

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

TESE DE DOUTORADO

NANOCOMPÓSITOS DE POLIETILENO/ARGILA BENTONÍTICA COM
PROPRIEDADES ANTICHAMA

Aluna: SARA VERUSCA DE OLIVEIRA

Orientadora: Prof^a. Dr^a. EDCLEIDE MARIA ARAÚJO

CAMPINA GRANDE

Julho/2013

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

TESE DE DOUTORADO

**NANOCOMPÓSITOS DE POLIETILENO/ARGILA BENTONÍTICA COM
PROPRIEDADES ANTICHAMA**

Aluna: SARA VERUSCA DE OLIVEIRA

Orientadora: Prof^a. Dr^a. EDCLEIDE MARIA ARAÚJO

Pesquisa realizada no Laboratório de Processamento de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, dentro do Programa de Pós-Graduação de Ciências e Engenharia de Materiais (PPG-CEMat), como parte do requisito para obtenção do título de Doutora em Engenharia.

Área de Concentração: Estrutura, Processamento e
Propriedades de Materiais

CAMPINA GRANDE

Julho/2013

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

O48n Oliveira, Sara Verusca de.
Nanocompósitos de polietileno/argila bentonítica com propriedades antichama / Sara Verusca de Oliveira. -- Campina Grande, 2013.
145 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro Ciências e Tecnologia, 2013.

"Orientação: Profa. Dra. Edcleide Maria Araújo".
Referências.

1. PEAD. 2. Nanocompósitos. 3. Antichama. 4. Argila Organofílica. 5. Calorimetria de Cone. I. Araújo, Edcleide Maria.
II. Título.

CDU 678.742.2(043)

**NANOCOMPÓSITOS DE POLIETILENO/ARGILA BENTONÍTICA COM
PROPRIEDADES ANTI-CHAMA.**

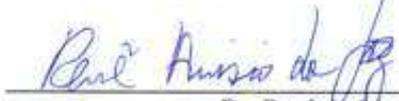
Sara Verusca de Oliveira

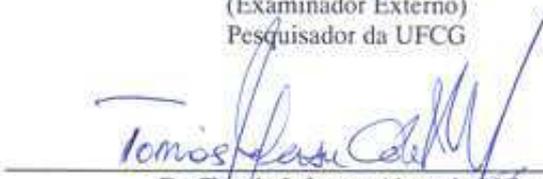
Tese Aprovada em 19/07/2013 pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:


Dr. Edcleide Maria Araújo
(Orientadora)
UAEMa – UFCG


PhD. Celeste Margarida Correia Pereira
(Examinadora Externa)
INEGI/Universidade do Porto/Portugal


Dr. Antonio Gilson Barbosa de Lima
(Examinador Externo)
Doutorado de Eng.º de Processos/UFCG


Dr. René Anísio da Paz
(Examinador Externo)
Pesquisador da UFCG


Dr. Tomás Jeferson Alves de Melo
(Examinador Interno)
UAEMa/UFCG


Dr. Gelmires de Araújo Neves
(Examinador Interno)
UAEMa/UFCG

DEDICATÓRIA

Ao Espírito Santo, por ser meu amigo mais íntimo..., sempre ter me acompanhado nesta caminhada e, ter me dado discernimento.

AGRADECIMENTOS

Ao meu Senhor Deus de Israel, Isaac e Jacó. A minha sincera gratidão.

À minha orientadora Edcleide Maria Araújo por me aceitar no seu grupo de pesquisa e, estar sempre motivada e pronta a prestar qualquer auxílio, pela orientação, convivência e amizade, pelo apoio durante este período tão importante em minha vida. Fica o meu mais profundo respeito e que Deus sempre lhe dê forças para enfrentar novos desafios.

À Supervisora do PDSE/CAPES Dra. Celeste Margarida Correia Pereira, de nacionalidade portuguesa que possibilitou a realização dos ensaios de inflamabilidade no calorímetro de cone e pelo apoio prestado todo tempo que estive em Porto-Portugal. Fica minha gratidão e que Deus lhe encoraje a cada dia a superar obstáculos em novas pesquisas.

Ao INEGI, Instituto de Engenharia e Gestão Industrial da Universidade do Porto-Portugal, por ter me dado a oportunidade de desenvolver parte da minha tese de doutoramento em seu ambiente de pesquisa.

À UFSCar e ao Professor Prof. Dr. Luiz Antonio Pessan por ter colaborado com esta pesquisa, acolhendo-me na instituição por um período de 30 dias e ao Prof. Dr. Fábio Passador pelos ensaios de microscopia.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais e à Universidade Federal de Campina Grande pela oportunidade de realização do Doutorado.

Ao Coordenador do Curso de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - UFCG, Prof. Dr. Gelmires de Araújo Neves.

À secretária de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - UFCG, Márcia de Fátima, pela dedicação e gentileza aos alunos.

À CAPES-PDSE pela oportunidade de realização do Doutorado com estágio no exterior e, pelo auxílio financeiro.

Ao CNPq pela bolsa de estudo durante o curso de doutorado.

Aos Professores e funcionários do DEMA.

Aos Professores e pesquisadores doutores, Celeste Margarida Correia Pereira, Antônio Gilson Barbosa de Lima, Tomás Jeferson Alves de Melo, Gelmires de Araújo Neves e Renê Anísio da Paz por terem aceitado o convite para participação na banca examinadora.

À Braskem, Oxiteno, Bentonit União Nordeste e Crompton por ter disponibilizado todo o material utilizado na pesquisa.

À minha família, aos meus pais pelo sacrifício de vida e, aos meus irmãos, cunhadas e sobrinhos pelo incentivo e incansável apoio a este meu projeto de vida.

Ao Dr. Renê Anísio da Paz, pela amizade verdadeira e apoio incondicional desde o tempo da graduação.

À Pankaj, Gustavo, Shirley, Keila, Renata Barbosa, Divânia, Patrícia Costa, Luana, Taciana, Bartiria, Daniela Cibele e Ruth pela amizade construída e pelos bons momentos.

Ao grupo de Nanocompósitos: Amanda Melissa, Vanessa, Larissa, Karine, Elieber, Dayanne e Paula Medeiros.

À Michelle Andrade e Criseuda Benício pela valiosa atenção.

Às alunas de doutoramento do INEGI/Porto-Portugal, Marta Martins, Susana Silva e Filipa Monteiro, pelo auxílio e companheirismo.

À Milena Costa em especial pela colaboração na parte experimental por estar sempre presente encarando os desafios de ser cientista.

Ao técnico do INEGI, Dr. João Rodrigues, pelo auxílio nos ensaios de inflamabilidade.

À Cláudia Euzébio e Maria da Luz, pela sua amizade e convívio na Residência Universitária de Paranhos, Porto-Portugal.

À Hélio Borges pela companhia compartilhada em Porto-Portugal.

A todos os colegas e amigos que contribuíram direto ou indiretamente na elaboração desta pesquisa, com idéias, sugestões ou simplesmente com sua amizade. O meu sincero e mais profundo agradecimento.

Muito Obrigada!

RESUMO

Nanocompósitos com matriz de PEAD foram preparados por intercalação por fusão, com a finalidade de analisar o efeito antichama deste material. Para o desenvolvimento dos nanocompósitos, foram utilizadas as argilas montmorilonita (MMT), organofílica (OMMT) e um retardante de chama (RCP) com os percentuais de 1, 3, 6 e 9% em massa. O polietileno enxertado com anidrido maléico (PE-g-MA) foi usado como compatibilizante dos sistemas. O PEAD e seus sistemas foram avaliados por: DRX, MET, MEV, propriedades mecânicas (tração e impacto), HDT, DSC, TG e inflamabilidade (UL94HB, índice de oxigênio (LOI) e calorimetria de cone). Os difratogramas de raios X apresentaram uma aparente intercalação e esfoliação parcial como também formação de microcompósito. A dispersão e a distribuição da argila e do retardante de chama foram observadas a partir das morfologias obtidas por MEV. Por MET foi observado que o sistema com 1% de argila OMMT apresentou predominância de esfoliação. Já o sistema com 3% de OMMT apresentou esfoliação parcial e, esta reduziu a medida que o teor de argila aumentou. Comparando-se as propriedades mecânicas do PEAD em relação aos sistemas, foi verificado que o módulo de elasticidade praticamente não foi alterado. Por TG foi verificado que as cargas MMT, OMMT e RCP atuaram melhorando o comportamento térmico dos nanocompósitos em relação a matriz de PEAD. Por DSC foi visto que a presença da argila alterou a cristalinidade da matriz. Os resultados obtidos para o índice de oxigênio revelaram que tanto o PEAD quanto seus sistemas apresentaram propriedades antichama. Por meio dos testes de inflamabilidade horizontal, foi verificado que a presença de 1% de argila MMT reduziu em 25% a inflamabilidade do PEAD. Por calorimetria de cone foi verificado que o sistema que contém 9% de argila OMMT diminuiu em 33% a inflamabilidade dos nanocompósitos.

Palavras-chave: nanocompósito, PEAD, antichama, argila organofílica, calorimetria de cone.

POLYETHYLENE/BENTONITE CLAY NANOCOMPOSITES WITH FLAME RETARDANT PROPERTIES

ABSTRACT

HDPE nanocomposites were prepared by melt intercalation, in order to examine the flame retardant effect of this material. For the development of nanocomposites were used the clay montmorillonite (MMT), organoclay (OMMT) and flame retardant (RCP) with the percentage of 1, 3, 6 and 9 wt%. Grafted polyethylene with maleic anhydride (PE-g-MA) was used as a compatibilizer of the systems. HDPE and its systems were evaluated: XRD, TEM, SEM, mechanical properties (tensile and impact), HDT, DSC, TG and flammability (UL94HB, oxygen index (LOI) and cone calorimetry). The X-ray diffraction showed an apparent partial intercalation and exfoliation as well as formation of microcomposite. The phase morphology of the systems obtained from the SEM showed dispersion and distribution of clay and flame retardancy. By TEM it was observed that the system with 1% OMMT clay showed a predominance of exfoliation. Already the system with 3% OMMT showed partial exfoliation and exfoliation is reducing as the clay content increased. Comparing the mechanical properties of the HDPE to systems it was found that the elastic modulus practically was not changed. By TG it was seen that MMT, OMMT and RCP acted improving the thermal behavior of the nanocomposites compared to HDPE matrix. By DSC it was observed that the presence of clay altered the crystallinity of the matrix. The results obtained for the oxygen index revealed that both HDPE and their systems presented flame retardant properties. By means of the horizontal flammability tests, it was found that the presence of 1% MMT clay reduced 25% the flammability of HDPE. By cone calorimetry was found that the system contains 9% of OMMT clay decreased by 33% the flammability of nanocomposites.

Keywords: nanocomposite, HDPE, flame retardant, organoclay, cone calorimetry.

PUBLICAÇÕES

Resumos apresentados e publicados em anais de simpósio internacional:

OLIVEIRA, S.V.; ARAÚJO, E.M.; LIMA, A.G.B.; Thermal Behavior of Nanocomposites Systems Containing Bentonite Clay, ISMANAM - 18th Internacional Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials, Gijón-Spain, June 26th – July 1st, 2011.

OLIVEIRA, S.V.; WANDERLEY, A.S.D.; SILVA, M.C.; ARAÚJO, E.M.; LIMA, A.G.B.; Rheological Behavior of Nanocomposites HDPE and Bentonite Clay, ISMANAM - 18th Internacional Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials, Gijón-Spain, June 26th – July 1st, 2011.

Artigo completo apresentado na forma oral e publicado em anais de conferência internacional:

OLIVEIRA, S.V.; SILVA, M.C.; ARAÚJO, E.M.; LIMA, A.G.B.; Influence of bentonite clay content in HDPE nanocomposite, PTECH 2011 – Eighth International Latin-American Conference on Powder Technology, 06 to 09 November, Florianópolis – SC, Brazil.

Artigo completo publicado em periódico internacional:

OLIVEIRA, S.V.; SILVA, M.C.; ARAÚJO, E.M.; LIMA, A.G.B.; Influence of bentonite clay content in HDPE nanocomposite, Materials Science Forum, v.227-228, p.1780-1784, 2012.

