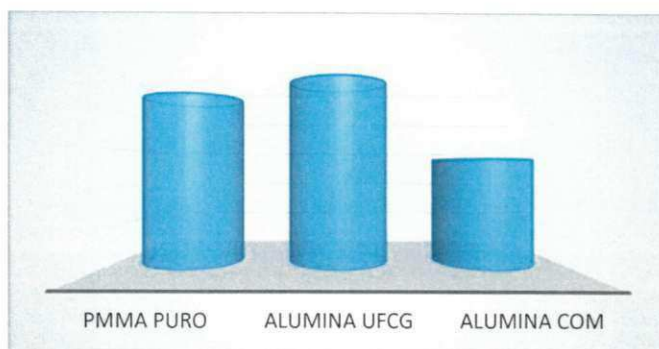


Tabela 1. Descrição dos valores obtidos durante o ensaio de Abrasão

Composição	Índice de Desgaste (I)
PMMA Puro	0,2184 ± 0,210
PMMA/ ALUMINA SINTETIZADA	0,2410 ± 0,010
PMMA/ ALUMINA COMERCIAL	0,1380 ± 0,001

Observa-se que a alumina sintetizada diminui a resistência à abrasão do PMMA, pois seu Índice de abrasão foi maior, enquanto que a alumina comercial exibiu um índice bem menor, cerca de 50% mais baixo, indicando maior resistência. Nas caracterizações das aluminas, feitas em tópicos anteriores, constatou-se que as mesmas possuem estruturas diferentes. Pelos difratogramas, constatou-se que na alumina sintetizada, a fase cristalina majoritária α - Al_2O_3 está sob a forma do mineral Coríndon, a forma mais comum de alumina cristalina, e a alumina comercial apresenta-se sob a forma de Gibbsita, em virtude de seu processo de obtenção ser o de Bayer. Essa diferença influencia na resposta que os sistemas darão as solicitações mecânicas. Uma outra diferença relevante entre as aluminas é a presença de SiO_2 , na alumina comercial, observada por FRX. Segundo Silva (2013), as partículas de sílica suportam uma parte da carga aplicada, reduzindo a penetração dos grãos da roda abrasiva, contribuindo para a resistência ao desgaste do material. Pode-se perceber na Figura 80 que a largura da impressão deixada na chapa durante o ensaio

é menor e bem mais clara, para a chapa com alumina comercial, resultado que é corroborado pelas imagens das superfícies das placas antes do ensaio, na Figura 81, pois a chapa com a alumina sintetizada apresenta uma superfície mais desgastada que a alumina comercial, desgastes relacionados apenas com o seu manuseio (PAPIRER et al., 1991; AVELLA et al., 2001; SILVA, 2013; BROSTOW et al., 2010)

Figura 80. Desgastes nas placas: a) PMMA/alumina sintetizada; b) PMMA/alumina comercial

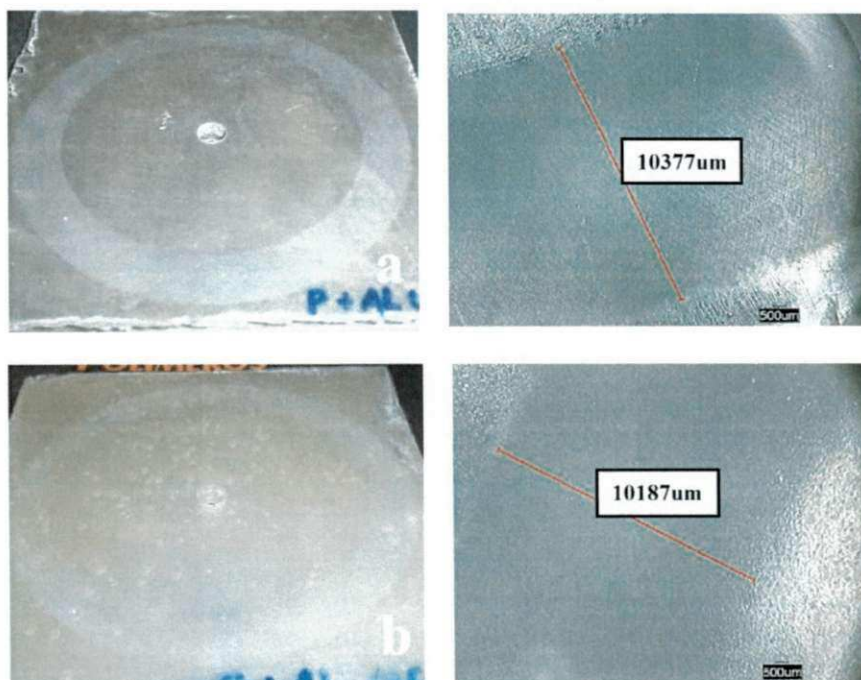


Figura 81. Imagens da superfície das placas com alumina



ENSAIO DE RISCO DE HOFFMAN

A análise do ensaio de risco é realizada por meio da avaliação da morfologia dos riscos, apresentados pelos corpos de prova. Na Figura 82 são apresentadas as imagens dos corpos de prova ensaiados.

Figura 82. Imagens dos riscos realizados pelo Ensaio de Risco de Hoffman (100X)



Percebe-se que o tipo de risco exibido, tanto pelo PMMA/alumina sintetizada como pelo PMMA/alumina comercial, sofrem desgaste pelo mecanismo de microlascamento, pois as lascas deixadas pelo risco no material são claramente observadas, sendo ainda mais intenso para o PMMA/alumina sintetizada, indicando que o material fica frágil com a adição da alumina (SILVA, 2013).

6. CONCLUSÕES

6.1. CONCLUSÕES ESPECÍFICAS

A organofilização da argila e a síntese da alumina foram realizadas com sucesso. Para a argila organofílica, as análises por FTIR e o DRX indicaram que as moléculas do tensoativo penetraram entre as lamelas da argila, aumentando a distância interplanar basal. Para a alumina sintetizada, o FRX e o DRX indicaram a síntese de uma alumina com 99,9% de pureza.

Para os sistemas PMMA/argila, os difratogramas não indicaram intercalação. Com relação as propriedades mecânicas, a adição da argila causou uma queda na resistência ao impacto e uma tendência de aumento na dureza. O sistema com 1% de argila exibiu melhor resistência à abrasão que o com 3%, pois com o teor menor de argila, consegue-se uma melhor dispersão, o que faz a carga atuar como reforço. Quando o teor de argila é maior, o efeito dos aglomerados começa a aparecer, reduzindo a resistência ao desgaste por abrasão. Os mecanismos de risco também foram claramente identificados, sendo de microsulcamento para o PMMA puro e de microlascamento para os sistemas com 1 e 3% de argila organofílica.

A análise por DMTA indicou aumento do módulo de armazenamento (ϵ') como o aumento do teor de argila, assim como no caso do módulo elástico. As temperaturas de transição vítrea (T_g) praticamente não sofreram alterações significativas. Embora a taxa de queima tenha aumentado, com o aumento do teor de argila, o escoamento de material derretido durante a queirna, diminuiu.

