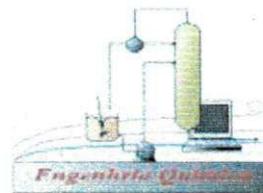




UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



Renata Barbosa

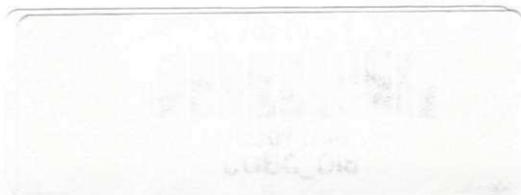
EFEITO DE SAIS QUATERNÁRIOS DE AMÔNIO NA ORGANOFILIZAÇÃO DE UMA ARGILA BENTONITA NACIONAL PARA O DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE (PEAD).

ORIENTADORES:

Dra. Edcleide Maria Araújo e Dr. Tomás Jeferson Alves de Melo

Campina Grande, PB.

Novembro-2005



Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional para o desenvolvimento de nanocompósitos de polietileno de alta densidade (PEAD).

Renata Barbosa

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, em cumprimento às exigências para obtenção do grau de Mestre.

Área de Concentração: **Tecnologia de Materiais Não Metálicos**

Orientadores: **Profa. Dra. Edcleide Maria Araújo.**

Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo.

Campina Grande, PB.

Novembro-2005



B238e Barbosa, Renata
Efeito de sais quaternarios de amonio na organofilizacao de de uma argila bentonita nacional para o desenvolvimento de nanocompositos de polietileno de alta densidade (PEAD) / Renata Barbosa. - Campina Grande, 2005.
101 f. : il.

Dissertacao (Mestrado em Engenharia Quimica) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciencias e Tecnologia.

1. Argila - Ceramica Industrial 2. Polietileno 3. Nanocompositos 4. Organofilizacao 5. Bentonita 6. Dissertacao I. Araujo, Edcleide Maria II. Melo, Tomas Jeferson Alves de III. Universidade Federal de Campina Grande - Campina Grande (PB)

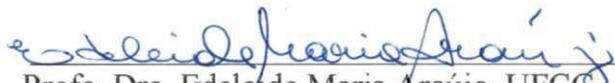
CDU 666.32(043)

Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional para o desenvolvimento de nanocompósitos de PEAD.

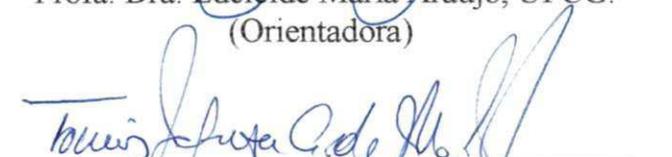
Renata Barbosa

Dissertação defendida e aprovada, em 14/11/2005, pela banca examinadora constituída dos seguintes professores:

BANCA EXAMINADORA:



Profa. Dra. Edcleide Maria Araújo, UFCG.
(Orientadora)



Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Melo, UFCG.
(Orientador)



Profa. Dra. Lisiane Navarro de Lima Santana, UFCG.
(examinadora interna)



Prof. Dr. Oscar M. Loureiro Malta, UFPE.
(examinador externo)

Campina Grande, PB.

Novembro-2005

Dedicatória

A Deus

Aos meus pais

Aos meus irmãos

Aos meus sobrinhos

Agradecimentos

Em especial a Deus, ao meu existir e pelo equilíbrio conseguido nos momentos difíceis e de indecisão.

A prof^a Edcleide Maria Araújo e ao prof^o Tomás Jeferson Alves de Mélo, na orientação e esclarecimentos no decorrer de todo o trabalho e principalmente pela atenção e incentivo.

A minha mãe e minha avó materna (in memoriam), que sempre me apoiaram e nunca mediram esforços para realização dos meus sonhos. E, sobretudo compartilhando os bons e maus momentos.

Ao meu pai pelo seu sorriso diário, não me fazendo desistir.

Aos meus irmãos, sobrinhos e cunhados pelo carinho, apoio e palavras de incentivo.

A todos os meus familiares e amigos.

A coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, na pessoa do Prof. Dr. Luis Gonzaga Sales Vasconcelos, e a secretária Maricé Pereira, pela excelente dedicação aos alunos.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, que compartilharam seus conhecimentos e experiências durante as disciplinas.

Ao prof. Dr. Oscar Malta por ter aceito o convite para participação na banca examinadora.

As Prof^{as}. Dr^{as}, Lisiane Navarro e Crislene Rodrigues pela atenção e esclarecimentos de dúvidas.

Ao prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza do DQ/CCEN/UFPB pela realização dos ensaios de termogravimetria.

Ao prof. Dr. Elias Hage Júnior e a Edson N. Ito da UFSCar e ao Prof. Dr. Luís Frederico P. Dick da UFRGS pelos ensaios de microscopia eletrônica de transmissão.

A graduanda Amanda Dantas de Oliveira por colaborar no procedimento experimental deste trabalho.

As amigas Daniela e Tatianny pela paciência na elaboração da apresentação e pelas boas risadas.

Aos funcionários do Laboratório de Engenharia de Materiais Sr. Marcos e Sr. Fernandes pela cooperação na realização desta pesquisa.

A todos os companheiros do Laboratório de Eng. Materiais, alunos de graduação e de pós-graduação e aos alunos da pós-graduação em Eng. Química, pela amizade construída e pelos bons momentos de alegria.

A BUN (Bentonit União Nordeste) pelas amostras fornecidas.

A Braskem pelo fornecimento do polietileno.

A Polibrasil Resinas S.A. pela doação dos retardantes de chama.

A CAPES e à RENAMI, pelo auxílio financeiro.

E a todos que de certa forma contribuíram para a realização desta pesquisa.

Mensagem

“Não deixe sua vida ficar muito séria. Viva como se estivesse num jogo, saboreie tudo o que conseguir, as derrotas e as vitórias, a força do amanhecer e a poesia do anoitecer”.

Roberto Shinyashiki

RESUMO

Nanocompósitos de polietileno de alta densidade (PEAD)/argila bentonita foram preparados por meio do processo de intercalação por fusão. Para a modificação da argila foram utilizados quatro tipos diferentes de sais quaternários de amônio visando sintetizar argilas organofílicas. As argilas foram caracterizadas por análise química, fluorescência de raios-X (FRX), espectroscopia de infravermelho (FTIR), difração de raios-X (DRX), termogravimetria (TG) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A argila não modificada e modificada com os quatro sais foi incorporada em teores variados a uma matriz de polietileno de alta densidade. A estabilidade térmica e a inflamabilidade dos sistemas foram determinadas por termogravimetria e segundo a norma UL-94 HB, respectivamente. A avaliação da dispersão e da distância entre planos (d_{001}) das partículas de argila foi realizada por difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). As propriedades mecânicas de tração e impacto também foram avaliadas. Os resultados de FTIR e DRX mostraram que os sais foram incorporados à estrutura da argila confirmando assim a organofilização. A presença da argila organofílica na matriz polimérica aumentou a temperatura de degradação dos sistemas em relação ao polímero puro. Em geral, as propriedades mecânicas dos sistemas apresentaram valores superiores em relação à matriz e o tipo de argila modificada afeta as propriedades. Os sistemas apresentaram atraso da velocidade de queima, indicando uma melhoria no comportamento de inflamabilidade dos nanocompósitos. Para fins de comparação dois tipos de retardantes de chama comerciais foram utilizados para a avaliação da inflamabilidade, e mostraram que o sistema PEAD/argila organofílica é mais eficiente.

**Effect of Quaternary Salts of Ammonium in the Natural Bentonite Clay
Organophilization for the Development of HDPE Nanocomposites**

ABSTRACT

High density polyethylene (HDPE)/Bentonite clay nanocomposites were prepared by the melt intercalation technique. The clay was organically modified with different quaternary salts of ammonium to obtain the organoclay. Chemical analysis, X-ray fluorescence (XRF), infrared spectroscopy by Fourier Transform (FTIR), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetry (TG) and scanning electron microscopy (SEM) were used to characterize the clays. The unmodified and modified clays with the quaternary salts of ammonium were introduced in several quantities in a HDPE matrix using a twin screw extruder. The thermal stability and the flammability of the systems were investigated by thermogravimetry and UL-94HB standard, respectively. The dispersion analysis and the interlayer distance (d_{001}) of the clay particles were obtained by XRD and transmission electron microscopy (TEM). Mechanical properties of tensile and impact of the nanocomposites were studied too. The results showed that the salts were incorporated in the clay structure, confirming the organophilization. The organoclay presence in the polymer matrix increased the systems degradation temperature in relation to the pure polymer. In general, the mechanical properties of the systems presented superior values compared to the matrix and the modified clay type affected the properties. The systems showed a reduction on the burning rate, indicating that the flammability resistance of nanocomposites was improved. For comparison, two types of commercial flame retardants were used in HDPE to evaluate the flammability and they showed that the HDPE/organoclay system was more efficient.

Simbologia e Abreviaturas

- ASTM – American Society for Testing and Materials
- ATD - Análise térmica diferencial
- ATH – Alumina trihidratada
- BUN - Bentonit União Nordeste
- CCT – Centro de Ciência e Tecnologia
- CL – Clorez 700
- CO₂ – dióxido de carbono
- C-OMMT - Bentonita modificada com sal quaternário de amônio cetremide®
- CO-monóxido de carbono
- CTC - Capacidade de troca de cátions
- CTGás - Laboratório do Centro de Tecnologia do Gás
- d₀₀₁ – Distância Basal entre Planos
- DEMa- Departamento de Engenharia de Materiais
- DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral
- D-OMMT – Bentonita modificada com sal quaternário de amônio dodigen®
- DRX - Difração de raios-X
- DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial
- EVA - etileno acetato de vinila
- FRX – Fluorescência de raios-X
- FTIR - Espectroscopia de absorção no infravermelho com Transformada de Fourier
- G-OMMT - Bentonita modificada com sal quaternário de amônio genamin®
- HRR – Taxa de Liberação de Calor
- KBr – Brometo de Potássio
- LAM - Laboratório de Análise Minerais
- MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão
- MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
- MMT - Argila não modificada
- MPa- Mega Pascal
- nm – nanômetro

- PA - Poliamida
- PE - Polietileno
- PE-g - MA - Polietileno graftizado com anidrido maléico
- PE/C-OMMT - Sistema: Polietileno de alta densidade/argila modificada com cetremide[®]
- PE/D-OMMT - Sistema: Polietileno de alta densidade/argila modificada com dodigen[®]
- PE/G-OMMT - Sistema: Polietileno de alta densidade/argila modificada com genamin[®]
- PE/MMT - Sistema: Polietileno de alta densidade/argila não modificada
- PE/P-OMMT - Sistema: Polietileno de alta densidade/argila modificada com praepagen[®]
- PEAD - Polietileno de alta densidade
- PEBD - Polietileno de baixa densidade
- PEEK - Poli (éter-éter-cetona)
- PIB - Produto interno Bruto
- P-OMMT - Bentonita modificada com sal quaternário de amônio praepagen[®]
- PPO - Poli (2,6 dimetil oxifenileno)
- PPS - Polissulfeto de parafenileno
- PR - Perda ao rubro
- PTFE - Poli tetra flúor etileno
- PVC - Policloreto de vinila
- RI - Resíduo Insolúvel
- TA - Trióxido de antimônio
- TG - Termogravimetria
- TGA - Análise Termogravimétrica
- UFCG - Universidade Federal de Campina Grande
- UFRGS - Universidade Federal do Rio Grande do Sul
- UFSCar - Universidade Federal de São Carlos
- UL-94 HB - Normalização da Underwrites Laboratories/horizontal

Figura 5.24	Difratogramas do sistema modificado com o sal praepagen [®]	77
Figura 5.25	Curvas de análise termogravimétrica do PE puro e dos sistemas PE/ 1% em peso de argila. Em atmosfera de ar (a) e atmosfera de N ₂ (b).....	78
Figura 5.26	Fotomicrografia do sistema PE / MMT.....	79
Figura 5.27	Fotomicrografia do sistema PE / D-OMMT.....	79
Figura 5.28	Fotomicrografia do sistema PE /G-OMMT.....	80
Figura 5.29	Fotomicrografia do sistema PE /P-OMMT.....	80
Figura 5.30	Módulo de Elasticidade do PE puro e dos sistemas PE/ 1% em peso de argila.....	82
Figura 5.31	Resistência a Tração do PE puro e dos sistemas PE/ 1% em peso da argila.....	82
Figura 5.32	Deformação no Escoamento do PE puro e dos sistemas PE/ 1% em peso da argila.....	83
Figura 5.33	Resistência ao Impacto Izod do PE puro e dos sistemas PE/ 1% em peso da argila.....	83
Figura 5.34	Velocidade de Queima (mm/mim) do PE puro e dos sistemas PE/ 1% em peso de argila.....	84
Figura 5.35	Difratogramas do sistema modificado com o sal praepagen [®] em concentrações de 1, 2, 3 e 5% em peso de argila na matriz de PE.....	85
Figura 5.36	Módulo de Elasticidade do PE puro e dos sistemas modificados com o sal praepagen [®] em concentrações de 1, 2, 3 e 5% em peso de argila.....	86
Figura 5.37	Resistência à Tração do PE puro e dos sistemas modificado com o sal praepagen [®] em concentrações de 1, 2, 3 e 5% em peso de argila.....	87
Figura 5.38	Deformação no Escoamento do PE puro e dos sistemas modificado com o sal praepagen [®] em concentrações de 1, 2, 3 e 5% em peso de argila.....	87
Figura 5.39	Velocidade de Queima (mm/mim) do PE puro e dos sistemas modificados com o sal praepagen [®] em concentrações de 1, 2, 3 e 5% em peso de argila.....	88
Figura 5.40	Velocidade de Queima (mm/mim) do PE puro e dos sistemas modificados com os retardantes trióxido de antimônio (TA) e clorez 700 (CL) em concentrações de 1 e 3%.....	89

Figura 5.41	(a) Início do teste para a matriz PE; (b) Início do teste para os sistema com retardantes.....	90
Figura 5.42	Velocidade de Queima (mm/mim) do PE puro e dos sistemas modificado com o sal praepagen [®] , TA (1%) e CL (1%).....	91
Figura 5.43	Velocidade de Queima (mm/min) do PE puro e dos sistemas modificados com o sal praepagen [®] , TA (3%) e CL (3%).....	91

SUMÁRIO

Capítulo I	Introdução.....	1
	1.1 Objetivo Geral.....	4
	1.2 Objetivos Específicos.....	4
Capítulo II	Fundamentação Teórica.....	5
	2.1 Polietileno.....	5
	2.1.1 Polietileno de Alta Densidade.....	6
	2.2 Argilas.....	7
	2.2.1 Argilas Bentonitas.....	8
	2.2.2 Ocorrências de bentonitas brasileiras.....	9
	2.2.3 Classificação das Bentonitas.....	10
	2.2.4 Bentonitas Organofílicas.....	11
	2.3 Nanocompósitos.....	13
	2.3.1 Classificação de Nanocompósitos.....	14
	2.4 Inflamabilidade.....	18
	2.5 Processo de Combustão dos Polímeros.....	19
	2.6 Carga do tipo Retardantes de Chama.....	21
Capítulo III	Revisão Bibliográfica Específica.....	25
Capítulo IV	Etapa Experimental.....	31
	4.1 Introdução.....	31
	4.2 Materiais.....	31
	4.2.1 Matriz Polimérica.....	31
	4.2.2 Argila.....	32
	4.2.3 Sais orgânicos.....	33
	4.2.4 Retardantes de Chama.....	34

4.3 Métodos.....	36
4.3.1 Tratamentos da Argila.....	36
4.3.2 Caracterização dos sais quaternários de amônio.....	37
4.3.3 Caracterização da argila natural e após modificação.....	37
4.3.3.1 Análise Química.....	37
4.3.3.2 Fluorescência de raios-X.....	37
4.3.3.3 Espectroscopia no Infravermelho.....	38
4.3.3.4 Análise Termogravimétrica.....	38
4.3.3.5 Difração de raios-X.....	38
4.3.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	38
4.3.4 Preparação dos sistemas PE/bentonita.....	39
4.3.5 Caracterização dos Sistemas PE/bentonita.....	39
4.3.5.1 Difração de raios-X.....	39
4.3.5.2 Análise Termogravimétrica (TG).....	39
4.3.5.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	40
4.3.5.4 Caracterização Mecânica.....	40
4.3.5.5 Teste de Inflamabilidade horizontal, UL 94HB.....	41
Capítulo V Resultados e Discussão.....	45
5.1 Caracterização dos sais quaternários de amônio.....	45
5.1.1 Calorimetria Exploratória Diferencial.....	45
5.2 Caracterização da argila natural e após modificação.....	48
5.2.1 Análise Química.....	48
5.2.2 Fluorescência de raios-X.....	49
5.2.3 Espectroscopia no Infravermelho.....	51

5.2.4	Análise Termogravimétrica.....	52
5.2.5	Difração de raios-X.....	54
5.2.6	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	55
5.3	Aplicação de argilas organofílicas no desenvolvimento de nanocompósitos de PEAD.....	60
5.4	Caracterização e avaliação dos Sistemas com 3% em peso de PE/Bentonita.....	61
5.4.1	Difração de raios-X.....	61
5.4.2	Análise Termogravimétrica.....	65
5.4.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	66
5.4.4	Caracterização Mecânica.....	68
5.4.5	Teste de Inflamabilidade horizontal, UL 94HB.....	72
5.5	Caracterização e avaliação dos Sistemas com 1% em peso de PE/Bentonita.....	74
5.5.1	Difração de raios-X.....	74
5.5.2	Análise Termogravimétrica.....	77
5.5.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	78
5.5.4	Caracterização Mecânica.....	81
5.5.5	Teste de Inflamabilidade horizontal, UL 94HB.....	84
5.6	Caracterização e avaliação dos Sistemas PE/Bentonita em função da concentração da argila P-OMMT.....	85
5.6.1	Difração de raios-X.....	85
5.6.2	Caracterização Mecânica.....	86
5.6.3	Teste de Inflamabilidade horizontal, UL 94HB.....	88
5.7	Avaliação da Inflamabilidade dos sistemas com a adição de retardantes de chama.....	89
5.7.1	Teste de Inflamabilidade horizontal, UL 94 HB.....	89
Capítulo VI	Conclusões	92

Capítulo VII	Sugestões para trabalhos futuros.....	94
Capítulo VIII	Referências.....	95

CAPÍTULO I
INTRODUÇÃO

CAPÍTULO I

Introdução

Devido à grande necessidade de materiais modernos de engenharia e ao fato dos polímeros puros não apresentarem o comportamento ou as propriedades necessárias para determinadas funções, novos materiais começaram a ser estudados (Tidjani & Wilkie, 2001). Recentemente, muita atenção vem sendo dada aos nanocompósitos poliméricos; especialmente aos nanocompósitos desenvolvidos com silicatos em camada, que representam uma alternativa aos compósitos desenvolvidos com cargas convencionais. A adição de níveis mínimos (< 10%), de argilas organofílicas melhora as propriedades mecânicas, térmicas, de barreira e estabilidade dimensional dos nanocompósitos (Wang et al., 2002; Alexandre & Dubois, 2000; Gilman, 1999). Essa nova classe de materiais definida por Komarneni (1992), em sua ampla revisão sobre o assunto, como sendo compósitos contendo mais de uma fase sólida (amorfa, semicristalina, cristalina ou combinações delas) apresentando pelo menos uma com dimensão em tamanho nanométrico.

Para obter argilas compatíveis com matrizes poliméricas, às mesmas devem ser transformadas em organofílicas. Geralmente, isto pode ser feito através de reação de troca iônica dos cátions trocáveis, presentes na superfície e no espaço interlamelar dos argilominerais, por cátions surfactantes do tipo alquilamônio primário, secundário, terciário ou quaternário (Body et al., 1988; José et al., 2002). Quando as argilas organofílicas são incorporadas ao polímero o caráter de reforço que as partículas da argila exercem deve-se, às restrições da mobilidade das cadeias poliméricas em contato com as partículas da argila. Desta forma, a melhoria nas propriedades nos nanocompósitos de resistência à tração, compressão, fratura e o aumento do módulo de Young têm sido relacionados com a dispersão; o grau de delaminação; o fator de forma da argila; e as interações interfaciais polímero-argila (Kormann, 1999). As propriedades térmicas, óticas, de inflamabilidade e de resistência a solventes também são melhoradas pela incorporação da argila ao polímero. A maior estabilidade térmica está relacionada com a diminuição da difusão das moléculas de oxigênio para o interior do nanocompósito devido à barreira formada pelas partículas da

argila. Assim, sem o oxigênio, principal fator na deteriorização do polímero, o nanocompósito é mais resistente à degradação oxidativa (Ray & Okamoto, 2003).

A avaliação da inflamabilidade dos materiais poliméricos pode em princípio ser realizada por meio de ensaios em escala real, onde se procura verificar o desempenho dos materiais em situação de incêndio. Contudo, por serem muito dispendiosos além de demandarem um tempo grande para a sua execução, tais ensaios se prestam especificamente para homologação de produtos acabados (Gallo & Agnelli, 1998). Para fins de seleção de materiais com vistas à criação de novos produtos resistentes à chama foram desenvolvidos testes em escala de laboratório com a finalidade de comparação do desempenho de diferentes materiais ou de diferentes formulações do polímero principal.

Devido à ausência de estudos envolvendo a produção de nanocompósitos de polietileno com argilas esmectíticas provenientes das jazidas brasileiras, surge a idéia de estudar e produzir nanocompósitos de polietileno e argila proveniente dessas jazidas. O estado da Paraíba concentra a maior parte com aproximadamente 62% das reservas nacionais, em segundo lugar o estado de São Paulo com 28% e os 10% restantes nos estados da Bahia, Minas Gerais e Paraná. Além da vantagem dessa abundância de argilas esmectitas no Brasil, a transformação destas em argila organofílica, por meio de tratamentos de superfície com sais quaternários de amônio, é um procedimento simples, tendo em vista que as argilas tratadas provenientes da Paraíba não são comercializadas para este fim. Ademais, os diferentes tipos de sais quaternários, escolhidos para realizar o tratamento das argilas neste projeto, ainda não foram objetos de estudo.

→ Neste trabalho de pesquisa as bentonitas organofílicas foram preparadas utilizando quatro tipos diferentes de sais quaternários de amônio, e em seguida foram utilizadas como cargas a uma matriz de polietileno de alta densidade. Os nanocompósitos foram preparados em uma extrusora de rosca dupla e os grânulos extrudados foram moldados por injeção na forma de corpos de prova de tração e impacto para avaliação das propriedades mecânicas e de inflamabilidade. Para a avaliação de inflamabilidade realizou-se o teste de queima na posição horizontal segundo a norma UL-94HB, com o intuito de determinar a taxa de queima dos materiais, onde a maioria das resinas termoplásticas estirênicas e olefinicas não aditivadas com retardantes a chama estão classificadas nesta categoria. O comportamento térmico das amostras foi analisado por DSC e TGA. As técnicas de difração de raios-x e

microscopia eletrônica de transmissão e de varredura foram utilizadas para caracterizar a morfologia e analisar o grau de expansão das argilas preparadas bem como o grau de esfoliação dos compostos preparados. Também foi desenvolvido o estudo da inflamabilidade de compostos de polietileno contendo dois tipos de retardantes de chama comerciais, para intuito de comparação com a argila modificada.

1.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo desenvolver nanocompósitos de polietileno de alta densidade/argila bentonita por meio da técnica de intercalação por fusão. Para isso, foram investigados os efeitos de diferentes tipos de sais quaternários de amônio para a organofilização da argila. Após a incorporação da argila na matriz polimérica foram determinadas as propriedades morfológicas, mecânicas, térmicas e de inflamabilidade.

1.2 Objetivos Específicos

- i. Obter argilas organofílicas a partir de uma argila bentonita tratada com quatro diferentes sais quaternários de amônio: cloreto de alquil dimetil benzil amônio (Dodigen 1611[®]); brometo de cetil trimetil amônio (Cetremide[®]); cloreto de estearil dimetil amônio (Praepagen WB[®]) e cloreto de cetil trimetil amônio (Genamim CTAC-50ET[®]).
- ii. Verificar a estabilidade térmica dos sais quaternários de amônio.
- iii. Caracterizar a argila não modificada e após modificações com os sais, verificando a eficiência da intercalação das moléculas do sal nas camadas da argila e na sua estabilidade térmica.
- iv. Caracterizar o desempenho morfológico, mecânico, térmico e de inflamabilidade para verificar a eficiência do processo de formação dos nanocompósitos.
- v. Avaliar a influência do teor (1, 2, 3 e 5%) da bentonita modificada (P-OMMT) nas propriedades dos sistemas PE/bentonita, bem como na obtenção de nanocompósitos.
- vi. Avaliar a inflamabilidade por meio da adição de dois tipos de retardantes de chama comerciais à matriz polimérica.

CAPÍTULO I I
FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

CAPÍTULO II

Fundamentação Teórica

2.1 Polietileno

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

Os polietilenos são inertes à maioria dos produtos químicos comuns, devido à sua natureza parafínica, seu alto peso molecular e sua estrutura parcialmente cristalina. Em temperaturas abaixo de 60 °C são parcialmente solúveis em todos os solventes. Entretanto, dois fenômenos podem ser observados:

- Interação com solventes, sofrendo inchamento, dissolução parcial, aparecimento de cor ou, com o tempo, completa degradação do material;
- Interação com agentes tensoativos, resultando na redução da resistência mecânica do material por efeito de tenso-fissuramento superficial.

Em condições normais, os polímeros etilênicos não são tóxicos, podendo inclusive ser usados em contato com produtos alimentícios e farmacêuticos. No entanto, certos aditivos podem ser agressivos.

Reprojetado em função da globalização, o mercado brasileiro de polietileno ganhou novo perfil em volume e qualidade, gerando maior oferta e tipos (*grades*) de melhor desempenho e produtividade para a indústria de transformação. As poliolefinas representam aproximadamente 60% da demanda mundial de termoplástico, onde os polietilenos se encaixam no patamar dos 40%. No Brasil, as poliolefinas representam cerca de 65%, dos quais 43 % correspondem aos polietilenos (Reto, 2000).

O mercado brasileiro de polietileno cresce em um ritmo duas vezes superior ao PIB. Entre 1999 e 2000, as vendas aumentaram em mais de 150 mil toneladas (cerca de 10% da produção nacional). O mercado de polietileno linear avança acentuadamente sobre a resina de baixa densidade convencional, cujas vendas estão estagnadas e a sua produção apresenta

tendência de queda. Enquanto o volume de produção do polietileno linear de baixa densidade cresceu 25% entre 1999 e 2000 e o de alta densidade aumentou 17%, o de baixa densidade convencional caiu 2% (Reto, 2000).

2.1.1 Polietileno de Alta Densidade (PEAD)

A principal diferença entre o processo de polimerização de etileno sob baixa pressão e o processo sob alta pressão está no tipo de sistema iniciador usado. Os iniciadores (catalisadores) utilizados para polimerização sob pressões próximas à atmosfera foram descobertos por Ziegler e Natta, graças aos seus estudos sobre compostos organo-metálicos, particularmente organo-alumínio. O primeiro sistema catalítico que forneceu resultados satisfatórios foi uma combinação de trietil-alumínio e tetracloreto de titânio. Há processos que empregam outros catalisadores, tais como: o processo Phillips, que utiliza catalisador à base de óxido de cromo suportado em sílica ou alumina e o processo da *Standard Oil of Indiana*, que utiliza óxido de níquel suportado em carvão (Miles & Briston, 1965).

O polietileno de alta densidade é altamente cristalino (acima de 90%), pois apresenta um baixo teor de ramificações. Esse polímero contém menos que uma cadeia lateral por 200 átomos de carbono da cadeia principal, sua temperatura de fusão cristalina é aproximadamente 132 °C e sua densidade está entre 0,95 e 0,97 g/cm³. O peso molecular numérico médio fica na faixa de 50.000 a 250.000. A linearidade das cadeias e conseqüentemente a maior densidade do PEAD fazem com que a orientação, o alinhamento e o empacotamento das cadeias sejam mais eficientes, as forças intermoleculares (Van de Waals) possam agir mais intensamente, e como conseqüência à cristalinidade, a fusão poderá ocorrer em temperatura mais alta (Gutián, 1995). O peso molecular tem influência sobre as propriedades do PEAD, principalmente devido ao seu efeito na cinética de cristalização, cristalinidade final e ao caráter morfológico da amostra. Um aumento no teor de ramificações reduz a cristalinidade e é acompanhado por variação significativa das características mecânicas, uma vez que causa um aumento no alongamento na ruptura e uma redução da resistência a tração. A orientação das cadeias poliméricas exerce um forte efeito sobre as propriedades mecânicas do polímero. Materiais fabricados com PEAD altamente orientado são aproximadamente dez vezes mais resistentes do que os fabricados a

partir do polímero não orientado, pois a orientação aumenta o empacotamento das cadeias e conseqüentemente aumenta a rigidez do polímero.