Artigo completo publicado em anais de congresso nacional:

OLIVEIRA, S. V.; SILVA, M. C.; ARAÚJO, E. M.; BARBOSA, J. M. B.; PEREIRA, C. M. C.; Caracterização estrutural do PEAD e seus sistemas de nanocompósitos, CBECIMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, 04 a 08 de novembro de 2012. Joinville – SC – Brasil.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Faixa de temperatura de degradação dos nanocompósitos (LEWIN et al., 2006).....	11
Tabela 2: Principais parâmetros medidos no ensaio de calorimetria de cone. (LI e WANG, 1997).....	32
Tabela 3: Temperatura de decomposição e perda de massa do sal orgânico.....	50
Tabela 4: Temperatura referente a 10% e 50% de degradação do sal orgânico.....	50
Tabela 5: Análise química por fluorescência de raios X da argila sem tratamento e tratada com o sal Praepagen WB [®]	51
Tabela 6: Valores de d_{001} da argila MMT e OMMT.....	53
Tabela 7: Resultado dos ensaios mecânicos PEAD e os nanocompósitos obtidos por diferentes cargas MMT, OMMT e RCP com percentual de 1, 3, 6 e 9%.....	67
Tabela 8: Valores obtidos por TG das temperaturas a 10% e 50% de degradação ($T_{10\%}$ e $T_{50\%}$) da matriz de PEAD e seus sistemas com diferentes cargas MMT, OMMT e RCP e percentual 1, 3, 6 e 9%.....	72
Tabela 9: Valores de temperatura de fusão cristalina (T_m), entalpia de fusão cristalina (ΔH_m), grau de cristalinidade (X_c) e temperatura de cristalização (T_c) do PEAD e seus sistemas com 1, 3, 6 e 9% de MMT, OMMT e RCP.....	74
Tabela 10: Taxa de queima (mm/min) e redução de queima do PEAD e seus sistemas obtidos por diferentes cargas MMT, OMMT e RCP com percentual de 1, 3, 6 e 9%.....	77
Tabela 11: Resultados experimentais obtidos nos ensaio de índice de oxigênio (LOI), para o PEAD e seus sistemas.....	79
Tabela 12: Dados registrados no ensaio de calorimetria de cone em fluxo de calor incidente de 50 kW/m^2 , para o PEAD e seus nanocompósitos.....	86
Tabela 13: Produção de fumaça (SEA), monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO_2) dos nanocompósitos de PEAD.....	89

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação esquemática do (a) compósito convencional, (b) nanocompósito intercalado, (c) nanocompósito esfoliado ordenado e (d) nanocompósito esfoliado desordenado.....	07
Figura 2: Diferentes estruturas das nanocargas.....	13
Figura 3: Representação da estrutura da montmorilonita.....	14
Figura 4: Condensação do ácido fosfórico formando a estrutura do pirofosfato.....	22
Figura 5: Formação da dupla ligação carbono-carbono após desidratação do álcool.....	23
Figura 6: Esquematização do processo de combustão dos materiais poliméricos.....	25
Figura 7: (a) Início do mecanismo de degradação térmica do polietileno, (b) reação de propagação para o PE com geração de uma molécula menor estável e (c) reação de terminação para o PE com geração de alcano e α -olefina.....	28
Figura 8: Função da argila e da estrutura do nanocompósito para a inflamabilidade.....	29
Figura 9: Esquema simplificado de um calorímetro de cone – principais componentes.....	31
Figura 10: Esquema simplificado da classificação dos materiais em função do LOI.....	33
Figura 11: Representação esquemática do mecanismo de combustão de um nanocompósito durante um ensaio em um calorímetro de cone.....	37
Figura 12: Estrutura molecular do sal quaternário de amônio Praepagen WB [®]	41
Figura 13: Estrutura do compatibilizante PE-g-MA (3009).....	42
Figura 14: Processo utilizado para obtenção dos nanocompósitos.....	44
Figura 15: Curvas TG e DTG do sal quaternário de amônio.....	50
Figura 16: Difractogramas da argila MMT e OMMT e suas respectivas distâncias.....	53
Figura 17: Micrografia da argila MMT com diferentes aumentos (a) 1000x	

(b) 5000x, e OMMT com diferentes aumentos (c) 1000x e (d) 5000x	54
Figura 18: Curvas TG das argilas MMT e OMMT.....	55
Figura 19: Difratoograma de raios X do antichama (RCP).....	57
Figura 20: Micrografia do antichama com diferentes aumentos (a) 1000x (b) 5000x.....	58
Figura 21: Curvas TG e DTG do antichama (RCP).....	59
Figura 22: Difratoogramas de raios X das argilas MMT, OMMT, do antichama RCP, do PEAD e seus sistemas com (a) 1%, (b) 3%, (c) 6% e (d) 9% de massa das argilas e antichama.....	60
Figura 23: Micrografias obtidas por MEV dos sistemas (a) MMT 1%; (b) OMMT1%; (c) RCP 1%; (d) MMT 3%; (e) OMMT 3%; (f) RCP 3%; (g) MMT 6%; (h) OMMT 6%; (i) RCP 6%; (j) MMT 9%; (l) OMMT 9%; (m) RCP 9% com aumento de 1000X.....	62
Figura 24: Micrografias obtidas por MET dos nanocompósitos de PEAD com OMMT (a) 1%, (b) 3%, (c) 6% e (d) 9% com aproximadamente tamanhos de lamelas de 500nm.....	64
Figura 25: Variação de torque em função do tempo para PEAD e os sistemas obtidos por diferentes cargas MMT, OMMT e RCP com percentual de (a) 1%, (b) 3%, (c) 6% e (d) 9%.....	65
Figura 26: Módulo de elasticidade do PEAD e seus sistemas obtidos por diferentes cargas MMT, OMMT e RCP com percentual de 1, 3, 6 e 9%.....	68
Figura 27: Resistência à tração do PEAD e seus sistemas obtidos por diferentes cargas MMT, OMMT e RCP com percentual de 1, 3, 6 e 9%.....	69
Figura 28: Resistência ao impacto do PEAD e seus sistemas obtidos por diferentes cargas MMT, OMMT e RCP com percentual de 1, 3, 6 e 9%.....	70
Figura 29: Curvas TG do PEAD e seus sistemas obtidos por diferentes cargas MMT, OMMT e RCP com percentual de (a) 1%, (b) 3%, (c) 6% e (d) 9%.....	71
Figura 30: Curvas DSC obtidas durante o resfriamento do PEAD e seus sistemas obtidos por diferentes cargas MMT, OMMT e RCP com percentual de (a) 1%, (b) 3%, (c) 6% e (d) 9%.....	75
Figura 31: Curvas DSC obtidos durante o aquecimento do PEAD e seus sistemas obtidos por diferentes cargas MMT, OMMT e RCP com	

percentual de (a) 1%, (b) 3%, (c) 6% e (d) 9%.....	75
Figura 32: Taxa de queima do PEAD e seus sistemas obtidos por diferentes cargas MMT, OMMT e RCP com percentual de (a) 1%, (b) 3%, (c) 6% e (d) 9%.....	77
Figura 33: Índice de oxigênio do PEAD e seus sistemas obtidos por diferentes cargas MMT, OMMT e RCP com percentual de (a) 1%, (b) 3%, (c) 6% e (d) 9%.....	79
Figura 34: Representação do processo de combustão no nanocompósito de PEAD/OMMT em calorímetro de cone (a) corpo de prova de PEAD/PE-g-MA/OMMT, (b) pré-aquecimento, pirólise sem chama e ignição, (c) combustão com chama, (d) material em chamas (e) material ainda em processo de queima no calorímetro de cone (f) extinção da chama (g) incandescência e (h) resíduo carbonáceo.....	81
Figura 35: Curvas de taxa de liberação de calor (HRR) do PEAD e seus nanocompósitos com diferentes cargas MMT, OMMT e RCP e percentual de (a) 1%, (b) 3%, (c) 6% e (d) 9%.....	85
Figura 36: Macroimagens dos resíduos de nanocompósitos de PEAD: (a) 1% MMT, (b) 1% OMMT, (c) 1% RCP, (d) 3% MMT, (e) 3% OMMT, (f) 3% RCP (g) 6% MMT, (h) 6% OMMT, (i) 6% RCP, (j) 9% MMT, (l) 9% OMMT e (m) 9% RCP.....	87
Figura 37: Representação gráfica da quantidade de fumaça produzida por unidade de massa de material volatilizado do PEAD e seus nanocompósitos com diferentes cargas MMT, OMMT e RCP em percentual de (a) 1, (b) 3, (c) 6 e (d) 9%.....	90
Figura 38: Representação gráfica da produção de monóxido de carbono do PEAD e seus nanocompósitos com diferentes cargas MMT, OMMT e RCP em percentual de (a) 1%, (b) 3%, (c) 6% e (d) 9%.....	91
Figura 39: Representação gráfica da produção de dióxido de carbono do PEAD e seus nanocompósitos com diferentes cargas MMT, OMMT e RCP em percentual de (a) 1%, (b) 3%, (c) 6% e (d) 9%.....	92

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ASMLR - Taxa Média Específica de Perda de Massa [$\text{g s}^{-1} \text{m}^{-2}$]

BUN - Bentonit União Nordeste

CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

CETL - Coeficiente de Expansão Térmica Linear

CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

COP - Produção de CO [kg kg^{-1}]

CR - Resíduo Carbonáceo [%]

CTC - Capacidade de Troca de Cátion

DRX - Difração de Raios X

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial

DTG - Derivada da Termogravimetria

d_{001} - Distância Interplanar Basal

FRX - Fluorescência de Raios X

HRR - Taxa de Liberação de Calor [kW m^{-2}]

INEGI - Instituto de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial

LOI - Índice de Oxigênio [%]

MEHC - Calor Efetivo de Combustão Médio [MJ kg^{-1}]

MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MHRR - Taxa Média de Liberação de Calor [kW m^{-2}]

MLR - Taxa de Perda de Massa [g s^{-1}]

MMT - Montmorilonita

MSEA - Área de Extinção Específica Média [$\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$]

OMMT - Montmorilonita Organofílica e/ou Argila Organofílica

PE - Polietileno

PEAD - Polietileno de Alta Densidade

PEBD - Polietileno de Baixa Densidade
PE-g-MA - Polietileno Grafitizado com Anidrido Maléico
RCP - Retardante de Chama Comercial ou Antichama
SPR - Taxa de Produção de Fumaça [$\text{m}^2 \text{kg}^{-1} \text{s}^{-1}$]
TG - Termogravimetria
THR - Calor Total Liberado [MJ kg^{-1}]
TSP - Quantidade Total de Fumaça Produzida [$\text{m}^2 \text{kg}^{-1} \text{s}^{-1}$]
TTI - Tempo até a Ignição [s]
UL-94HB - Teste de Inflamabilidade Horizontal

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	01
2. OBJETIVO.....	03
2.1 Objetivo Geral.....	03
2.2 Objetivos Específicos.....	03
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	04
3.1 Nanotecnologia.....	04
3.2 Nanocompósitos poliméricos.....	04
3.2.1 Obtenção dos Nanocompósitos Poliméricos	05
3.2.2 Propriedades dos Nanocompósitos.....	08
3.2.3 Tipos de Cargas Nanométricas.....	12
3.2.4 Montmorilonita – Silicatos como Agentes de Reforço em Nanocompósitos.....	14
3.3 Polietileno.....	16
3.3.1 Características, Propriedades e Aplicações do PEAD	18
3.4 Retardante de Chama: Atuação e Aplicação	19
3.5 Processo de Combustão dos Polímeros.....	24
3.5.1 Inflamabilidade de PEAD e de Nanocompósitos.....	26
3.5.2 Risco de Materiais em Incêndios.....	30
3.6 Estado da Arte sobre Inflamabilidade de Materiais Poliméricos.....	35
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
4.1 Materiais.....	41
4.1.1 Argila.....	41
4.1.2 Sal Orgânico.....	41
4.1.3 Matriz Polimérica.....	41
4.1.4 Compatibilizante Polar.....	42
4.1.5 Retardante de Chama.....	42
4.2 Métodos.....	42
4.2.1 Experimentais.....	42
4.2.1.1 Preparação da Argila Organofílica	42
4.2.1.2 Preparação dos Sistemas PE/Compatibilizante/	

Argila e/ou PE/Compatibilizante/ Antichama.....	43
4.2.1.3 Caracterização Experimental dos seguintes Materiais: Argila, antichama, PEAD e Sistemas de Nanocompósitos.	44
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
5.1 Caracterização do Sal quaternário de amônio Praepagen WB®	49
5.1.1 Termogravimetria (TG).....	49
5.2 Caracterização das argilas MMT e OMMT.....	51
5.2.1 Fluorescência de raios X (FRX).....	51
5.2.2 Difração de raios X (DRX).....	52
5.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	54
5.2.4 Termogravimetria (TG).....	55
5.3 Caracterização do Retardante de Chama.....	56
5.3.1 Difração de raios X (DRX).....	56
5.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	58
5.3.3 Termogravimetria (TG).....	58
5.4 Caracterização dos Sistemas PEAD/Compatibilizante/Argila e PEAD/Compatibilizante/Antichama	60
5.4.1 Difração de raios X (DRX).....	60
5.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	61
5.4.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	64
5.4.4 Caracterização Reológica.....	65
5.4.5 Propriedades Mecânicas.....	66
5.4.6 Termogravimetria.....	71
5.4.7 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	73
5.4.8 Teste de Inflamabilidade Horizontal UL 94 HB.....	76
5.4.9 Índice de Oxigênio (LOI).....	78
5.4.10 Calorímetro de Cone.....	81
6. CONCLUSÕES	95
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	97
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	98
APÊNDICE A.....	111
APÊNDICE B.....	112

APÊNDICE C.....	113
APÊNDICE D.....	115
APÊNDICE E.....	116
APÊNDICE F.....	117
ANEXO A.....	118
ANEXO B.....	119
ANEXO C	123

1 INTRODUÇÃO

Os materiais poliméricos têm sido muito utilizados em diversos setores. Aliado aos problemas que ocorrem a cada ano envolvendo incêndios em ambientes domésticos ou coletivos, há a necessidade urgente de se estabelecer códigos, leis e normas que permitam cobrir as carências de orientação, fiscalização e controle quanto ao uso de polímeros tanto em materiais de construção, quanto em móveis, equipamentos e acessórios.