Pela reometria de torque e pelo FTIR não se percebeu nenhuma reação química significativa entre o PMMA e os modificadores de impacto, mas pelo DSC e DMTA, percebeu-se pequenas alterações na temperatura de transição vítrea (T_g), apresentando os sistemas com EGMA uma tendência a exibir T_g maior, indicando algum tipo de interação. Os efeitos da interação entre os modificadores de impacto e o PMMA foram percebidos nas propriedades mecânicas exibidas, a saber: queda no valor do módulo elástico assim como do módulo de armazenamento (ϵ'), aumento da resistência ao impacto, exibindo o melhor resultado para esta propriedade, os sistemas com EMAGMA, aumento da dureza. Os MEV's exibiram morfologias que

indicaram tendências à imiscibilidade, devendo ser melhores entendidas associadas com a Microscopia Eletrônica de Varredura, que está em andamento.

A adição da argila aos sistemas com modificadores e impacto promoveram estruturas esfoliadas e apenas o sistema com EMA e com 3% de argila exibiu indícios de intercalação. Os sistemas com EMAGMA apresentaram o melhor balanço das propriedades mecânicas, exibindo os maiores valores para resistência ao impacto e dureza. Quanto ao ensaio de inflamabilidade, notou-se que a argila retarda a queima do material e diminui, de forma significativa, o escoamento do material derretido durante o ensaio. Os mecanismos de risco apresentados pelos sistemas, com o aumento da dureza, passavam de microcorte para microlascamento.

A adição da alumina ao PMMA também proporcionou maior resistência à abrasão e dureza, sendo os seus mecanismos de risco do tipo microlascamento.

6.2. CONCLUSÃO GERAL

O objetivo principal deste trabalho era desenvolver um poli (metacrilato de metila) mais resistente à abrasão, ao risco e com maior dureza, sem comprometer a transparência. Este objetivo foi cumprido. Desenvolveu-se sistemas com PMMA que exibiram melhorias nestas propriedades, com transparência razoável e propriedades mecânicas balanceadas. Além disso, alguns dos sistemas se mostraram menos inflamáveis e mais tenazes, com a adição da argila. Este trabalho indicou que é possível obter um poli (metacrilato de metila) mais resistente à abrasão, ao risco e com melhor dureza utilizando produtos locais.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudar os efeitos da adição de cargas cerâmicas em uma matriz de poli (metacrilato de metila) comum;

Estudar o efeito de argilas com menores teores de ferro;

Estudar o efeito de teores intermediários entre 1 e 3% de argila;

Estudar o efeito de teores maiores de alumina na matriz polimérica;

Estudar o efeito da adição de modificadores de impacto ao sistema poli (metacrilato de metila/alumina);

Aprofundar o estudo dos sistemas com modificadores para melhor compreensão das interações com a matriz;

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMAD, S.; AHMAD, S.; AGNIHOTRY, S. A. Synthesis and characterization of in situ prepared poly (methyl methacrylate) nanocomposites. **Bull. Materials Science**, v. 30, n. 1, p. 31-35, 2007.

ANADÃO, P.; WIEBECK, H.; DÍAZ, F. R. V. Panorama da Pesquisa Acadêmica Brasileira em Nanocompósitos Polímero/ Argila e Tendências para o Futuro. **Polímeros**, v. 21, p. 443-452, 2011.

Aplicações da Alumina. Disponível em: <<http://www.google.com/imagens>>. Acesso em: 27 de Abril de 2013

ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A., **Nanocompósitos poliméricos: pesquisas na UFCG com argilas bentoníticas**. 1 ed. Campina Grande: Edufcg, 2012.

ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A.; OLIVEIRA, A. D.; ARAÚJO, H. L. D.; ARAÚJO, K. D.; BARBOSA, R. Preparação de argilas organofílicas e desenvolvimento de nanocompósitos com matrizes poliméricas de polietileno e nylon6. Parte 1: comportamento mecânico. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, vol.16, n.1, p. 38-45, 2006.

ARAÚJO, S. C.; KAWANO, Y. Espectro Vibracional no Infravermelho Próximo dos Polímeros Poliestireno, Poli (metacrilato de metila) e Policarbonato. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, nº 4, p. 213-221, 2001.

ASH, B. J.; SIEGEL, R. W.; SCHADLER, L. S. Glass-Transition Temperature Behavior of Alumina/PMMA Nanocomposites. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 42, p. 4371–4383, 2004.

AVELLA, M.; ERRICO, M. E.; MARTUSCELLI, E. Novel PMMA/CaCO₃ Nanocomposites Abrasion Resistant Prepared by an in Situ Polymerization Process. **Nano Letters**, v. 1, n. 4, p. 213-217, 2001.

BARBOSA, J. M. B.; BEZERRA, D. C.; ARAÚJO, E. M. Aplicação de nanotecnologia na obtenção e caracterização de compósitos a base de silicone com cargas de alumina e nanosilica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIAS E ENGENHARIA DOS MATERIAIS, 20, 2012, Joinville. **Anais do 20º Congresso Brasileiro de Ciências e Engenharia dos Materiais**, 213-047.

BARBOSA, R. **Estudo da modificação de argila bentoníticas para aplicação em nanocompósitos de polietileno**. 2009. Tese. (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Centro de Ciências e Tecnologia. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB.

BARBOSA, R. **Efeito de sais Quaternários de Amônio na Organofilização de Argila Bentonita Nacional para o Desenvolvimento de Nanocompósitos de Polietileno e Alta Densidade (PEAD)**. 2005. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais), Centro de Ciências e Tecnologia. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

BARBOSA, R.; ARAÚJO, E. M.; MAIA L. F.; PEREIRA, O. D.; MELO, T. J. A. Morfologia de nanocompósitos de polietileno e poliamida-6 contendo argila nacional. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, vol. 16, n.3, p. 246-251, 2006.

BARNASKY, R.; GAIER, M.; CAVA, S. S. Obtenção de compósitos de matriz termofixa polimérica e γ -Al₂O₃. In: CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNIVERSIDADE DE PELOTAS, 21, 2012, Pelotas. **Anais do 21º Congresso de Iniciação Científica da Universidade Federal de Pelotas**.

BENVENUTTI, E.V.; MORO C.C.; COSTA, T.M.H.; GALLAS, M.R., Materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1926-1933, 2009.

BIASCI, L.; AGLIETTO, M.; RUGGERI, G.; CIARDELLI, F. Functionalization of montmorillonite by methyl methacrylate polymers containing side-chain ammonium cations. **Polymer**, v. 35, p. 3296–3004, 1994.

BOU, M.; MARTIN, J. M.; MOGNE, T. L.; VOYELLE, L. Chemistry of the interface between aluminium and polyethylene terephthalate by XPS. **Applied Surface Science**, v. 47, p. 149-161, 1991.

BRITO, G. F. **Tenacificação do Biopolímero Poli (ácido láctico) com adição de modificadores de impacto e argila**. 2011. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais), Centro de Ciências e Tecnologia. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

BRITO, G. F.; MELO, T. J. A.; ARAÚJO, E. M.; BARBOSA, R.; OLIVEIRA, A. D.; 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**. São Carlos, v. 18, n. 2, p. 170-177, Junho 2008.