2.2 Argilas

Argilas são materiais naturais, terrosos, de granulação fina (partículas com diâmetro geralmente inferior a $2\mu\text{m}$) e formadas quimicamente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. São constituídas por partículas cristalinas extremamente pequenas de um número restrito de minerais conhecidos como argilominerais. Uma argila qualquer pode ser composta por um único argilomineral ou por uma mistura de vários deles. Além deles, as argilas podem conter ainda matéria orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo, pirlita, calcita, outros minerais residuais e minerais amorfos (Santos, 1989).

Os principais fatores que controlam as propriedades das argilas são a composição mineralógica dos argilominerais e dos não – argilominerais e 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.

Os argilominerais podem possuir um reticulado de estrutura fibrosa ou em camadas (lamelar). A maior parte se enquadra no segundo caso e, por isso é, chamada de filossilicatos (Figura 2.1). Cada camada é composta por uma ou mais folhas de tetraedros de sílica e octaedros de hidróxido de alumínio (ou outro metal) e a quantidade de folhas por camada divide os argilominerais em dois grupos: difórmicos (camadas 1:1, ou seja, cada camada do argilomineral é composta de uma folha de tetraedro ligada a uma folha de octaedro) ou trifórmicos (camadas 2:1, ou seja, duas folhas de tetraedros envolvendo uma folha de octaedro).

Além da classificação exposta anteriormente, os argilominerais também podem ser divididos quanto: ao grau de ocupação na folha octaédrica (di x trioctaédricos); à possibilidade das camadas basais se expandirem pela introdução de moléculas polares, aumentando a distância basal entre planos; e, ao tipo de arranjo ao longo dos eixos cristalográficos. De acordo com essas divisões, os argilominerais podem ser classificados nos seguintes grupos principais: caulinitas, esmectitas, vermiculitas, micas hidratadas, cloritas e argilominerais de camadas mistas (Santos, 1989).

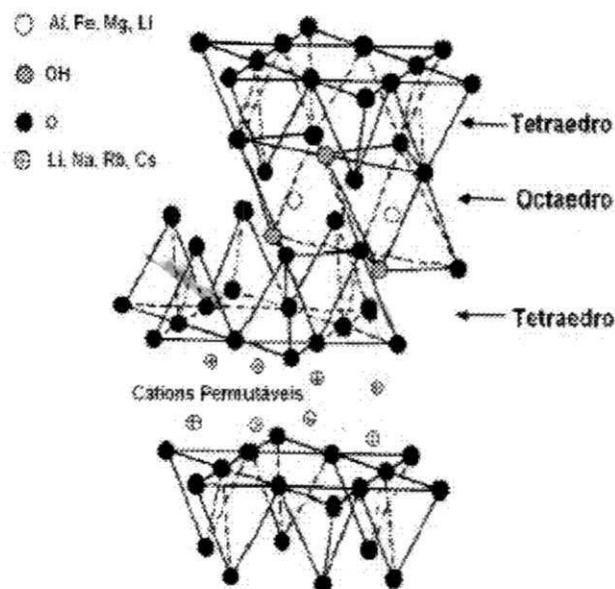


Figura 2.1 - Estrutura 2:1 dos filossilicatos. Fonte Ray & Okamoto (2003).

Essas camadas estão empilhadas com ligações fracas entre elas. Assim, os argilominerais podem ser facilmente cisalhados. Como cada camada é uma unidade independente das outras, deve ser eletricamente neutra. Nos casos em que isso não ocorre íons são adsorvidos na superfície das camadas para manter o equilíbrio elétrico (Grimshaw, 1971), originando propriedades importantes, como será visto mais adiante.

2.2.1 Argilas Bentonitas

Segundo Ross & Shannon (1926), bentonita pode ser definida como uma rocha constituída 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.

Conforme Darley & Gray (1988), 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. Em 1897, Knight reportou que desde 1888 William Taylor comercializava uma argila peculiar encontrada em Fort Benton, Wyoming, EUA e propôs a denominação de Taylorite, sugerindo em seguida “bentonita”, uma vez que a primeira denominação já era utilizada. Anos mais tarde, geólogos concluíram que a bentonita era formada pela desvitrificação e alteração química de cinzas vulcânicas, e a forma pela qual a argila foi originada foi tomada como parte da definição desta rocha. Ao mesmo tempo, esta definição é inadequada, levando-se em consideração que em outros países os depósitos de bentonita não foram originados pela ação vulcânica, por isto, a definição dada por Grim & Nuven (1978) é preferida, bentonita é qualquer argila composta predominantemente pelo argilomineral esmectita e cujas propriedades físicas são estabelecidas por este argilomineral.

No Brasil, são utilizados os termos bentonita e bentonítico para materiais argilosos montmoriloníticos, sem qualquer informação quanto à origem geológica ou à composição mineralógica (Souza Santos, 1992).

2.2.2 Ocorrências de bentonitas brasileiras

No Nordeste brasileiro, na Província Estrutural Borborema, com uma superfície de aproximadamente 380.000Km², que se estende do Estado de Sergipe ao Estado do Ceará, englobando várias ocorrências sedimentares, são registradas importantes ocorrências de argilas esmectíticas da Formação Campos Novos. Os depósitos sedimentares que contêm argilas esmectíticas nos sítios de Bravo, Lajes e Juá, distrito de Boa Vista, estão localizados a 60 Km da cidade de Campina Grande no Estado da Paraíba (Baraúna, 1993).

No Brasil, em 2000 as reservas de bentonita totalizaram cerca de 39 milhões de toneladas, das quais, 80,0% são reservas medidas. No Estado da Paraíba, nos municípios de Boa Vista e Cubati, estão concentrados 62,0% das reservas nacionais e em São Paulo, municípios de Taubaté e Tremembé, 28,0%, ficando os 10,0% restantes nos Estados da Bahia, Minas Gerais e Paraná. No tocante, à produção mundial, a única estatística disponível preliminar é referente aos Estados Unidos da América, com uma produção da ordem de 4,0 milhões de toneladas de bentonita/ano, ficando o Brasil entre os dez principais produtores (DNPM, 2001).

Em 2000, a quantidade de bentonita bruta e beneficiada produzida no Estado da Paraíba representou 96,0% do total da produção brasileira, sendo a parcela restante, de 4,0%, produzida no Estado de São Paulo. No segmento de processamento, além do beneficiamento simples de desintegração, homogeneização e secagem, é realizada também a ativação, pela adição do carbonato de sódio (barrilha) transformando-se bentonita, naturalmente cálcica em sódica. A empresa paraibana BUN (Bentonit União do Nordeste) responde por 74,0%, a BENTONISA com 9,1%, a DRESCON com 3,9%, e a DOLOMIL com 3,3%, da produção beneficiada nacional. A Paraíba tem sido o principal estado produtor deste bem mineral, tanto bruto quanto beneficiado, onde hoje atuam nove empresas operando cerca de quatorze minas (DNPM, 2001).

2.2.3 Classificação das Bentonitas

Segundo Díaz et al. (1992), as bentonitas classificam-se segundo seus cátions trocáveis presentes:

- 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.

De acordo com o cátion trocável fixado às camadas do argilomineral esmectítico, moléculas de água podem penetrar entre elas, até separá-las completamente ($d_{001} > 4,0$ nm), dando a algumas bentonitas a capacidade de aumentar de volume quando imersas em água. Assim, de acordo com o tipo de cátion trocável essas argilas podem ser divididas em Díaz et al. (1992):

- Bentonitas que incham: quando o cátion trocável predominante é o sódio, o cátion sódio se hidrata causando contínua absorção de água e aumentando a distância basal entre planos em até vinte vezes o

volume de argila seca quando imersa em água. Nestas condições ele é susceptível de ser trocado reversivelmente por outros cátions.

- Bentonitas que não incham: quando o cátion predominante é o cálcio, o magnésio ou não há predominância de um tipo de cátion trocável. Neste tipo de argila, o aumento na distância basal das partículas dos argilominerais pela inserção de moléculas de água não é suficiente para acarretar em um aumento considerável no volume da bentonita quando imersa em água. Elas podem ser tratadas por ácidos inorgânicos tomando-se “argilas ativadas” para descoramento de óleos minerais, animais e vegetais.

2.2.4 Bentonitas Organofílicas

Bentonitas organofílicas são argilas que podem ser sintetizadas a partir de bentonita sódica, que é altamente hidrofílica e pela adição de sais quaternários de amônio (com ao menos uma cadeia contendo 12 ou mais átomos de carbono) em dispersões aquosas de argilas esmectíticas sódicas. Nestas dispersões aquosas as partículas da argila devem encontrar-se em elevado grau de delaminação, isto é, as partículas elementares da argila, que são lamelas, devem encontrar-se (em maior ou menor grau) umas separadas das outras (e não empilhadas), facilitando a introdução dos compostos orgânicos, que as irão tornar organofílicas (Díaz, 1994; 1999; 2001). Nestas dispersões aquosas de bentonitas sódicas, os cátions orgânicos do sal substituem os cátions de sódio da bentonita, passando-a de hidrofílica para organofílica (José et al. 2002), como mostra a Figura 2.2. Esses cátions diminuem a tensão superficial das bentonitas e melhoram seu caráter de molhamento pela matriz polimérica. Além disso, os cátions alquilamônio e alquifosfônio podem ter grupos funcionais e reagir com a matriz polimérica, ou, em alguns casos, iniciar a polimerização de monômeros, melhorando a resistência da interface entre as partículas de argila e a matriz polimérica (Qutubuddin, 2001).

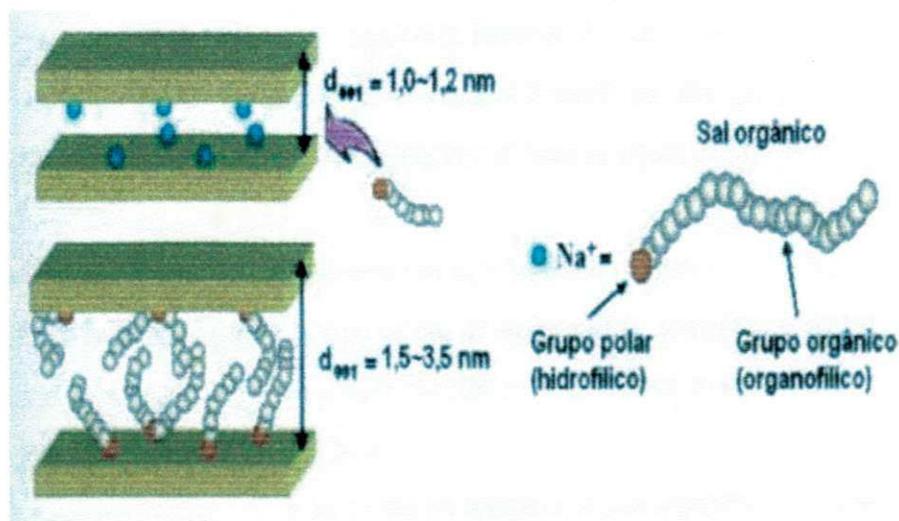


Figura 2.2 - Esquema da introdução do sal orgânico e da substituição dos cátions trocáveis da argila por estes sais Fonte: Licciulli & Palano (2003).

Após a troca catiônica, as argilas apresentam a propriedade de inchar em solventes orgânicos e um caráter organofílico bastante elevado. O tipo de bentonita sódica; o tipo de sal quaternário de amônio e o processo de obtenção da argila organofílica irão definir os solventes orgânicos nos quais as argilas irão inchar (Díaz, 1999).

Souza Santos (1992) afirma que a preferência quanto ao uso de esmectitas nessas sínteses deve-se às pequenas dimensões dos cristais e à elevada capacidade de troca de cátions (CTC) desses argilominerais. Isso faz com que as reações de intercalação sejam muito rápidas e eficientes. A expansão que ocorre na distância basal entre planos é facilmente verificada por difração de raios - X.

2.3 Nanocompósitos

Nanocompósitos são materiais nos quais a fase dispersa apresenta pelo menos uma das dimensões em escala nanométrica. Nos nanocompósitos de polímero/argila, a fase dispersa (argila) está presente sob a forma de lamelas de aproximadamente 1,0 nm de espessura e centenas de nanômetros de largura e comprimento, possuindo fator de forma elevadíssimo. Além disso, a concentração de argila nos nanocompósitos é inferior a 5% em peso (Boesel, 2001).

→ A adição de cargas minerais em polímeros comerciais tem como finalidade a redução de custos e aumento na rigidez dos materiais. Porém, no caso de partículas com dimensões micrométricas, uma grande quantidade de carga (geralmente maior de 20% em peso) é necessária para a obtenção dos efeitos positivos que estão sendo desejados. Por outro lado, concentração elevada de cargas produz efeitos negativos em outras propriedades da matriz polimérica, tais como a processabilidade, aparência, densidade e comportamento com relação ao envelhecimento, fragilidade e opacidade (Alexandre & Dubois, 2000). Portanto, um compósito com melhores propriedades e baixa concentração de partículas é desejado o que faz com que os nanocompósitos sejam candidatos muito fortes. Desde o desenvolvimento de nanocompósitos formados por poliamidas e argila, pelo grupo Toyota, os nanocompósitos poliméricos com silicatos laminados têm recebido uma atenção considerável (Tidjani & Wilkie, 2001; Kawasumi et al. 1997; Pinnavaia & Beall., 2000; Ray & Okamoto, 2003), em diversos setores como: laboratórios acadêmicos, industriais e governamentais (Pinnavaia & Beall., 2000; Ray & Okamoto, 2003) e, atualmente são amplamente estudados por centenas de grupos de pesquisa em todo o mundo a fim de se obter uma maior compreensão de suas propriedades. Por esta razão, o desenvolvimento de materiais com características pré-determinadas, e com uma ampla variedade de aplicações tem sido estudado. As aplicações desejáveis variam desde a automotiva, embalagens de alimentos, nas áreas de eletrônicos, transportes, construção e materiais de consumo, cujos produtos terão propriedades muito melhores do que aquelas dos compósitos convencionais.

2.3.1 Classificação de Nanocompósitos

A classificação dos nanocompósitos polímero/argila a partir do método de preparação é dada por três formas:

Polimerização “*in situ*”: foi o primeiro método utilizado para sintetizar nanocompósitos polímero-argila e atualmente é o processo convencional de síntese de nanocompósitos com matriz termofixa. A argila organofílica é dispersa e expandida no monômero para, a seguir, a reação de polimerização ter início com a adição do agente de cura em termofixos (Kornmann, 1999) (Figura 2.3).

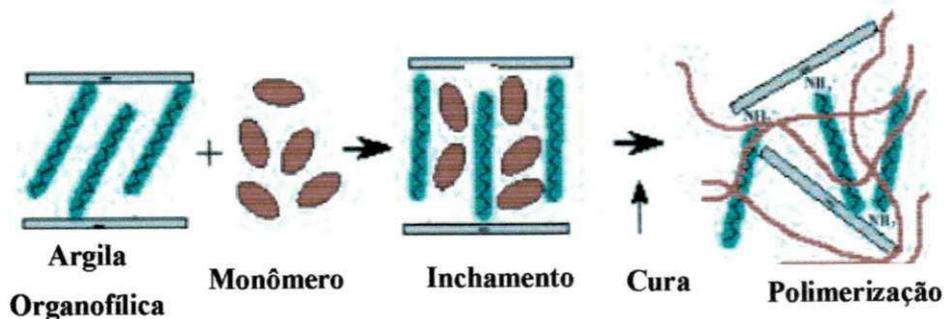


Figura 2.3 - Esquema da síntese de nanocompósitos pela intercalação por polimerização *in situ*. Fonte: (Kornmann, 1999).

Intercalação por solução: emprega solvente ou mistura de solventes em que o polímero é solúvel e as argilas organofílicas são expandidas. Inicialmente, a argila organofílica é dispersa e inchada no solvente. A seguir, uma solução do polímero nesse mesmo solvente é adicionada à dispersão da argila, permitindo a intercalação do polímero entre as lamelas. Posteriormente, o solvente é retirado por evaporação. A intercalação por solução envolve o uso de grandes quantidades de solventes orgânicos o que torna este método pouco viável do ponto de vista ambiental e econômico. No entanto, este tipo de

síntese permite a intercalação de polímeros com baixa ou nenhuma polaridade (Kornmann, 1999) (Figura 2.4).

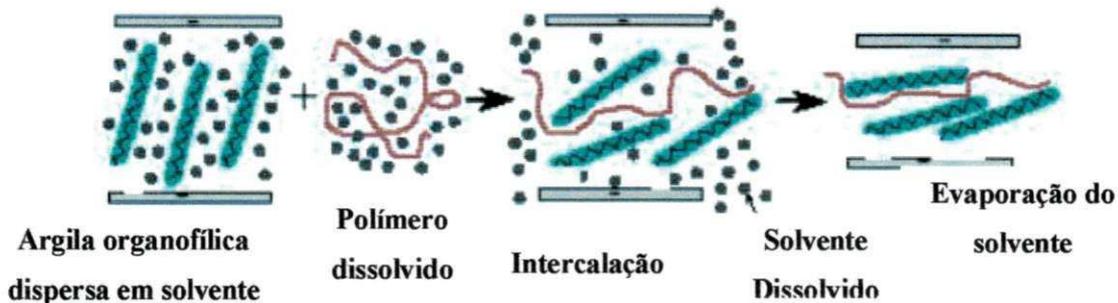


Figura 2.4 - Esquema da síntese de nanocompósitos pela intercalação por solução.
Fonte: (Kornmann, 1999).

Intercalação por fusão: é empregado uma mistura do polímero com a argila organofílica. A mistura é processada em equipamentos de misturas convencionais para fundir e permitir a intercalação das moléculas do polímero entre as lamelas da argila. O método de intercalação por fusão tem grande vantagem sobre os outros dois métodos, pois ele é favorável do ponto de vista ambiental devido à ausência de solventes orgânicos e é compatível com técnicas industriais de mistura e processamento. Isto permite o desenvolvimento de nanocompósitos usando diretamente os equipamentos comuns de transformação como extrusoras, injetoras e misturadores (Kornmann, 1999) (Figura 2.5).

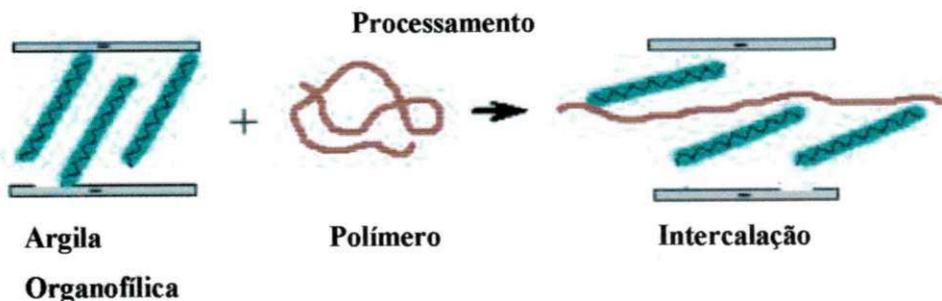


Figura 2.5 - Esquema da obtenção de nanocompósitos por intercalação por fusão.
Fonte: (Kornmann, 1999).

Quatro estruturas diferentes podem ser formadas (Ray & Okamoto 2003), após a síntese dos compósitos polímero-argila, de acordo com a natureza dos componentes utilizados (argila, agente de acoplagem e matriz polimérica) e o método de preparação (Figura 2.6):

- 1) **Microcompósitos (compósitos convencionais)**: quando as moléculas do polímero não são capazes de intercalar entre as camadas da argila, forma-se uma estrutura semelhante à de um microcompósito (Figura 2.6 a) e a argila terá o comportamento de uma carga convencional, proporcionando pouca ou nenhuma melhora nas propriedades. Neste caso não há formação de um nanocompósito verdadeiro.
- 2) **Nanocompósitos intercalado**: a inserção de poucas moléculas da matriz polimérica dentro das camadas do argilomineral ocorre de forma 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.
- 3) **Nanocompósito intercalado/floculado**: conceitualmente, este tipo de nanocompósito é semelhante ao intercalado. As partículas dos silicatos em camadas são floculadas devido a interações aresta-aresta, formando-se aglomerados de partículas intercaladas por moléculas de polímero.
- 4) **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 homogeneamente dispersas na matriz polimérica, orientando-se aleatoriamente e podendo estar separadas por dezenas de nanômetros. O sistema não apresenta mais nenhum ordenamento.

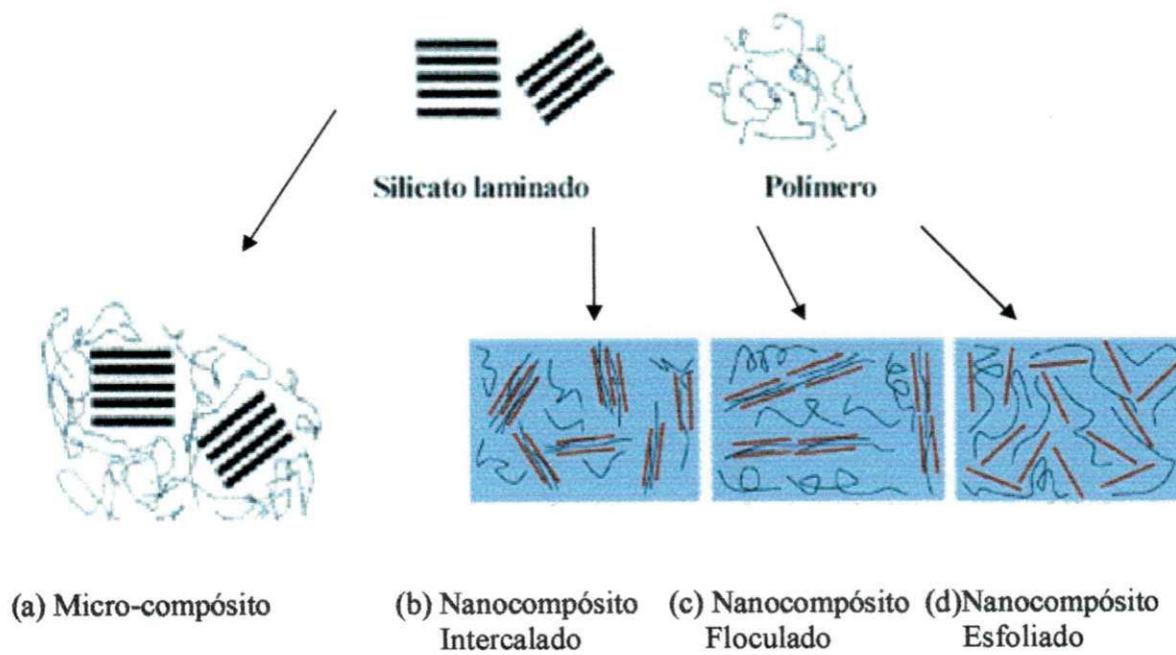


Figura 2.6 - Representação dos tipos de estruturas dos sistemas polímero/argila. Fonte: Ray & Okamoto (2003).

2.4 Inflamabilidade

Como a maioria dos produtos orgânicos, os polímeros são, em maior ou menor grau, inflamáveis. Isto ocorre porque durante o aquecimento há a liberação de pequenas moléculas que atuam como combustíveis em presença do fogo. Em algumas aplicações é essencial se evitar a combustão, o que tem incentivado o desenvolvimento de formulações retardantes de chama, reduzindo assim a probabilidade de combustão durante a fase de iniciação do fogo, bem como a velocidade de propagação da chama. Pelas crescentes exigências das normas de segurança, em algumas aplicações a inflamabilidade é uma das barreiras de utilização de alguns polímeros (Rabello, 2000).

Resistência ao fogo, retardamento de chama ou características auto-extinguíveis podem ser definidas como uma baixa velocidade de queima quando em contato com a fonte de calor e a rápida supressão da chama quando esta fonte é removida. Polímeros que apresentam estas características são chamados de intrinsecamente auto-extinguíveis. Exemplos são os halogenados como o PVC e o PTFE e os de alta aromaticidade, como PEEK, PPO, PPS e polisulfonas. Nos demais materiais esta propriedade é conseguida através de adição de aditivos retardantes de chama, alargando assim a faixa de aplicações destes materiais. Recentemente, esta propriedade tem sido melhorada pela utilização de argilas organofílicas em matrizes poliméricas (Rabello, 2000).

Estes materiais possuem maior estabilidade térmica e menor inflamabilidade quando comparados aos polímeros puros e podem apresentar também caráter autoextinguível. A maior estabilidade térmica está relacionada com a diminuição da difusão das moléculas de oxigênio para o interior do nanocompósito devido à propriedade de barreira da argila. Assim, sem o oxigênio, principal fator na deteriorização do polímero, o nanocompósito é mais resistente à degradação oxidativa (Ray & Okamoto, 2003). A inflamabilidade é melhorada devido à formação de uma camada termicamente isolante pelas nanopartículas da argila organofílica que protege a matriz polimérica e ainda pelo efeito de barreira aos produtos voláteis gerados durante a combustão do nanocompósito, impedindo que estes produtos escapem e alimentem a chama, pois estes voláteis servem de combustíveis que mantêm a chama durante a combustão (Ray & Okamoto, 2003).

2.5 Processo de combustão dos polímeros

Os componentes essenciais da combustão são: calor, combustível e oxigênio. A combustão é uma sucessão complexa de processos físicos e químicos em que as substâncias reagem com o oxigênio atmosférico liberando calor e formando produtos como água, CO e CO₂. O processo de combustão envolve basicamente cinco estágios, os quais estão mostrados esquematicamente na Figura 2.7 (Rabello, 2000; Gallo, 1996).

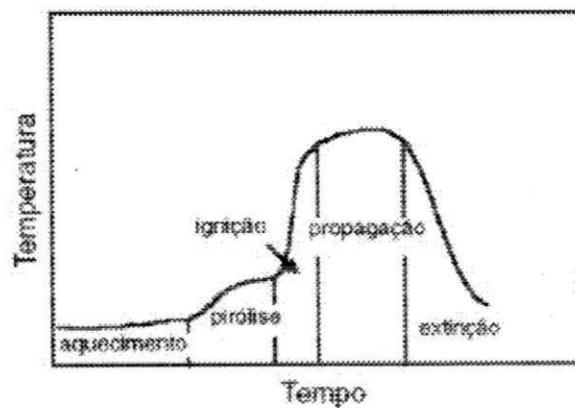


Figura 2.7 - Representação esquemática dos estágios de combustão. Fonte: Rabello, 2000; Gallo, 1996.

Aquecimento do Polímero: A velocidade depende basicamente da temperatura da chama e do tipo de polímero. Neste estágio o polímero termoplástico amolece ou funde-se e começa a fluir. A velocidade de aumento da temperatura do material depende do calor específico, condutividade térmica, calor latente e calor de vaporização. Isto significa que nas mesmas condições, é mais difícil elevar as temperaturas de materiais com alto calor específico do que os com baixo calor específico.

Decomposição ou Pirólise: No aquecimento do polímero ocorre a decomposição térmica com a liberação de pequenas moléculas. Nesta etapa formam-se gases combustíveis, como hidrocarbonetos e hidrogênio, e gases não combustíveis como dióxido e monóxido de carbono. A velocidade com que ocorre a decomposição depende da estabilidade térmica do polímero. A decomposição é um processo exotérmico, o que eleva a temperatura do material.