Diante desse fato, atualmente tem-se estudado a inflamabilidade de diversos polímeros e sistemas com o intuito de se melhorar a retardância à chama. Dentre eles, o polietileno de alta densidade (PEAD) com uma carga nanométrica, em geral, argila bentonítica, tem sido investigado. A produção eficiente em nanocompósitos de polietileno e argila pode resultar em uma maior competitividade e margens de lucro para as indústrias no que diz respeito à inflamabilidade.

Neste contexto, esta pesquisa visa preparar nanocompósitos pela técnica de intercalação por fusão a partir de PEAD/argila bentonítica/compatibilizante, como também o PEAD/antichama, com o objetivo de diminuir a inflamabilidade do PEAD. Para tanto, o desempenho dos materiais é avaliado para aplicações de engenharia na área de retardantes de chama. Esta linha de pesquisa com argila bentonítica regional contrasta com os trabalhos convencionais nessa área, onde geralmente se utilizam argilas organofílicas comerciais e importadas, que são produtos de custo elevado.

Dando continuidade ao estudo desenvolvido por Barbosa (2009), que utilizou a mesma matriz polimérica e 3% de argila sem tratamento (MMT) e organofílica (OMMT), foi observado que os nanocompósitos com OMMT apresentaram redução da inflamabilidade em aproximadamente 29%. No estudo em questão, foi avaliado o comportamento de inflamabilidade do PEAD com 1, 3, 6 e 9% de argilas MMT e OMMT e, também um antichama comercial (RCP). O intuito deste estudo é avaliar a influência da concentração de argila e do antichama comercial nas propriedades de inflamabilidade do PEAD.

Desta forma, a pesquisa tem como motivação gerar informações úteis a partir de dados experimentais para o estudo e avaliação do processo de

combustão em nanocompósitos de polietileno de alta densidade, sem alterar a processabilidade e propriedades mecânicas finais, possibilitando o desenvolvimento desses materiais com melhores propriedades antichama. Isto porque os nanocompósitos apresentam vantagens sobre os polímeros com aditivos retardantes de chama tradicionais, uma vez que pequenas quantidades de argilas modificadas organicamente são usadas como reforços para os nanocompósitos, melhorando as propriedades mecânicas, térmicas, de barreira e de inflamabilidade em relação às propriedades dos polímeros virgens e dos compósitos convencionais.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo estudar os sistemas de polietileno de alta densidade/argila bentonítica sem tratamento e tratada organicamente e o sistema com adição de antichama comercial.

2.2 Objetivos Específicos

No intuito de se atingir o objetivo geral foi necessário definir objetivos específicos, que são os seguintes:

- Tratar a argila com sal quaternário de amônio para torná-la organofílica e caracterizar as argilas e o antichama por: FRX (apenas as argilas), DRX, MEV e TG.
- Obter os sistemas PEAD com argila e antichama em extrusora dupla rosca corrotacional e fazer um estudo comparativo entre os sistemas com MMT, OMMT e RCP.
- Caracterizar estruturalmente os sistemas obtidos por diferentes técnicas: microscopia eletrônica de transmissão (MET), difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).
- Avaliar o comportamento reológico dos sistemas em Reômetro de Torque; estudar o comportamento mecânico: tração e impacto dos sistemas obtidos e, caracterizá-los termicamente por TG e DSC.
- Avaliar a inflamabilidade do PEAD e dos sistemas por meio de testes de queima na posição horizontal (UL-94HB), a partir do índice de oxigênio (LOI) e, por meio do ensaio de calorimetria de cone, como também investigar a emissão de fumaça.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Nanotecnologia

A nanotecnologia visa à compreensão e o controle da matéria na escala nanométrica, ou seja, é o estudo da natureza na organização da matéria molécula por molécula. Para ter uma noção de tamanho, um átomo mede cerca de 2 décimos de um nanômetro, a molécula de um vírus tem em torno de 100 nm e um fio de cabelo humano em torno de 30.000 nm (PEDROZO e BORGHETTI, 2005; DURAN et al., 2006; KALAITZIDOU et al., 2007).

A síntese e o controle dos materiais em escala nanométrica antecipam a fabricação e o controle da estrutura da matéria num nível molecular e representa o início de uma nova e revolucionária era, onde se pode ter acesso a novas propriedades e comportamento de materiais e de dispositivos de modo nunca visto. Por exemplo, metais nanoestruturados são mais dúcteis que os metais convencionais, podendo ser usados nos mais variados tipos de aplicações, principalmente na soldagem a frio. O carbono na forma de grafite (como o do lápis) é macio e maleável, em nanoescala pode ser mais resistente do que o aço e seis vezes mais leve (PEDROZO e BORGHETTI, 2005; DURAN et al., 2006).

O interesse e desenvolvimento da nanotecnologia nas últimas décadas levaram a um crescimento pela área de nanocompósitos devido às propriedades especiais apresentadas por estes materiais. Não apenas, por estes possibilitarem a obtenção das propriedades equivalentes à dos compósitos tradicionais, mas também por exibirem propriedades ópticas, elétricas e magnéticas únicas (WILSON et al., 2002).

3.2 Nanocompósitos Poliméricos

Nanocompósitos são materiais multifásicos nos quais uma das fases possui dimensões nanométricas de 1 – 500 nm em pelo menos um dos eixos geométricos da partícula. Devido à sua estrutura nanométrica, essa nova classe de materiais pode apresentar propriedades únicas, diferentes dos

compósitos convencionais e dos seus constituintes, gerando novas tecnologias e oportunidades de negócios (GIANNELIS, 1996).

Os compósitos são basicamente um material em cuja composição entra dois ou mais tipos de materiais diferentes, ou seja, constitui uma classe de materiais heterogêneos, podendo ser ou não poliméricos, em que um dos componentes, descontínuo, dá a principal resistência ao reforço (componente estrutural), e o outro, contínuo, é o meio de transferência dessa carga (componente matricial). Esses componentes se descaracterizam completamente, apesar disso, atuam concertadamente, e as propriedades do conjunto são superiores às de cada componente individual. A interface entre eles tem influência dominante sobre as suas características (SCHMIDT et al., 2002).

Já os nanocompósitos poliméricos são uma classe de materiais híbridos compostos de uma matriz polimérica orgânica na qual contém quantidades relativamente pequenas (tipicamente < 10%) de nanopartículas inorgânicas dispersas (ZHU et al., 2001; SCHAEFER, 2007). Diferentes tipos de cargas em dimensões nanométricas têm sido utilizadas para preparar nanocompósitos sendo: grafite, argila, sílica, nanotubos de carbono entre outras (GOPAKUMAR e PAGÉ, 2004; SCHAEFER, 2007).

A primeira demonstração prática das vantagens dos nanocompósitos contendo camadas de silicatos dispersas individual e uniformemente em uma matriz polimérica foi feita por pesquisadores da Toyota do Japão usando Nylon-6 (OKADA et al., 1988; USUKI et al., 1993). Eles obtiveram Nylon-6 através da polimerização intercalativa da ϵ -caprolactama, resultando em nanocompósitos esfoliados com um aumento significativo do módulo de Young e da tensão de ruptura, mesmo com pouca carga de argila.

Uma das vantagens dos nanocompósitos poliméricos em relação aos compósitos convencionais é que os nanocompósitos podem apresentar propriedades mecânicas e térmicas similares ou superiores aos compósitos convencionais mesmo utilizando uma quantidade baixa de argila. O sucesso na obtenção de tal desempenho consiste na habilidade em esfoliar e dispersar, individualmente, as camadas de silicato, com alto fator de forma, dentro da matriz polimérica (WANG et al., 2004).

3.2.1 Obtenção dos Nanocompósitos Poliméricos

A produção de nanocompósitos de polímero/argila pode ser realizada por três métodos de preparação, de acordo com o material de partida e a técnica de processamento (RAY e OKAMOTO, 2003). São eles:

- a) Intercalação por fusão: Normalmente envolve o cisalhamento de uma mistura de polímero e silicatos lamelares. A mistura de polímeros e silicatos lamelares – que normalmente são organicamente modificados – é feita em uma temperatura acima do ponto de fusão do polímero. Esse método oferece as seguintes vantagens: não requer o uso de solventes orgânicos e é compatível com processos industriais, como a extrusão e a moldagem por injeção (GIANNELIS et al., 1996).

- b) Polimerização in-situ: o silicato lamelar é inchado no monômero líquido ou em uma solução monomérica, permitindo que a polimerização ocorra entre as lamelas. A polimerização pode ser iniciada por calor, por radiação, por difusão do iniciador escolhido, ou por um catalisador fixado entre as lamelas por troca iônica.

- c) Intercalação do polímero em solução: é baseado em um solvente no qual o polímero é solúvel ou dispersável e os silicatos lamelares são inchados. O silicato lamelar é primeiro inchado com o solvente; então o polímero é misturado na dispersão de silicatos lamelares, dissolvendo-se ou dispersando-se, difundindo suas cadeias poliméricas entre as camadas de argila. Quando o solvente é removido, as estruturas intercaladas são mantidas, resultando em nanocompósitos. Esse método normalmente usa solventes orgânicos e argilas organofílicas.

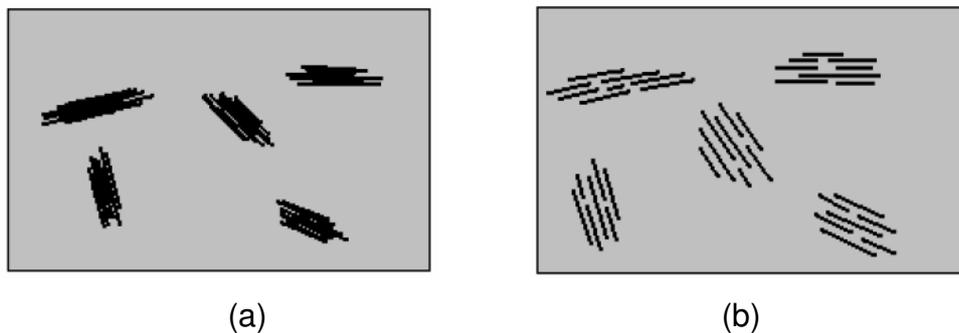
Dependendo da força de interação interfacial entre a matriz polimérica e o silicato lamelar, dois principais tipos de nanocompósitos de polímeros e silicato lamelares podem ser obtidos, são eles (Figura 1):

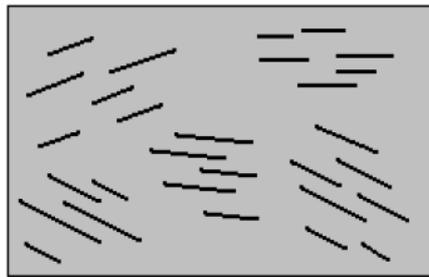
Nos nanocompósitos intercalados a inserção de polímero na estrutura dos silicatos lamelares ocorre em proporções regulares, resultando em um espaçamento interlamelar homogêneo, independente da razão de polímero/argila. Nesse tipo de material a espessura da camada intercalada corresponde a poucas camadas atômicas.