BROSTOW, W.; DUTTA, M.; SOUZA DE, R.; RUSEK, P.; MEDEIROS, M.; ITO, E. N. Nanocomposites of poly(methyl methacrylate) (PMMA) and montmorillonite (MMT) Brazilian clay: A tribological study. **Express Polymer Letter**, v.4, n. 9, p. 570–575, 2010.

BRYDSON, J.A. **Plastics materials**. 7 ed., Butter Worth Heinemann, London, 1999.

CANAUD, C.; VISCONTE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R. Propriedades Mecânicas e de IninININFLAMABILIDADE de Composições de Borracha EPDM Carregadas com Negro de Fumo e Hidróxido de Alumínio. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, n. 1, p. 35-40, 2001.

CANEVAROLO, S. V. J. **Ciência dos Polímeros**. 3ª Edição. São Carlos: Artliber Editora Ltda, 2010.

CANEVAROLO, S. V. J. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. 1ª Edição. São Carlos: Artliber Editora Ltda, 2004.

CASTRO, R. H. R.; GOUVÊA, D. Efeito do íon Mn como aditivo na transição de fase $\gamma \rightarrow \alpha$ da alumina. **Cerâmica**, v. 49, p. 55-60, 2003.

Central do Acrílico. Disponível em: <<http://www.centraldoacrilico.com.br>>. Acesso em: 27 de Abril de 2013.

CHEN, C. H.; JIAN, J. Y.; YEN, F. S. Preparation and characterization of epoxy γ -aluminum oxide nanocomposites. **Composites A**, v. 40, p. 463, 2009.

CHEN, G.; YAO, K.; ZHAO, J. Montmorillonite Clay/ Poly (methyl methacrylate) Hybrid Resin and Its Barrier Property to the Plasticizer Within Poly(vinyl chloride) Composite. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 73, p. 425-430, 1999.

CHOI, S. Y.; CHOI, M. H.; WANG, K. H.; KIM, S. O.; KIM, Y. K.; CHUNG, I. J. Synthesis of Exfoliated PMMA/Na-MMT nanocomposite via soap-free emulsion polymerization. **Macromolecules**, v. 34; p. 8978–8985, 2001.

CHRISOPOULOU, K.; ALTINTZI, I.; ANASTASIADIS, S. H.; GIANNELIS, E. P.; PITSIKALIS, M.; HADJICHRISTIDIS, N.; THEOPHILOUS, N. Controlling the miscibility

of polyethylene/layered silicate nanocomposites by altering the polymer/surface interactions. *Polymer*, v. 46, p. 12440-12451, 2005.

CINAUSERO, N.; AZEMA, N.; COCHEZ, M.; FERRIOL, M.; ESSAHLI, M.; GANACHAUD, F.; CUESTA, J. M. L. Influence of the surface modification of alumina nanoparticles on the thermal stability and fire reaction of PMMA composites. *Polymers for Advanced Technologies*, v. 19, p. 701-709, 2008.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão. *Química Nova*, v. 30, n. 5, p. 1282-1294, 2007.

CONSTANTINO, V. R. L.; ARAKI, K.; SILVA, D. O.; OLIVEIRA, W. Preparação de compostos de alumínio a partir de bauxita: Considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático. *Química Nova*, v. 25, p. 490-498, 2002.

DENNIS, H. R.; HUNTER, D. L.; CHANG, D.; KIM, S.; WHITE, J. L.; CHO, J. W and PAUL, D. R. Effect of Melt Processing Conditions on the Extend of Exfoliation in organoclay-based Nanocomposites. *Polymer*, v. 42, 9513, 2001.

DOMMEN, Z.; PREMALATHA, C. K.; KURIAKOSE, B.; THOMAS, S. Melt rheological behaviour of material rubber/poly(methyl methacrylate) natural rubber – g-poly(methyl methacrylate) blends. *Polymer*, v. 38, p. 5611-5625, 1997.

EDELSTEIN, A. S.; CAMMARATA, R. C. **Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications**. London: Physics Publishing, 1996.

EL-MAHDY, M.H.; EL-GHERIANI, W.E.; IDRIS, B.A.; SAAD, A.A. Effect of coupling agents on the important physico-mechanical properties of acrylic resin reinforced with ceramic filler. *Ainshams Dental Journal*, v. 8, 2005.

ESSAWY, H. A. Poly (methyl methacrylate)-kaolinite nanocomposites prepared by interfacial polymerization with redox initiator system. *Colloid Polymer Science*, v. 286, p. 795-803, 2008.

ESTEVEZ, A. C. C.; TIMMONS, A. B.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: Estratégias de síntese de materiais híbridos. *Química nova*, v. 27, No. 5, p. 798-806, 2004.

FERREIRA, H. C.; CHEN, T.; ZANDONADI, A. R.; SOUZA SANTOS, P. Correlações Lineares entre Áreas Específicas de Caulins Determinadas por Diversos Métodos - Aplicação a Alguns Caulins do Nordeste Brasileiro (Estados da Paraíba e Rio Grande do Norte), **Cerâmica**, v.18, p. 333, 1972.

FORNES, T.D.; HUNTER, D.L.; PAUL, D.R. Nylon 6 nanocomposites from alkylammonium modified clay: The role of alkyl tails on exfoliation. **Macromolecules**, v. 37, p. 1793-1798, 2004.

FORNES, T.D.; YOON, P. J.; HUNTER, D. L.; KESKKULA, H and PAUL, D.R. Effect of organoclay structure on nylon 6 nanocomposite morphology and properties. **Polymer**, v. 43, 5915, 2002.

FREITAS, N. L.; FAGURY, E. N.; LIRA, H. L.; GAMA, L.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. Combustion synthesis of alfa-Al₂O₃ powders. **Materials Science Forum**, v. 530-31, p. 631-636, 2006.

GAHR, K. H. Z. Microestrutura and wear of material. **Tribology series, Elsevier**, v. 10, p. 560, 1987.

GAO, Z.; XIE, W.; HWU, J. M.; WELLS, L.; PAN, W. P. The characterization of organic modified montmorillonite and its filled PMMA nanocomposite. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 64, p. 467-475, 2001.

GARCÍA-LÓPEZ, D.; PICAZO, O.; MERINO, J.C.; PASTOR, J.M. Polypropylene-clay Nanocomposites: Effect of Compatibilizing Agents on Clay Dispersion. **European Polymer Journal**, v. 39, p. 945-950, 2003.

GIANNELIS, E. P.; Polymer-layered silicate nanocomposites: synthesis, properties and applications. **Appl. Organomet. Chem.**, 12, p. 675-80, 1998.

GILMAN, J.W.; JACKSON, C.L.; MORGAN, A.B.; HARRIS, JR.R.; MANIAS, E.; GIANNELIS E.P.; WUTHENOW, M.; HILTON, D.; PHILLIPS, S.H.; Flammability properties of polymer-layered silicate nanocomposites propylene and polystyrene nanocomposites. **Chemical Materials**, v.12, p. 1866-73, 2000.