Ignição: Se a proporção dos gases inflamáveis for suficiente, poderá haver a ignição e a chama se propagar por todo o produto. A temperatura de autoignição também depende do tipo de polímero (Ver Tabela 2.1) e sempre se situa acima da temperatura de decomposição. A inflamabilidade de um material depende, de sua composição química, da forma e da densidade. As reações de combustão ocorrem por radicais livres cuja velocidade é proporcional ao aumento da temperatura. A temperatura mínima de ignição depende da:

1. Temperatura do ar ao redor;
2. Exotermia da decomposição;
3. Velocidade de fluxo do ar. Velocidade muito alta resfria o material e dilui os gases combustíveis. Velocidade muito baixa não supre oxigênio suficiente.

Tabela 2.1 - Temperaturas de decomposição e auto-ignição para vários tipos de polímeros.

Polímero	Temperatura de início da decomposição (°C)	Temperatura de auto-ignição (°C)
Polipropileno	320	350
Poietileno	340	350
Poliestireno	500	490
PVC	200	450
PMMA	180	430
PA 6.6	320	530

Fonte: (Rabello, 2000; Gallo, 1996).

Os polímeros de ignição mais fácil são os derivados de celulose, como nitrato e acetato de celulose, enquanto os de ignição mais difícil são as resinas fenólicas e melamínicas. A dificuldade de ignição em termofixos é maior porque as reticulações diminuem a quantidade de produtos voláteis combustíveis.

Propagação: Após a ignição, a combustão continua se houver transferência de calor suficiente da chama para o polímero a fim de manter o suprimento de gases combustíveis. Este processo é essencialmente dependente da decomposição térmica e do suprimento de oxigênio para suportar a combustão. A propagação não continua se a decomposição do polímero requerer mais calor do que é suprido pela chama ou se resíduos não inflamáveis na superfície isolarem o polímero da fonte de calor.

Extinção: Com a propagação da chama a disponibilidade de material combustível e/ou de oxigênio gradativamente diminui, até que o calor gerado pelas reações de combustão não seja suficiente para manter a região de queima em temperatura elevada. Nesta etapa, a chama diminui até a extinção. As características de um polímero quando em contato com a chama (cor, odor, densidade de fumaça, severidade da chama, etc) dependem da composição química do polímero e podem ser utilizadas como um critério simples de identificação de polímeros (Rabello, 2000; Gallo, 1996).

2.6 Carga do tipo Retardantes de Chama

Os polímeros têm muitas aplicações na construção civil e nas indústrias de transporte, áreas onde o comportamento de materiais sob condições de fogo é crucial para a segurança pessoal e para as propriedades dos materiais. Além disso, muitos materiais poliméricos utilizados em tais aplicações apresentam resistência à chama, pela adição de uma substância química que interferirá em um ou mais dos três requisitos de combustão: calor, combustível e oxigênio (Plastics Additives & Compounding, 2000).

Estas substâncias conhecidas como retardantes de chama quando adicionadas a polímeros reduzirão ou atrasarão a propagação da chama através da massa ou da superfície de materiais poliméricos. O projeto e o uso dos retardantes de chama são complicados pelo fato de que muitos destes materiais poliméricos são utilizados em estrutura de apoio e a adição dos retardantes de chama pode alterar as propriedades mecânicas destes materiais. Eles também podem ter outros efeitos, os quais são deletérios ao comportamento global ao fogo dos materiais. Por exemplo, muitos retardantes de chama têm sucessivamente uma

diminuição da taxa de perda de calor tendendo a aumentar a emissão de fumaça e gases tóxicos (Plastics Additives & Compounding, 2000).

Os retardantes de chama podem ser subdivididos nos seguintes tipos:

- a) Orgânicos não reativos;
- b) Orgânicos reativos;
- c) Inorgânicos.

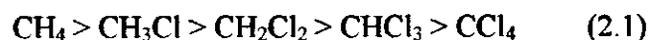
a) **ORGÂNICOS NÃO REATIVOS**

São compostos orgânicos que não são quimicamente ligados nas cadeias do polímero. São incorporados antes do processamento. Compreendem basicamente dois tipos cujos mecanismos de atuação são substancialmente diferentes:

- Halogenados: clorados e bromados;
- Compostos contendo fósforo (Rabello, 2000; Gallo, 1996).

a.1) **COMPOSTOS HALOGENADOS**

Durante a combustão, ocorre a decomposição das cadeias do polímero e os radicais livres são gerados e se combinam com o oxigênio do ar em reação em cadeia de natureza exotérmica. Para que a combustão seja contínua é preciso que gases combustíveis e oxigênio em quantidades suficientes estejam presentes. Os compostos halogenados atuam bloqueando os radicais livres, interrompendo ou apenas retardando, portanto, a combustão. Os compostos halogenados também podem atuar pela redução da exotermia, absorvendo a energia e contribuindo para a redução da temperatura do material. A velocidade de combustão depende do tipo de vapor combustível e diminui segundo a seqüência:



A eficiência do halogênio como retardante de chama segue a seguinte ordem teórica: $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$. Na prática, entretanto, apenas os clorados e os bromados têm efeito retardante de chama significativo, uma vez que as ligações com flúor são muito fortes e

também o iodo apresenta uma polarizabilidade grande, apresentando interações fortes (caráter covalente) não se dissociando para formar radicais livres (Rabello, 2000; Gallo, 1996). Os compostos clorados são representados pelas parafinas (10 a 30 átomos de carbono) cloradas com 20 – 70% de cloro, cuja eficiência aumenta com o teor de cloro. São mais baratos do que os bromados, mas só são aplicáveis em processamentos até 200°C (Rabello, 2000; Gallo, 1996).

a.2) COMPOSTOS COM FÓSFORO

Ao contrário dos compostos anteriores, onde o mecanismo de retardamento é muito bem compreendido, a ação de retardamento de chama dos compostos de fósforo não é bem entendida. Supõe-se que o composto se decompõe e o ácido fosfórico obtido (não volátil) reage com o polímero, formando uma camada superficial de proteção e liberando água e gases não inflamáveis. São mais eficientes em polímeros altamente oxigenados. Quimicamente podem ser fosfatos, fosfitos, fosfonatos, etc (Rabello, 2000; Gallo, 1996).

b) ORGÂNICOS REATIVOS

Basicamente são os mesmos componentes dos não reativos com a diferença de serem quimicamente presos na cadeia polimérica. As grandes vantagens são: não apresentam qualquer problema de migração e têm melhores propriedades mecânicas. Por outro lado, o custo é maior e apresentam alguns problemas no processamento. O mecanismo de atuação é semelhante ao dos não reativos. São utilizados principalmente em poliuretanos, epóxi e poliéster insaturado. São usados também em conjunto com os não reativos (Rabello, 2000; Gallo, 1996).

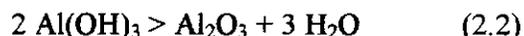
c) INORGÂNICOS

Os aditivos retardantes de chama inorgânicos representam mais de 50% do consumo. Existem três tipos principais:

- Hidróxido de Alumínio ou Alumina trihidratada (ATH);

- Hidróxido de Magnésio;
- Trióxido de Antimônio.

O Hidróxido de Alumínio - ATH é largamente empregado em materiais processados em temperaturas abaixo de 250°C (melhor não ultrapassar 200°C). Na faixa de temperatura entre 250-300°C, o Hidróxido de Alumínio se decompõe endotermicamente:



Esta decomposição absorve cerca de 1,17J/Kg, o que contribui para o abaixamento da temperatura do material. O vapor de água liberado (35%) dilui os gases combustíveis na chama e age como um gás de proteção. Outro aspecto que contribui para o efeito antichama deste aditivo é a formação de Al_2O_3 como uma camada protetora na superfície do produto, reduzindo a difusão de oxigênio para o meio reativo e dificultando a troca de calor. Como são utilizados em grandes quantidades também têm atuação como cargas, geralmente prejudicando o comportamento mecânico. Esta desvantagem pode ser, em parte, superada pela realização de tratamentos químicos com agentes de acoplamento do tipo silanos ou titanatos antes da incorporação, visando maior aderência ao polímero (Rabello, 2000; Gallo, 1996).

O Hidróxido de Magnésio, Mg(OH)_2 , tem atuação muito semelhante ao Hidróxido de Alumínio mas possui uma temperatura de decomposição mais elevada (cerca de 330°C), sendo indicado para polímeros com temperaturas de processamento elevadas, como poliamidas e poliésteres.

O Trióxido de Antimônio é um importante componente de aditivos antichama em compostos halogenados. Muito embora só seja eficiente sozinho em teores muito elevados (altos custos), a atuação sinérgica tem se mostrado de grande eficácia.

O Trióxido de Antimônio também tem efeito sinérgico com compostos de fósforo. Outros óxidos (dióxido de titânio, óxido de zinco e óxido de molibdênio) são algumas vezes usados como alternativas ou substituições parciais para o antimônio.

CAPÍTULO III
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA
ESPECÍFICA

CAPÍTULO III

Revisão Bibliográfica Específica

A incorporação de argilas organofílicas em materiais poliméricos é conhecida há mais de 50 anos. Em 1950, Carter et al desenvolveram argilas organofílicas com várias bases orgânicas iônicas para reforçar elastômeros à base de látex. Em março de 1958, E. A. Hauser publicou uma patente para argilas complexas com compostos alifáticos insaturados conjugados de 4 a 5 átomos de carbono. A polimerização espontânea de butadieno e 4-vinil piridina nas superfícies da montmorilonita com uma polimerização de mecanismo iônico foi estudada em 1963. Segundo Cho & Paul (2000) citaram que a incorporação de argila organofílica, em matriz termoplástica poliolefínica, foi descoberta por Nahin e Backlund da Union Oil Co no ano de 1963. Eles obtiveram compósitos com argilas organofílicas com forte resistência a solvente e alta resistência à tração por irradiação induzida formando ligações cruzadas. Entretanto, eles não focalizaram o estudo nas características de intercalação da argila organofílica ou propriedades potenciais dos compósitos. Em 1976, Fujiwara e Sakamoto da Unichika Co. descreveram o primeiro nanocompósito de poliamida e argila organofílica. Uma década mais tarde, um grupo de pesquisa da Toyota descobriu métodos de aperfeiçoamento para produzir nanocompósitos de nylon 6/argila organofílica usando polimerização *in situ*, método similar ao processo de Unichika e a partir daí forneceram o estímulo para subseqüentes pesquisas teóricas e aplicadas ao longo desta última década. Eles publicaram que estes nanocompósitos de polímero-argila exibem resistência, módulo e temperatura de distorção térmica superiores, propriedades de barreira a gases e a água e com resistência ao impacto comparável às propriedades do nylon 6 puro.

Os métodos de obtenção e as propriedades reológicas de argilas organofílicas foram estudados por Díaz (1994, 1999), Díaz e Santos (1995) e Díaz et al. (1993). Eles utilizaram esmectitas sódicas nacionais e sais quaternários de amônio comercial com diferentes comprimentos da cadeia orgânica, sendo os melhores resultados (em termos de distância entre planos e inchamento em líquidos orgânicos) obtidos para o sal com cadeias longas predominantemente com 18 carbonos. A concentração da dispersão aquosa de argila utilizada para a obtenção dos compostos organofílicos não influenciou as propriedades finais. Os resultados de DRX indicaram a existência de moléculas com duas possíveis

orientações em relação ao plano das lamelas e aquelas orientadas com maiores ângulos provocaram uma distância interplanar maior e ficaram mais expostas à degradação térmica, conforme resultados obtidos por análise térmica diferencial (ATD).

Wang et al. (2001) sintetizaram e caracterizaram nanocompósitos argila/polietileno enxertado com anidrido maléico e argila/polietileno linear de baixa densidade. Foram utilizados três tipos de sais para a modificação da argila, o dodecil, hexadecil e o octadecil amina. A esfoliação e a intercalação dependem dos grupos funcionais do polietileno enxertado (anidrido maleico) e do comprimento da cadeia do modificador orgânico na argila. Quando o número de grupos metilênicos alquilamina (modificador orgânico) for superior a 16 e quando os níveis de anidrido maléico enxertado no PE foram maiores a 0,1 % nanocompósitos esfoliados foram obtidos. Já os nanocompósitos com polietileno linear de baixa densidade apenas apresentaram estrutura intercalada.

Wang et al. (2002) preparam nanocompósitos PE/argila utilizando montmorilonita Na^+ e modificada com compatibilizante reativo brometo de hexadeciltrimetil amônio (C16). O grau de dispersão e os valores da distância entre planos foram determinados por DRX. Os resultados mostraram estruturas típicas de microcompósitos intercalados, dependendo da quantidade e do comprimento da cadeia carbônica do agente compatibilizante. Os experimentos de combustão mostraram uma redução de 32% da taxa de liberação de calor (HRR) quando foi utilizado teor inferior a 5% de argila modificada.

Gopakumar et al. (2002) estudaram a influência da esfoliação nas propriedades físicas de nanocompósitos PE/argila. Foram utilizadas duas argilas comerciais (cloisitas Na^+) modificadas organicamente e duas matrizes de polietileno; PEAD e PE-g-MA. Todas as composições foram preparadas por intercalação por fusão. Um masterbatch foi obtido através de uma pré-mistura durante 10 minutos. Em seguida um misturador conectado a um reômetro de torque Haake foi utilizado e operado a 190 °C com velocidade dos rotores a 60 rpm durante 7 minutos. Nanocompósitos esfoliados de PE-g-MA foram confirmados por DRX resultando em uma redução significativa do grau de cristalinidade e um aumento na taxa de cristalização da matriz. Estudos de cinética de cristalização não isotérmica afirmam que a argila esfoliada promove nucleação heterogênea e crescimento de cristalito em duas dimensões. Os nanocompósitos PE/argila apresentaram comportamento semelhante a um macrocompósito convencional, exibindo melhorias nas propriedades reológicas e no

módulo de elasticidade. Inversamente, as dimensões em nanoescala da argila dispersada promoveram um aumento significativo das propriedades viscosas, elásticas e de dureza. Isto foi atribuído à elevada área superficial entre a matriz polimérica e a argila esfoliada que resultou numa boa adesão de fases.

Qin et al. (2003) afirmaram que a degradação foto oxidativa é crítica para os materiais poliméricos e até mesmo para nanocompósitos polímero/silicato em camadas. O estudo teve o objetivo de avaliação da degradação foto oxidativa de nanocompósitos polietileno/montmorilonita (PEBD/MMT). Utilizou-se a técnica de espectroscopia de infravermelho (FTIR). Os resultados indicaram que a degradação fotooxidativa dos nanocompósitos é mais rápida do que a do polietileno puro. O efeito do estágio de dispersão da MMT não parece conclusivo na aceleração da degradação. O metal de transição, o íon Fe^{3+} , provavelmente acelerou a degradação na matriz devido seu efeito catalítico.

Shin et al. (2003) prepararam nanocompósitos híbridos de polietileno/argila por meio da técnica de polimerização *in situ* com adição de modificadores orgânicos bifuncionais ao sistema. A Figura 3.1 apresenta a síntese em estudo. No primeiro estágio de intercalação, o composto de alumínio reagiu com grupos hidroxil dentro das cadeias da argila. Em seguida o material resultante foi lavado para retirar o excesso do alumínio alquil e secado a vácuo. O segundo estágio de intercalação foi utilizado com o objetivo de melhorar a intercalação e o caráter organofílico da argila, produzindo cadeias de polietileno quimicamente conectadas na superfície do silicato. A caracterização morfológica mostrou que a fração das cadeias de polietileno se uniu quimicamente à superfície do silicato. A modificação química da argila foi obtida por íons alumínio alquil e álcool vinílicos. O grupo vinil se uniu quimicamente à superfície do silicato e foram copolimerizados com etileno dentro das galerias da argila usando um catalisador de coordenação. Portanto, a polimerização não só conduziu à efetiva esfoliação, mas também para que as cadeias de polietileno se unissem quimicamente à superfície do silicato.

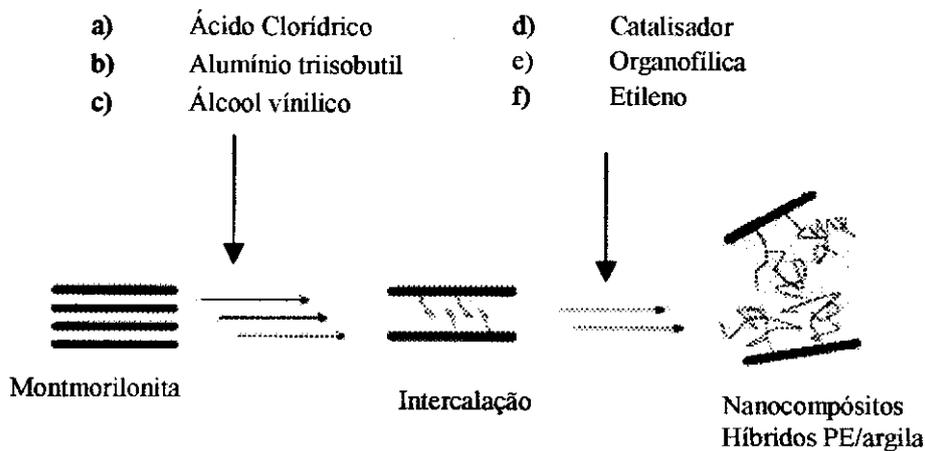


Figura 3.1- Representação esquemática da técnica da polimerização *in situ* utilizando modificadores orgânicos bifuncionais.

Zhang & Wilkie (2003) prepararam nanocompósitos de polietileno de baixa densidade/argila organofílica utilizando o método de mistura por fusão em um misturador brabender. Os ensaios de DRX e MET foram usados para caracterizar a formação da nanoestrutura. A estabilidade térmica foi avaliada por análise termogravimétrica e os parâmetros de inflamabilidade medidos pelo método do cone calorimétrico. Foram utilizados seis tipos diferentes de argilas organofílicas comerciais com alterações na capacidade de troca de cátions das mesmas. O trabalho foi dividido em duas etapas. Na primeira etapa utilizaram 3 argilas modificadas com tratamentos semelhantes, onde cada argila foi pré-misturada em um misturador brabender com capacidade de 50cm³ a 170°C. Nos primeiros 5 minutos foi fixado uma velocidade de rosca de 30 rpm, nos últimos 25 minutos elevou-se a velocidade da rosca para 60 rpm. Depois da completa homogeneização a composição foi retirada do misturador e resfriada à temperatura ambiente. Na segunda para as 3 outras argilas modificadas, utilizou-se um tratamento semelhante e adicionou-se ao sistema o anidrido maléico como compatibilizante. A homogeneização foi semelhante à primeira etapa. Os sistemas apresentaram estrutura imiscível – intercalada. A presença de 3 % de argila modificada no sistema provocou uma redução de 30- 40% na taxa de liberação de calor, avaliado por meio da técnica do cone calorimétrico.

Zanetti & Costa (2004) estudaram nanocompósitos PEBD/argila organofílica preparados pelo método de intercalação por fusão com o objetivo de avaliar o

comportamento de combustão dos mesmos. Foi utilizado o EVA (etileno acetato de vinila) como compatibilizante. Adicionaram-se 5% de argila organofílica em várias concentrações de PEBD/EVA. As composições foram processadas a 150°C e homogeneizadas em um misturador-dosador Brabender, modelo AEV330 durante 10 minutos a uma velocidade de rosca de 60 rpm. As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e pelo método do cone calorimétrico. Os resultados mostraram que com a adição da argila modificada não ocorreu a formação de nanocompósitos em razão da baixa polaridade do polietileno. A adição de 1% do EVA ao sistema foi suficiente para promover a intercalação. A diminuição significativa da taxa de combustão da matriz polimérica foi confirmada pela verificação da morfologia, isto foi atribuído à formação na superfície da argila de uma camada protetora que reduziu a velocidade e a alimentação da chama.

Zhao et al. (2004) prepararam nanocompósitos PEAD/argila por meio da técnica de intercalação por fusão. Para a modificação da argila, dois tipos de sais de amônio foram usados: cloreto de dioctadecil dimetil amônio e um sal reativo, cloreto de octadecil dimetil amônio. As argilas após modificações foram nomeadas de DM e JS, respectivamente. Utilizou-se uma extrusora dupla-rosca contra-rotativa, a temperatura do barril foi mantida a 180°C e a velocidade da rosca a 200 rpm. Os sistemas foram representados por PE/DM e PE/JS. Após extrusão os grânulos foram moldados por injeção. As argilas e os nanocompósitos foram caracterizados por DRX e MET. Seguiram-se as normas ASTM D638, ASTM D790 e ASTM D256 para caracterização mecânica de tração, flexão e impacto respectivamente. Os parâmetros de inflamabilidade foram medidos pelo método do cone calorimétrico. Observou-se por DRX que a compatibilidade da argila DM ao PE foi pobre e insuficiente para a formação de um nanocompósito. Quando se utilizou a argila JS, que foi modificada com um agente de compatibilização reativo, nanocompósitos esfoliados foram obtidos. A confirmação se deu por meio da análise de MET. As propriedades mecânicas dependem de muitos fatores: do grau de dispersão da argila na matriz, da boa adesão carga-matriz e do fator de forma da carga. Observou-se que aumentando a quantidade da argila, os resultados de tração e o módulo de elasticidade tenderam a aumentar. A resistência à tração e o módulo de elasticidade dos sistemas PE/JS foram superiores aos sistemas PE/DM, provavelmente a dispersão da argila JS foi melhor do que a

argila DM a matriz de polietileno. Os resultados de inflamabilidade dos nanocompósitos PE/argila foram mais eficientes do que a matriz de PE devido, a formação de uma barreira de proteção nas camadas da argila durante a combustão.

Morawiec et al. (2005), prepararam e avaliaram as propriedades de nanocompósitos de polietileno de baixa densidade (PEBD), contendo 3 ou 6 % de montmorilonita modificada organicamente (MMT-ODA). Utilizaram também polietileno de baixa densidade grafitizado com anidrido maleico (PE-g-MA) como compatibilizante. Os nanocompósitos foram preparados pelo método de intercalação por fusão e foram caracterizados por DRX, MET, TG e propriedades mecânicas. Dois concentrados foram obtidos pela mistura de PEBD/MMT-ODA e PEBD/PE-g-MA/MMT-ODA. Os nanocompósitos de PEBD/argila modificada apresentaram propriedades mecânicas comparáveis ao PEBD puro e fraturas prematuras foram verificadas devido à falta de adesão polímero-argila. Também foi observada por termogravimetria a ausência de estabilidade térmica. O sistema contendo o agente compatibilizante (PE-g-MA) exibiu melhorias na estabilidade térmica e nanocompósitos esfoliados foram formados, quando comparado a matriz de polietileno de baixa densidade. O polietileno grafitizado com anidrido maleico não apenas promoveu a esfoliação da argila, mas também facilitou a adesão carga-matriz, obtendo-se com isso melhorias nos resultados mecânicos do sistema.

CAPÍTULO IV
ETAPA EXPERIMENTAL

CAPÍTULO IV

Etapa Experimental

4.1 Introdução

Neste capítulo são apresentados os materiais selecionados e os métodos de ensaios utilizados para o desenvolvimento desta pesquisa. Os materiais são relacionados, indicando-se suas procedências e propriedades físicas. Os métodos de ensaios normatizados são apenas citados, enquanto que os métodos que não são normatizados são descritos e/ou referenciados.

4.2 Materiais

4.2.1 Matriz Polimérica

A matriz empregada neste estudo foi o polietileno de alta densidade de código comercial (JV-060U), fornecido pela BRASKEM (Camaçari - Brasil). Este polímero foi usado como recebido. Apresenta boa processabilidade, alta rigidez, estabilidade dimensional e resistência mecânica, boa resistência ao impacto a baixas temperaturas.

É aplicada, especialmente quando aditivada para a proteção contra degradação à radiação ultravioleta do sol e é indicada para as seguintes aplicações: tampas, peças técnicas e/ou de grandes dimensões, baldes industriais, containers, garrafeiras, engradados para uso agropecuário, capacetes de segurança, artigos esportivos, caixas para uso industrial, transporte ou pescados, estrados e paletes, baldes e cestos para lixo.

Algumas propriedades deste polímero estão apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Propriedades do PEAD (JV-060U)

Propriedades	Método ASTM	Unidades	Valores
Índice de Fluidez (190°C/2,16 Kg)	D-1238	g/10min	6,1-8,0
Densidade	D-1505	g/cm ³	0,955-0,959
Resistência à Tração no Escoamento	D-1708	MPa	26
Alongamento Final	D-1708	%	≥900
Resistência ao Impacto Izod	D-256	J/m	55
Ponto de Fusão	D-3418	°C	131
Temperatura de Deflexão Térmica 0,45 MPa	D-648	°C	71
Temperatura de Deflexão Térmica 1,81 MPa	D-648	°C	50
Temperatura de Amolecimento Vicat	D-1525	°C	125

Fonte: www.Braskem.com.br, 2005

4.2.2 Argila

A argila utilizada foi a **BRASGEL PA** (sódica ativada), fornecida pela Indústria Bentonit União Nordeste (BUN), localizada na cidade de Campina Grande – PB. A capacidade de troca do cátion (CTC) é de 85 meq/100g (método de adsorção de azul de metileno). Para tornar a argila mais compatível com o polímero, os íons de sódio presentes entre as lamelas da argila são trocados por íon de amônio para produzir a argila organofílica.

Para produção das argilas organofílicas foram realizados tratamentos distintos de acordo com cada tipo de sal utilizado.

4.2.3 Sais Orgânicos

- Brometo de cetil trimetil amônio ($C_{12}H_{33}N^+(CH_3)_3Br^-$), de nome comercial Cetremide®, fornecido no estado sólido e fabricado pela Vetec São Paulo/SP. A sua estrutura molecular está representada na Figura 4.1.

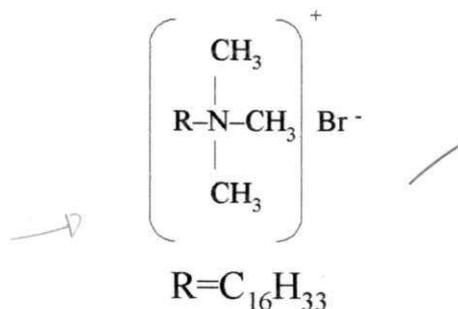


Figura 4.1- Estrutura molecular do cetremide®.

- Dodigen 1611® (cloreto de alquil dimetil benzil amônio), fornecido no estado líquido e fabricado pela Clariant Recife/PE. A sua estrutura molecular está representada na Figura 4.2. A quantidade de matéria ativa constituída é de aproximadamente 50%.

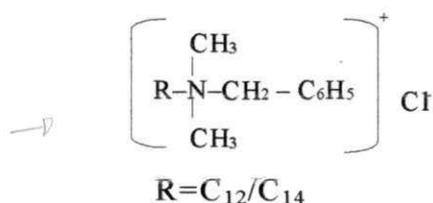


Figura 4.2- Estrutura molecular do sal Dodigen 1611®.

- Praepagen WB® (cloreto de estearil dimetil amônio), fornecido no estado de gel e fabricado pela Clariant Recife/PE. A sua estrutura molecular está representada na Figura 4.3. A quantidade de matéria ativa constituída é de aproximadamente 75%.

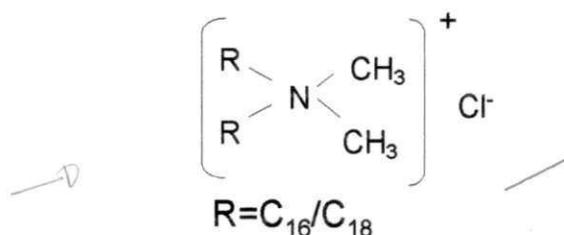


Figura 4.3- Estrutura molecular do sal Praepagen WB[®].

- Genamim CTAC-50ET[®] (cloreto de cetil trimetil amônio), fornecido no estado de gel e fabricado pela Clariant Recife/PE. A sua estrutura molecular está representada na Figura 4.4. A quantidade de matéria ativa constituída é de aproximadamente 50%.

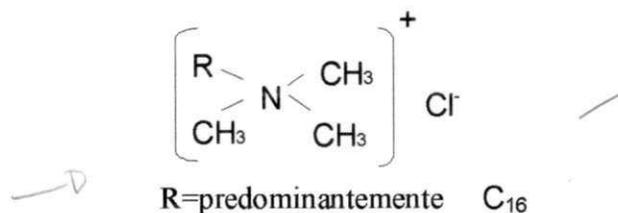


Figura 4.4- Estrutura molecular do sal Genamin CTAC-50 ET[®].