Nos nanocompósitos esfoliados ou delaminados as camadas individuais de argila estão separadas por uma matriz polimérica contínua. As distâncias entre pares de lamelas variam muito dependendo da carga de argila. Normalmente o conteúdo de argila em um nanocompósito esfolheado é muito menor que em um nanocompósito intercalado. Os nanocompósitos esfolheados por sua vez podem ser classificados de acordo com o grau de ordem entre as lamelas em: nanocompósitos esfoliados ordenados quando as lamelas estiverem preferencialmente dispostas em uma mesma direção ou desordenadas se as lamelas estiverem orientadas ao acaso.

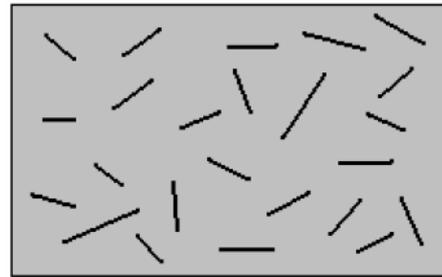
A Figura 1 ilustra um esquema das estruturas de compósitos que podem ser formadas por polímeros e silicatos lamelares.

Figura 1: Representação esquemática do (a) compósito convencional, (b) nanocompósito intercalado, (c) nanocompósito esfoliado ordenado e (d) nanocompósito esfoliado desordenado (RAY e OKAMOTO, 2003).





(c)



(d)

O mecanismo de esfoliação pode ser descrito em dois estágios, inicialmente o polímero entra nas galerias das lamelas através do transporte do polímero puro para dentro dos espaços interlamelares. Este mecanismo envolve a capacidade de difusão das cadeias para dentro das galerias, e está relacionado com a afinidade física ou química dos componentes.

Posteriormente, os tactóides de lamelas são esfoliados através de cisalhamento e escorregamento das lamelas com o aumento do contato das folhas com o polímero. No caso de não ocorrer à difusão do polímero nas lamelas da nanocarga (fraca interação entre ambos) ocorrerá somente a quebra dos agregados de tactóides em fragmentos menores, mas ainda ordenados (WANG et al., 2004).

3.2.2 Propriedades dos Nanocompósitos

As cargas com dimensões nanométricas (1 a 500 nm) apresentam uma área superficial muito elevada, promovendo uma maior dispersão na matriz polimérica e ocasionando uma melhor interação entre os componentes. Devido a essas melhorias em suas propriedades, o nanocompósito originado apresentará um elevado desempenho com uma quantidade muito pequena de carga.

Conforme a aplicação pretendida, podem ser usados diversos tipos de cargas. Os nanocompósitos apresentam aplicações nas mais diversas áreas, tais como catálise, optoeletrônica, dispositivos magnéticos, tintas e revestimentos, e materiais retardantes de chama (FEDULLO et al., 2007; TAVERES, 2009).

Essa família de materiais exhibe frequentemente melhorias notáveis em diversas propriedades, quando comparadas às dos polímeros puros ou micro e macro-compósitos, destacando-se melhorias nas propriedades mecânicas e térmicas, diminuição da permeabilidade a gás e da inflamabilidade (RAY e OKAMOTO, 2003).

A matriz polimérica é, usualmente, componente de relativa baixa rigidez e resistência, porém possui razoável tenacidade, baixa densidade e coeficiente de expansão térmica superior ao do componente de reforço que possui alto módulo e resistência, porém é normalmente frágil.

A interface polímero/reforço é um fator crítico que determina até que ponto as propriedades mecânicas em potencial do compósito serão atingidas e mantidas durante o seu uso em serviço. A interface deve apresentar características físicas e químicas adequadas para promover uma eficiente transferência de tensão da matriz para o agente de reforço (CHAWLA, 1987; CASTELLANOS, 2001). As tensões localizadas se concentram normalmente na interface ou próximo desta e dependendo das interações na interface polímero/reforço as tensões podem atuar como foco para uma falha prematura.

Pode-se, então, inferir que as propriedades finais dos nanocompósitos dependerão de:

- Propriedades características individuais dos seus componentes;
- Concentração relativa dos componentes;
- Natureza da interface e da região de interface polímero/reforço;
- Eficiência do processo de composição/compostagem.

Além dos nanocompósitos apresentarem excelente desempenho nas propriedades mecânicas, propriedades citadas a seguir também são modificadas (KARIAN, 2003; AJAYAN et al., 2003):

- a) Propriedades de barreira: os nanocompósitos apresentam propriedades de barreira devido à dificuldade que impõem à difusão dos gases. Isto ocorre, pois as nanocargas apresentam baixa permeabilidade a gases fazendo com que os gases tenham que percorrer um caminho tortuoso entre as lamelas para que haja

difusão. Esta propriedade de barreira será mais eficiente quando melhor dispersa estiver a nanocarga na matriz, ou seja, em uma morfologia esfoliada.

- b) Coeficiente de expansão térmica linear (CETL): uma maior estabilidade dimensional é alcançada com o uso de nanocargas que apresentam baixo CETL. Isto ocorre, pois as nanocargas ao terem baixa expansão térmica restringem o movimento do polímero que se encontra em suas adjacências e, portanto resulta em uma menor expansão de todo o material. Este efeito, quando muito pronunciado, pode causar um efeito indesejado uma vez que a restrição da matriz pode causar tensões internas e, posteriormente, a falha prematura do material.
- c) Estabilidade térmica: a estabilidade térmica alcançada pelos nanocompósitos está associada ao efeito de barreira. A dificuldade de difusão do oxigênio (agente de degradação) no nanocompósito auxilia na maior estabilidade térmica destes materiais assim como a restrição da saída dos voláteis formados pela decomposição, resultando em um material que suporta por mais tempo a degradação.
- d) Condutividade elétrica: nanocargas condutoras podem aumentar esta propriedade ao nanocompósito. A condutividade é alcançada quando uma rede tridimensional de nanocargas condutoras é formada dentro do material. Assim, devido ao menor tamanho de partícula das nanocargas, o espaço interpartícula é diminuído com relação aos compósitos convencionais e a condutividade é alcançada a menores teores de nanocarga.

As nanopartículas podem inibir ou retardar a degradação da matriz polimérica (AJAYAN et al., 2003; BARBOSA, 2009), pois, quanto maior a intensidade da intercalação das cadeias poliméricas entre as camadas de argila, maior a estabilidade térmica do material. Outro fator que deve ser

considerado é que a argila possui a capacidade de adsorver pequenas moléculas em sua superfície, tais como as moléculas de oxidantes e isso tornam a matriz mais suscetível à degradação (BARBOSA, 2009). De um modo geral, os nanocompósitos de argilas organofílicas apresentam uma faixa de temperatura de degradação conforme a Tabela 1 (LEWIN et al., 2006).

Zhang et al. (2005) observaram em estudos com nanocompósitos de PE/argila, que a argila organofílica tem duas funções antagônicas na estabilidade térmica dos nanocompósitos polímero/argila: uma, é o efeito de barreira exercido pela argila que pode melhorar a estabilidade térmica e a outra é o efeito catalítico da argila que pode provocar a degradação da matriz polimérica diminuindo a estabilidade térmica do nanocompósito.

Tabela 1: Faixa de temperatura de degradação dos nanocompósitos (LEWIN et al., 2006).

Faixa de Temperatura (°C)	Material Decomposto
Até 200°C	Água, solventes orgânicos presentes e desagregação das moléculas do sal quaternário de amônio.
250 - 300°C	Decomposição do agente compatibilizante
210 - 410°C	Decomposição do sal quaternário de amônio (primeiro as frações em excesso, depois a fração que está entre as camadas de argila)
500 - 700°C	Dehidroxilação das camadas de argila
700 - 1000°C	Decomposição de material carbonáceo formado

Em diversas áreas de aplicação, os nanocompósitos competem com os compósitos tradicionais. Contudo, algumas propriedades complexas alcançadas pelos nanocompósitos fazem deles únicos. Estes materiais podem ser aplicados na indústria automobilística devido às boas propriedades mecânicas, baixa densidade e retardo à chama; em embalagens devido as

propriedades de barreira, anti-estáticas e condutoras e na área médica devido à biocompatibilidade, (FISCHER, 2003; FEDULLO et al., 2007).

No entanto, o melhoramento destas propriedades depende de vários fatores tais como: razão de aspecto da carga, grau de dispersão e orientação na matriz, adesão na interface carga-matriz, tipo de equipamento de mistura (configuração e velocidade da rosca, no caso de extrusora) condições de processamento, entre outros (ZHU et al., 2001; ARAÚJO et al., 2004; BARBOSA, 2005; ARAÚJO et al., 2006).

3.2.3 Tipos de Cargas Nanométricas

Cargas são aditivos de estruturas inorgânicas e/ou orgânicas (silicatos lamelares, nanopartículas metálicas, nanotubos de carbono) de dimensões nano, mili e micrométricas capazes de melhorar uma série de propriedades físicas do polímero como: tenacidade, estabilidade térmica, dureza, e em muitos casos, também reduzir o custo do produto final.

A adição de uma carga nanométrica a matriz polimérica, geralmente leva a uma acentuada melhoria nas propriedades térmicas, mecânicas e de permeação, quando comparados aos polímeros puros ou compósitos convencionais (MARINI et al., 2010). A compatibilidade química entre a carga e a matriz pode influenciar tanto na dispersão da fase dispersa na matriz quanto na adesão entre as suas fases.

Uma das maneiras mais conhecidas de conferir uma maior resistência mecânica ao polímero é a incorporação de cargas inorgânicas, devido ao elevado módulo (resistência à deformação) apresentado por estes materiais. As principais cargas para plásticos são: carbonato de cálcio (precipitado ou natural), talco, alumina trihidratada, caulim, sílica, mica e as diversas fibras, que são as cargas para reforço (BARBOSA, 2009).

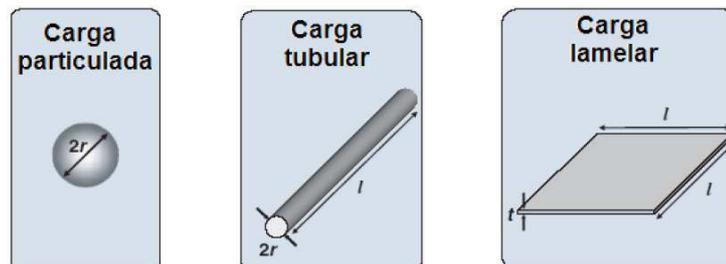
Em geral, as propriedades dos nanocompósitos são decorrentes do tipo de interação entre a matriz e o componente estrutural. Uma dispersão homogênea das partículas nos polímeros é necessária, porém, muito difícil, porque as partículas tendem a se aglomerar.

Devido à natureza geralmente hidrofóbica da matriz polimérica e hidrofílica das cargas inorgânicas, a afinidade química interfacial entre esses

constituintes dos nanocompósitos é bastante reduzida. Uma solução encontrada para esse problema é a compatibilização desses materiais através da modificação química superficial de um dos componentes. Pode-se modificar o polímero, inserindo um monômero hidrofílico a sua cadeia, ou dando um caráter hidrofóbico à superfície das cargas, por passivação orgânica. (FEDULLO et al., 2007).

Um dos exemplos de carga mais citados na literatura são as nanopartículas de sílica (SiO_2) que podem conferir maior resistência mecânica ou características retardantes de chama aos materiais (FEDULLO et al., 2007). Diversos estudos mostram resultados interessantes utilizando esta nanopartícula como reforço à matriz polimérica (WANG et al., 2006). Existem três tipos (estruturas) de nanocargas, a lamelar observada nas argilas, as fibras ou nanotubos (como os nanotubos de carbono) e as esféricas como a sílica, dióxido de titânio, etc. Estas estão representadas na Figura 2.

Figura 2: Diferentes estruturas das nanocargas (TEDESCO, 2007).