GODOY, A. L. E.; BRESSIANI, J. C.; BRESSIANI, A. H. A. Efeito da adição de polímero precursor cerâmico na sinterização de alumina. **Cerâmica**, n. 56, p. 97-104, 2010.

HOTTA, S and PAUL, D. R. Nanocomposites formed from linear low density polyethylene and organoclays. **Polymer**, v. 45, 7639, 2004.

HUANG, C. F.; CHANG, F. C. Comparison of hydrogen bonding interaction between PMMA/PMAA blends and PMMA-co-PMAA copolymers. **Polymer**, v.44, p. 2965–74, 2003.

HWU, J. M.; JIANG, G. J.; GAO, Z. M.; XIE, W.; PAN, W. P. The Characterization of Organic Modified Clay and Clay-Filled PMMA Nanocomposite. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 83, p. 1702–1710, 2002.

KARASINSKI, E. N.; BLUNK, S.; LEPIENSKI, C. M.; COELHO, L. A. F.; Investigação das propriedades mecânicas do nanocompósitos de matriz DGEBA/OTBG e partículas de alumina, titânia e óxido de zinco por namorisco. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIAS E ENGENHARIA DOS MATERIAIS, 20, 2012, Joinville. **Anais do 20^o Congresso Brasileiro de Ciências e Engenharia dos Materiais**, 217-010.

KASHIWAGI, T.; MORGAN, A. B.; ANTONUCCI, J. M.; VANLANDINGHAM, M. R.; HARRIS, R. H.; AWAD, W. H.; SHIELDS, J. R. Thermal and Flammability Properties of a Silica–Poly(methylmethacrylate) Nanocomposite. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 89, p. 2072–2078, 2003.

KAWACHI, E.Y.; BERTRAN, C.A.; REIS, R.R.; ALVES, O.L. Biocerâmicas: Tendências e perspectivas de uma área interdisciplinar. **Química Nova**, n. 23, 2000.

KIM, S.; WILKIE, C. A. Transparent and flame retardant PMMA nanocomposites. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 19, p. 496-506, 2008.

KOLESKE, J.V., *Painting and coating testing manual*, ASTM International, 1995.

KUMAR, S.; JOG, P. J.; NATARAJAN, U. Preparation and Characterization of Poly(methyl methacrylate)–Clay Nanocomposites via Melt Intercalation: The Effect of Organoclay on the Structure and Thermal Properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 89, 1186–1194, 2003.

LAACHACHIA, A.; LEROY, E.; COCHEZA, M.; FERRIOLA, M.; CUESTA, J. M. L. Use of oxide nanoparticles and organoclays to improve thermal stability and fire

retardancy of poly (methyl methacrylate). **Polymer Degradation and Stability**, v. 89, p. 344-352, 2005.

LAACHACHIA, A.; LEROY, E.; COCHEZA, M.; FERRIOLA, M.; CUESTA, J. M. L. Fire retardancy systems in of poly (methyl methacrylate): Interactions between metal oxide nanoparticles and phosphinates. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, p. 61-69, 2007.

LEE, D. C.; JANG, L. W. Preparation and Characterization of PMMA-Clay Hybrid Composite by Emulsion Polymerization. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 61, 1117-1122, 1996.

LEITE, S. Q. M.; COLODETE, C. H. A.; DIEGUEZ, L. C.; SAN GIL R. A. S. Extração de Ferro de Esmectita Brasileira com Emprego do Método Ditionito-Citrato-Bicarbonato. **Química Nova**, v. 23, n. 3, 297, 2000.

LERTWIMOLNUN, W and VERGNES, B. Influence of compatibilizer and processing conditions on the dispersion of nanoclay in a polypropylene matrix. **Polymer**, v. 46, 3462, 2005.

LIM, S. K.; KIM, J. W.; CHIN, I.; KWON, K. Y.; CHOI, H. J. Preparation and Interaction Characteristics of Organically Modified Montmorillonite Nanocomposite with Miscible Polymer Blend of Poly (Ethylene Oxide) and Poly (Methyl Methacrylate). **Chemical Materials**, v. 14, p. 1989-1994, 2002.

LIM, S-H.; ZENG, K.; HE, C. Preparation, morphology and mechanical properties of epoxy nanocomposites with alumina fillers. **International Journal of Modern Physics B**, v. 24, p. 136, 2010.

MARTINS, A. B. **Obtenção de Argilas Organofílicas Purificadas para uso em Fluidos de Perfuração Base Óleo**. Relatório ANP/ PRH-25, 2007.

MARTINS, A. B.; FERREIRA, H. F.; FERREIRA, H. C. Desenvolvimento de argila s bentoníticas organofilizada para uso em fluidos não aquosos de baixo conteúdo aromático. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS, 4, 2007, CAMPINAS-SP. **Anais do 4º Congresso de P & D em Petróleo e Gás**.

MEDEIROS, A. M. **Desenvolvimento de nanocompósitos de Poli (metacrilato de metila)/argila processados por mistura no estado fundido**. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Centro de Ciências Exatas e da Terra. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

Mercado: A volta por cima do Acrílico. Disponível em: <<http://www.magnanidesign.com.br>>. Acesso em: 27 de Abril 2013.

MOUSSAIF, N.; GROENINCKX, G. Nanocomposites based on layered silicate and miscible PVDF/PMMA blends: melt preparation, nanophase morphology and rheological behavior. **Polymer**, v. 44, p. 7899–7906, 2003.

NEIVA, L. S.; GAMA, L.; LIRA, H. L.; FAGURY, E. N.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, M. A. C. F. Influência do teor de ureia na obtenção de pós de Al₂O₃ por reação de combustão. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 47, 2003, João Pessoa. **Anais do 47º Congresso Brasileiro de Cerâmica**. Proceedings of the 47th Annual Meeting of the Brazilian Ceramic Society, Brasil, 2003, p. 809-819.

NUYKEN, O., **Handbook of polymer synthesis**. 2 ed., Marcel Dekker, New York, 2005.

ODIAN, G., **Principles of polymerization**. 4 ed., John Wiley & Sons, New Jersey, 2004.

OKAMOTO, M.; MORITA, S.; TAGUCHI, H.; KIM, Y. H.; KOTAKA, T.; TATEYAMA, H. Synthesis and structure of clay-poly(methyl methacrylate) and clay-polystyrene nanocomposites via in situ intercalative polymerization. **Polymer**, v.41, p. 3887-3890, 2000.

OMRANI, A.; ROSTAMI, A.A. Understanding the effect of nano-Al₂O₃ addition upon the properties of epoxy-based hybrid composites. **Materials Science and Engineering A**, v. 517, p. 185, 2009.

OMRANI, A.; SIMON, L.; ROSTAMI, A.A. The effects of alumina nanoparticles on the properties of an epoxy resin system. **Materials Chemistry and Physics**, v. 114, p. 145, 2009.

PAIVA, J. M. F.; MAYER, S.; CÂNDIDO, G. M.; REZENDE, M. C. Avaliação da Temperatura de Transição Vítrea de Compósitos Poliméricos Reparados de Uso Aeronáutico. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n° 1, p. 79-87, 2006.