4.2.4 Retardantes de Chama

- Trióxido de Antimônio (Sb₂O₃), fornecido pela Chemtra Chemical do Brasil LTDA. É um sólido de cor branca, utilizado como aditivo antichama, usualmente obtido a partir da oxidação do antimônio metálico. Algumas de suas características estão apresentadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Características do Trióxido de Antimônio

Trióxido de Antimônio (Sb_2O_3)	min. 99,5 %
Chumbo (Pb)	max. 0,100 %
Cobre (Cu)	max. 0,005 %
Ferro (Fe)	max. 0,015 %
Retenção em malha 325 mesh	max. 0,01 %
Umidade (teor de água)	max. 0,1 %
Densidade Típica	5,5 g/cm ³

- Parafina Clorada, fornecido pela ICC Dover Chemical Corporation, de nome comercial Chlorez 700. É um sólido em pó de cor branca a amarelado, de fácil escoamento, sem odor, utilizado como aditivo antichama, à base de cloro. Algumas de suas características estão apresentadas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Características do Chlorez 700

Teor de CCl_4	max. 0,1 %
Teor de Cloro	min. 70,0 %
Malha 50 mesh	min. 90,0 %
Ponto de Fusão	95 a 110°C
Densidade	1,6 g/cm ³

4.3 Métodos

4.3.1 Tratamentos da argila

- A preparação da argila organofílica tratada com o sal “Dodigen 1611[®]”, “Praepagen WB[®]” e o “Genamin CTAC-50ET[®]” é similar. Foi adotado o seguinte procedimento: foram preparadas dispersões contendo 768ml de água destilada e 32g de argila. A argila foi adicionada aos poucos com agitação mecânica concomitante e após a adição de toda a argila a agitação foi mantida por 20 minutos. Em seguida, foi adicionada uma solução contendo 20ml de água destilada e 20,4g do sal quaternário de amônio. A agitação foi mantida por mais 20 minutos. Feito isso, os recipientes foram fechados e mantidos à temperatura ambiente por 24 horas. Após esse tempo, o material obtido foi filtrado para ser retirado o excesso de sal. A lavagem foi feita com 2.000ml de água destilada, empregando Funil de Buchner com kitassato, acoplado a uma bomba de vácuo com pressão de 635 mmHg. Os aglomerados obtidos foram secados em estufa a $60^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$, por um período de 48 horas. Por fim, os aglomerados secos foram desagregados com o auxílio de almofariz até a obtenção de materiais pulverulentos, os quais foram passados em peneira ABNT nº 200 ($D = 0,074\text{mm}$) para serem posteriormente caracterizados.
- Para a obtenção das argilas organofílicas utilizando o sal brometo de cetil trimetil amônio (Cetremide[®]), foram preparadas dispersões contendo 1600 ml de água destilada para 32 g de argila. Inicialmente, um Becker contendo 1600ml de água destilada foi colocado sobre um aquecedor com temperatura controlada em $80^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$. Em seguida, a argila (32g) e o cetremide (9,8g) foram adicionados aos poucos e com agitação mecânica concomitante e contínua onde permaneceram por 20 minutos. Passado este tempo, os recipientes foram fechados e mantidos à temperatura ambiente por 24 horas. Depois desse tempo, seguiu-se o mesmo procedimento de filtração, desaglomeração e classificação granulométrica descrito no item anterior.

Os teores de argila e de sal foram determinados baseados na CTC da argila (1:1)

O procedimento para o sal cetremide difere dos demais em função de que esse está no estado sólido e os demais estão no estado líquido/pastoso.

4.3.2 Caracterização dos sais quaternários de amônio

A verificação da estabilidade térmica dos sais quaternários de amônio foi conduzida por calorimetria exploratória diferencial (DSC), operando a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, de 20°C até 350°C em atmosfera de ar. As análises foram realizadas em equipamento DSC10 Thermal Analyst 2000 – TA Instruments, pertencente ao laboratório de Engenharia de Materiais-UFCG.

4.3.3 Caracterização da argila natural e da argila após modificação

4.3.3.1 Análise Química

As análises químicas foram realizadas segundo os métodos clássicos no Laboratório de Análise Mineralis – LAM, do CCT/UFCG, Campina Grande, PB.

4.3.3.2 Fluorescência de raios-X

As análises químicas da argila natural e da argila modificada com os sais de amônio foram realizadas por Fluorescência de raios-X pelo método semiquantitativo, em forma de pó, sob atmosfera de Hélio. O equipamento utilizado foi o modelo EDX 700 da Shimadzu, pertencente ao Laboratório do Centro de Tecnologia do Gás -CTGás, Natal, RN.

4.3.3.3 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

As análises de FTIR das bentonitas foram realizadas em um espectrômetro de infravermelho de marca AVATAR TM360ESP Nicolet e com varredura de 4000 a 400 cm^{-1} do laboratório de DEMa/CCT/UFCG. As amostras de bentonita foram caracterizadas na forma de pastilhas feitas a partir de 0,007g de argila e 0,1 de KBr prensadas a 5 toneladas durante 30 segundos. Foram realizadas no mínimo duas determinações para cada composição.

4.3.3.4 Análise Termogravimétrica (TG)

As análises foram conduzidas em aparelho TGA 50 da Universidade Federal da Paraíba – UFPB/Laboratório de Química, empregando-se cerca de 5 mg de amostra e taxa de aquecimento 12,5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, de 20 a 900 $^{\circ}\text{C}$, utilizando atmosfera de ar.

4.3.3.5 Difração de Raios-X (DRX)

As análises de DRX foram conduzidas em aparelho XRD-6000 Shimadzu, utilizando-se radiação $\text{K}\alpha$ do cobre, tensão de 40KV, corrente de 30mA, varredura entre 2θ de 2 a 30 $^{\circ}$ e velocidade de varredura de 2 $^{\circ}/\text{min}$. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Engenharia de Materiais/ CCT/UFCG.

4.3.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A argila natural e modificada com os diferentes sais foram analisadas utilizando-se um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), com detector de retroespalhamento, sistema de baixo vácuo e microanálise por EDX da Shimadzu modelo SSX-550 no Laboratório do Centro de Tecnologia do Gás -CTGás, Natal, RN.

4.3.4 Preparação dos Sistemas PE/Bentonita

A argila foi incorporada ao polietileno em uma extrusora dupla rosca contra – rotativa, acoplada a um Reômetro de Torque da Haake Blucher. Para favorecer uma melhor dispersão na extrusora, um concentrado foi produzido na proporção de 50/50 % (PE/argila) em um misturador interno acoplado a um reômetro de torque da Haake Blucher. As condições de processamento na extrusora foram: 170°C na 1ª zona e 200°C nas demais zonas e velocidade de 60 rpm. O material extrudado foi granulado e em seguida moldado por injeção a 200°C em uma Injetora modelo Fluidmec.

220°C

4.3.5 Caracterização dos Sistemas PE/Bentonita

4.3.5.1 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 2 θ de 2 a 30° e velocidade de varredura de 2°/min. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Engenharia de Materiais/ CCT/UFCG.

A difração de raios-X foi utilizada para determinar a ocorrência da intercalação/esfoliação das camadas da argila após incorporação ao polímero, visando-se identificar o tipo de nanocompósito formado.

4.3.5.2 Análise Termogravimétrica (TG)

As análises foram conduzidas em aparelho TGA 50 da Universidade Federal da Paraíba – UFPB/Laboratório de Química, empregando-se cerca de 5 mg de amostra e taxa de aquecimento 12,5 °C/min, de 20 a 900°C, utilizando-se atmosfera de ar e nitrogênio.

4.3.5.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Foram utilizados dois microscópios eletrônicos de transmissão:

1. O microscópio eletrônico de transmissão utilizado da marca JEOL, modelo: JEM 1200 EXII, 120Kv. O ultramicrotomo LEICA modelo: ultracut UCT, pertencente a UFRGS. As amostras foram cortadas com espessura de 50nm a temperatura ambiente. A microscopia eletrônica foi utilizada para visualizar a dispersão das camadas de argila, ou seja, avaliar a intercalação/ esfoliação dos nanocompósitos.
2. O microscópio eletrônico de transmissão utilizado da marca PHILIPS CM 120, pertencente a UFSCar operando a uma voltagem de aceleração de 120kV. As amostras foram retiradas do centro do corpo de prova de impacto. Foram preparadas através da redução de área pelo procedimento do "trimming", em forma trapezoidal com uma área de aproximadamente 0,5mm². Os cortes das amostras foram realizados em um ultramicrotomo da marca RMC modelo MT-7000 usando uma faca de diamante da marca Diatome tipo Cryohisto 45°, com uma temperatura de corte de -80°C, na amostra e na faca de diamante, resfriada com nitrogênio líquido, com velocidade de corte de 0,1 mm/s e espessura entre 25 a 50nm.

4.3.5.4 Caracterização Mecânica

A caracterização mecânica sob tração foi utilizada para observar a influência da bentonita modificada bem como das condições de processamento, nas propriedades como rigidez, alongamento e resistência à tração. Foi realizada segundo a norma ASTM D 638. Os ensaios foram conduzidos em máquina universal de ensaios Lloyd LR-10KN, a uma velocidade de deformação de 50 mm/min.

O ensaio de resistência ao impacto IZOD foi conduzido em uma máquina tipo RESIL 5, 5 J da CEAST, segundo a norma ASTM D256. Os corpos de prova foram entalhados a 2,5mm antes de terem sido submetido ao impacto. Utilizou-se um pêndulo de energia 2,75 J.

Foram ensaiados em média 10 corpos de prova para cada composição.

4.3.5.5 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 94 HB o material polimérico como uma velocidade de queima abaixo de um valor mínimo especificado. A execução é dada por corpos de prova injetados, de modo a apresentarem a normalização da Underwrites Laboratories, (Norma UL 94). Os corpos de prova foram cortados segundo as dimensões: de 125 ± 5 mm de comprimento, $13 \pm 0,5$ mm de largura e na espessura mínima de $3,0 \pm 0,2$ mm.

Em média 5 corpos de prova foram testados. Cada corpo de prova foi marcado com duas linhas perpendiculares ao eixo longitudinal de barra, uma a 24 ± 1 mm e outra a 100 ± 1 mm medidos a partir da extremidade que vai ser queimada.

O corpo de prova foi fixado na garra pela extremidade mais distante da marca de 25mm, com o seu eixo longitudinal colocado na posição horizontal e o eixo transversal inclinado de 45 ± 2 graus.

A chama foi aplicada na extremidade livre do corpo de prova no vértice inferior do corpo de prova. O eixo axial do queimador ficou no mesmo plano vertical que a extremidade inferior do corpo de prova e inclinado a uma ângulo de aproximadamente 45 graus.

O queimador ficou posicionado de modo que a chama atingisse a extremidade livre do corpo de prova em cerca de 6 ± 1 mm. A chama foi aplicada durante 30 ± 1 segundo sem mexer na sua posição. Após este tempo a chama foi removida ou tão logo a “frente de queima” no corpo de prova atingisse a marca de 25 mm (se isto acontecer em um tempo menor do que 30 segundos). Começou-se a contar o tempo em que a “frente de queima” atingisse a marca de 25 mm.

Se o corpo de prova continuasse a queimar após a remoção da chama, foi anotado o tempo em segundos, que a “frente de queima” levou, a partir da marca de 25 mm, para que atingisse a marca de 100 mm e anotou-se o comprimento que foi danificado (chamado de “L”). Se a “frente de queima” passasse da marca de 25 mm, mas não ultrapasse a marca de

100 mm, o tempo decorrido foi anotado (em segundos) e o comprimento do corpo de prova danificado (“L”) em mm, entre a marca de 25 mm e onde a “frente de queima” parou.

A taxa de queima linear “V”, em milímetros por minuto, para cada corpo de prova foi calculada usando a seguinte equação:

$$V = 60 L/t \quad (4.1)$$

Onde:

V = Taxa de queima linear em mm / minuto

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

t = Tempo em segundos.

Nota: Se a “frente de queima” ultrapassasse a marca de 100 mm, considerou-se L = 75 mm.

O ensaio foi montado e realizado no laboratório de Engenharia de Materiais CCT/UFCG. Um esquema simplificado para o teste é mostrado na Figura 4.5. A Figura 4.6 corresponde à foto dos corpos de prova dos nanocompósitos e da matriz de polietileno, respectivamente.

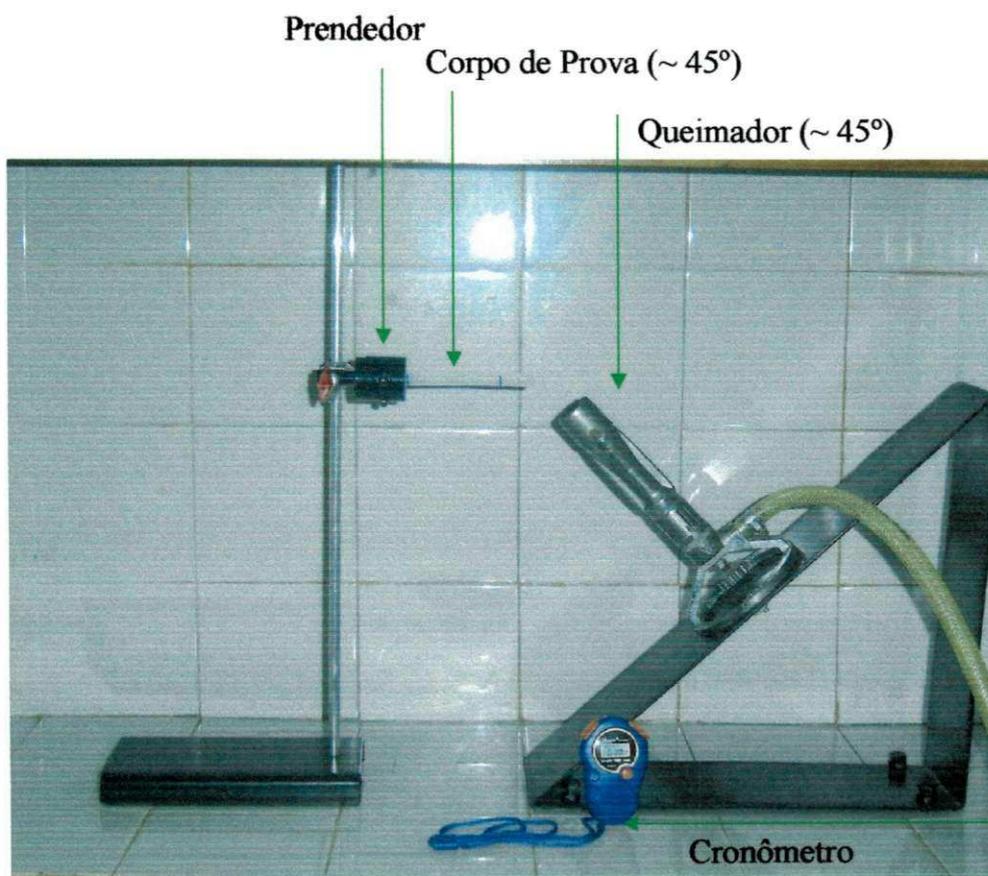


Figura 4.5- Ensaio de Inflamabilidade horizontal, UL 94 HB.

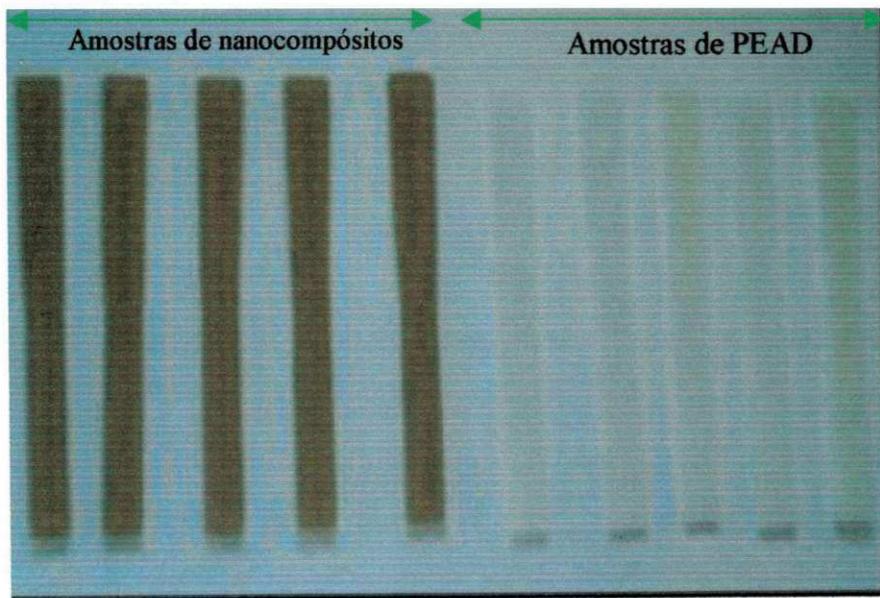


Figura 4.6 - Corpos de Prova para o Ensaio de Inflamabilidade horizontal, UL 94 HB.

CAPÍTULO V
RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos sais quaternários de amônio

5.1.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As Figuras 5.1, 5.2, 5.3 e 5.4 apresentam as curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos sais utilizados. A Figura 5.1 mostra a curva de DSC do sal quaternário de amônio – Cetremide[®]. Observa-se que a temperatura de fusão ocorre a aproximadamente 100°C, e ocorre o aparecimento de uma banda exotérmica na faixa de 170°C a 230°C sendo provavelmente da decomposição térmica do sal seguida por uma banda endotérmica até aproximadamente 280°C.

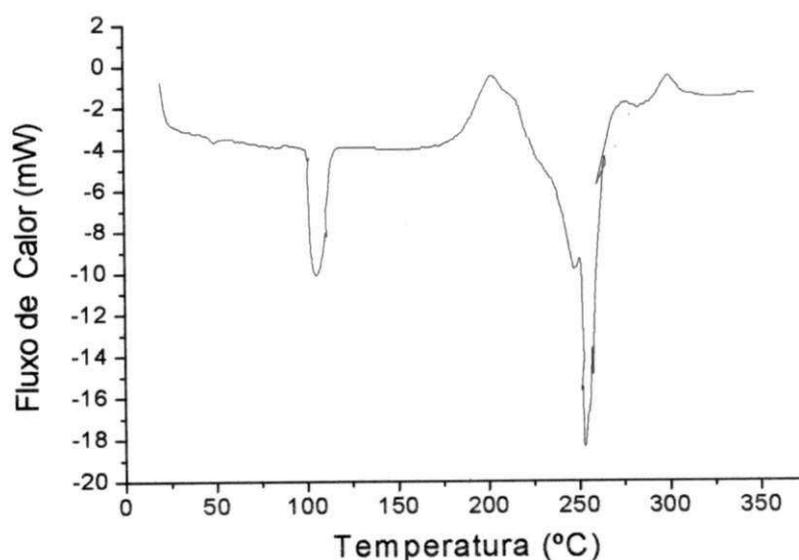


Figura 5.1- Curva de calorimetria exploratória diferencial (DSC) do sal quaternário de amônio – Cetremide[®].

A Figura 5.2 apresenta a curva de DSC do sal quaternário de amônio – Dodigen®. Observa-se que possivelmente a 80°C ocorre volatilização, com a decomposição do sal provavelmente na temperatura do pico a 200°C.

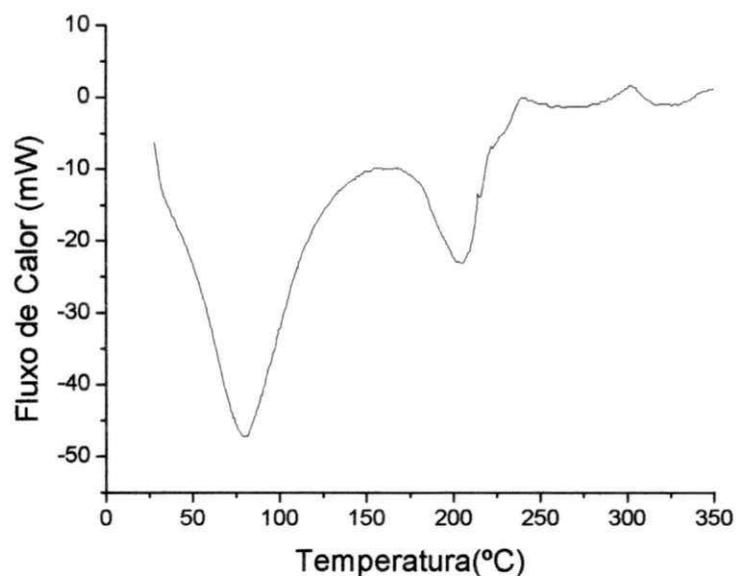


Figura 5.2 - Curva de calorimetria exploratória diferencial (DSC) do sal quaternário de amônio – Dodigen®.

A Figura 5.3 apresenta a curva de DSC do sal quaternário de amônio – Genamin®. Observa-se uma provável volatilização que ocorre a 110°C e que aparentemente o pico de decomposição ocorre a 250°C.

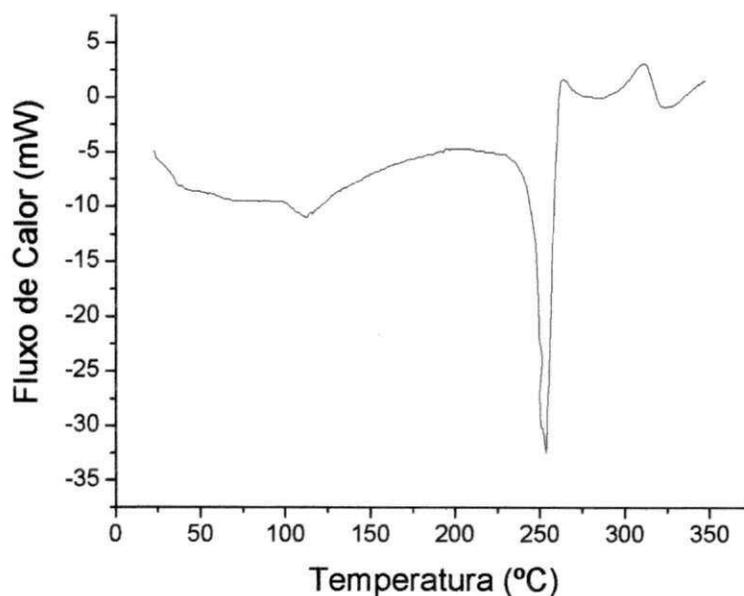


Figura 5.3 - Curva de calorimetria exploratória diferencial (DSC) do sal quaternário de amônio – Genamin®.

A Figura 5.4 apresenta a curva de DSC do sal quaternário de amônio – Praepagen®. Observa-se que possivelmente a 33°C e 70°C ocorrem vaporizações primárias e secundárias, respectivamente. É provável que a decomposição inicia-se a 200°C com o máximo em 270°C.

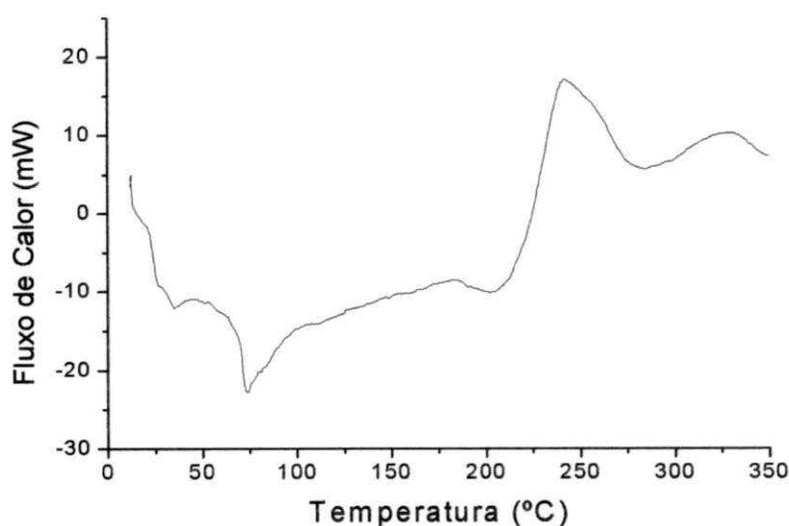


Figura 5.4 - Curva de calorimetria exploratória diferencial (DSC) do sal quaternário de amônio – Praepagen®.

5.2 Caracterização da argila natural e após modificação com os sais

5.2.1 Análise Química

Na Tabela 5.1, estão apresentadas as composições químicas das amostras de argila não modificadas (MMT) e modificadas organicamente com os sais quaternário de amônio Dodigen (D-OMMT), Cetremide (C-OMMT), Genamin (G-OMMT) e Praepagen (P-OMMT).

A perda ao rubro (PR) representa a perda de água intercalada, a perda de água de hidroxilas dos argilominerais, matéria orgânica e carbonatos (Souza Santos, 1989). Para as amostras estudadas os teores de PR apresentaram valores de 9,04 % para a argila não modificada; de 39,64 % para a argila P-OMMT; 31,28 % para a argila G-OMMT; 29,62 % para argila D-OMMT e de 28,12 % para a argila C-OMMT. A maior PR apresentada pelas argilas modificadas organicamente indica uma evidência indireta que o sal quaternário de amônio foi incorporado na estrutura das argilas, e, portanto, argilas organofílicas foram obtidas. Os maiores valores foram das argilas modificadas com os sais genamin e praepagen.

Os valores dos demais óxidos apresentados para a argila modificada com os sais orgânicos estão levando em conta os valores da perda ao rubro-PR e o resíduo insolúvel-RI, por isso estes apresentam valores alterados. Portanto, se desconsiderarmos os valores da PR e RI verificam-se que os óxidos irão apresentar os mesmos percentuais que a argila não modificada.

Tabela 5.1- Composição Química da argila Brasgel PA e da argila organofilizada

Determinações (%)	MMT	D-OMMT	C-OMMT	G-OMMT	P-OMMT
Perda ao Rubro (PR)	9,04	29,62	28,12	31,28	39,64
Resíduo Insolúvel (RI)	1,56	1,96	1,74	1,14	2,02
SiO₂	56,40	45,18	45,18	43,26	37,92
Fe₂O₃	7,50	5,35	5,99	4,95	5,03
Al₂O₃	21,09	15,24	15,61	16,45	13,01
CaO	Traços	Traços	Traços	Traços	Traços
MgO	2,62	2,02	2,42	2,02	2,02
Na₂O	1,45	0,49	0,83	0,70	0,19
K₂O	0,20	0,11	0,07	0,07	0,05

5.2.2 Fluorescência de raios-X

A técnica de fluorescência de raios X foi utilizada para confirmar a composição química da argila e elementos não detectáveis por meio da análise química elementar. Os resultados estão apresentados na Tabela 5.2. Observam-se composições semelhantes às aquelas obtidas por análise química elementar, possivelmente devido à técnica utilizada favorecer uma melhor interação com a amostra. Observa-se também a presença de bromo para a argila modificada com cetremide e a presença mais pronunciada do cloro para a argila modificada com os sais dodigen, genamin e praepagen. Estes resultados podem evidenciar a presença do cátion quaternário de amônio nos espaços interlamelares da argila.

Tabela 5.2 - Composição Química da argila Brasgel PA e da argila organofilizada obtida por meio da técnica de Fluorescência de raios-X

Determinações (%)	MMT	D-OMMT	C-OMMT	G-OMMT	P-OMMT
SiO₂	64,738	62,683	69,525	62,311	63,220
Al₂O₃	23,928	26,763	17,802	26,798	25,975
Fe₂O₃	7,458	7,228	8,547	7,282	7,438
CaO	1,393	0,883	0,930	0,693	0,997
K₂O	0,793	0,675	0,860	0,748	0,749
TiO₂	0,617	0,768	0,881	0,810	0,795
Br			0,761		
P₂O₅	0,434	0,392	0,389	0,376	0,209
V₂O₅	0,256	0,095	0,050	0,128	0,064
Cl	0,202	0,328	0,038	0,665	0,362
MnO	0,048	0,044	0,052	0,056	0,041
Cr₂O₃	0,040	0,044	0,054	0,042	0,049
CuO	0,025	0,028	0,032	0,026	0,026
NiO	0,018	0,018	0,021	0,013	0,014
SrO	0,014	0,010	0,013	0,013	0,014
ZnO	0,014	0,015	0,021	0,019	0,019
ZrO₂	0,011	0,011	0,013	0,011	0,011
Y₂O₃	0,010	0,008	0,010	0,009	0,009
Nb₂O₅		0,008			0,009

5.2.3 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

A Figura 5.5 apresenta os espectros na região do infravermelho da amostra de argila natural (MMT) em comparação com a argila modificada com os sais quaternários de amônio Cetremide (C-OMMT), Dodigen (D-OMMT), Genamin (G-OMMT) e Praepagen (P-OMMT). Observam-se novas bandas características dos sais na faixa de aproximadamente 2922 cm^{-1} que corresponde às vibrações de estiramento assimétricas do grupo CH_2 ; em 2846 cm^{-1} correspondentes as vibrações de estiramento simétricas do grupo CH_2 e em 1487 cm^{-1} indica as vibrações de flexão dos grupos CH_3 . Por meio dessa análise fica evidenciada a presença das moléculas do sal nas bentonitas modificadas de acordo com Kozak & Domka, (2004).