As esféricas – como a sílica – possuem as três dimensões nanométricas com um diâmetro < 100 nm, sendo isodimensionais. Os nanotubos – como os nanotubos de carbono e as nanofibras de celulose – possuem duas dimensões em nanômetros (espessura e largura). As nanocargas em forma de lamelas ou folhas – como o grafite e as argilas – possuem apenas uma dimensão na escala nanométrica com espessura na ordem de 1 nm (DEBELAK e LAFDI, 2007).

Dentre os vários tipos de nanocargas que estão sendo desenvolvidas e estudadas atualmente, um dos tipos mais pesquisados são as argilas, devido à sua fácil disponibilidade e baixo custo. As propriedades dos materiais

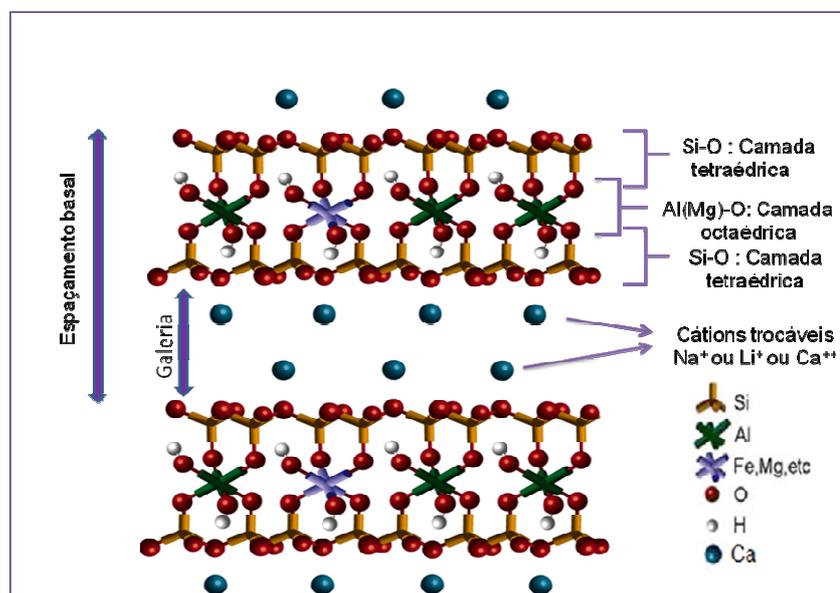
poliméricos podem ser realçadas drasticamente incorporando estes silicatos em concentrações baixas.

As cargas minerais do tipo bentonita que são abundantes na região da Paraíba, podem ser utilizadas em nanocompósitos/nanoblendas o que é viável do ponto de vista tecnológico (ARAÚJO et al., 2004; BARBOSA, 2005; ARAÚJO et al., 2006; BARBOSA, 2007; ARAÚJO e MÉLO, 2012).

3.2.4 Montmorilonita – Silicatos como Agentes de Reforço em Nanocompósitos

As argilas são materiais de baixo custo, que podem ser encontrados em quase toda a extensão da crosta terrestre em quantidades elevadas. Isso pode ser atribuído ao fato dos principais elementos que formam a argila (O, H, Si, Al, Fe, Ti, Ca, Mg, K e Na) serem os elementos mais abundantes da crosta terrestre, totalizando 99,17 % da massa da crosta. Estes materiais são natural, terroso, de granulação fina, formado essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. A argila é formada por íons oxigênio e hidroxila coordenado tetraedricamente ao Si^{4+} e ao Al^{3+} (nos chamados grupos tetraédricos) e coordenado octaedricamente ao Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} e Fe^{2+} (nos grupos octaédricos) (BERGAYA e LAGALY, 2001), representados na Figura 3.

Figura 3: Representação da estrutura da montmorilonita (SILVA, 2009).



Os grupos tetraédricos são ligados entre si formando folhas contínuas chamadas folhas tetraédricas, assim como os grupos octaédricos também estão ligados entre si, nas folhas octaédricas. Os arranjos dos átomos nas folhas tetraédricas e octaédricas são tais que se ajustam e encaixam entre si formando camadas (ou lamelas) de espessura nanométrica. Essas camadas são compostas de duas ou mais folhas arranjadas de vários modos, os quais dão origem à maioria das estruturas fundamentais das argilas conhecidas (YALCIN e CAKMAK, 2004).

Todas as argilas são constituídas essencialmente de partículas cristalinas diminutas de um número restrito de minerais conhecidos como argilominerais. As argilas contêm além dos argilominerais, geralmente acessórios, tais como matéria orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo, pirita, mica, calcita, dolomita e outros minerais residuais, e podem conter também outros minerais não cristalinos. Os argilominerais são compostos por silicatos hidratados de Al e Fe, contendo ainda elementos alcalinos e alcalinos-terrosos, nos quais o magnésio, o ferro e outros íons metálicos podem substituir o alumínio em várias proporções (KARIAN, 2003).

Essas substituições resultam em uma grande diversidade de composições químicas gerando várias classes de filossilicatos ou silicatos laminados. O hidrogênio está normalmente presente nos grupos hidroxila e na água, ambos como parte da estrutura e/ou adsorvidos.

Os espaçamentos entre as camadas (galerias) são ocupados por cátions trocáveis, tipicamente Na^+ e/ou Ca^{2+} , os quais balanceiam a deficiência de carga resultante da substituição isomórfica parcial de Al^{3+} por íons metálicos de menor valência (SANTOS, 1989).

Geralmente, para permitir uma melhor interação da argila com polímeros orgânicos, os cátions tipicamente sódio presentes na superfície da montmorilonita, para balancear a carga negativa da camada de silicato de alumínio/magnésio, são trocados por moléculas orgânicas contendo um grupo de cátions, isto é, íons de alquilamônio, para produzir uma argila organofílica. Estes íons permitem reduzir a energia superficial da argila, melhorando a sua molhabilidade com a matriz polimérica além de facilitar a penetração das moléculas orgânicas entre as camadas da argila (VALENZUELA, 1999; CHO e PAUL, 2001).

3.3 Polietileno

O polietileno (PE) foi desenvolvido comercialmente em 1940, mas em 1933, Gilson e seus colaboradores da ICI (Imperial Chemical Industries), na Inglaterra, desenvolviam um programa de pesquisa sobre os efeitos de altas pressões, que ainda não havia sido utilizada, em reações químicas. Uma das experiências consistia em submeter etileno e benzaldeído a 1.400 atmosferas e 170°C. Terminada a operação acharam sobre as paredes do reator um sólido branco que foi identificado como polietileno (GUITIÁN, 1995).

Após a guerra, o PE passou a ser comercializado, porém, suas aplicações eram limitadas pelo fato da estrutura do material obtido nessas reações apresentar um elevado nível de ramificações na cadeia principal, tornando-o muito flexível e com baixo ponto de fusão, impedindo, por exemplo, seu uso em artefatos que necessitassem entrar em contato com água quente. Essa limitação só começou a ser superada em 1953, quando Carl Ziegler desenvolveu catalisadores organometálicos capazes de polimerizar o etileno de forma controlada e em condições menos drásticas de pressão e temperatura, produzindo um PE com cadeia menos ramificada e, conseqüentemente, fornecendo materiais mais rígidos e com maior temperatura de fusão, permitindo seu manuseio com água quente (OLLEY, 2011).

Ao mesmo tempo, Robert Banks e Paul Hogan desenvolveram o processo Phillips, o qual utilizava um sistema catalítico mais barato e fácil de manusear que os catalisadores de Ziegler, mas por outro lado, requeriam pressões maiores e, portanto, equipamentos mais sofisticados. Como ambos os processos apresentavam vantagens e desvantagens que se compensam, ambos são usados até hoje (OLLEY, 2011).

Ziegler ganhou o prêmio Nobel de 1963 por seu trabalho, juntamente com Giulio Natta, por isso, esses sistemas catalíticos são denominados “catalisadores de Ziegler-Natta” (OLLEY, 2011).

Os polietilenos produzidos sob alta pressão foram denominados Polietileno de Baixa Densidade (PEBD), pois apresentam baixo grau de cristalinidade devido ao elevado teor de ramificações da cadeia. Por contraste, os polietilenos obtidos pelo processo Phillips e de Ziegler-Natta, são denominados Polietileno de Alta Densidade (PEAD).

A primeira aplicação deste polímero foi nas indústrias elétricas, na fabricação de cabos submarinos e radares. Aproximadamente, a cada vinte anos, uma inovação importante no campo das olefinas veio ocorrendo (GUITIÁN, 1995).

O polietileno é um polímero parcialmente cristalino, flexível, cujas propriedades são acentuadamente influenciadas pela quantidade relativa das fases amorfa e cristalina. As menores unidades cristalinas, lamelas, são planares e consistem de cadeias perpendiculares ao plano da cadeia principal e dobradas em zig-zag, para cada 5 a 15 nm, embora haja defeitos que são pouco frequentes (DOAK, 1986, COUTINHO et al., 2003). Os polietilenos são inertes face à maioria dos produtos químicos comuns, devido à sua natureza parafínica, seu alto peso molecular e sua estrutura parcialmente cristalina..

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. No passado, o polietileno era classificado pela sua densidade e pelo tipo de processo usado em sua fabricação. Atualmente, os polietilenos são mais apropriadamente descritos como polietilenos ramificados e polietilenos lineares (MARTINS, 1999).

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 termoplásticos, onde os polietilenos se encaixam no patamar dos 40%.

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

O polietileno de alta densidade linear é altamente cristalino (acima de 90%), apresentando 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 g/mol (COUTINHO et al., 2003). O PEAD atende às aplicações que exigem rigidez, resistência mecânica e a solventes. Dessa forma, o uso por excelência do PEAD ocorre no setor de embalagens por sopro ou por injeção.

3.3.1 Características, Propriedades e Aplicações do PEAD

Em geral, o PEAD, possui baixa reatividade química. As regiões mais reativas das moléculas de PEAD são as duplas ligações finais e as ligações CH terciárias em ramificações. O PEAD é estável em soluções alcalinas de qualquer concentração e em soluções salinas, independente do pH, incluindo agentes oxidantes como KMnO₄ e K₂Cr₂O₇; não reage com ácidos orgânicos, HCl ou HF. Soluções concentradas de H₂SO₄ (>70%) sob elevadas temperaturas reagem vagorosamente com PEAD, produzindo sulfo-derivados (MILES e BRISTON, 1965).

À temperatura ambiente, o PEAD não é solúvel em nenhum solvente conhecido, apesar de muitos solventes, como xileno, por exemplo, causarem um efeito de inchamento. Sob altas temperaturas, em meio inerte ou no vácuo, resultam em ruptura e formação de ligações cruzadas nas cadeias poliméricas. Sob elevadas temperaturas, o oxigênio ataca a macromolécula reduzindo seu peso molecular. Sob baixas temperaturas, pode ocorrer degradação foto-oxidativa (especialmente com luz de $\lambda < 400$ nm). O PEAD é ligeiramente permeável a compostos orgânicos, tanto em fase líquida como gasosa. A permeabilidade à água e gases inorgânicos é baixa. É menos permeável a gases (CO₂, O₂, N₂) do que o PEBD (COUTINHO et al., 2003).

O processo de injeção do PEAD é utilizado para a confecção de baldes e bacias, bandejas para pintura, banheiras infantis, brinquedos, conta-gotas para bebidas, jarros d'água, potes para alimentos, assentos sanitários, bandejas, tampas para garrafas e potes, engradados, bóias para raias de piscina, caixas d'água, entre outros.

No processo de sopro, destaca-se a utilização na confecção de bombonas, tanques e tambores de 60 a 250 litros, onde são exigidas

principalmente resistência à queda, ao empilhamento e a produtos químicos, frascos e bombonas de 1 a 60 litros, onde são embalados produtos que requeiram alta resistência ao fissuramento sob tensão. Também é utilizado na confecção de frasco que requeiram resistência ao fendilhamento por tensão ambiental, como: embalagens para detergentes, cosméticos e defensivos agrícolas, tanques para fluido de freio e outros utilizados em veículos e na confecção de peças onde é exigido um produto atóxico, como brinquedos.

Por extrusão, o PEAD, é aplicado em isolamento de fios telefônicos, sacos para congelados, revestimento de tubulações metálicas, polidutos, tubos para redes de saneamento e de distribuição de gás, emissários de efluentes sanitários e químicos, dutos para mineração e dragagem, barbantes de costura, redes para embalagem de frutas, fitas decorativas, sacos para lixo, sacolas de supermercados e isolamentos de fios elétricos (COUTINHO et al., 2003; BARBOSA, 2009).