PAIVA, L. B.; MORALES, A R.; DIAZ, F. R. V. Argilas Organofílicas: caracterização, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, v. 54, n. 330, p. 213 – 226, 2008.

PAPIRER, E.; PERRIN, J. M.; SIFFERT, B.; PHILIPPONNEAUT, G. R. Surface Characteristics of Aluminas in Relation with Polymer Adsorption. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 144, n. 1, p. 263-270, 1991.

PAUL, D. R.; ROBESON, L. M. Polymer Nanotechnology: **Nanocomposites Polymer**, v. 49, 3187 – 3204, 2008.

PENZEL, E.; ELVERS, B.; HAWKINS, S.; SCHULZ, G., **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. VCH Publishers: Weinheim, 1992, v. A21, p. 473-486.

Placas em Acrílico. Disponível em: <<http://www.macplast.com.br>>. Acesso em 27 de Abril 2013.

RAY, S. S.; OKAMOTO M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, v. 28, p. 1539–1641, 2003.

RIBEIRO, L. A. **Preparação e caracterização de nanocompósitos de poli (metacrilato de metila) com argilas montmorilonita organicamente modificadas para aplicação tecnológica**. 2013. 196f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Centro de Ciências exatas e da Terra. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

RODRIGUES, A. W.; BRASILEIRO, M. I.; ARAÚJO, W. D.; ARAÚJO, E. M.; NEVES, G. A.; MELO, T. J. A. Desenvolvimento de Nanocompósitos Polipropileno / Argila Bentonita Brasileira: I Tratamento da Argila e Influência de Compatibilizantes Polares nas propriedades Mecânicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n.3, p 219 – 227, 2007.

SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2ª Edição Revisada e Ampliada. São Paulo: Edgar Blücher, 1989, vol. 1.

SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2ª Edição Revisada e Ampliada. São Paulo: Edgar Blücher, 1992, vol. 3.

SHARMA, A.; MODI, O. P.; GUPTA, G. K. Combustion Synthesis of Nanocrystalline Al₂O₃ Powder using Aluminium Nitrate and Urea as reactants - Influence of Reactant Composition. **Advances in Applied Science Research**, v. 3, 3819-3824, 2012.

SHARMA, S. K.; NAYAK, S. K. Surface modified clay/polypropylene (PP) nanocomposites: Effect on physic-mechanical, thermal and morphological properties. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, p. 132-138, 2009.

SILVA A. R. V.; FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.3, p. 26-35, 2008.

SILVA, E. S. **Obtenção de compósitos poli (metacrilato de metila)/sílica (PMMA/SiO₂) para aplicação tecnológica**. 2013. 92f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Centro de Ciências exatas e da Terra. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

SILVA, I. A., COSTA, J. M. R., FERREIRA, H. S., MENEZES, R. R., NEVES, G. A., FERREIRA, G. A. Organofilização de argilas bentoníticas com tensoativos não-iônicos visando seu uso em fluidos de perfuração base óleo. **Cerâmica**, v.58, p. 317-327, 2012.

SILVA, M. C.; CUNHA, R. B. L.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M.; FREITAS, N. L. Estudo da estrutura e morfologia da Alumina preparada por reação de combustão usando recipientes de diferentes capacidades de produção. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 56, 2012, Curitiba. **Anais do 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, p. 628-638. IX Brazilian Symposium on Glass and Related Materials, Curitiba, PR, Brasil.

SILVA, S. D.; ITO, E. N.; MARCONCINI, J. M.; DANTAS, E. B.; MARTINELLI, A. E. Avaliação do comportamento térmico do Poli (metacrilato de metila) (PMMA) em relação ao processamento do polímero. In: Reunião Anual da SBPC, 62, 2010, Natal. **Anais da 62ª Reunião Anual da SBPC**, Natal, Brasil.

SILVA, V. L. D. **Comportamento mecânico e de inflamabilidade de compósito de polipropileno reciclado com fibra de coco e hidróxido de alumínio**. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica na Área de Materiais e Processos), Centro Tecnológico. Universidade Federal do Pará, Belém.

SINHA, R.S.; YAMADA, K.; OKAMOTO, M.; UEDA, K.; **New polylactide/layered silicate nanocomposite: a novel biodegradable material**. *Nano Letters*, v. 2, 1093–1096, 2002.

SOARES, G. A. B. Quantificação de Boehmita em presença de Gibbsita. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas), Tratamento de Minérios, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto.

SONDAG, A. H. M.; RAAS, M. C. A combined Fourier transform infra-red multiple specular reflectance and inelastic electron tunneling spectroscopy study of poly(methyl methacrylate) on oxidized aluminium. *Polymer*, v. 32, n. 16, p. 2917-2920, 1991.

TONIOLO, J. C. **Síntese de pós de alumina nanocristalina por combustão em solução**. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Escola de engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

VAIA, R. A.; GIANNELIS, E. P. Lattice Model of Polymer Melt Intercalation in Organically-Modified Layered Silicates. *Macromolecules*, v. 30, p. 7990-7999, 1997.

VAIA, R. A.; GIANNELIS, E. P. Polymer Melt Intercalation in Organically-Modified Layered Silicates: Model Predictions and Experiment. *Macromolecules*, v. 30, p. 8000-8009, 1997.

VAIA, R. A.; ISHII, H.; GIANNELIS, E. P. Synthesis and properties of two dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates. *Chemical Materials*, v. 5, p. 1694–6, 1993.

VASSILEVA, E.; FRIEDRICH, K. Epoxy/alumina nanoparticle composites II: Influence of silane coupling agent treatment on mechanical performance and wear resistance. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 101, p. 4410, 2006.

VAZQUEZ, F.; SHNEIDER, M.; PITH, T.; LAMBLA, M. Effect of the composition of structured rubber particles on the toughness of Poly (methylmethacrylate). *Polymer International*, v. 41, p. 1-12, 1996.

WANG, X.; WU, L.; LI, J. Influence of nanozirconia on the thermal stability of poly(methyl methacrylate) prepared by *in situ* bulk polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 117, p. 163-170, 2010.

WANG, Y.; CHEN, F. B.; LI, Y. C and WU, K. C. Melt processing of polypropylene/clay modified with maleated polypropylene compatibilizes. **Composites: Part B**, v. 35, 111, 2004.

WYPYCH, G.; **Handbook of Fillers**, 2nd.ed. Plastic Design Library, N. York, 1999.

XIONGWEI, Q.; TONGHUA, G.; GUODONG, L.; QINGYAN, S.; LIUCHENG, Z. Preparation, Structural Characterization, and Properties of Poly(methyl methacrylate)/Montmorillonite Nanocomposites by Bulk Polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 97, 348–357, 2005.

XU, R.; MANIAS, E.; SNYDER, A.J.; RUNT, J.; **New biomedical poly (urethane)-layered silicate nanocomposites**. *Macromolecules*, v. 34, 337–9, 2001.

ZENG, C.; LEE, L. J. Poly (methyl methacrylate) and Polystyrene/Clay Nanocomposites Prepared by in-Situ Polymerization. **Macromolecules**, v. 34, p. 4098-4103, 2001.