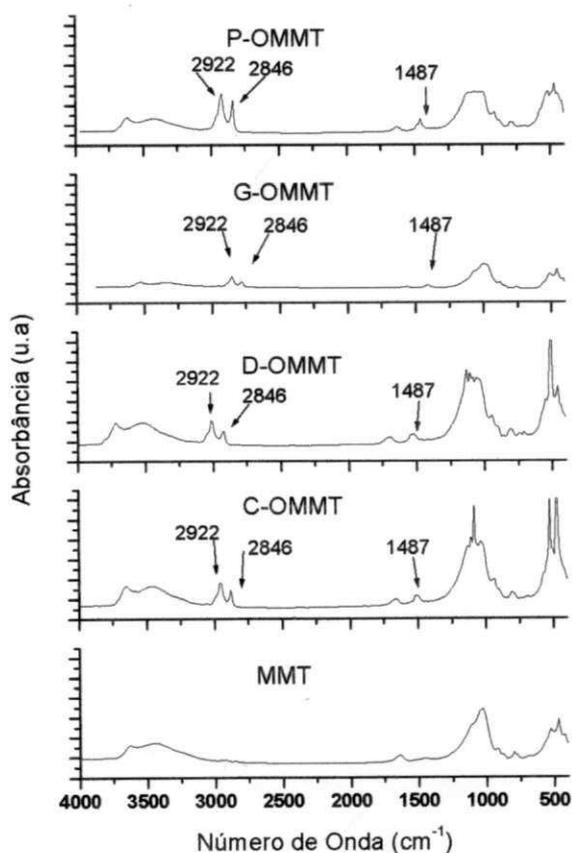
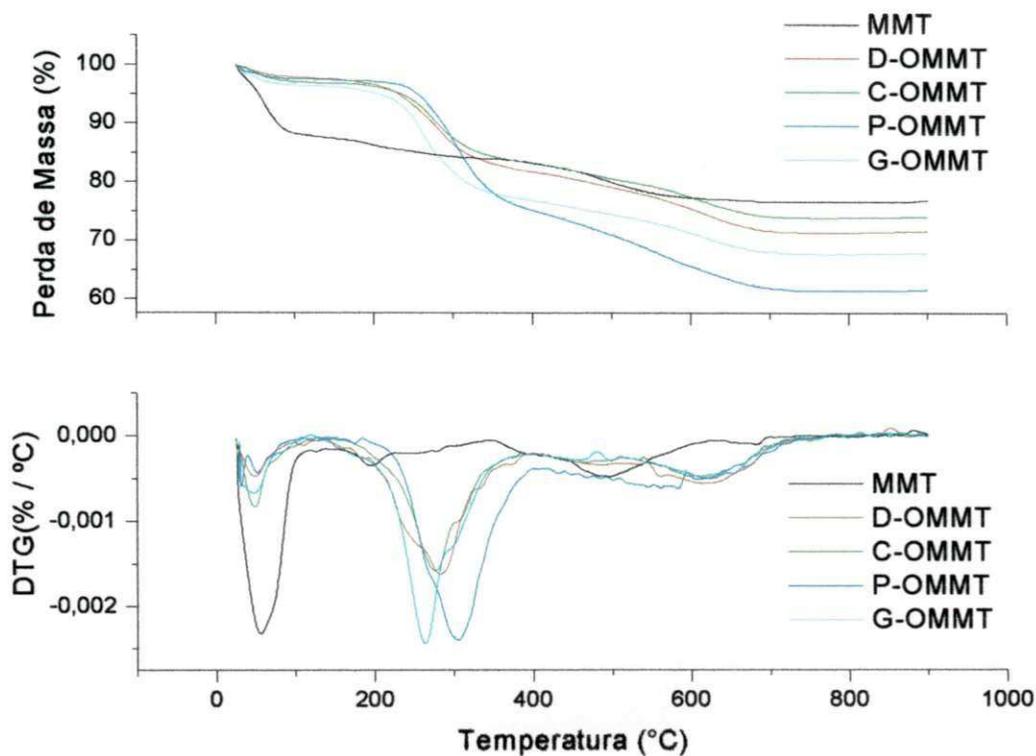


Figura 5.5 - Espectros de FTIR da argila Brasgel PA e da argila organofilizada.

5.2.4 Análise Termogravimétrica (TG)

A Figura 5.6 mostra as curvas de TG e de sua derivada DTG da bentonita natural e modificada com os sais de amônio: cetremide, dodigen, genamin e praepagen. Observa-se que a argila MMT apresenta uma etapa de decomposição que ocorre na faixa de 30°C a 170°C, correspondente à perda de água adsorvida, e outra na faixa de 430°C a 630°C correspondente à deshidroxilação do argilomineral. Para a argila modificada com o sal dodigen (D-OMMT) ocorre uma perda de massa na faixa de 190°C a 400°C com um máximo em 285°C, correspondente à decomposição inicial do sal quaternário de amônio e uma outra perda de massa na faixa de 548°C a 710°C, correspondente a decomposição final do sal orgânico. Para a argila modificada com o sal cetremide (C-OMMT) observa-se a perda de massa na faixa de 180°C a 380°C com um máximo em 275°C, correspondente à decomposição inicial do sal quaternário de amônio e a perda de massa na faixa de 542°C a 720°C, correspondente a decomposição final do sal orgânico. Para a argila modificada com o sal genamin (G-OMMT) ocorre uma perda de massa na faixa de 190°C a 390°C com um máximo em 264°C, correspondente à decomposição inicial do sal quaternário de amônio e uma outra perda de massa na faixa de 530°C a 720°C, correspondente a decomposição final do sal orgânico. E para a argila modificada com o sal praepagen (P-OMMT) ocorre uma perda de massa na faixa de 220°C a 400°C com um máximo em 305°C, correspondente à decomposição inicial do sal quaternário de amônio e a outra perda de massa na faixa de 615°C a 730°C, correspondente a decomposição final do sal orgânico. Observa-se na Figura 5.6 que a argila modificada com os sais praepagen e cetremide indicam uma faixa de estabilidade superior aos demais sais quaternários.



Figuras 5.6 - Curvas de TGA e DTG da argila Brasgel PA e da argila organofilizada.

Através das análises de termogravimetria da argila natural e após modificação foram calculados os teores de água e os teores de sal orgânico incorporado. Os resultados estão apresentados na Tabela 5.3. Verifica-se que o teor de água para a argila não modificada foi superior ao teor da argila após modificações com os quatros diferentes de sais. Estes resultados evidenciam que o caráter hidrofílico da argila foi reduzido. Os maiores teores de sais orgânicos foram da argila tratada com o sal genamin e praepagen, com teores de 21,85 e 29,18 % respectivamente. Estes resultados confirmam, como já foi discutido por análise química e FTIR a eficácia na organofilização.

Tabela 5.3-Teores de água e sal orgânico para da argila Brasgel PA e a argila organofilizada

Argila	Teor de água (%)	Teor de sal (%)
MMT	10,90	ausente
D-OMMT	2,20	19,39
C-OMMT	3,07	16,07
G-OMMT	3,23	21,85
P-OMMT	2,30	29,18

5.2.5 Difração de raios-X (DRX)

Os resultados de DRX da argila Brasgel PA e modificada com os sais cetremide[®], dodigen[®], genamin[®] e praepagen[®] estão apresentados na Figura 5.7. Para a argila não modificada, verificou-se o espaçamento basal d_{001} de 12,5 Å; de 20,4 Å para a bentonita tratada com sal cetremide[®]; de 20,7 Å para a bentonita tratada com o sal Dodigen[®]; de 21,4 Å para a bentonita tratada com sal genamin[®]; enquanto que para a bentonita tratada com o sal praepagen[®] observam-se distâncias entre planos (d_{001}) em 29,2 Å e 18,5 Å correspondentes à intercalação e outra distância em 12,5 Å possivelmente a alguma quantidade de argila não intercalada e que permaneceu, portanto na mesma posição da MMT. Os resultados indicam uma intercalação dos íons de amônio para todos os sais estudados dentro das camadas de silicato e expansão do espaçamento basal d_{001} , isto é, a bentonita Brasgel PA utilizada apresentou deslocamentos do ângulo de 2θ quando a argila foi organofilizada com os diferentes sais.

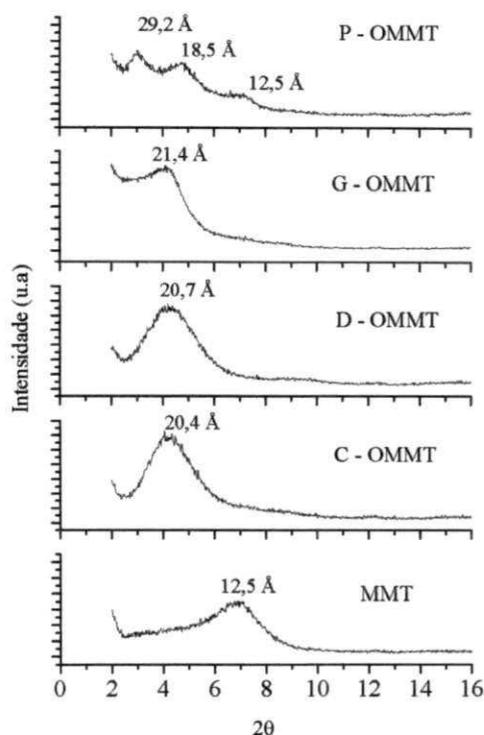
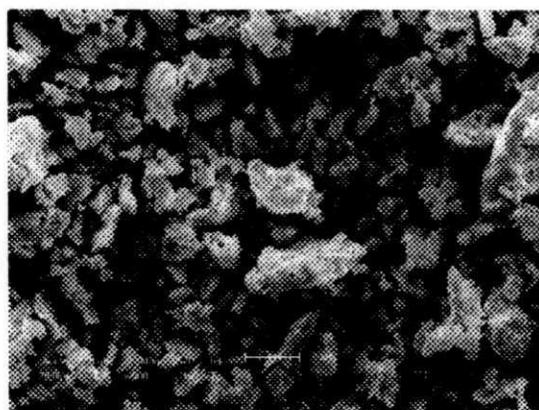


Figura 5.7- Difrátogramas da argila Brasgel PA e da argila organofilizada com os sais cetremide, dodigen, genamin e praepagen.

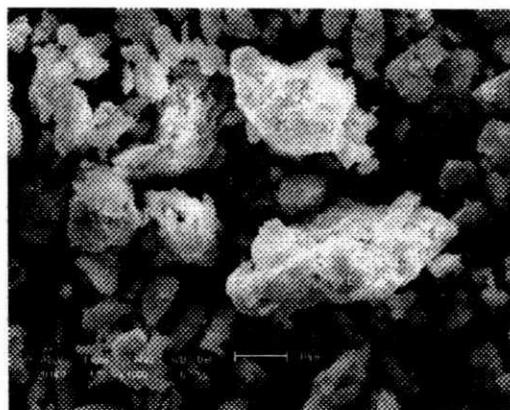
5.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 5.8 apresenta as fotomicrografias da argila natural e após organofilização com os diferentes sais. Para a amostra MMT (Figura 5.8 (a) e (b)) observam-se aglomerados de diversos tamanhos com estrutura denominada de “fechada” (aglomerados elementares lamelares empilhadas sem separação aparente). Ao observar as fotomicrografias da argila modificada com os sais, nota-se a presença também de aglomerados, porém, apresentam espaços vazios e maiores, isto é, estrutura mais “aberta”, em relação à Figura (5.8 (a) e (b)). Possivelmente deve-se ao fato da intercalação do sal quaternário com um aumento na distância basal entre planos d_{001} , como mencionado anteriormente nos resultados de DRX.

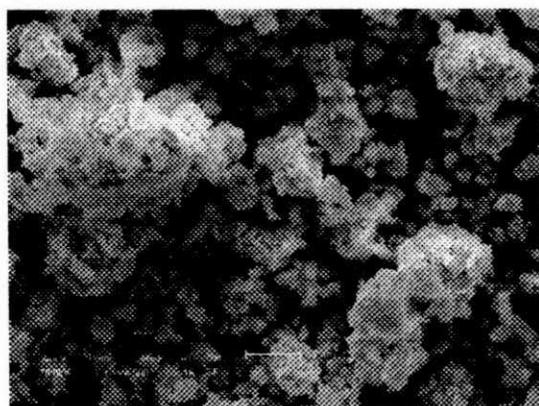
É interessante observar os difratogramas de DRX referentes à argila não modificada e após modificação e comparar com as fotomicrografias obtidas por MEV. Aparentemente, as argilas modificadas com os sais cetremide ($d_{001}=20,4 \text{ \AA}$) e dodigen ($d_{001}=20,7 \text{ \AA}$) apresentam superfícies semelhantes. A argila modificada com o sal genamin ($d_{001}=21,4 \text{ \AA}$) apresenta maior quantidade de aglomerados e estrutura mais “aberta”. Já a argila modificada com o sal praepagen apresenta aglomerados de diversos tamanhos, desde pequenos a grandes aglomerados, com distâncias variadas entre os aglomerados, que corrobora com o padrão de DRX obtido, ou seja, parte de camadas de argila não intercalada ($d_{001}=12,5 \text{ \AA}$), parte de intercalação ($d_{001}=29,2 \text{ \AA}$) e um segundo ombro ($d_{002}=18,5 \text{ \AA}$) que pode ser atribuído ao d_{002} em relação à distância basal entre planos d_{001} .



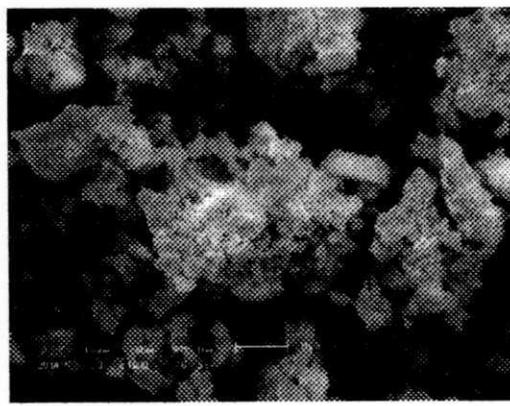
(a) MMT (20 μm)



(b) MMT (10 μm)

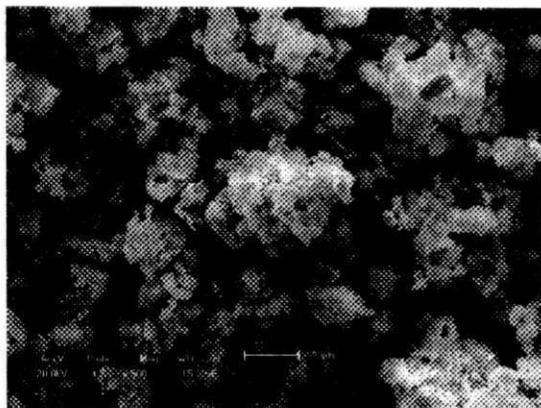


(c) C-O-MMT (20 μm)

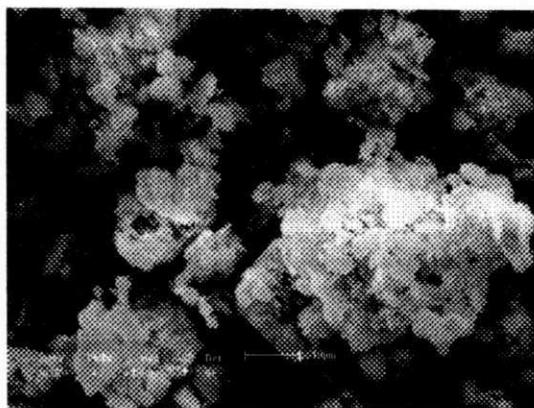


(d) C-O-MMT (10 μm)

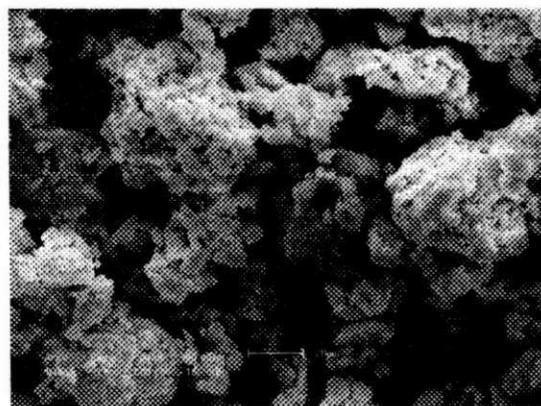
Figura 5.8- Fotomicrografias obtidas por MEV, da argila não modificada (MMT) e após modificação com os diferentes tipos de sais (a) MMT 20 μm (b) MMT 10 μm (c) C-O-MMT 20 μm (d) C-O-MMT 10 μm



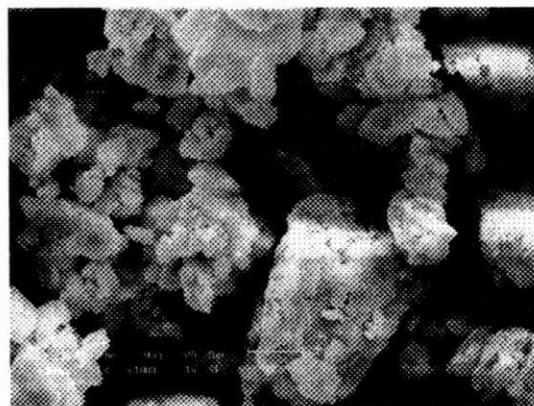
(e) D-OMMT (20 μm)



(f) D-OMMT (10 μm)

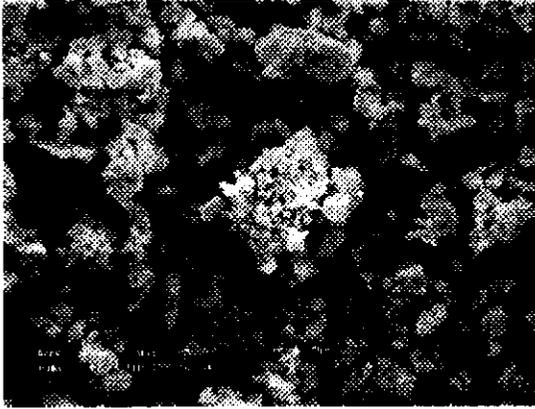


(g) G-OMMT (20 μm)

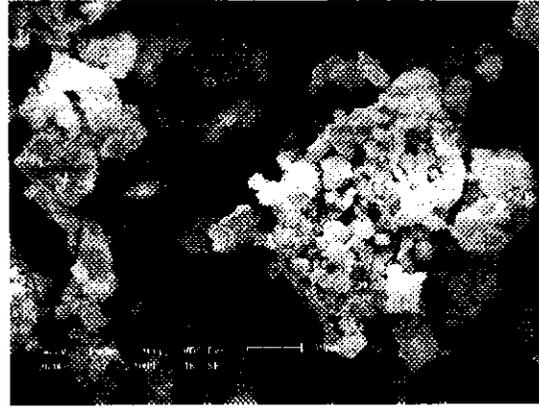


(h) G-OMMT (10 μm)

Figura 5.8 cont - Fotomicrografias obtidas por MEV, da argila não modificada (MMT) e após modificação com os diferentes tipos de sais (e) D-OMMT 20μm (f) D-OMMT 10μm (g) G-OMMT 20μm (h) G-OMMT 10μm



(i) P-OMMT (20 μm)



(j) P-OMMT (10 μm)

Figura 5.8 cont - Fotomicrografias obtidas por MEV, da argila não modificada (MMT) e após modificação com os diferentes tipos de sais (i) P-OMMT 20 μm (j) P-OMMT 10 μm .

5.3 Aplicação de argilas organofílicas no desenvolvimento de nanocompósitos de PEAD

Este trabalho tem como um dos objetivos desenvolver nanocompósitos de polietileno de alta densidade/argila bentonita por meio da técnica de intercalação por fusão. Para isso, foram investigados os efeitos de diferentes tipos de sais quaternários de amônio para a organofilização da argila. Nesta seção serão avaliados os efeitos da incorporação da argila na matriz polimérica através das propriedades mecânicas, térmicas, morfológicas e de inflamabilidade.

Inicialmente, fixou-se o percentual em 3% em peso da argila modificada variando-se os quatro tipos diferentes de sais de amônio. Foram analisados os resultados de difração de raios-X, termogravimetria, microscopia eletrônica de transmissão, resistência à tração, impacto izod e avaliação da inflamabilidade. Em seguida, utilizou-se o percentual de 1% em peso de argila modificada com exceção do sal cetremide[®], devido a alguns fatores de eliminação tais como: custo mais elevado em relação aos demais sais, toxicidade, pois a sua composição é à base de bromo e no geral as propriedades analisadas foram inferiores àquelas obtidas com os outros sistemas. Analisaram-se também os resultados de difração de raios-X, termogravimetria, microscopia eletrônica de transmissão, resistência à tração, impacto izod e avaliação da inflamabilidade. Por fim, escolheu-se a argila tratada com o sal praepagen[®], a partir de resultados que serão apresentados posteriormente, e variou-se então o percentual em 1, 2, 3 e 5% e para análise das propriedades morfológicas, mecânicas e de inflamabilidade.

Para fins de comparação com a argila estudada, desenvolveu-se o estudo da inflamabilidade de compostos de polietileno contendo dois tipos de retardantes de chama comerciais, variando-se os percentuais em 1 e 3%.

5.4 Caracterização e avaliação dos Sistemas com 3% em peso de PE/Bentonita.

5.4.1 Difração de raios-X (DRX)

Para verificar se houve a formação de nanocompósitos PE/bentonita, os sistemas a 3% em peso de argila foram analisados por DRX. As Figuras 5.9, 5.10, 5.11 e 5.12 apresentam os difratogramas da MMT, PE/MMT e Polietileno com argila modificada com os quatro sais. Observam-se em todas as Figuras que o sistema PE/MMT apresenta um pico correspondente à distância basal ($d_{001} = 13,3 \text{ \AA}$) que é próximo da posição do pico obtido para a argila não modificada, $d_{001} = 12,5 \text{ \AA}$ (Figura 5.7), evidenciando um pequeno aumento da distância basal entre planos (d_{001}), ou seja, pode ter acontecido uma pequena intercalação das cadeias do PE entre as camadas da argila. Por outro lado, o sistema PE/C-OMMT (Figura 5.9) apresentou um aumento da distância para $30,02 \text{ \AA}$, correspondente à intercalação de um número maior das moléculas do polietileno nas camadas da argila modificada. Um segundo ombro aparece correspondendo à distância $15,57 \text{ \AA}$ que pode indicar que uma pequena parte das camadas da bentonita organofílica não foi intercalada pelas moléculas do PE. Difratogramas semelhantes, com a presença de um ombro e de um pico correspondente à argila organofílica, foi obtido por Zanetti et al. (2004) em seu estudo com nanocompósito PE/EVA/argila organofílica. A presença do ombro foi atribuída pelos autores ao aumento da distância basal devido à intercalação do polímero; e o pico foi atribuído à manutenção da regularidade do espaçamento interlamelar de algumas camadas da argila organofílica. Assim pode-se dizer que os resultados de DRX indicam que o sistema PE/C-OMMT apresenta uma morfologia de nanocompósito intercalado. A Figura 5.10 mostra o DRX do sistema PE/D-OMMT. Observa-se que a distância basal permanece na mesma posição (2θ) da argila organofílica ($20,7 \text{ \AA}$). Em princípio, não houve intercalação do polímero, mas a ocorrência de alargamento do pico em direção a 2θ , provavelmente tenha havido intercalação parcial. O sistema PE/G-OMMT representado na Figura 5.11 apresentou um aumento da distância para $34,61 \text{ \AA}$, correspondente a intercalação das moléculas do polietileno nas camadas da argila modificada. Um segundo ombro aparece correspondendo à distância $19,53 \text{ \AA}$ que pode indicar que uma pequena parte das camadas da bentonita organofílica não foi intercalada pelas moléculas do PE,

conforme discutido para o sistema PE/C-OMMT (Figura 5.9). O sistema PE/P-OMMT representado na Figura 5.12 apresentou um aumento da distância para 36,12 Å, correspondente a intercalação das moléculas do polietileno nas camadas da argila modificada. Um segundo ombro aparece correspondendo à distância 19,41 Å, conforme mencionado e discutido para os sistemas PE/C-OMMT e PE/G-OMMT.

As curvas de Difração de raios-X dos sistemas não mostraram a formação de nanocompósito esfoliado. Isto pode ser devido à concentração da argila organofílica (3%), a falta um processamento mais eficiente para a dispersão da argila e também à polaridade da matriz de PE.

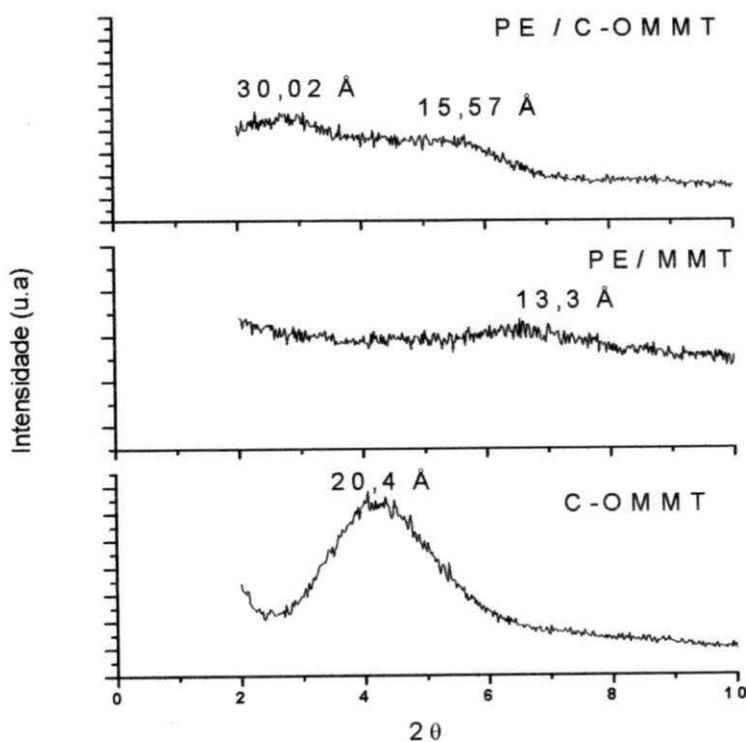


Figura 5.9- Difratoogramas do sistema modificado com o sal cetremide®

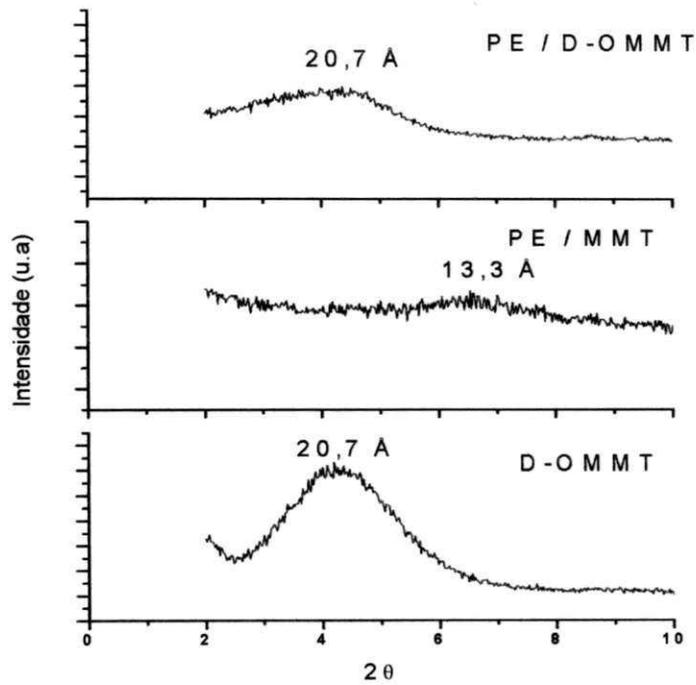


Figura 5.10- Difratoogramas do sistema modificado com o sal dodigen®.