3.4 Retardante de chama: Atuação e Aplicação

Um retardante de chama é um agente químico que utilizado, sozinho ou misturado com água, reduz ou elimina a combustão de um determinado combustível (RIBEIRO et al., 2006). De acordo com CHANDLER et al. (1983), quando se começou a utilizar esses produtos, fazia-se distinção entre produtos retardantes e supressantes de fogo, considerando-se que os retardantes são produtos utilizados para aplicação sobre os combustíveis à frente do fogo que ainda não entraram em combustão, enquanto que os produtos supressantes são aplicados sobre as chamas na frente do fogo, nas operações de combate direto aos incêndios.

Os supressores de fumaça, além de redução da combustibilidade, liberam gases ou vapores que diluem os produtos formados durante a queima do material polimérico. A alumina trihidratada, o borato de zinco e os estانات de zinco são aditivos supressores de fumaça os quais, quando expostos a altas temperaturas, decompõem-se endotermicamente, absorvendo energia da chama, e liberando vapor de água, o que dilui o oxigênio necessário à manutenção da combustão, bem como os gases de combustão (RODOLFO et al., 2006).

Os primeiros relatos do uso de retardantes de chama datam de 450 a.C., quando os egípcios usavam o alumínio para reduzir a inflamabilidade da madeira. Os romanos, por volta de 200 a.C., também empregavam o alumínio com vinagre para reduzir o poder de combustão da madeira (HINDERSINN, 1990).

Os polímeros têm muitas aplicações nas indústrias de transporte, área onde o comportamento de materiais sob condições de fogo é crucial para a segurança pessoal e para as propriedades dos materiais. 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 (FLAME RETARDANTS: WORLD MARKETS, 2000).

Os principais campos de aplicação dos antichamas são as indústrias eletroeletrônicas e de construção civil. Exemplos de artigos produzidos são isolantes de fios e cabos, instalações telefônicas, gabinetes de televisão e de aparelhos de som, partes internas de autos e aeronaves, tanques de combustíveis e de armazenamento, coberturas de telhados, janelas, móveis, carpetes e muitas outras aplicações (ZANIN, 1991; JANG e LEE, 2001; SAIN, 2004).

Os compostos de molibdênio também são conhecidos como aditivos para formulações de baixa densidade de fumaça. Estudos têm mostrado que os molibdatos agem na fase sólida, já que grande parte do molibdênio é encontrada no resíduo carbonoso (WEIL, 2006).

Atualmente, não se faz mais a distinção entre supressor de fumaça e retardador de chama, visto que a maioria dos produtos químicos é utilizada para os dois propósitos e, portanto, o termo retardante de chama é empregado para todos os produtos químicos utilizados no combate aos incêndios para a extinção do fogo (LIODAKIS et al., 2002; RIBEIRO et al., 2006).

Os retardantes de chama são adicionados durante ou após o processo de fabricação a fim de tornar os materiais resistentes ao fogo ou a altas temperaturas, inibindo ou prevenindo o processo de combustão, reduzindo o risco de lesões em casos de incêndio (BSEF, 2010).

A demanda de retardantes de chama vem crescendo substancialmente. Existem hoje mais de 175 substâncias químicas classificadas como retardantes

de chama, sendo o grupo dos halogenados (bromados e clorados) e dos não halogenados (derivados de fósforo, nitrogênio e melaminas) exemplos de compostos amplamente utilizados. Os compostos halogenados, clorados ou bromados, podem ser enriquecidos com trióxido de antimônio e, possuem fórmulas adaptáveis à quase todos os polímeros, além de possuírem baixo custo e excelente desempenho contra a propagação de chamas. Por outro lado, devido à sua alta toxicidade, podem desencadear vários efeitos tóxicos, além de produzirem grande quantidade de fumaça e gases tóxicos, tais como, dioximas e furanos, durante incêndios (DARNERUD et al., 2007).

Os retardantes de chama reduzem a capacidade de propagação da chama, e quando aplicados em alguns materiais poliméricos, aumentam a tendência para a auto-extinção. Nessa classe de aditivos destacam-se os compostos de antimônio, as parafinas cloradas e os plastificantes fosfatados. Todos estes aditivos agem principalmente na etapa de pirólise, capturando e estabilizando os radicais livres formados e evitando a propagação de reação de combustão (RODOLFO et al., 2006).

A aplicação de um determinado tipo de antichama depende do polímero, do uso final, do processamento e de outros aditivos presentes.

Os antichamas inorgânicos representam mais de 50% do consumo. Os mais empregados são: alumina trihidratada, hidróxido de magnésio e trióxido de antimônio. A alumina trihidratada é o agente retardante de chama mais utilizado e o seu consumo correspondem a 50% do volume total de todos os retardantes de chama consumidos no mundo (CANAUD et al., 2004). A alumina trihidratada é largamente empregada em materiais processados em temperaturas abaixo de 259 °C. Na temperatura entre 250 e 300 °C o hidróxido de alumínio se decompõe endotermicamente (MOREIRA et al., 1991).

As principais vantagens da utilização da alumina trihidratada são o baixo custo e a baixa toxidez, decorrente da não liberação de gases tóxicos ou substâncias corrosivas durante a queima, agindo simultaneamente como retardante de chama e supressor de fumaça.

Os antichamas orgânicos compreendem basicamente dois tipos e cujos mecanismos de atuação são substancialmente diferentes. São eles: compostos com halogênios (compostos clorados e bromados) e compostos contendo fósforo.

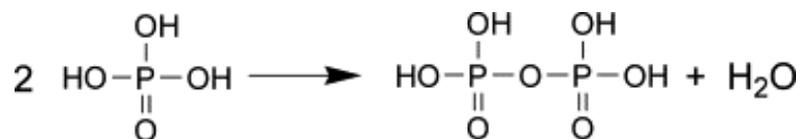
Os compostos clorados são representados pelas parafinas cloradas com 20 a 70 % de cloro, cuja eficiência aumenta com o teor de cloro. São mais baratos do que os bromados, entretanto são pelo menos duas vezes mais eficientes do que os clorados e, como são utilizados em menores quantidades, afetam menos as propriedades mecânicas dos polímeros.

Os compostos bromados são indicados em plásticos de engenharia como poliamidas e poliésteres. Os principais exemplos de compostos bromados são: dibromo, pentaertritol, hexabromo ciclohexano, tetrabromobisfenol, dentre outros.

Os produtos retardante de chama à base de fósforo são amplos, incluindo os fosfatos, fosfonatos, fosfinatos, óxidos de fosfina e fósforo vermelho. Estes agentes retardadores podem ser utilizados como aditivos ou incorporado na cadeia do polímero durante a sua síntese, e são conhecidos como sendo ativo na fase condensada que envolve o polímero e na fase gasosa que envolve a chama (LAOUTID et al., 2009).

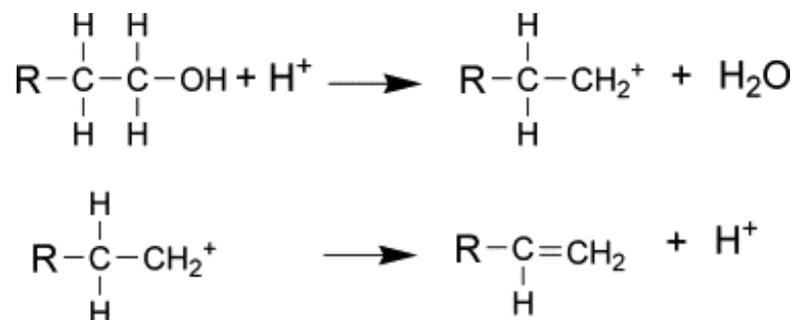
Na fase de condensado, os retardantes de chama a base de fósforo são particularmente eficazes nos polímeros que tem presença de oxigênio em sua estrutura, a maioria deles, decompõem-se formando ácido fosfórico, que se condensa para produzir estruturas de pirofosfato e libera água como representado na Figura 4.

Figura 4: Condensação do ácido fosfórico formando a estrutura do pirofosfato.



A água liberada enfraquece a fase gasosa oxidante. Além disso, o ácido fosfórico e ácido pirofosfórico, podem catalisar uma reação de desidratação de álcool que conduzem à formação de carbocátion e dupla ligação carbono-carbono (Figura 5). A alta temperatura que pode resultar na geração de estruturas reticuladas ou carbonizada (LAOUTID et al., 2009).

Figura 5: Formação da dupla ligação carbono-carbono após desidratação do álcool.



A temperatura elevada, os ácidos orto e pirofosfórico são transformados em ácido metafosfórico. Os ânions fosfatos, tornando-se parte dos resíduos carbonizados, na formação da camada carbonácea. Esta camada protege o polímero das chamas da seguinte maneira:

- a) Reduz a volatilização de combustível e preveni a formação de novos radicais livres;
- b) Reduz a difusão de oxigênio, o que diminui a combustão;
- c) Isola o polímero do calor.

Retardantes de chama à base de fósforo pode também volatilizar para a fase gasosa, para formar radicais ativos (PO_2^* , PO^* e HPO^*), e atuar como captadores de radicais H^* e OH^* . Compostos fosforados voláteis estão entre os inibidores de combustão mais eficientes são, em média, cinco vezes mais eficazes do que os bromados e 10 vezes mais eficazes do que os clorados.

Naturalmente, hoje há uma tendência ao uso de produtos isentos de halogênios ou pelo menos na forma de combinações, de modo a reduzir ao máximo o teor desses elementos (LAOUTID et al., 2009).

Dependendo de sua natureza, os agentes antichamas podem atuar quimicamente e/ou fisicamente na fase sólida, líquida ou gasosa com vários materiais como: poliolefinas, PVC, poliésteres, ABS, plásticos de engenharia, poliuretanas, borrachas e elastômeros, dentre outros (MOREIRA et al., 1991).

3.5 Processo de Combustão dos Polímeros

Define-se combustão como uma rápida reação de oxidação que gera calor e luz, ou apenas calor, ou ainda, uma lenta oxidação acompanhada por uma pequena liberação de calor e nenhuma luz. Estas definições enfatizam a importância das reações químicas na combustão, e também mostram o porquê de o processo de combustão ser tão importante. A combustão transforma a energia armazenada nas ligações químicas em calor (TURNS, 2000).

Todos os polímeros orgânicos são combustíveis uma vez que quando o calor em quantidade suficiente lhes é fornecido, sofrem decomposição térmica, e os produtos desta reação de degradação se queimam.

O processo de combustão dos materiais plásticos e também de outros materiais de natureza orgânica pode ser dividido em cinco estágios: aquecimento, pirólise, ignição, combustão e extinção.

Durante o aquecimento, o calor de uma fonte externa é fornecido ao material, de forma que sua temperatura seja progressivamente aumentada. Na pirólise, os diferentes componentes do material atingem a sua temperatura de decomposição e uma série de compostos passa a ser liberados. Dentre estes compostos podem ser citados os gases combustíveis, gases não-inflamáveis (vapor d'água e dióxido de carbono), líquidos, partículas sólidas (fuligem e cargas minerais) e radicais livres. As diferentes combinações destes componentes liberados dão origem à fumaça. Na maioria dos casos, a pirólise ocorre por mecanismo de radicais livres, o processo envolve a formação de grupos hidroperóxidos (*OOH), cuja decomposição produz espécies altamente reativas.