ZHANG, H.; et al. The effects of alumina nanofillers on mechanical properties of high-performance epoxy resin. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 10, p. 7526, 2010.

ZHAO, Z.; TANG, T.; QIN, Y and HUANG, B. Effects of Surfactant Loadings on the Dispersion of Clays in Maleated Polypropylene. **Langmuir.**, v. 19, 7157, 2003.

ZHU, L.; XANTHOS, M. Effects of processing conditions and mixing protocols on structure of extruded polypropylene nanocomposite. **Journal of Applied Polymers Science**, v. 93, 1891, 2004.

9. ANEXOS

ANEXO A



FICHA TÉCNICA **Acrigel® ECP800**

DESCRIÇÃO Baixa fluidez e alta resistência ao impacto.
Principais aplicações: utilidades domésticas e peças técnicas.

	Método	Valores Típicos	Unidades
Propriedades Físicas			
Índice de Fluidez (230°C / 3,8 kg)	ASTM D-1238	1,1	g/10 min
Densidade	ASTM D-792	1,19	g/cm ³
Propriedades Mecânicas			
Resistência à Tração (ruptura)	ASTM D-638	44	MPa
Alongamento (ruptura)	ASTM D-638	55	%
Impacto IZOD Entalhado	ASTM D-256	60	J/m
Dureza Rockwell (escala M)	ASTM D-785	40	-
Propriedades Térmicas			
Temperatura de Deflexão Térmica (1,8 MPa; 3,2mm)	ASTM D-648	83	°C
Temperatura de Amolecimento Vicat (10N, 120°C/h)	ASTM D-1525	102	°C
Temperatura de Amolecimento Vicat (50N, 50°C/h)	ASTM D-1525	94	°C
Contração do Moldado	ASTM D-955	0,3 - 0,6	%
Propriedades Óticas			
Transmitância	ASTM D-1003	91	%
Índice de Refração	ASTM D-542	1,49	-

Moldagem por Injeção

Condições de Processamento Recomendadas*

Pré-secagem: 85°C / 4 horas
Temperatura do Molde: 60°C

Zonas da Injetora	Zona 1 (Bico de Injeção)	Zona 2	Zona 3	Zona 4 (Alimentação)
Temperatura (°C)	245	250	240	230

*Valores indicativos. As condições ideais devem ser determinadas experimentalmente para cada processo e dependem do desenho da peça, número de cavidades, projeto do molde e máquina.

Nota:

Valores típicos. Não devem ser usados com a intenção de especificação. As normas acima são referências. Informações sobre a metodologia analítica utilizada. Corpos de prova injetados sob condições ideais de processamento. As propriedades podem ser afetadas pela quantidade e tipos de pigmentos. As propriedades óticas informadas são válidas para produto natural sem tingimento.

Todas as informações presentes são dadas do boa fé e não é uma garantia do produto. Contate nosso departamento técnico para especificação do produto. Consulte nosso departamento técnico sobre necessidades de conformidade e homologação em normas nacionais e internacionais.

Acrigel® é uma marca registrada da Unigel Plásticos.
Última Atualização: Fev/2011

Unigel Plásticos S/A
Rua Luiz Feriani, 111 - Bairro Suroeste
09663-100 - São Bernardo do Campo - SP - Brasil
Tel: (55 11) 2504-6250 - Fax: (55 11) 2504-6257
www.unigel.com.br

ANEXO B



Matriz: Av. Assis Chateaubriand, 315A - Distrito Industrial
Campus Grande FFB - Tel.: F3-3131-1033

ArmaZendas: Av. Nívea dos Rêthos, 322 - Cx. 47 - Centro
Ataia (SP) - Tel.: F1-4412-0563 / F1-4412-1447

ARGILA BOA VISTA

Descrição: Argila constituída essencialmente por argilominerais do grupo das esmectitas, que apresentam características especiais de reologia, devido sua alta dispersão e formação de géis tixotrópicos.

Aplicações: Azulejos, canecas, ladrilhos cerâmicos, porcelana, louças de mesa, louças sanitárias, pastilhas.

1- Análise Química Típica (%) (%)

SiO ₂	50,00	K ₂ O	0,08
Al ₂ O ₃	39,15	Na ₂ O	1,19
Fe ₂ O ₃	0,30	TiO ₂	0,02
CaO	1,30	P ₂ O ₅	0,01
MgO	0,17	Perda ao Fogo	7-8

2- Composição Mineralógica (%)

Grupo Caulinita	82
Grupo Montmorillonita	15
Quartzo	2
Outros	1

3- Características Físicas

Granulometria	3-5% em malha 200 meshes
Cor de Queima a 1080°C	Branca

4- Coeficiente de Dilatação Térmica Linear

$38,0 \cdot 10^{-3} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$

www.ubmmpi.com.br
E-mail: vendas@ubmmpi.com.br

ANEXO C



134 NITRATO DE ALUMÍNIO NONAHIDRATADO P.A. ACS

ALUMINIUM NITRATE NONAHYDRATE P.A.

ALUMINIO NITRATO NONAHIDRATO P.A.

Al (NO₃)₃. 9H₂O

PM:375,13

BOLETIM DE GARANTIA

Teor	98,0 - 102,0%
Insolúveis em H ₂ O	Máx. 0,005%
Cloreto (Cl)	Máx. 0,001%
Sulfato (SO ₄)	Máx. 0,005%
Subst. não ppt por NH ₄ OH (como SO ₄)	Máx. 0,05%
Metais Pesados (Como Pb)	Máx. 0,001%
Ferro (Fe)	Máx. 0,002%
Cálcio (Ca)	Máx. 0,005%
Magnésio (Mg)	Máx. 0,001%
Potássio (K)	Máx. 0,002%
Sódio (Na)	Máx. 0,005%

ONU:1438 CLASSE: 5.1 CAS: [7784-27-2] PT.FUSÃO: 73°C PT.EBULIÇÃO: ND°C
PT.FULGOR:ND°C IND REFRAÇÃO: ND COD IMDG: 5.1/III IATA/CAO: 5.1/III NCM:
28342930



R: 8-36/38

134.08
134.09
134.EG

FR 500 GR
FR 1000 GR
EMB 50 KG

VETEC QUÍMICA FINA LTDA

Rua Pastor Manoel Avelino de Souza nº 1021, Xerém, CEP 25250-000 - Duque de Caxias - Rio de Janeiro - Brasil

Tel (0xx21) 3125-1920 - Fax (0xx21) 2679-1305 e-Mail: vetec@vetecquimica.com.br

ANEXO D



284 UREIA P.A.

UREA P.A.

UREA P.A.