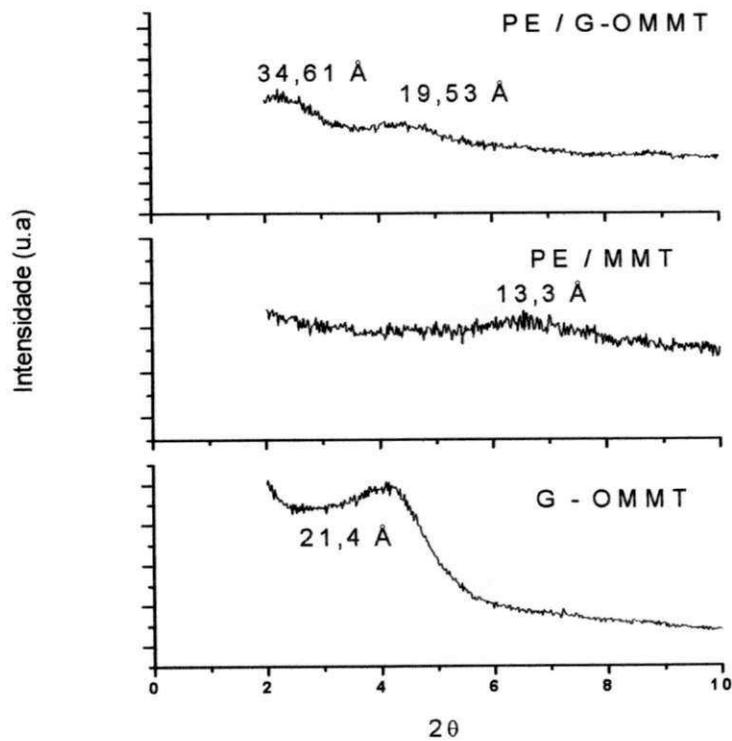


Figura 5.11- Difratoogramas do sistema modificado com o sal genamin®.

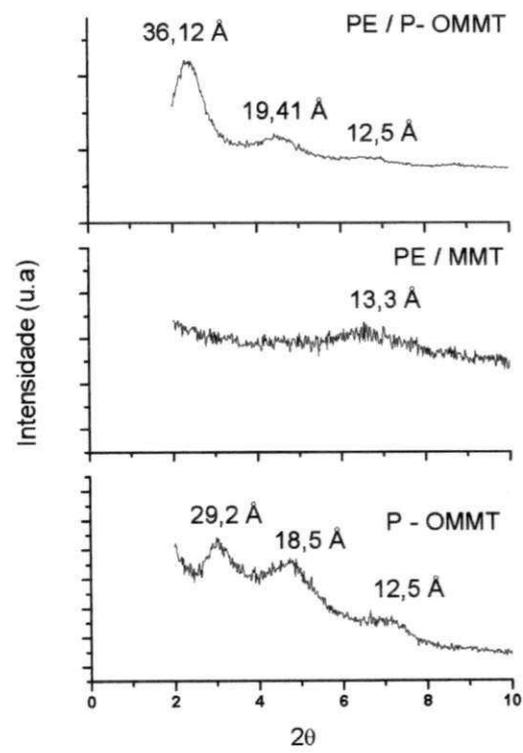


Figura 5.12- Difratomogramas do sistema modificado com sal praepagen®.

5.4.2 Análise Termogravimétrica (TG)

A grande maioria dos estudos investiga a estabilidade térmica através de TG em uma atmosfera inerte (para avaliar a degradação térmica) e/ou em atmosfera oxidativa (para avaliar a degradação termooxidativa). As Figuras 5.13a e 5.13b apresentam as curvas de análise termogravimétrica do PE puro e dos sistemas PE/MMT, PE/C-OMMT, PE/D-OMMT, PE/G-OMMT e PE/P-OMMT com 3% em peso de argila, em atmosferas de ar e nitrogênio.

Quando a TG foi conduzida em ambiente oxidativo, os sistemas contendo a argila modificada com os demais sais, apresentam estabilidade térmica inferior ao sistema PE/MMT. As temperaturas de início de decomposição foram de aproximadamente 334, 286, 277, 257, e 254°C para PE/MMT, PE/C-OMMT, PE/D-OMMT, PE/G-OMMT e PE/P-OMMT, respectivamente.

Em atmosfera inerte, o polietileno puro apresentou estabilidade térmica inferior aos demais sistemas. Observa-se que a estabilidade térmica é melhorada com a presença da argila organofílica e que aparentemente, os nanocompósitos com organofílicas modificadas com os sais dodigen (D-OMMT) e genamin (G-OMMT) são mais estáveis do que os outros sistemas. Os picos das curvas das derivadas com relação à temperatura máxima de decomposição são de aproximadamente 520, 554, 527, 527 e 526 °C para PE/MMT, PE/G-OMMT, PE/C-OMMT, PE/D-OMMT e PE/P-OMMT respectivamente, quando comparado ao valor apresentado para a matriz de PE de 515°C. Esse resultado pode ser atribuído ao efeito de barreira de proteção da argila sobre o polímero, fazendo com que sua estabilidade térmica seja melhorada.

Zhao et al. (2004) em estudos com nanocompósitos PE/argila concluíram que a argila organofílica tem duas funções opostas na estabilidade térmica dos nanocompósitos polímero/argila: uma, é o efeito de barreira exercido pela argila, que pode melhorar a estabilidade térmica e a outra, é o efeito catalítico da argila que pode acarretar a degradação da matriz polimérica diminuindo a estabilidade térmica. Quando se adiciona pequena fração de argila na matriz polimérica a dispersão dela é favorecida, mas com a adição de níveis elevados de argila o efeito catalítico é predominante e a estabilidade térmica do nanocompósito é diminuída.

Já outros trabalhos existentes na literatura (Fornes et al. 2001; Gilman et al. 1997; Pramoda et al. 2003), não encontraram nenhuma diferença na estabilidade térmica dos nanocompósitos polímero/argila organofílica.

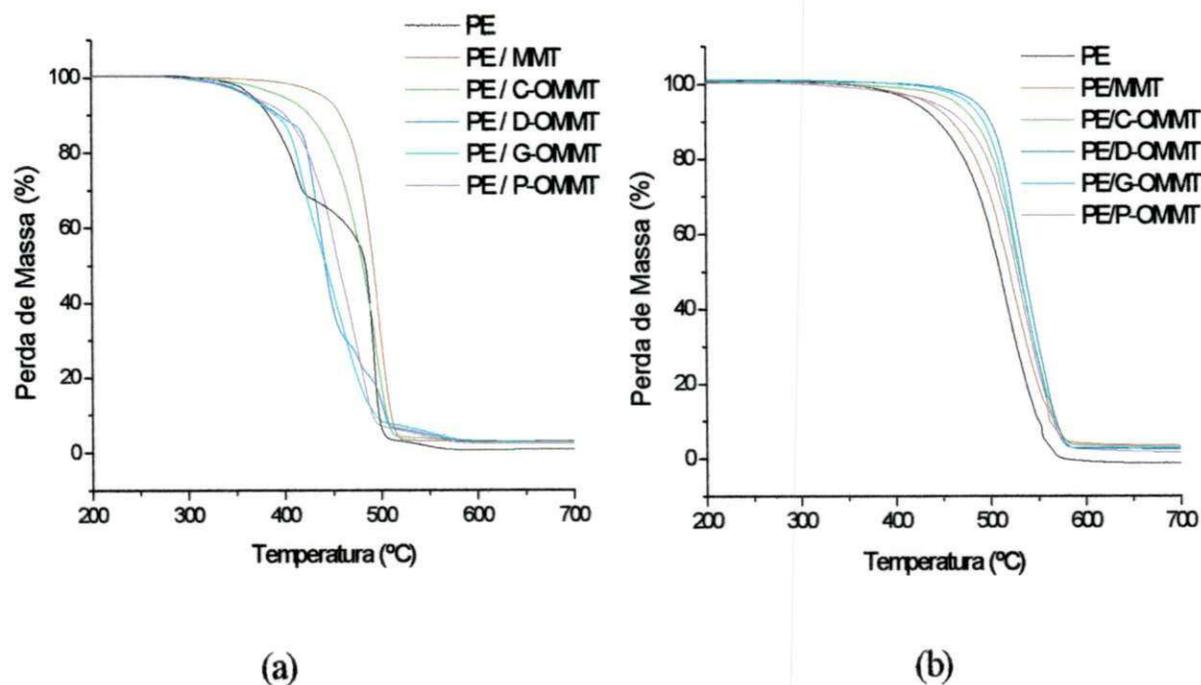


Figura 5.13- Curva de análise termogravimétrica do PE puro e dos sistemas PE/ 3% em peso de argila. Atmosfera de ar (a) e atmosfera de N₂ (b).

5.4.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão permite analisar localmente a morfologia de fase dos nanocompósitos. As Figuras 5.14 e 5.15 apresentam as fotomicrografias dos sistemas PE/MMT e PE/C-OMMT com 3% em peso de argila.

O sistema com 3% de argila não modificada exibe uma morfologia não esfoliada composta de aglomerados de partículas de argila distribuídos na matriz polimérica, como se ver na Figura 5.14.

A Figura 5.15 mostra a fotomicrografia do sistema PE/C-OMMT, que apresenta tactóides, ou seja, aglomerados de partículas de argila. Observa-se que as regiões escuras representam as camadas de argila C-OMMT e que as regiões mais claras representam a matriz de polietileno. Os pontos mais escuros indicados por setas nas fotomicrografias podem representar pequenas partículas de aproximadamente 100 nm de comprimento. Provavelmente pode ser um indicativo de uma esfoliação parcial. A dimensão destas partículas é da mesma ordem de grandeza de uma camada de argila que tem um comprimento de aproximadamente 200nm e espessura de 1nm, segundo (Wan et al, 2003).

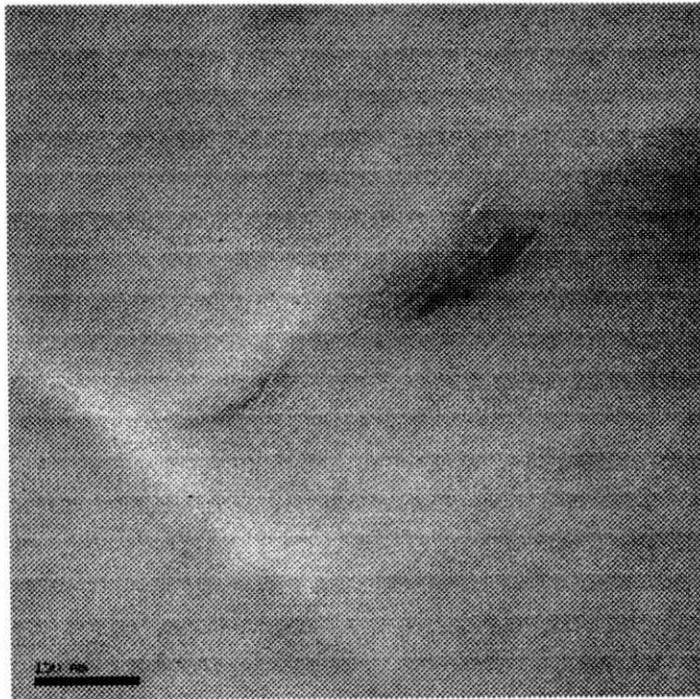


Figura 5.14- Fotomicrografia do sistema PE / MMT.

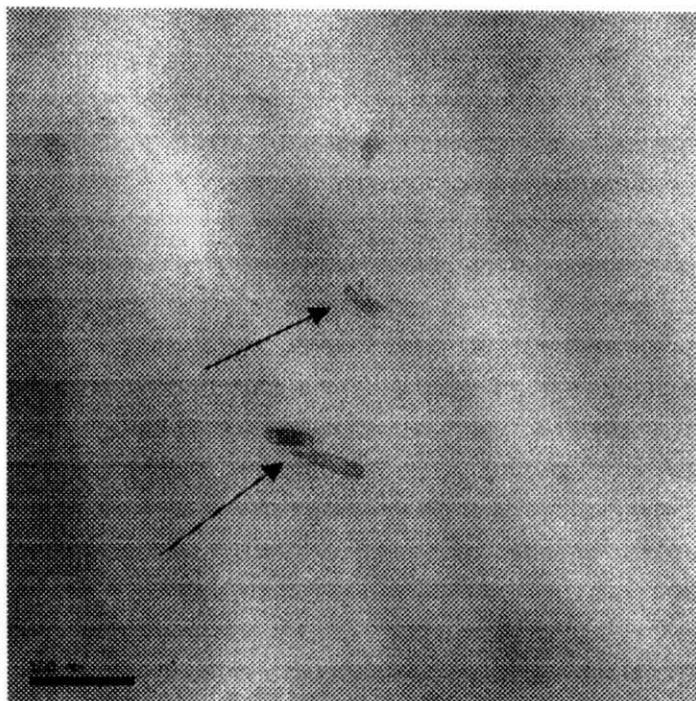


Figura 5.15- Fotomicrografias do sistema PE / C-OMMT.

5.4.4 Caracterização Mecânica

Os sistemas polímero/argila, contendo baixo teor de argila ($< 10\%$) frequentemente exibem melhores propriedades mecânicas quando comparadas às propriedades do polímero puro. A razão principal para este aumento de propriedades, segundo Ray & Okamoto, (2003) e Alexandre & Dubois (2000), é a interação interfacial mais forte entre a matriz e a camada de silicato comparado a sistemas reforçados com carga convencional. A Tabela 5.4 e as Figuras 5.16, 5.17, 5.18 e 5.19 apresentam os valores do módulo de elasticidade, resistência à tração, deformação no escoamento e resistência ao impacto Izod, com seus respectivos desvios-padrão, para a matriz de PE e para os sistemas PE / 3% de argila.

Em geral, pode ser observado que as propriedades mecânicas dos sistemas estão próximas das propriedades mecânicas do PE puro. O sistema PE / P-OMMT apresentou melhores propriedades mecânicas (módulo de elasticidade e resistência à tração) comparadas àquelas do PE puro. Os resultados de impacto diminuíram aproximadamente 30% para todos os sistemas estudados.

Os resultados também indicaram que a argila organofílica afeta as propriedades mecânicas. Como verificado nos espectros de DRX das argilas, apresentados na Figura 5.7, a argila modificada com o sal praepagen apresentou maior distância basal entre planos que a argila modificada com os outros sais, porém não levando necessariamente à esfoliação.

Paul e colaboradores (2004), estudaram o efeito da estrutura dos compostos de alquilamônio no nível de esfoliação alcançado em uma matriz de nylon 6 durante o processo de intercalação no estado fundido. O estudo revelou que a maioria das mudanças na morfologia dos nanocompósitos, como também nas propriedades mecânicas, resulta da alteração do comprimento da cadeia dos sais orgânicos ou do número dos grupos de alquila ligados ao nitrogênio do modificador orgânico.

A estabilidade térmica do sal orgânico é uma característica importante. Como verificado anteriormente, por análise de DSC dos sais e TGA da argila modificada, o sal praepagen apresenta uma maior resistência térmica em comparação aos demais. Se a resistência à degradação for baixa, possivelmente durante o processamento a estrutura orgânica do cátion pode ser alterada, de modo que a altura das galerias pode ser diminuída, dificultando o processo de intercalação / esfoliação. Com base nesta discussão é que provavelmente o sistema PE / P-OMMT apresentou melhores propriedades mecânicas

Tabela 5.4: Propriedades mecânicas do PE e dos sistemas PE / 3% em peso de argila.

Material	Módulo Elasticidade (MPa)	Resistência a Tração (MPa)	Deformação no Escoamento (%)	Resistência ao Impacto Izod (J/m)
PE	939,46 ± 77,15	19,28 ± 0,62	10,02 ± 0,50	128,25 ± 5,36
PE/MMT	903,82 ± 110,32	18,82 ± 0,48	9,33 ± 0,42	96,50 ± 13,54
PE/D-OMMT	879,06 ± 78,95	18,75 ± 0,38	10,04 ± 0,25	96,37 ± 6,70
PE/G-OMMT	895,84 ± 44,36	19,10 ± 0,20	10,0 ± 0,36	98,07 ± 5,89
PE/C-OMMT	943,54 ± 92,9	18,89 ± 0,37	10,10 ± 0,37	92,17 ± 5,30
PE/P-OMMT	1011,50 ± 103,18	19,95 ± 0,79	9,56 ± 0,50	99,29 ± 9,87

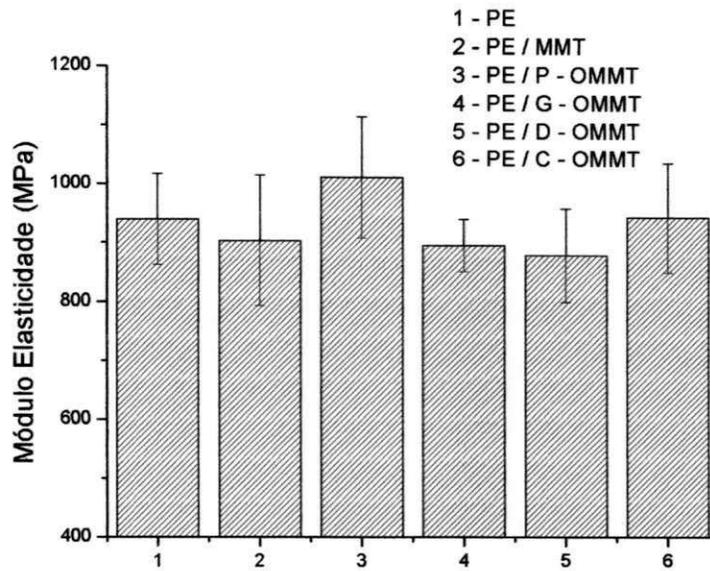


Figura 5.16- Módulo de Elasticidade do PE puro e dos sistemas PE / 3% em peso de argila.

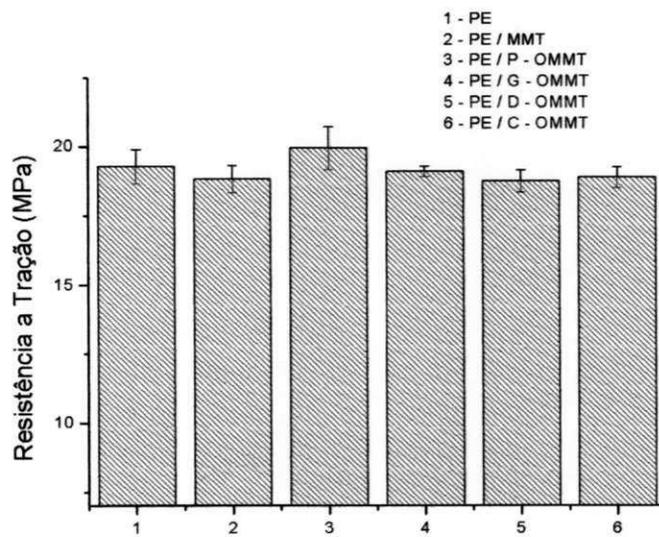


Figura 5.17- Resistência à Tração do PE puro e dos sistemas PE / 3% em peso da argila.

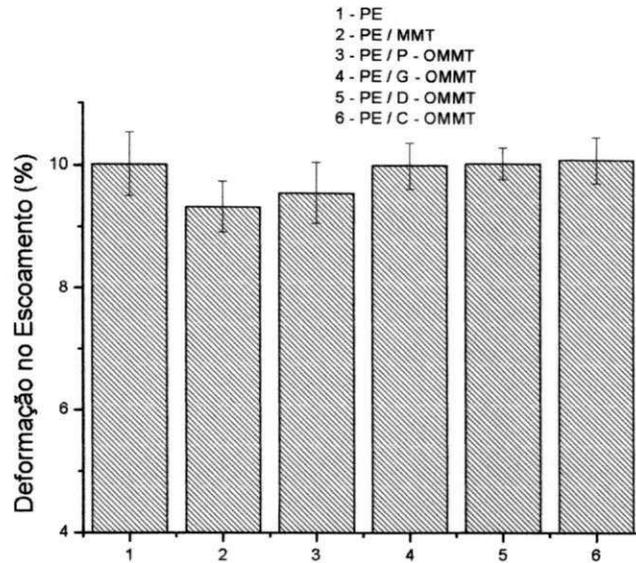


Figura 5.18- Deformação no Escoamento do PE puro e dos sistemas PE / 3% em peso da argila.

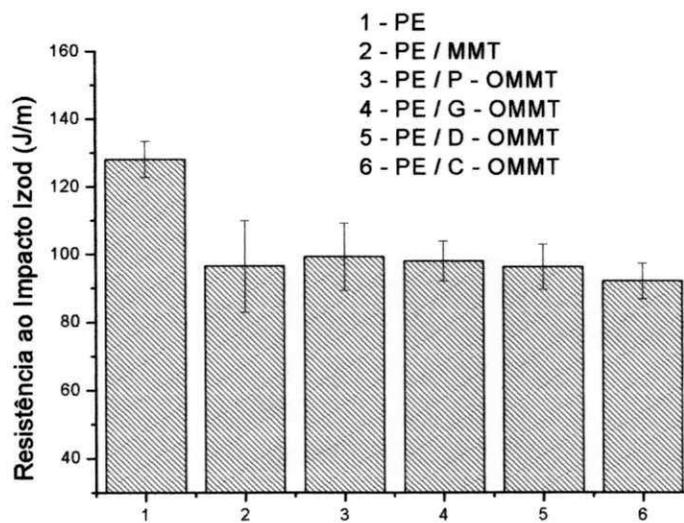


Figura 5.19- Resistência ao Impacto Izod do PE puro e dos sistemas PE/ 3% em peso da argila.

5.4.5 Teste de Inflamabilidade horizontal, UL 94 HB

Neste tipo de teste é muito difícil se obter dados absolutos para todos os materiais em todas as aplicações, uma vez que as condições reais onde eles serão exigidos variam bastante. Cada organismo de segurança ou de teste de materiais tem cadastrado um grande número de métodos, por exemplo, temperatura mínima de ignição, velocidade de propagação da chama, densidade da fumaça, perda de massa (Trombini, 2004). O teste em estudo foi realizado seguindo as especificações da norma UL94HB.

As Figuras 5.20a e 5.20b, mostram as fotos dos corpos de prova durante o ensaio para a matriz de polietileno e para o nanocompósito, respectivamente. A Figura representa o comportamento para todos os materiais estudados. Observa-se que para a matriz (Figura 5.20a) ocorre um gotejamento contínuo de material, maior emissão de fumaça e altura elevada da chama em comparação às dos nanocompósitos (Figura 5.20b). Esse comportamento pode ser confirmado por meio dos resultados de velocidade de queima (mm/min) para o PE, PE/MMT, PE/C-OMMT, PE/D-OMMT, PE/G-OMMT e PE/P-OMMT na Figura 5.21. Pode ser observado que para os nanocompósitos ocorreu atraso no processo de queima dos corpos de prova devido à diminuição dos valores da velocidade. Reduções de 17%, 9%, 7% e 4% dos nanocompósitos PE/P-OMMT, PE/G-OMMT, PE/C-OMMT e PE/D-OMMT, respectivamente, em relação à matriz de PE.

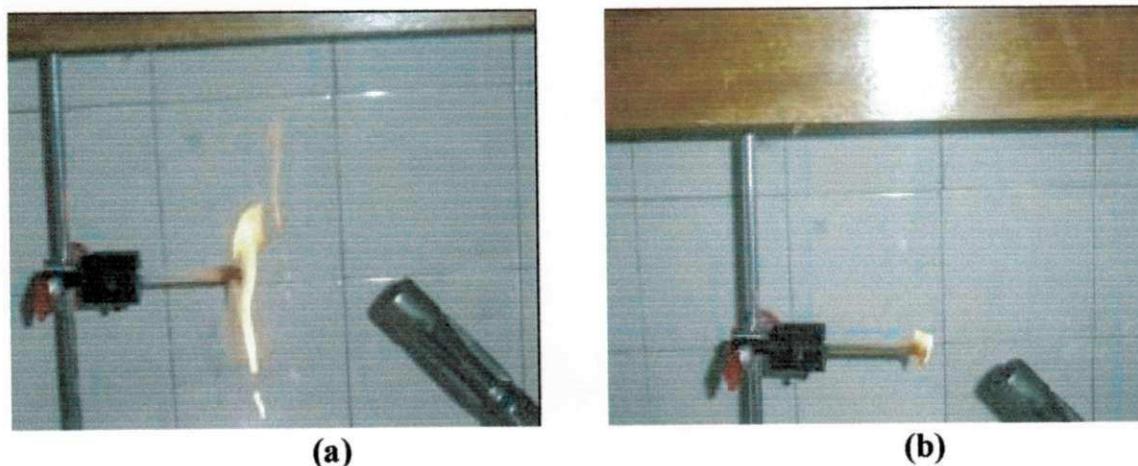


Figura 5.20- (a) Início do teste para a matriz PE; (b) Início do teste para os sistemas.

A maior estabilidade térmica está relacionada com a diminuição da difusão das moléculas de oxigênio para o interior do nanocompósito devido à propriedade de barreira da argila. Assim, com a menor concentração de oxigênio, principal fator na deterioração do polímero, o nanocompósito é mais resistente à decomposição (Ray & Okamoto, 2003). A inflamabilidade também é melhorada devido à formação de uma camada termicamente isolante gerada pelas nanopartículas da argila organofílica que protege a matriz polimérica e ainda pelo efeito de barreira aos produtos voláteis gerados durante a combustão do nanocompósito, impedindo que estes produtos escapem e alimentem a chama, pois estes voláteis servem de combustíveis que mantêm a chama durante a combustão (Ray & Okamoto, 2003). Desta forma, a adição da argila organofílica no PE provocou um atraso no processo de queima dos corpos de prova, como verificado.

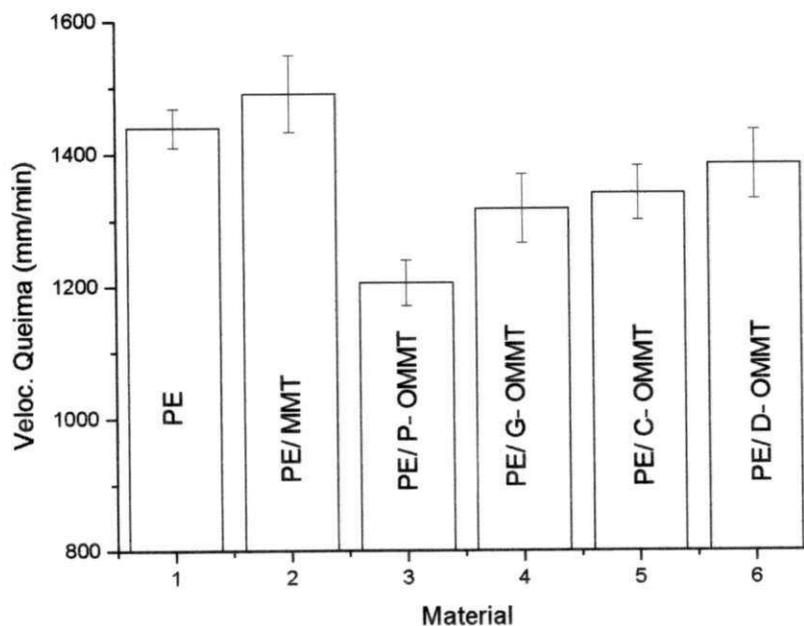


Figura 5.21- Velocidade de Queima (mm/mim) do PE puro e dos sistemas PE / 3% em peso de argila.