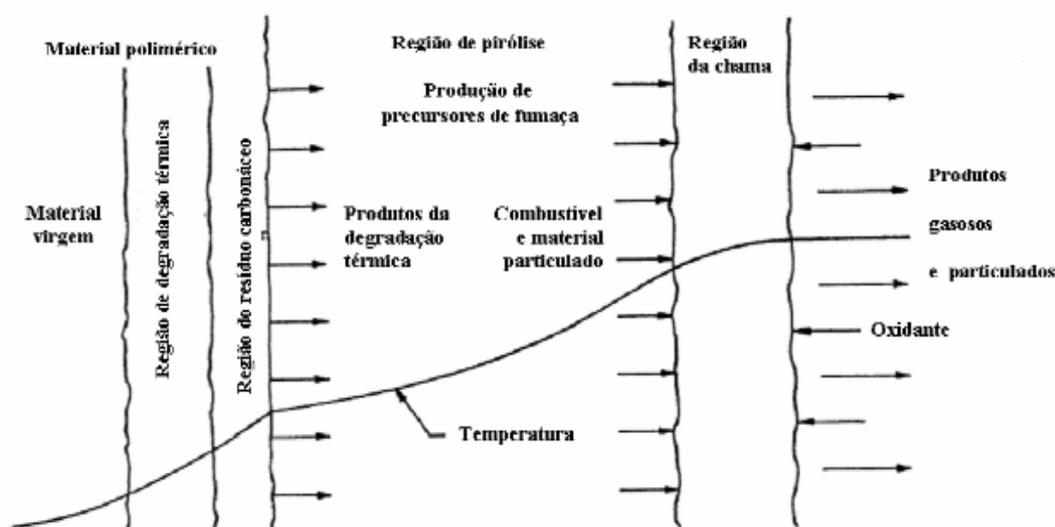
Na etapa de ignição ocorre a migração dos produtos da pirólise para a superfície do material, e estes, conseqüentemente entram em contato com o oxigênio formando a chamada zona de queima gasosa. Nesta região, as condições de temperatura e concentração de gases (combustíveis e oxigênio) atingem níveis que permitem a ignição por uma fonte externa de calor, ou ainda, se a temperatura for suficientemente alta, por auto-ignição. No estágio de propagação ou combustão, os radicais livres formados na etapa de pirólise desencadeiam reações de combustão altamente exotérmicas, e o calor liberado nestas reações sustenta o mecanismo de retroalimentação térmica,

permitindo, portanto a manutenção das etapas de pirólise e ignição enquanto houver material combustível disponível.

Na fase de extinção as quantidades de combustível e oxigênio diminuem, até que o calor gerado na etapa de combustão não seja suficientemente capaz de sustentar o processo de retroalimentação térmica (GALLO e AGNELL, 1998; RODOLFO et al., 2006).

Bankston et al. (1981) apresentam de forma esquemática o processo de combustão de materiais poliméricos, mostrado na Figura 6. Na representação, o combustível fornecido pela fase sólida movimenta-se por convecção e difusão na região da chama, onde mistura-se com o oxidante, e sofre o processo de queima. Os produtos finais desta reação são produtos gasosos e, sob determinadas condições, material particulado, os quais são transportados para longe da região da chama.

Figura 6: Esquemática do processo de combustão de materiais poliméricos.



O calor gerado na região da chama é retroalimentado por condução e radiação para o sólido, o que garante a geração de mais material combustível e a manutenção do processo. A espessura de cada uma das camadas do material polimérico, e mesmo a existência de uma região de resíduo carbonáceo, dependem diretamente da natureza do material em questão.

A região entre a fase sólida e a região da chama é caracterizada por um perfil de temperatura variável. Na maior parte das situações, esta região

contém oxidantes e presume-se que os compostos combustíveis, ao passarem por ela, sofram reações de pirólise ao moverem-se da região de temperatura mais baixa para regiões de temperaturas mais elevadas. Acredita-se também que materiais particulados sejam formados inicialmente nesta região.

Três classes de polímeros, de acordo com Di Blasi (2004), podem ser identificados com base na sua resposta frente ao calor:

- a) Alguns polímeros degradam-se completamente, com a decomposição total de suas macromoléculas;
- b) Outros polímeros, por sua vez, sofrem a perda de alguns grupos laterais das cadeias, com a formação tanto de voláteis quanto de resíduo carbonáceo;
- c) Existem ainda polímeros com elevado grau de ligações cruzadas entre suas cadeias, as quais formam quase exclusivamente um resíduo carbonáceo com sua degradação.

3.5.1 Inflamabilidade de PEAD e de Nanocompósitos

A inflamabilidade dos materiais é uma propriedade muito importante. O entendimento dos processos de combustão, além do comportamento específico do polímero sob interesse, permite o desenvolvimento de alternativas tanto para a redução de sua inflamabilidade quanto da supressão de fumaça produzida durante a combustão.

Quando um polímero orgânico é aquecido, ele vai progressivamente sofrendo modificações, a princípio físicas e depois químicas, terminando por sofrer decomposição total em produtos voláteis. Se o polímero tem aditivos minerais como caulim e dióxido de titânio, a combustão total deixa cinzas, nas quais se encontram aqueles aditivos (CANAUD et al., 2004).

O processo químico da decomposição de nanocompósitos ocorre quando este é aquecido, dependendo da temperatura e da taxa de aquecimento e da atmosfera.

A forma como ocorre o processo pirolítico depende das condições experimentais, das quais as mais importantes são a temperatura de aquecimento (MOLDOVEANU, 2005) e o tipo de polímero usado (PIERELLA et al., 2005).

O processo de pirólise normalmente ocorre na faixa de temperatura entre 200 – 800°C, dependendo do polímero, e em uma rápida taxa de aumento de temperatura. Na maioria dos casos, a pirólise de uma espécie molecular consiste em diversas reações que ocorrem simultaneamente.

Depois do primeiro passo da reação pirolítica de um polímero, é comum ocorrerem outras reações subsequentes. Neste caso, o passo inicial da decomposição é seguido por outras reações pirolíticas de moléculas menores, provenientes do composto inicial. Posteriormente os produtos da pirólise provavelmente reagem entre si, gerando novos compostos (MOLDOVEANU, 2005).

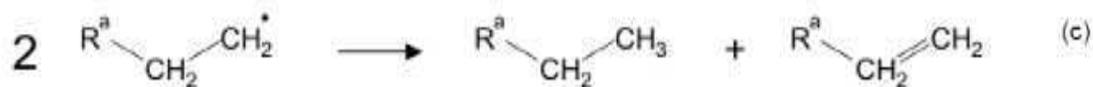
Para o PEAD, a pirólise do polietileno em atmosfera inerte inicia em aproximadamente 280°C e ocorre principalmente seguindo reações de fragmentação e hidrogenação, a fragmentação se mostra predominante a temperatura abaixo de 600°C. Os hidrocarbonetos de 2 até 90 carbonos têm sido identificados em pirogramas. Três tipos de moléculas provenientes das reações de fragmentação são as mais comuns, as quais são nomeadas como alcanos, alquenos e α, ω – dienos. Traços de hidrocarbonetos também podem ser formados durante a pirólise (KAHOW, 2007).

O mecanismo de decomposição térmica do polietileno começa com uma cisão aleatória, continua com uma reação de propagação que gerará um novo radical polimérico e uma molécula menor e estável e termina com a reação de terminação que também irá gerar uma molécula estável, por exemplo, por desproporcionamento com a geração de um alcano e uma α -olefina.

A eliminação do etileno (o monômero) não é energeticamente favorecida, desta forma ela não ocorrerá. Dienos são formados durante a pirólise com uma α -olefina submetendo-se a clivagem, seguida por uma desproporcionamento com a formação de um α, ω – dieno. Em altas temperaturas aproximadamente 700 – 800°C, traços de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos são formados no processo de pirólise (MOLDOVEANU, 2005).

A decomposição de diversos tipos de polietileno com características diferentes, não mostram diferença significativa no processo de decomposição térmica, quando nenhum catalisador é utilizado. No entanto na presença de catalisadores sólidos ácidos, consideráveis diferenças na temperatura de decomposição são evidenciadas (MOLDOVEANU, 2005).

Figura 7: (a) Início do mecanismo de degradação térmica do polietileno, (b) reação de propagação para o PE com geração de uma molécula menor estável e (c) reação de terminação para o PE com geração de alcano e α -olefina (KAHOW, 2007).



A decomposição do polietileno gera diversos fragmentos moleculares. Para o polietileno de alta densidade (PEAD) aquecido a temperaturas entre 335 °C e 450°C, os fragmentos moleculares incluem hidrocarbonetos saturados e hidrocarbonetos mono e di-insaturados provenientes de C₂ – C₉₀. O aquecimento a temperatura mais baixas mostrou favorecer fragmentos moleculares maiores (MOLDOVEANU, 2005).

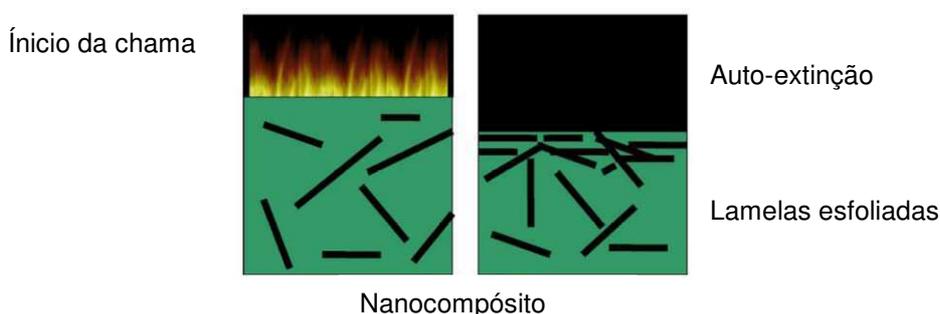
Conforme a composição química do polímero, a decomposição térmica pode ser facilitada ou dificultada. Polímeros de fácil decomposição, como o nitrato de celulose, nem permitem a quantificação da propriedade, pela rapidez da combustão. Os polímeros termorrígidos, como as resinas fenólicas, apresentam maior dificuldade de combustão, e por isso são usados na confecção de peças para uso elétrico. Quando o polímero apresenta anéis aromáticos e ausência de cadeias parafínicas há um auto-retardamento da sua inflamabilidade, sem manutenção da chama. A existência de grupos éster favorece o desprendimento de CO₂ por aquecimento, contribuindo também para o auto-retardamento da chama (CANAUD et al., 2004)

Para nanocompósitos o mecanismo da retardância a chama de polímero/argila é baseado na formação de cinzas. As cinzas isolam a base do polímero do calor formando uma barreira e reduzindo o escape de gases

voláteis a partir da combustão do polímero. Embora ainda seja uma área de desenvolvimento relativamente nova, os nanocompósitos de polímero/argila são altamente importantes como um novo sistema de retardantes de chama para polímeros com melhores propriedades. A combinação de argilas organofílicas com outros aditivos retardantes de chama, tais como, a alumina trihidratada, tem demonstrado promissoras propriedades (BSEF, 2010).

A resistência ao fogo tem sido melhorada pela utilização de argilas organofílicas em matrizes poliméricas (BARBOSA, 2009). Os nanocompósitos possuem maior estabilidade térmica e menor inflamabilidade quando comparados aos polímeros puros e podem apresentar também caráter autoextinguível. 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. Estes voláteis servem de combustíveis que mantêm a chama durante a combustão (RAY e OKAMOTO, 2003). A Figura 8 apresenta a função da argila e da estrutura do nanocompósito para a inflamabilidade.

Figura 8: Função da argila e da estrutura do nanocompósito para a inflamabilidade (FIGUEIREDO, 2008; BARBOSA, 2009).



A forma como qualquer material queima depende de muitos parâmetros e condições. Entre estes, pode-se citar: forma molecular do material (átomos e arranjo espacial), o estado físico (sólido, líquido ou gasoso), o formato e dimensões, a configuração durante a queima (posição horizontal ou vertical), fonte de ignição utilizada, facilidade do material entrar em ignição, a

necessidade de oxigênio para combustão, condutividade térmica do material, velocidade de chama, ventilação e condições do ambiente, umidade presente no material, geração de gás proveniente da queima do material, temperatura de fusão e temperatura de ignição. Estes e outros fatores explicam porque a combustibilidade de plásticos não é um assunto simples e de fácil caracterização (BABRAUSKAS, 1995; FTROITZSCH, 2004).

Os métodos mais comuns para a avaliação da inflamabilidade de plásticos medem o tempo necessário para a chama percorrer uma amostra polimérica, sob determinadas condições, como por exemplo, o método ASTM D 2843. Outro método bastante usado é o proposto pelo *Underwriters Laboratories*, sob a designação UL 94 (LIODAKIS et al., 2002).