CH4N2O

PM:60,06

BOLETIM DE GARANTIA

Ponto de Fusão	132 - 135°C
Insolúveis em H2O	Máx. 0,01%
Resíduo após ignição	Máx. 0,01%
Cloreto (Cl)	Máx. 5 ppm
Sulfato (SO4)	Máx. 0,001%
Metais Pesados (Como Pb)	Máx. 0,001%
Ferro (Fe)	Máx. 0,001%

ONU:NT CLASSE: NT CAS: [57-13-6] PT.FUSÃO: 133°C°C PT.EBULIÇÃO: ND°C
PT.FULGOR:ND°C IND REFRAÇÃO: ND COD IMDG: NT IATA/CAO: NT NCM: 31021090



284.08
284.09
284.EG

FR 500 GR
FR 1000 GR
BARRICA 50 KG

VETEC QUÍMICA FINA LTDA

Rua Pastor Manoel Avelino de Souza nº 1021, Xerém, CEP 25250-000 - Duque de Caxias - Rio de Janeiro - Brasil

Tel (0xx21) 3125-1920 - Fax (0xx21) 2679-1305 e-Mail: vetec@vetecquimica.com.br

Rua Pastor Manoel Avelino de Souza nº 1021, Xerém, CEP 25250-000 - Duque de Caxias - Rio de Janeiro - Brasil

Tel (0xx21) 3125-1920 - Fax (0xx21) 2679-1305 e-Mail: vetec@vetecquimica.com.br

ANEXO E



FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTOS QUÍMICOS

1. IDENTIFICAÇÃO DO PRODUTO E DA EMPRESA

Nome do produto	ALUMINAS HIDRATADAS
Número da FISPQ	839
Histórico da FISPQ	Data de criação: 26 de Dezembro de 2002 Ultrapassa: 7 de Outubro de 2008 Data da última revisão: 19 de Janeiro de 2011
Número do CAS	21645-51-2
Sinónimo(s)	Alumina Trihidratada, Trióxido de Alumínio Séries ATH, Alumina Hidratada Bayer, C-30, KB-30, DC-30, KH-30.
Usos recomendados	Retardante de fogo, Revestimento
Informação do fabricante	Alcoa World Alumina LLC 201 Isabella Street Pittsburgh, PA 15212-5858 US Health and Safety E-mail: accmsds@alcoa.com Health and Safety Tel: +1-412-553-4649 Health and Safety Fax: +1-412-553-4822 Alcoa Alumínio S.A. - Brasil Rodovia Poços de Caldas/Andradas, km 10 CEP 37.719-900 Poços de Caldas, Minas Gerais, Brasil Tel.: (+55 35) 2101-5000 E-mail: pfaocomercialprimarios@alcoa.com.br
Informação para Emergências	Brasil: ABIQUIM: 0800-118270 (24 Horas); ALCOA: +1-412-553-4001 (Telefone de Emergência - 24 Horas, só se fala inglês)
sítio Internet	Para atual Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos consulte os web sites da Alcoa: www.alcoa.com ou internamente em my.alcoa.com , Comunidade de Segurança, Saúde e Meio Ambiente

2. IDENTIFICAÇÃO DE PERIGOS

Classificação de acordo com a Norma ABNT NBR 14725-2:2009

Classificação Não classificado como perigoso

Informações suplementares

Perigos físicos e químicos Aquecer o material acima dos 200 °C resultará numa libertação súbita de vapor de água.

Perigos para o meio ambiente Não se espera que o produto seja perigoso para o meio ambiente.

Riscos à saúde

As declarações que se seguem resumem os efeitos normalmente observados na saúde em casos de superexposição. As situações específicas de cada usuário devem ser avaliadas por um profissional qualificado. Outras informações sobre a saúde são disponibilizadas na Seção 11.

- Olhos Pode causar irritação leve.
- Pele Pode causar irritação leve.
- Inalação Pode provocar irritação leve do trato respiratório superior.
- Ingestão Pode causar irritação leve.
- Carcinogenicidade e risco reprodutivo Não constituem risco carcinogênico ou reprodutivo.



**Hidróxido de Alumínio - HYDROGARD-GP
(Especificações Técnicas)**

Características	Típico	Especificação
Análise Química (%)		
Al ₂ O ₃	65,2	Min. 63,7
SiO ₂	0,017	Máx. 0,064
Fe ₂ O ₃	0,013	Máx. 0,034
Na ₂ O – Total	0,34	Máx. 0,36
Umidade (110°C)	0,17	Máx. 0,50
L.O.I. (110 - 1000°C)	34,2	34,00 – 35,00
Insolúveis em Ácido	0,38	Máx. 1,50
Análise Física		
Peso Específico (g/cm ³)	2,42	
Densidade Solta (g/cm ³)	0,7	
Densidade Compactada (g/cm ³)	1,3	
Índice de Refração	1,57	
Dureza (Mohs)	2,5	
Alvura TAPPI (%)	83	
Absorção de Óleo (%)	23	
Granulometria (%)		
+#325	1,4	Máx. 4,0
D90 (μm)	29,9	20,2 – 37,6
D50 (μm)	10,2	7,2 – 12,4
D10 (μm)	2,5	2,0 – 3,2

Data da Revisão: Março / 2010

- Análise Química feita por ICP (Induction Coupled Plasma) ou Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X
- Absorção de Óleo determinada pela Norma ASTM D 1483 / 60
- Densidades determinadas pela Norma ASTM-B-527-81
- Análise granulométrica feita por peneiras da Série ASTM E 11-87

Praepagen WB[®]

Surfactante para a indústria de domissanitários

Denominação Química

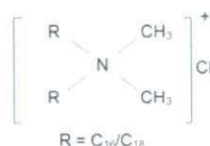
Cloreto de estearil dimetil amônio

INCI Name

Quaternarium 18

CAS Number 61789-80-8

Fórmula Molecular



Dados Físico-Químicos *

Aspecto	Líquido
Matéria viva	aprox. 75%

Características

Praepagen WB é um tensoativo catiônico especialmente indicado para o uso em formulações de amaciantes de roupa domésticos.

Praepagen WB é compatível com tensoativos anfóteros e não iônicos. Apresenta elevada substantividade, efeito anti-estático pronunciado, excelentes propriedades no tratamento de roupas, que conferem aos tecidos maciez e toque agradável.

Utilizando **Praepagen WB** em amaciantes, a viscosidade do produto final será influenciada por fatores como: concentração de matéria ativa, temperatura de processo, essência, ajuste de pH e a presença de eletrólitos. Para uma eventual redução de viscosidade, recomendamos a adição de sais (ex.: sulfato de magnésio). O processo de fabricação deve ser realizado totalmente a quente ou parcialmente a quente (60% de água quente/40% água temperatura ambiente); as demais condições de processo, como: tempo de agitação, tipo de haste e velocidade são fatores importantes também, para definir a estabilidade do produto final.

Praepagen WB deve ser previamente homogeneizado e fundido antes de sua utilização. É indicado a utilização de embalagens inteiras na fabricação de amaciantes

* Estas informações correspondem aos nossos conhecimentos mais recentes e têm como objetivo apresentar os nossos produtos e as suas possibilidades de aplicação. Não se pretende, portanto, garantir com estas informações propriedades específicas dos produtos ou a sua aptidão para uma determinada finalidade. Os métodos de análise, especificação, fichas de segurança e emergência poderão ser obtidos junto aos nossos técnicos e vendedores.

ANEXO G

LOTRYL® 29MA03



Ethylene – Methyl Acrylate Copolymer

Description

LOTRYL® 29MA03 is a random copolymer of ethylene and methyl acrylate produced by high-pressure radical polymerization process.