5.5 Caracterização e avaliação dos Sistemas com 1% em peso de PE/Bentonita.

5.5.1 Difração de raios-X (DRX)

As Figuras 5.22 e 5.23 apresentam os difratogramas dos sistemas PE /1% em peso de argila, modificadas com os sais dodigen[®] e genamin[®], respectivamente. Observa-se para o sistema PE/D-OMMT um pequeno pico em torno de 4,7° ($d_{001} = 18,8 \text{ \AA}$), correspondente, à parte da argila que não foi intercalada pelas cadeias do polímero, ficando em uma posição entre o ângulo da argila não modificada MMT 7,0° ($d_{001} = 12,5 \text{ \AA}$) e da argila modificada D – OMMT 4,19° ($d_{001} = 20,7 \text{ \AA}$). Isto indica que houve uma redução do espaçamento basal da argila organofílica, provavelmente devido ao cisalhamento insuficiente durante a preparação e processamento dos materiais para promover a dispersão da argila (Fischer, 2003). A tensão de cisalhamento contribui efetivamente para a difusão das cadeias poliméricas para dentro das galerias da argila, uma vez que a tensão de cisalhamento pode quebrar os aglomerados das partículas ou tactóides, aumentando o grau de intercalação/esfoliação sob condições de misturas. Estes resultados serão posteriormente comprovados por microscopia eletrônica de transmissão. Se houvesse a intercalação dos nanocompósitos, seria possível verificar o pico de 2 θ referente às camadas da argila, mas ele seria deslocado para ângulos 2 θ menores, devido à intercalação do polímero entre as camadas da argila organofílica. Aumentos consideráveis foram encontrados nos trabalhos de Shi et al., (1996); Vaia et al., (1993). A solução para a esfoliação dos nanocompósitos pode estar na utilização de equipamentos de misturas mais eficientes para alcançar a dispersão das camadas de silicatos.

Resultados semelhantes foram encontrados para o sistema PE/ G-OMMT, onde foi observado um ombro em torno de 4,40° ($d_{001} = 20,08 \text{ \AA}$), correspondente à parte da argila que não foi intercalada pelas cadeias do polímero, ficando em uma posição entre o ângulo da argila não modificada MMT 7,0° ($d_{001} = 12,5 \text{ \AA}$) e da argila modificada G – OMMT 4,1° ($d_{001} = 21,4 \text{ \AA}$). Em resumo, para os sistemas modificados com o sal dodigen[®] e genamin[®] as observações foram semelhantes. Ao comparar o DRX da argila modificada com o sistema polietileno/argila modificada, não houve praticamente deslocamento do pico,

apenas uma intensidade bem mais baixa para os sistemas. Logo, pode ter havido uma intercalação da matriz polimérica entre as camadas da argila.

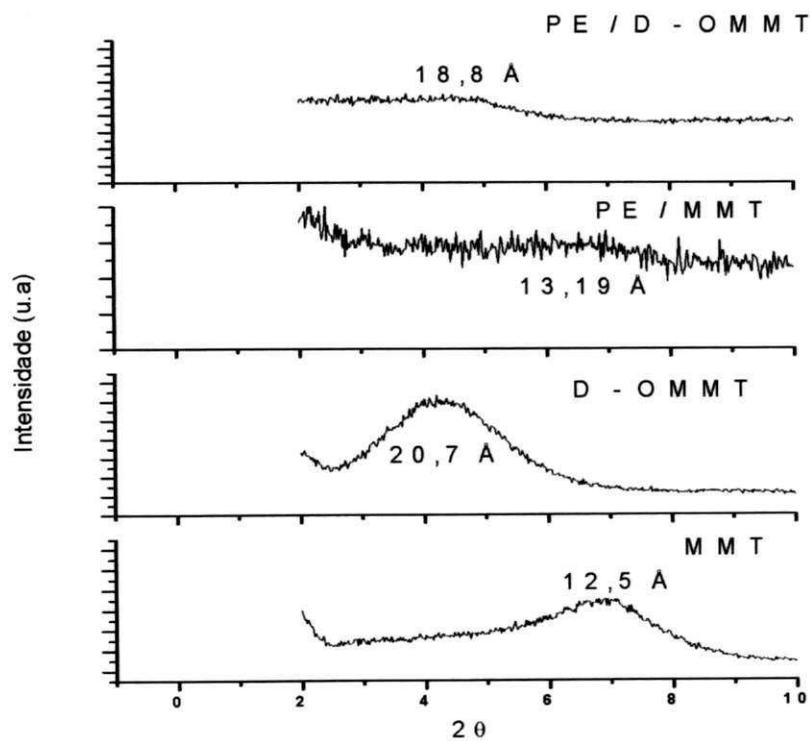


Figura 5.22- Difratomogramas do sistema modificado com o sal dodigen®.

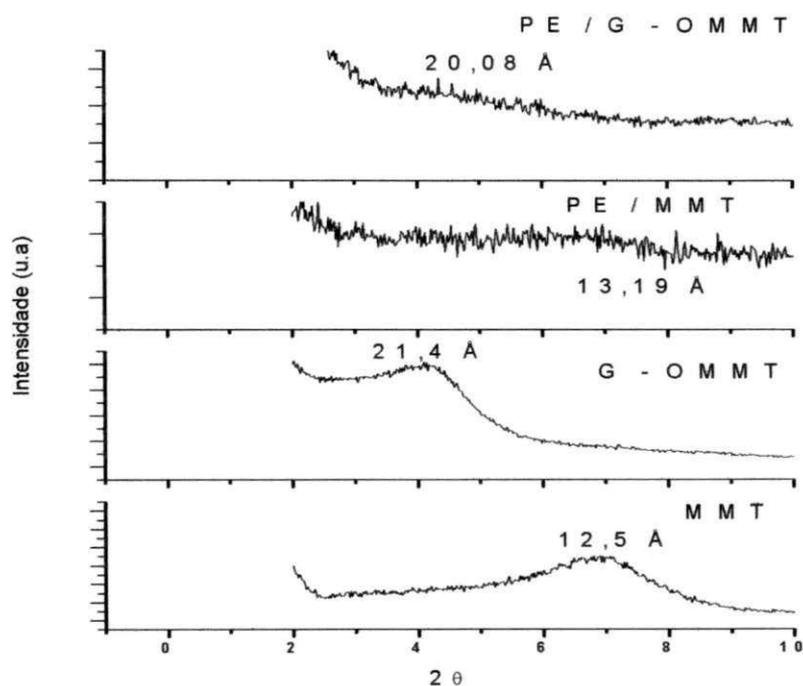


Figura 5.23- Difratoogramas do sistema modificado com o sal genamin[®].

Por outro lado, o sistema PE / P-OMMT mostrado na Figura 5.24, apresenta um aumento da distância para 40,15Å, correspondente à intercalação de um número bem maior das moléculas de polietileno nas camadas da argila modificada. Um segundo e pequeno ombro correspondente à distância 20,08 Å, pode indicar que uma pequena parte das camadas da argila organofílica não foi intercalada pelas moléculas do PE. Como já comentado no item 5.4.1, difratogramas semelhantes foram obtidos por Zanetti et al., 2004.

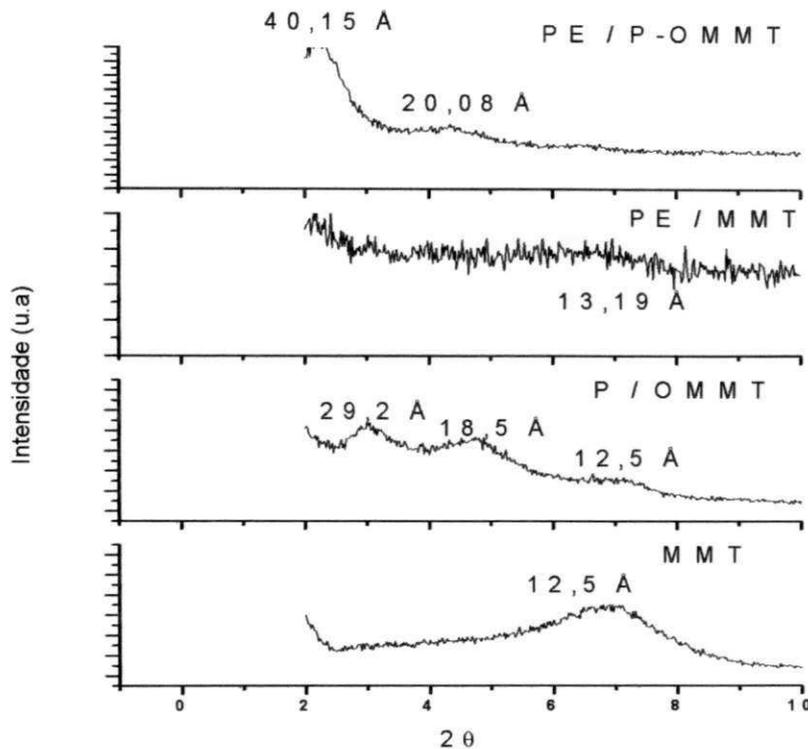
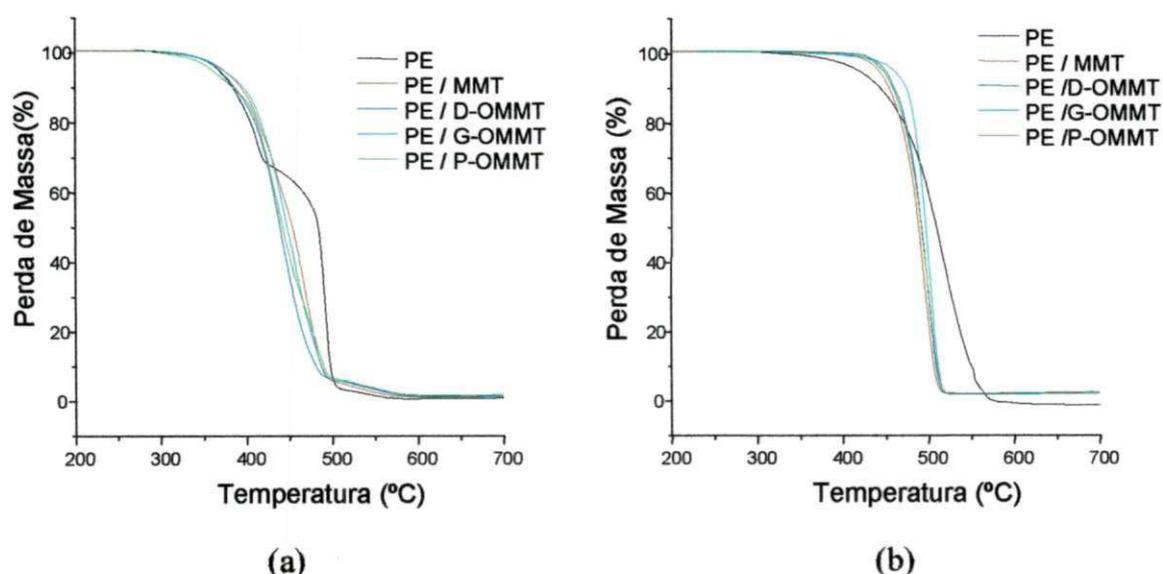


Figura 5.24- Difrátogramas do sistema modificado com o sal praepagen[®].

5.5.2 Análise Termogravimétrica (TG)

As Figuras 5.25a e 5.25b apresentam o estudo das curvas de termogravimetria do PE puro e dos sistemas PE/MMT, PE/D-OMMT, PE/G-OMMT e PE/P-OMMT com 1% em peso de argila. Através deste estudo, foi possível investigar o comportamento térmico do material quando dois diferentes gases de purga são utilizados na realização das análises, em atmosfera de ar e de nitrogênio. No caso da utilização de atmosfera de ar, em ambiente oxidativo, os sistemas contendo a argila após modificação orgânica mostraram menor estabilidade térmica do que o PE puro e do sistema PE/MMT em aproximadamente 430°C . Neste caso as camadas de argila organofílica não agiram como um isolante e uma barreira aos produtos voláteis. Avaliando-se o estudo em atmosfera inerte de N_2 , não se verificou diferença na estabilidade térmica dos sistemas contendo argila organofílica, tendo o sistema

PE/G-OMMT um pequeno aumento com relação aos demais, esse mesmo comportamento também foi observado em alguns trabalhos, (Fornes et al. 2001; Gilman et al. 1997; Pramoda et al. 2003).



Figuras 5.25- Curvas de análise termogravimétrica do PE puro e dos sistemas PE/ 1% em peso de argila. Em atmosfera de ar (a) e atmosfera de N₂ (b).

5.5.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As Figuras 5.26, 5.27, 5.28 e 5.29 apresentam as fotomicrografias dos sistemas PE/MMT, PE/D-OMMT, PE/G-OMMT e PE/P-OMMT com 1% em peso de argila. As análises morfológicas para todos os sistemas confirmam o comportamento apresentado por difração de raios-X. Os sistemas PE/MMT, PE/D-OMMT e PE/G-OMMT apresentam comportamento semelhante, constituídos de partículas com lamelas não intercaladas/esfoliadas distribuídos na matriz polimérica, com grandes aglomerados e bem espaçados. Esta visualização é mais evidente para o sistema composto de argila não modificada. Já para os sistema PE/P-OMMT mostrado na Figura 5.29 é exibido uma morfologia intercalada, com predominância de partículas de argilas dispersa na matriz polimérica. Provavelmente pode ser um indicativo de uma esfoliação parcial.



Figura 5.26- Fotomicrografia do sistema PE / MMT.

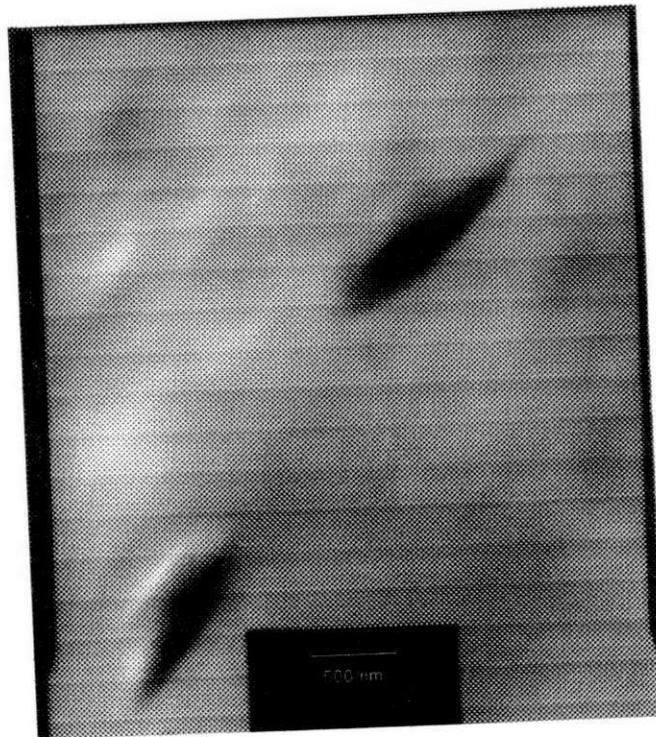


Figura 5.27- Fotomicrografia do sistema PE / D-OMMT.

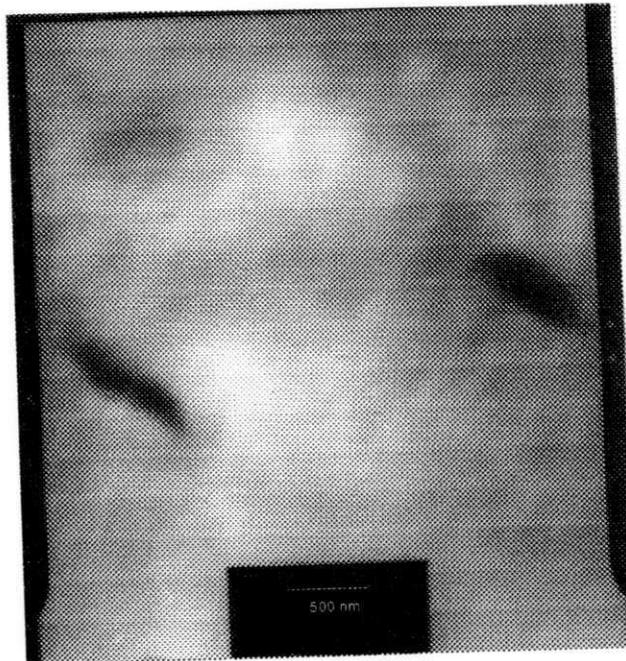


Figura 5.28- Fotomicrografia do sistema PE /G-OMMT.

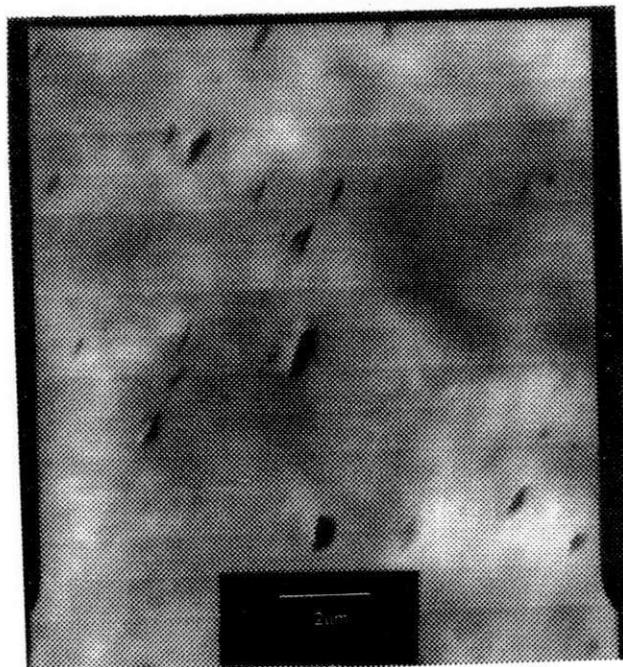


Figura 5.29- Fotomicrografia do sistema PE /P-OMMT.

5.5.4 Caracterização Mecânica

A Tabela 5.5 e as Figuras 5.30, 5.31, 5.32 e 5.33 apresentam os valores do módulo de elasticidade, resistência à tração, deformação no escoamento e resistência ao impacto Izod, com seus respectivos desvios-padrão para os sistemas com 1% em peso de argila e para a matriz polimérica. Observa-se que o módulo de Young e a resistência à tração dos sistemas modificados organicamente obtiveram um pequeno aumento em relação ao PE puro e valores próximos entre si. Ao contrário dos resultados de resistência ao impacto Izod, que apresentaram uma redução significativa. Resultados semelhantes foram reportados por Zhao et al., (2004); Morawiec et al., (2005), que afirmaram que as propriedades mecânicas estão diretamente relacionadas ao grau de delaminação das camadas da argila, que agem possivelmente como reforço.

Tabela 5.5 - Propriedades mecânicas do PE e dos sistemas PE / 1% em peso de argila.

Material	Módulo Elasticidade (MPa)	Resistência a Tração (MPa)	Deformação no Escoamento (%)	Resistência ao Impacto Izod (J/m)
PE	939,46 ± 77,15	19,28 ± 0,62	10,02 ± 0,50	128,25 ± 5,36
PE/MMT	1028,3 ± 67,41	20,95 ± 0,47	9,10 ± 0,47	81,81 ± 6,82
PE/D-OMMT	1005,7 ± 90,73	20,53 ± 0,57	9,35 ± 0,44	77,30 ± 5,40
PE/G-OMMT	990,94 ± 32,54	19,80 ± 1,04	9,68 ± 0,79	80,67 ± 4,70
PE/P-OMMT	983,58 ± 46,85	20,85 ± 0,86	9,83 ± 0,74	77,74 ± 5,29

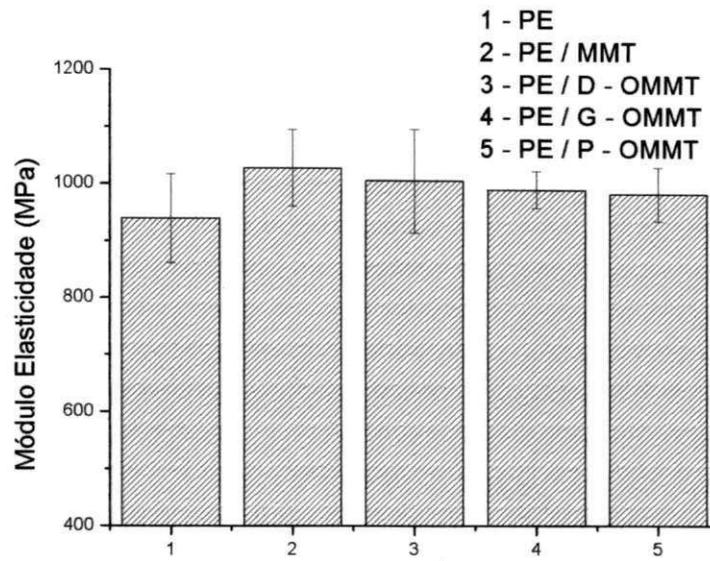


Figura 5.30- Módulo de Elasticidade do PE puro e dos sistemas PE/ 1% em peso de argila.

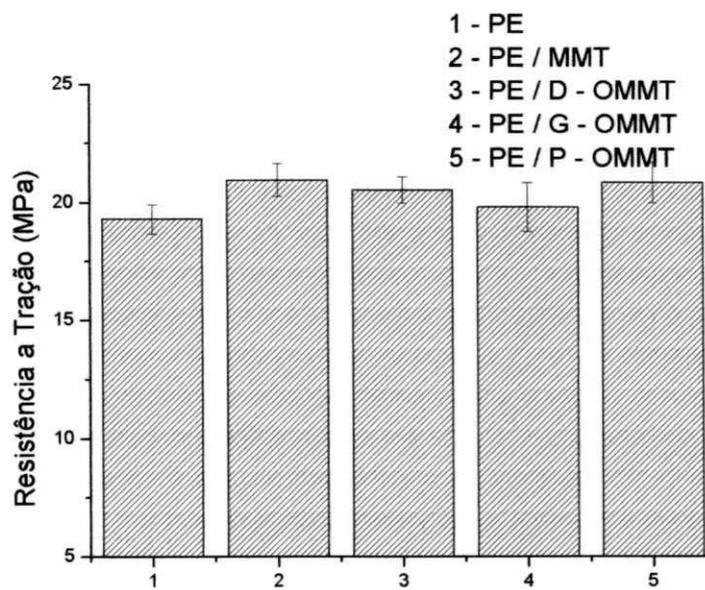


Figura 5.31- Resistência a Tração do PE puro e dos sistemas PE/ 1% em peso da argila.

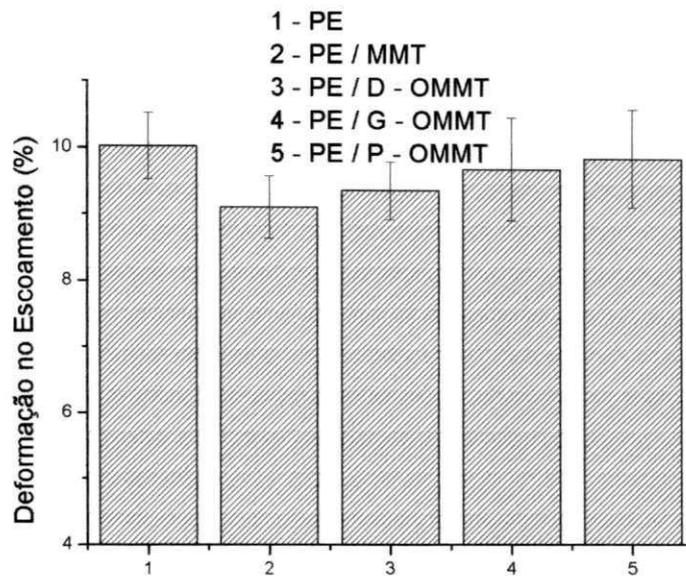


Figura 5.32- Deformação no Escoamento do PE puro e dos sistemas PE/ 1% em peso da argila.

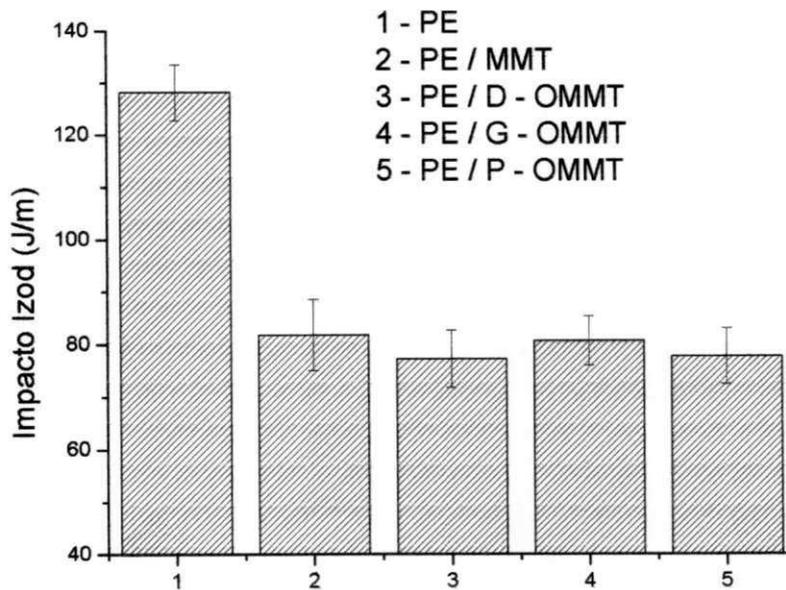


Figura 5.33- Resistência ao Impacto Izod do PE puro e dos sistemas PE/ 1% em peso da argila.

5.5.5 Teste de Inflamabilidade horizontal, UL 94 HB

A velocidade de queima do PE puro e dos sistemas com 1% em peso da argila Brasgel PA e da argila modificada está representada na Figura 5.34. Observam-se que todos os sistemas apresentaram resultados de velocidade de queima superiores aos da matriz polimérica. Isto pode ser atribuído ao pequeno teor de argila organofílica que não provocou nenhum atraso no processo de queima dos corpos de prova. Estes resultados estão de acordo aos apresentados por termogravimetria no item 5.5.2, onde os sistemas analisados em atmosfera dinâmica de ar contendo argila modificada mostraram menor estabilidade térmica do que o PE puro. Neste caso as camadas de argila organofílica não agiram como um isolante aos produtos voláteis de degradação.

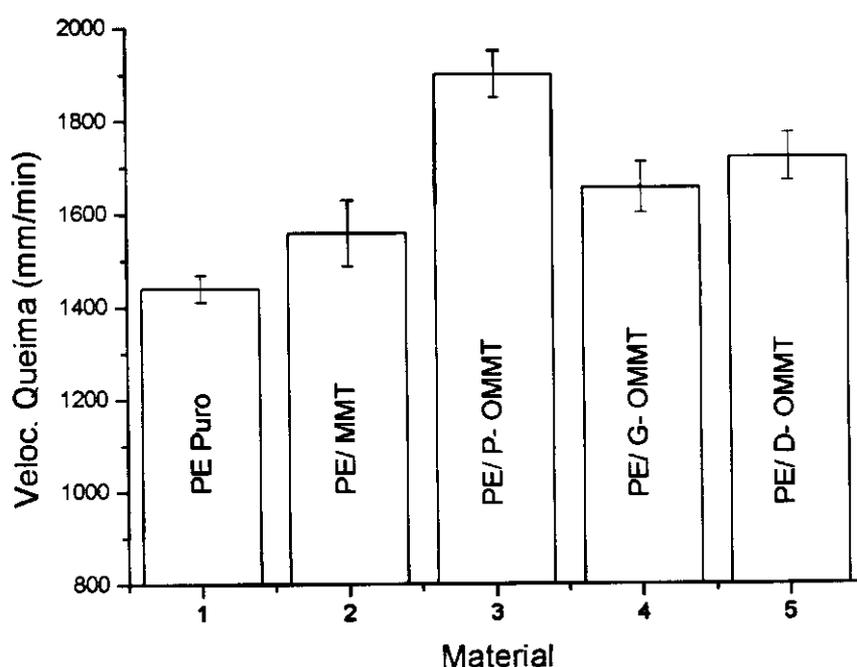


Figura 5.34- Velocidade de Queima (mm/mim) do PE puro e dos sistemas PE/ 1% em peso de argila.