Applications

Due to the high methyl acrylate content, LOTRYL® 29MA03 can be used for applications where softness, flexibility and polarity are required.

Typical properties

Characteristics	Value	Unit	Test Method
Methyl acrylate Content	27-31	% Wt	IRTF (internal)
Melt index (190°C / 2.16 kg)	2.0-3.5	g/10min	ISO 1133 / ASTM D 1238
Density (23°C)	0.95	g/cm ³	ISO 1183
Melting point	61	°C	DSC (internal)
Vicat softening point (10N)	< 40	°C	ISO 306 / ASTM D 1525
Tensile modulus	8	MPa	ISO 527 / ASTM D 638
Elongation at break	900	%	ISO 527 / ASTM D 638
Tensile strength at break	6	MPa	ISO 527 / ASTM D 638
Hardness Shore A	75	-	ISO 868 / ASTM D 2240

Processing

LOTRYL® 29MA03 can be processed with standard polyolefin equipment up to 300°C and it is recommended to purge the equipment after a run is completed.

Storage, handling and safety

LOTRYL® 29MA03 should be stored in standard conditions and protected from UV-light. Improper storage conditions may cause degradation and could have consequences on physical properties of the product.

Due to its physical properties (Vicat temperature <40°C), it may be possible that the product shows some caking. This is particularly true during summer time.

Safety data sheet as well as information on handling and storage of the LOTRYL® 29MA03 is available upon request to your ARKEMA representative or on the web site www.lotryl.com.

August 2010

The information contained in this document is based on trials carried out by our Research Centers and data selected from the literature, but shall in no event be held to constitute or imply any warranty, undertaking, express or implied commitment from our part. Our formal specifications define the limit of our commitment. No liability whatsoever can be accepted by Arkema with regard to the handling, processing or use of the products concerned which must in all cases be employed in accordance with all relevant laws and/or regulations in force in the country or countries concerned.



The world is our inspiration

Technical Polymers Division
420, rue d'Estiennes d'Orves
92705 Colombes Cedex - FRANCE
www.arkema.com

www.Lotryl.com

LOTADER® AX8840**Ethylene – Glycidyl Methacrylate copolymer****Description**

LOTADER® AX8840 is a random copolymer of ethylene and glycidyl methacrylate, polymerized under high-pressure in an autoclave process.

- Glycidyl methacrylate gives reactivity (versus OH, COOH and NH₂ groups), leading to optimal dispersion during melt mixing with engineering thermoplastics.
- As an ethylene copolymer, LOTADER® AX8840 is compatible with LDPE in all proportions, and with almost all other ethylene copolymers.
- LOTADER® AX8840 exhibits good adhesion on PET, PBT, PPS, metal, paper, glass.

Main applications

Due to its reactivity induced by the glycidyl methacrylate, LOTADER® AX8840 can be used as a compatibilizer for polyesters/polyolefins blends and as an adhesive for some laminate structures (polyolefins/polyesters, polyolefins/PPS etc.).

Typical properties

Characteristics	Value	Unit	Test Method
Melt index (190°C / 2.16 kg)	5	g/10min	ISO 1133 / ASTM D1238
Glycidyl methacrylate content	8	% Wt	FTIR (internal)
Density (23°C)	0.94	g/cm ³	ISO 1183 / ASTM D1238
Melting point	106	°C	ISO 11357-3
Vicat softening point (10N) ⁽¹⁾	87	°C	ISO 306 / ASTM D1525
Tensile modulus ⁽¹⁾	104	MPa	ISO 527-2 / ASTM D638
Flexural modulus ⁽¹⁾	85	MPa	ISO 178 / ASTM D790
Elongation at break ⁽¹⁾	400	%	ISO 527-2 / ASTM D638
Tensile strength at break ⁽¹⁾	8	MPa	ISO 527-2 / ASTM D638
Hardness Shore D (at 1s) ⁽¹⁾	50	-	ISO 868 / ASTM D2240

⁽¹⁾ On compression molded samples.

Processing

Heat stability of acrylate comonomers allows processing temperatures as high as for polyesters (PBT, PET) and PPS, which are the main material using LOTADER® AX8840 as modifier or compatibilizer.

CAUTION: LOTADER® AX8840 reacts with polymers containing maleic anhydride and acid. This reaction may generate gels or can block an extruder if not controlled. Extruders must be thoroughly purged before and after extruding LOTADER® AX8840.

Storage, handling and safety

LOTADER® AX8840 should be stored in standard conditions and protected from UV-light. Improper storage conditions may cause degradation and could have consequences on physical properties of the product.

Safety data sheet as well as information on handling and storage of the LOTADER® AX8840 is available upon request to your ARKEMA representative or on the web site www.lotader.com.

September 2010

The information contained in this document is based on trials carried out by our Research Centers and data selected from the literature, but shall in no event be held to constitute or imply any warranty, undertaking, express or implied commitment from our part. Our formal specifications define the limit of our commitment. No liability whatsoever can be accepted by Arkema with regard to the handling, processing or use of the products concerned which must in all cases be employed in accordance with all relevant laws and/or regulations in force in the country or countries concerned.

ARKEMA

 The world is our inspiration

 Technical Polymers Division

 420, rue d'Estiennes d'Orves

 92705 Colombes Cedex - FRANCE

www.arkema.com

www.lotader.com

ANEXO I

LOTADER[®] AX 8900

TERPOLYMER Ethylene – Acrylic Ester– Glycidyl Methacrylate (GMA)

Description

LOTADER[®] AX 8900 is a random terpolymer of ethylene, acrylic ester and glycidyl methacrylate, polymerized under high pressure in an autoclave process. Comonomer content is high.

Main applications

Due to its properties (reactivity, softness), LOTADER[®] AX 8900 is an additive (toughener) of choice in order to improve the impact strength of engineering thermoplastics like PA, Polyesters (PBT, PET.), PC/PBT and PC/ABS alloys, PPS. It can also be use as a compatibilizer for Polyesters/Polyolefins blends and as an adhesive for some laminate structures.

Typical characteristics

Characteristics	Value	Unit	Test Method
Melt index (190°C / 2,16 kg)	6	g/10mn	ASTM D 1238
Methyl Acrylate content	24	% wt	FTIR (internal)
Glycidyl Methacrylate content	8	% wt	FTIR (internal)

Main properties

- Acrylic Ester brings softness and polarity, while keeping high thermal stability during processing.
- The high content of acrylic ester leads to high flexibility (low cristallinity) and high impact absorption behaviour.
- Glycidyl methacrylate gives reactivity (versus OH, COOH and NH₂ groups), leading to optimale dispersion during melt mixing with engineering thermoplastics.
- As an ethylene copolymer, LOTADER[®] AX 8900 is compatible with LDPE in all proportions, and with almost all other ethylene copolymers.
- Good adhesion on PET, PBT, PPS, metal, paper, glass..



10. APÊNDICE

APÊNDICE A

Gráficos tensão x deformação para os sistemas PMMA/argila e PMMA/modificadores de impacto/argila