5.6 Caracterização e avaliação dos Sistemas PE/Bentonita em função da concentração da argila P-OMMT.

5.6.1 Difração de raios-X (DRX)

A Figura 5.35 apresenta os difratogramas da argila P-OMMT e dos sistemas de PE com 1, 2, 3 e 5% em peso de argila. Observam-se em todos os sistemas, a formação de nanocompósitos intercalados, devido o deslocamento dos picos para a esquerda e um aumento no espaçamento basal. Um segundo ombro também foi identificado, podendo ser um indicativo que apenas uma pequena parte das camadas da organofílica não foi intercalada pelas moléculas de PE. Mesmo aumentando o percentual de argila organofílica, não foi possível a obtenção de nanocompósitos esfoliados. Como já mencionado, a polaridade da matriz e o tipo de equipamento de mistura podem não ter favorecido à dispersão das camadas do silicato.

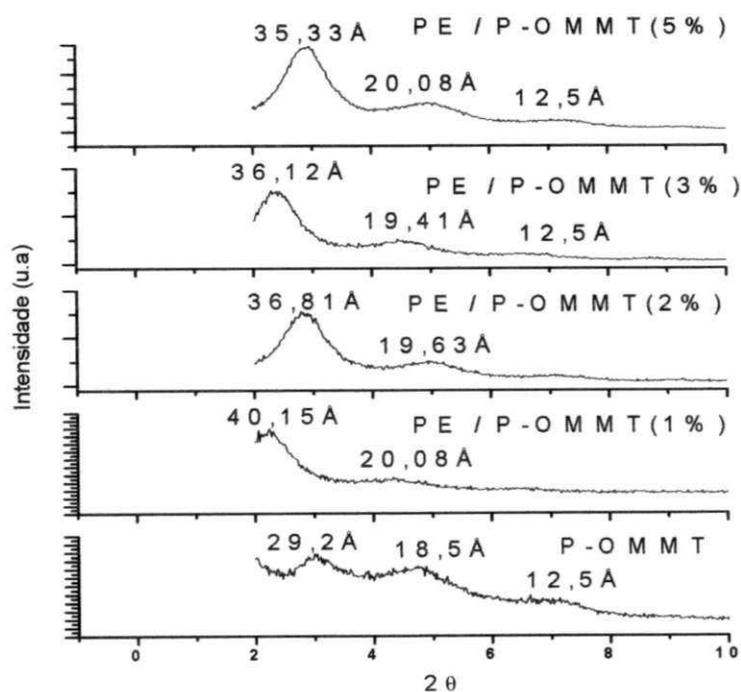


Figura 5.35- Difratogramas do sistema modificado com o sal praepagen® em concentrações de 1, 2, 3 e 5% em peso de argila na matriz de PE.

5.6.2 Caracterização Mecânica

As Figuras 5.36, 5.37 e 5.38 mostram o comportamento do módulo de Young, resistência à tração e de deformação no escoamento, respectivamente. Estes resultados foram apresentados em função do teor de argila organofílica tratada com sal praepagen[®] após incorporação à matriz de polietileno. Observa-se que o módulo e a resistência à tração dos sistemas modificados foram superiores ao da matriz pura. Logo, a argila organofílica agiu como elemento de reforço e conduziu a um aumento na rigidez de todos os sistemas, conforme também observado por Trombini, (2004). Em relação à resistência à tração, o aumento do teor de argila modificada acima de 1% causou a diminuição desta propriedade. Isto pode ser atribuído à formação de aglomerados e problemas de homogeneidade. Com base nestes resultados, pode-se concluir que a argila organofílica adicionada à matriz de polietileno em diferentes teores foi bem sucedida. Para o comportamento da deformação no escoamento, observou-se uma perda na ductilidade com o aumento no teor de argila, o que está de acordo com os resultados apresentados por Liu & Wu, (2001), que mostraram que geralmente a ductilidade diminui com o aumento do reforçamento.

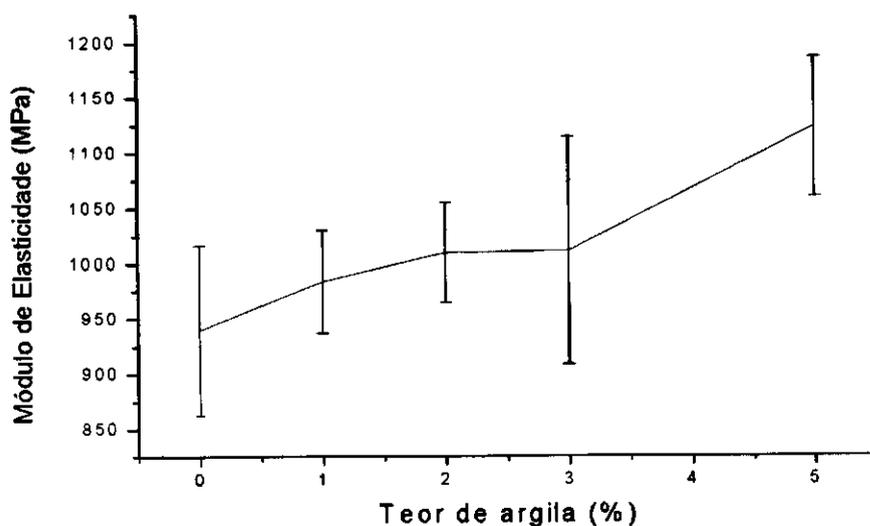


Figura 5.36- Módulo de Elasticidade do PE puro e dos sistemas modificados com o sal praepagen[®] em concentrações de 1, 2, 3 e 5% em peso de argila.

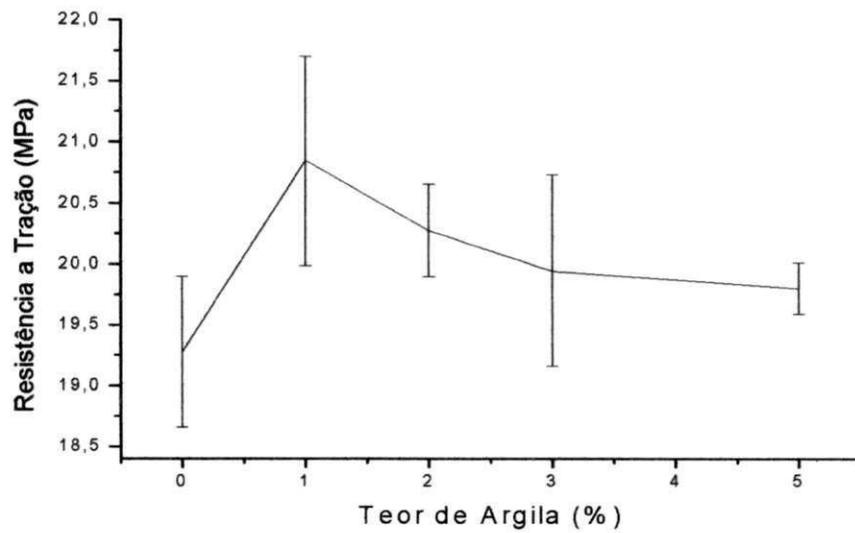


Figura 5.37- Resistência à Tração do PE puro e dos sistemas modificados com o sal praepagen® em concentrações de 1, 2, 3 e 5% em peso de argila.

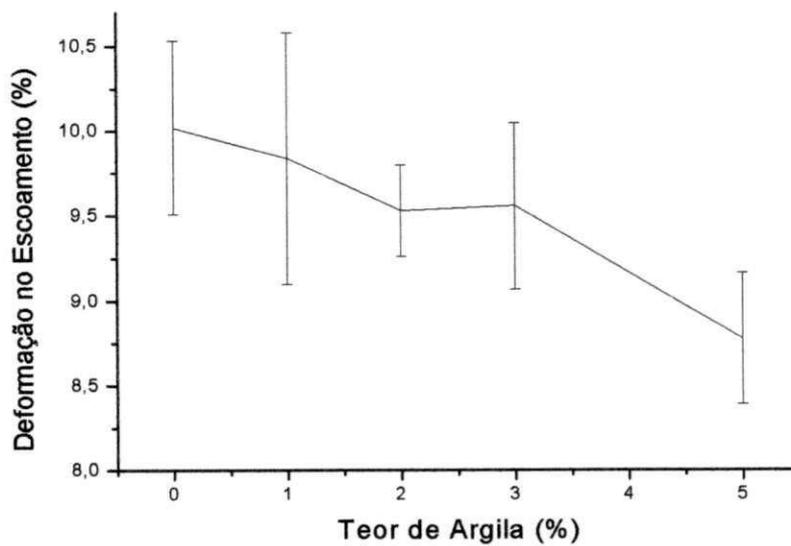


Figura 5.38- Deformação no Escoamento do PE puro e dos sistemas modificados com o sal praepagen® em concentrações de 1, 2, 3 e 5% em peso de argila.

5.6.3 Teste de Inflamabilidade horizontal, UL 94 HB.

A Figura 5.39 apresenta o comportamento da velocidade de queima em função do teor de argila modificada com sal praepagen[®] após incorporação à matriz de polietileno. Observa-se com a exceção do sistema PE/P-OMMT (3%), que os demais sistemas apresentaram velocidade de queima superior à matriz de PE. O sistema com 3% em peso de argila apresentou melhor comportamento com relação à inflamabilidade, provavelmente devido a uma maior estabilidade térmica da argila para este teor.

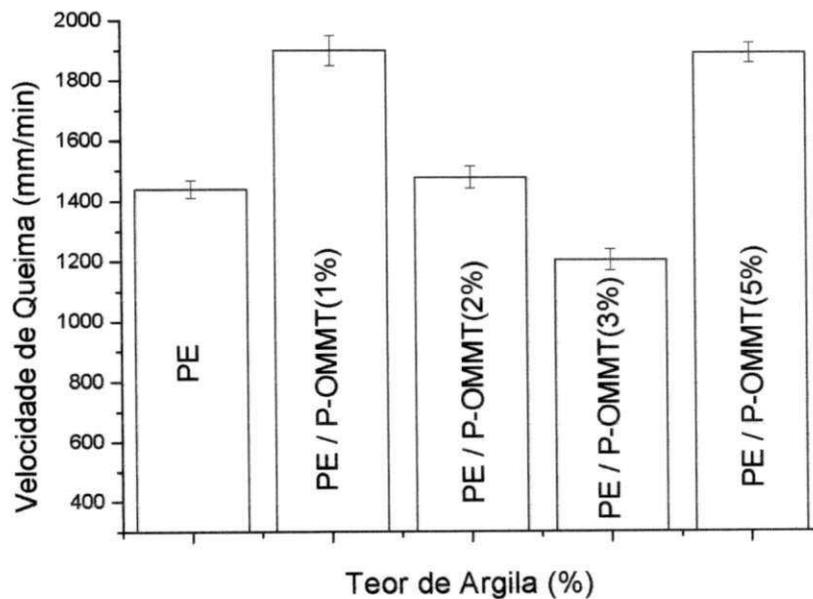


Figura 5.39- Velocidade de Queima (mm/mim) do PE puro e dos sistemas modificados com o sal praepagen[®] em concentrações de 1, 2, 3 e 5% em peso de argila.

5.7 Avaliação da Inflamabilidade dos sistemas com a adição de retardantes de chama

Nesta seção apresenta-se e discute-se a influência da adição de retardantes de chama à matriz de polietileno, comparando-se com o sistema polietileno/bentonita modificado com o sal praepagen®.

5.7.1 Teste de Inflamabilidade horizontal, UL 94 HB.

A Figura 5.40 apresenta o comportamento da velocidade de queima da matriz de polietileno quando da adição de dois diferentes tipos de retardantes de chama, variando-se o percentual 1 e 3%. Foram utilizados o trióxido de antimônio® (TA) e clorez 700® (CL). Observa-se que com a adição de 3% do aditivo houve um atraso no processo de queima dos corpos de prova, devido à diminuição dos valores da taxa de combustão. Neste estudo, os retardantes de chama utilizados provavelmente liberaram vapor de água durante suas decomposições, diluindo assim os gases combustíveis na chama e também contribuindo para a formação de uma camada de óxido protetora da superfície do produto, reduzindo assim a difusão de oxigênio para o meio reativo e com isso dificultando a troca de calor (Trombini, 2004).

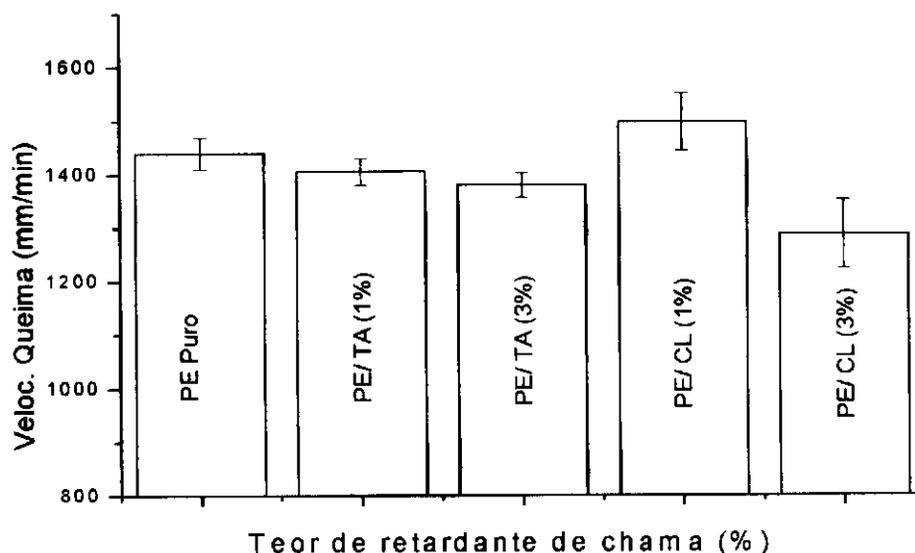


Figura 5.40- Velocidade de Queima (mm/mim) do PE puro e dos sistemas modificados com os retardantes trióxido de antimônio (TA) e clorez 700 (CL) em concentrações de 1 e 3%.

As Figuras 5.41a e 5.41b apresentam as características de queima no início do teste da matriz polimérica e dos sistemas com retardantes, respectivamente. Em comparação à matriz polimérica, observou-se que houve um atraso na propagação da chama, queima dos corpos de prova, gotejamento mais lento, altura pequena da chama e tendência à extinção da chama. Porém a emissão de fumaça foi bem consideravelmente maior.



Figura 5.41- (a) Início do teste para a matriz PE; (b) Início do teste para os sistemas com retardantes.

Quando se compara o sistema com argila bentonita e os sistemas com retardantes de chama, fixando o percentual de 1% em peso (Figura 5.42), observa-se que as composições PE/TA (1%) e PE/CL (1%) apresentaram melhor comportamento com relação a inflamabilidade do que o sistema composto com argila modificada com o sal quaternário praepagen[®], porém a velocidade de queima dos sistemas com retardantes ficou próxima à do PE puro. Com a adição de 3% em peso, observa-se na Figura 5.43 que o sistema modificado com argila organofílica PE /P-OMMT (3%) apresentou um atraso na velocidade de queima quando comparado com a matriz pura e com os sistemas compostos com retardantes. Dessa forma, com a adição de 3% em peso de argila, ficou evidenciado que a bentonita contribui para redução da inflamabilidade dos sistemas. Isto pode ser atribuído à melhoria das propriedades de barreira contra a permeação de gases, impedindo

que a chama seja alimentada e com isso reduzindo o escape de gases voláteis para a combustão do polímero.

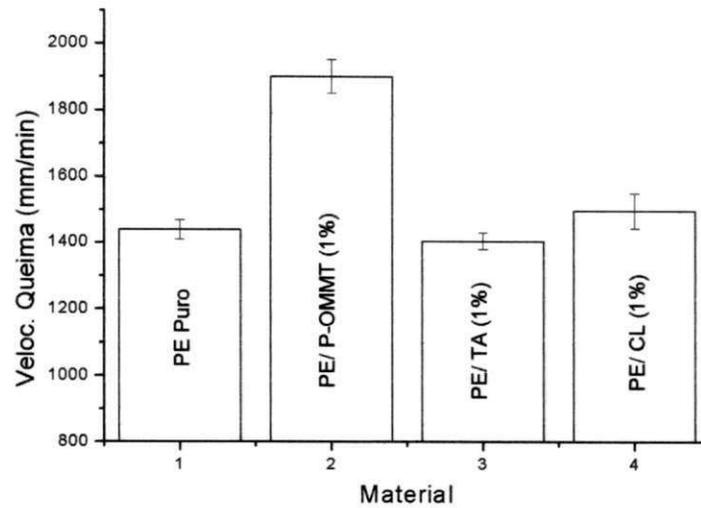


Figura 5.42- Velocidade de Queima (mm/mim) do PE puro e dos sistemas modificado com o sal praepagen[®], TA (1%) e CL (1%).

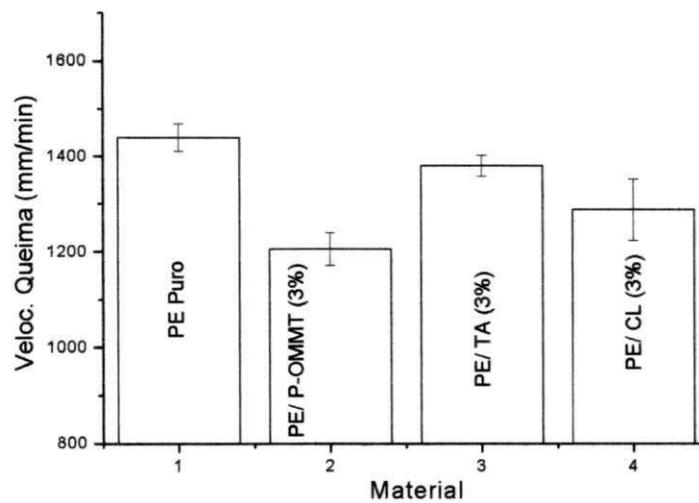


Figura 5.43- Velocidade de Queima (mm/min) do PE puro e dos sistemas modificados com o sal praepagen[®], TA (3%) e CL (3%).

CAPÍTULO VI
CONCLUSÕES

CAPÍTULO VI

Conclusões

- A evidência da incorporação dos sais quaternários de amônio na estrutura da argila foi verificada por análise química e fluorescência de raios-X. A presença de bandas características dos sais foi verificada por espectroscopia na região do infravermelho.
- As argilas modificadas com os sais praepagen® e cetremide® apresentaram uma faixa maior de estabilidade térmica na análise termogravimétrica.
- Em geral, a estabilidade térmica dos sistemas foi melhorada com a presença da argila organofílica. Provavelmente, esta funcionou como barreira de proteção na matriz polimérica.
- Os resultados de difração de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão indicaram que os sistemas PE/argila organofílica apresentaram estruturas de nanocompósitos intercalados e/ou parcialmente esfoliados.
- Os sistemas PE/3% em peso de argila organofílica apresentaram propriedades mecânicas próximas à matriz de polietileno, sendo que o sistema PE/P-OMMT apresentou melhores propriedades. Para os sistemas PE/1% em peso de argila, o módulo de elasticidade e à resistência à tração mostraram um pequeno aumento em relação ao PE puro e valores próximos entre si.
- A velocidade de queima dos sistemas PE/3% em peso de argila, apresentou um atraso em relação ao PE puro, sendo que para o PE/P-OMMT esse atraso foi mais significativo. Os sistemas com 1% em peso de argila não apresentaram nenhum resultado significativo.
- As composições PE/TA (1%) e PE/CL (1%) apresentaram melhor comportamento de inflamabilidade em relação aos sistemas PE/1% em peso de argila. Entretanto,

com a adição de 3% em peso de argila modificada (P-OMMT) um melhor comportamento de inflamabilidade foi observado quando comparado aos sistemas com retardantes de chama.

DARLEY, H. C. H & GRAY, G. R., Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids, Fifth Edition, Gulf Publishing Company, Houston, Texas, 1988.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (DNPM), Bentonita Sumário Mineral Brasileiro, 2001.

DÍAZ, V. F. R. Obtenção de Argilas Organofílicas Partindo-se de Argilas Esmectita e do Sal Quaternário de Amônio ARQUAD 2HT-75, Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica (CD-Rom), Florianópolis-SC, 43201-43213, 1999.

DÍAZ, V. F. R. Preparação a nível de laboratório de algumas argilas esmectíticas organofílicas. Tese (Doutorado), Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo- SP, 256p., 1994.

DÍAZ, V. F. R. Preparation of organophilic clays from a Brazilian smectitic clay. Key Engineering Materials, v. 189-191, p. 203-207, 2001.

DÍAZ, V. F. R., SOUZA SANTOS, P.; SOUZA SANTOS, H., A Importância das Argilas Industriais Brasileiras, Química Industrial, 42, 33-37, 1992.

DÍAZ, V. F. R; ABREU, L. D. V.; SANTOS, P. S Preparação e propriedades reológicas de argilas esmectíticas organofílicas. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 37, Curitiba, p. 988-995, 1993.

DÍAZ, V. F. R; SANTOS, P. S., Obtenção de argilas esmectíticas organofílicas partindo-se de três bentonitas sódicas comerciais, In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 39, Águas de Lindóia, p. 237-242, 1995.

DOAK, K. W., Ethylene Polymers- Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, John- Wiley & Sons, New York, Volume 6, 1986.

FISCHER, H. Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications. *Materials Science and Engineering C*, 23, p. 763-772, 2003.

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

FORNES, T.D.; YOON, P.J.; KESKKULA, H.; PAUL, D.R. Nylon 6 Nanocomposites: The effect of matrix molecular weight. Elsevier Science, *Polymer* 42, p. 9929-9940, 2001.

GALLO, J. B. – “Incorporação de Hidróxido de Alumínio, tratado superficialmente, em Polietileno de Baixa Densidade, para isolamento de cabos elétricos de baixa tensão” – Tese de doutorado dentro do PPG-CEM, DEMa – UFSCar, São Carlos - SP, 1996.

GALLO, J. B., AGNELLI, J. A. M., Aspectos do Comportamento de Polímeros em Condições de Incêndio - *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 23-37., Jan/mar, 1998.

GILMAN, J.W., Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites. *Appl. Clay Sci.*15, 31–49, 1999.

GILMAN, J.W.; KASHIWAGI, T.; LICHTENHAN, J.D.; *Int SAMPE Symp* 42, p. 1078, 1997.

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

GRIM, R. E. & NUVEN, N., *Bentonites: Geology, Mineralogy, Properties and Uses*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1978.

GRIMSHAW, R. W. *The chemistry and physics of clays*. 4th. Ed Fairfax: Techbooks, 1971.

GUITIÁN, R., *Plástico Moderno*, p.45, Agosto, 1995.

JOSÉ, C. L. V., C.A., DÍAZ., BUCHLER, P.M., Sinterização de Argilas Organofílicas Visando seu Uso no Controle Ambiental de Resíduos de Fenol, *Anais do 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, São Paulo, maio, 2002.

KAWASUMI, M., HASEGAWA, N., KATO, N. M., USUKI, A., OKADA, A. – “Preparation and Mechanical Properties of Polypropylene-Clay Hybrids” -*Macromolecules*, 30, 6333-38, 1997.

KOMARNENI, S. Nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry*, v. 2, p. 1219-1230, 1992.

KORNMANN, X., Synthesis and Characterization of Thermoset - clay Nanocomposites., Introduction, Publicação Interna, Lulea Tekniska Universite, 1999.

KOZAK, M & DOMKA, L., Adsorption of the Quaternary Ammonium Salts on Montmorillonite, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65, 441-445, 2004.

LICCIULLI, A. & PALANO. F., Nanocompositi Polimero/silicato laellare, Apostila, Università Degli Studi di Lecce, 2003.

LIU, X.; Wu, Q. PP / Clay Nanocomposites prepared by grafting-melt intercalation. Elsevier Science, *Polymer* 42, p. 10013-10019, 2001.

MILES D. C & BRISTON, J. H., *Polymer Technology*, Temple Press Book, London, 1965.

MORAWIEC, J.; PAWLAK, A.; GALESKI, A.; PIORKOWSKA, E.; KRASNIKOWA, N., Preparation and properties of compatibilized LDPE/organically-modified montmorillonite nanocomposites. *European Polymer Journal*. 41, 115-1122, 2005.

PINNAVAIA, T. J., BEALL, G. W. – “Polymer-Clay Nanocomposites” – John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, N.Y., Weinheim, Brisbane Singapore, Toronto, 3-98, 2000.

PLASTICS ADDITIVES & COMPOUNDING., “Flame Retardants: world markets – 18 – 19, May (2000).

PRAMODA, K.P.; LIU, Z.; HE, C.; SUE, H.J. Thermal degradation behavior of polyamide 6 / clay nanocomposites. *Polymer degradation and Stability* 81, p. 47-56, 2003.

QIN, H., ZHAO, C., ZHANG, S., CHEN, G., YANG, S., Photo-oxidative degradation of polyethylene/montmorillonite nanocomposite. *Polymer Degradation Stability*. 81, 497-500, 2003.

QUTUBUDDIN, X. F., Polymer-clay Nanocomposites: Exfoliation of Organophilic Montmorillonite Nanolayers in Polystyrene, *Polymer*, 42, 807-813, 2001.

RABELLO, M. – Aditivacão de Polímeros - Artliber Editora Ltda, São Paulo, 242p, 2000.

RAY, S. S. & OKAMOTO, M., Polymer/ Layered Silicate Nanocomposites: a Review from Preparation to Processing., *Progress in Polymer Science*, 28, 1539-1641, 2003.

RETO, M. A. S., *Revista Plástico Moderno*, p.22, Agosto, 2000.

ROSS, C. S & SHANNON, E. V., Minerals of Bentonite and Related Clays and Their Physical Properties, *Journal of American Ceramic Society* 9, 77, 1926.

SHI, H.; LAN, T.; PINNAVAIA, T.J. Interfacial effects on the reinforcement of polymer – organoclay nanocomposites. *Chemistry of Materials*, Vol. 8, p. 1584 – 1587, 1996.

SHIN, S. Y. A., SIMON, L. C., SOARES, J. B. P., SCHOLZ, G., Polyethylene- clay hybrid nanocomposites: in situ polymerization using bifunctional organic modifiers. *Polymer*. 44, 5317-5321, 2003.

SOUZA SANTOS, P., *Ciência e Tecnologia de Argilas*. Ed. Edgard Blucher Ltda., São Paulo-SP, v. 1, 1989.

SOUZA SANTOS, P., *Ciência e Tecnologia de Argilas*. Ed. Edgard Blucher Ltda., São Paulo-SP, v. 2, 1992.

TIDJANI A., WILKIE, C. A. – “Photo-Oxidation of Polymeric-organic nanocomposites: chemical, thermal stability and fire retardancy investigations” - *Polymer Degradation and Stability*, 74, 33-37, 2001.

TROMBINI, R. C., *Desenvolvimento e Caracterização de Composições Polipropileno/cargas Retardantes de Chama*, Tese de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais - CCET/PPCEMA/UFSCar, 2004.

UL-94: Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances. Underwriters Laboratories Inc (UL), 2001.

VAIA, R.A.; ISHII, H.; GIANNELIS, E.P. *Chemistry of Materials*, Vol. 5, p. 1964, 1993.

WAN, C., QIAO, X., ZHANG, Y., ZHANG, Y., Effect of different clay treatment on morphology and mechanical properties of PVC-clay nanocomposites. *Polymer Testing*. 22, 453-461, 2003.

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

WANG, S.F., HU, Y., SONG, L., WANG, Z.Z., CHEN, Z.Y., FAN, W.C., Preparation and thermal properties of ABS/montmorillonite nanocomposite. *Polym. Degrad. Stab.* 77 (3), 423–426, 2002.

WANG, S.F., HU, Y., ZHONGKAI, Q., WANG, Z.Z., CHEN, Z.Y., FAN, W.C., Preparation and flammability properties of polyethylene/clay nanocomposites by melt intercalation method from Na⁺ montmorillonite. *Materials Letters*.4222, 1–4, 2002.

ZANETTI, M; COSTA, L., Preparation and combustion behavior pf polymer/layered silicate nanocomposites based upon PE and EVA, *Polymer*, 45, 4367-4373, 2004.

ZHANG, J., WILKIE, C. A., Preparation and flammability properties of polyethylene-clay nanocomposites. *Polymer Degradation Stabily.* 80, 163-169, 2003.

ZHAO, C., QIN, H., GONG, F., MENH, F., ZHANG, S., YANG, M., Mechanical, thermal and flammability properties of polyethylene/clay nanocomposites. *Polymer Degradation Stabily.* Article in Press, 2004.