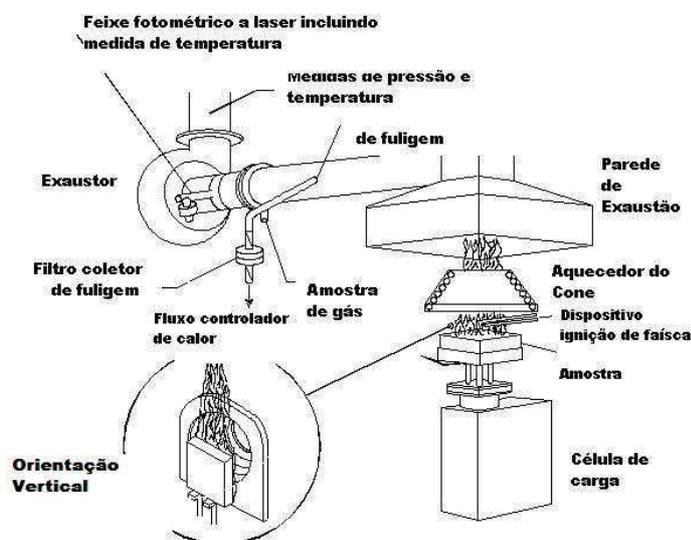
3.5.2 Risco de Materiais em Incêndios

A ignitabilidade, facilidade de extinção, propagação de chamas, liberação de calor, obscuração e toxicidade da fumaça liberada por um material durante a combustão, são fatores que deve ser considerados com relação ao aspecto de incêndio (HIRSCHLER, 2001).

Portanto, a ignitabilidade mede o tempo que um determinado material sofre ignição. Desta forma, garantir baixa ignitabilidade é a primeira linha de defesa frente a incêndios. Assim, quanto maior a temperatura, o tempo ou a energia necessária para que o material sofra ignição, melhor será.

É opinião de diversos autores que a técnica de calorimetria de cone (ASTM E 1354-04a ou ISO 5660-1:2002) é a mais completa metodologia disponível atualmente para avaliar as propriedades de combustão e emissão de fumaça, de maneira representativa e em apenas um único ensaio, que além de rápido é relativamente simples (BABRAUSKAS, 1992a; BABRAUSKAS, 1992b; HIRSCHLER, 1992; BARBOSA, 2009). A Figura 9 apresenta um esquema simplificado de um calorímetro de cone.

Figura 9: Esquema simplificado de um calorímetro de cone – principais componentes (BABRAUSKAS, 1992b).



O calorímetro de cone baseia-se no conceito elaborado em 1971 por Thornton, o qual considera que para um grande número de líquidos e gases orgânicos, uma quantidade constante de calor é liberada por unidade de massa de oxigênio consumida, em sua completa combustão. Desta forma, o princípio de ensaio de calorimetria de cone consiste em medir continuamente a concentração de oxigênio no sistema de exaustão, através do fluxo de ar, e compará-la com a concentração original de oxigênio no fluxo de ar que passa pela amostra em combustão (JANSSENS E PARKER, 1992).

Conhecer a taxa de liberação de calor de um dado material em condição de incêndio, segundo Hirschler (2005), é a propriedade mais crítica para se determinar ou ponderar o risco deste material em iniciar ou sustentar um incêndio real. É possível ainda medir continuamente, ao longo do ensaio, parâmetros como a concentração de CO e CO₂, ou mesmo a corrosividade da fumaça ou dos gases gerados, a depender da configuração do equipamento e de seus acessórios.

A Tabela 2 apresenta, de maneira resumida, uma listagem dos principais parâmetros medidos, no ensaio de calorimetria de cone, de acordo com Li e Wang (1997).

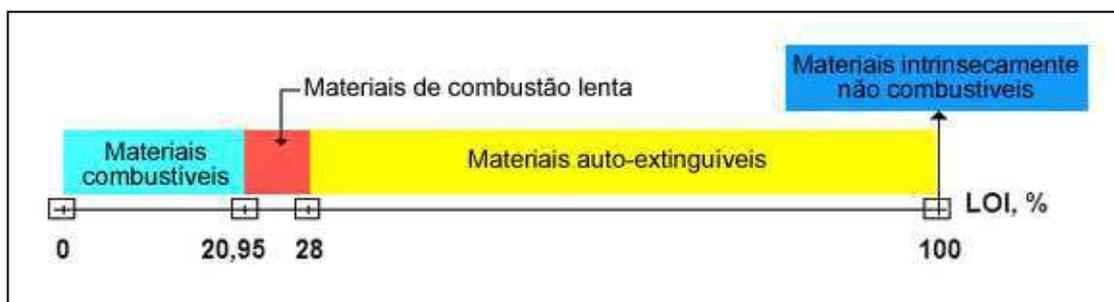
Tabela 2 – Principais parâmetros medidos no ensaio de calorimetria de cone. (LI e WANG, 1997).

Parâmetro	Descrição
TTI – tempo até a ignição.	Tempo para sustentar a ignição do corpo de prova por pelo menos 10s, em combustão superficial com a chama [s].
HRR – taxa de liberação de calor.	Taxa de liberação de energia por unidade de área de corpo de prova [kW m^{-2}].
PHRR – pico de taxa de liberação de calor.	Valor máximo de HRR durante o ensaio [kW m^{-2}].
MHRR – taxa média de liberação de calor.	Valor médio de HRR durante o ensaio [kW m^{-2}].
THR – total de calor liberado.	Quantidade total de calor liberado durante o ensaio, por unidade de massa de corpo de prova [MJ kg^{-1}].
MEHC – calor de combustão efetivo médio.	Quantidade média de calor liberado por unidade de massa de material volatilizado durante a combustão [MJ kg^{-1}].
MLR – taxa de perda de massa (<i>mass loss rate</i>).	Taxa de perda de massa do corpo de prova durante a combustão [g s^{-1}].
ASMLR – taxa média específica de perda de massa.	Valor médio da taxa de perda de massa por unidade de área de corpo de prova, por unidade de massa de material volatilizado [$\text{g s}^{-1} \text{m}^{-2}$].
MSEA – área de extinção específica média.	Quantidade de fumaça produzida por unidade de massa de material volatilizado [$\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$].
SPR – taxa de produção de fumaça.	Taxa na qual a fumaça é produzida por unidade de tempo [$\text{m}^2 \text{kg}^{-1} \text{s}^{-1}$].
TSP – quantidade total de fumaça produzida.	Quantidade de fumaça produzida durante o ensaio, por unidade de massa de corpo de prova [$\text{m}^2 \text{kg}^{-1} \text{s}^{-1}$].
COP – produção de CO.	Quantidade total de CO produzido durante o ensaio, por unidade de massa de corpo de prova [kg kg^{-1}].
CR – resíduo carbonáceo.	Quantidade de resíduo carbonáceo produzido durante o ensaio, por unidade de massa de corpo de prova [%].

Facilidade de extinção – uma vez sofrida a ignição, menor será o risco de incêndio de um dado material, quanto mais facilmente sua combustão for extinta. Essa propriedade é determinada, por exemplo, através do ensaio de índice de oxigênio (LOI – *Limiting Oxygen Index*, ASTM D 2863-95) que

consiste na determinação da mínima concentração de oxigênio, numa mistura O_2/N_2 , capaz de sustentar uma chama piloto aplicada em um corpo de prova do material em avaliação. O ar contém cerca de aproximadamente 1/5 de oxigênio, mais exatamente 20,95% em volume. No entanto, segundo a norma ASTM D 2863 todos os materiais cujo valor LOI é igual ou inferior a 20,95% são facilmente inflamáveis. Os materiais que possuem valores de LOI superiores a 20,95% e iguais ou inferiores a 28,0% são geralmente considerados de combustão lenta. Os materiais com valores de LOI superiores a 28,0% e inferiores a 100% são geralmente considerados auto-extinguíveis. Os materiais com valores de LOI iguais a 100% são considerados intrinsecamente não combustíveis. A Figura 10 apresenta a classificação de materiais em função do LOI.

Figura 10: Esquema simplificado da classificação de materiais em função do LOI (CTB, 2012).



Propagação de chamas – a tendência de um dado material em propagar chamas para pontos distantes é uma característica crítica para o risco de incêndio. Sua determinação é realizada tanto no material em si quanto em produtos finais, por diversas metodologias, tais como previsto na norma UL 94, ou mesmo em ensaios bastante práticos, como o túnel de Steiner (ASTM E84-01). Ensaio de escala real, tais como os previstos nas normas NFPA 286 e ISO 9705, também tem ganhado aceitação crescente na especificação de materiais.

Liberação de calor – segundo Hirschler (2001), a questão central em qualquer incêndio é levar em consideração sua extensão, e a propriedade que responde esta questão é a taxa de liberação de calor. Um material em combustão propaga o incêndio somente se liberar calor suficiente para

promover a combustão de outros materiais vizinhos. No entanto, a taxa de liberação de calor é a propriedade mais importante na avaliação do risco de incêndio de materiais (BEYER, 2007), sendo a responsável pelo tempo de escape disponível para as vítimas do incêndio. Sua determinação é realizada via calorimetria de cone.

Obscuração pela fumaça – o decaimento ou perda de visibilidade é um fator crítico em incêndios, uma vez que resulta em menos iluminação disponível tanto para permitir a fuga das vítimas quanto à chegada de socorro. O decréscimo na visibilidade é função de dois fatores principalmente: quanto material está sendo queimado no incêndio, e quanto de fumaça é liberada por unidade de massa do material. Diversos métodos são disponíveis para a medida da quantidade de fumaça emitida por materiais em combustão, com diferenças entre os mesmos no que tange o tamanho da câmara de combustão, o modo de combustão (com chama e/ou por irradiação de calor), o tamanho dos corpos de prova, dentre outras (HIRSCHLER, 2005). O fator em comum, entre estes diferentes métodos, é o fato do ensaio ser conduzido em uma câmara fechada, e a quantidade de fumaça evoluída durante a combustão é medida através da atenuação de um feixe de luz, tal como definido nos ensaios prescritos nas normas ASTM E 662-01 ou ASTM D 2843-99. O motivo da câmara ser fechada implica que a quantidade de oxigênio disponível, ao longo do ensaio, é decrescente. Esta concentração decrescente para o O₂, e eventualmente crescente para outras espécies químicas como CO e CO₂, pode desencadear mecanismo de formação de fuligem, fumaça ou mesmo outras espécies químicas, totalmente distintas do observado em condições de abundância de O₂, ao longo do ensaio. Neste ponto, a calorimetria de cone pode levar eventualmente a distorções em relação à realidade prática (HULL et al., 2008).

Toxicidade de fumaça – tal como comentado anteriormente, a maior parte das fatalidades em um incêndio decorre da inalação da fumaça e de produtos da combustão, ao invés do simples efeito do calor ou das chamas. Todo e qualquer material em condições de incêndio gera gases durante sua combustão, podendo esses gases ser divididos em asfixiantes e

irritantes/incapacitantes (HULL et al., 2008). Qualquer material de origem orgânica que contenha em sua estrutura carbono e hidrogênio, como é o caso do polietileno, gera dióxido de carbono (CO₂), monóxido de carbono (CO) e vapor de água durante o processo de combustão. Tanto o dióxido de carbono quanto, principalmente, o monóxido de carbono são considerados, gases asfixiantes, uma vez que deslocam o oxigênio do ambiente, tornando o ar irrespirável. Esses gases são extremamente perigosos em condições de incêndio, uma vez que, devido à ausência de odor, não podem ser detectados.

3.6 Estado da Arte sobre Inflamabilidade de Materiais Poliméricos

Devido o grande interesse acadêmico e industrial sobre a inflamabilidade de materiais poliméricos, foram publicados vários trabalhos nesta área, tratando principalmente da propriedade antichama dos compósitos e/ou nanocompósitos. A capacidade de retardância a chama é a chave para o sucesso da comercialização desses materiais.

Wang et al. (2003) prepararam nanocompósitos de polietileno/argila/C16 pela técnica de intercalação por fusão. Eles relataram que o brometo de hexadeciltrimetilamônio (C16) foi utilizado como compatibilizante reativo. Foi usado o calorímetro de cone para verificar a combustão dos nanocompósitos de PE. Os resultados revelaram que o pico HRR do PEAD/5% MMT foi muito semelhante ao PEAD puro. No entanto, o pico HRR do nanocompósito PEAD/5%MMT/4%C16 apresentou redução de 32% com relação à combustão do polímero puro.

Barbosa (2005) estudou nanocompósitos de polietileno de alta densidade (PEAD)/argila bentonítica por meio do processo de intercalação por fusão. Para a modificação da argila foram utilizados quatro tipos de sais quaternários de amônio visando-se sintetizar argilas organofílicas. A estabilidade térmica e a inflamabilidade dos sistemas foram determinadas por termogravimetria e segundo a norma UL-94 HB, respectivamente. Observou-se que a presença da argila organofílica na matriz polimérica aumentou levemente a temperatura de degradação dos sistemas em relação ao polímero puro. As propriedades mecânicas dos sistemas apresentaram valores superiores em relação à matriz. Os sistemas apresentaram atraso da velocidade de queima

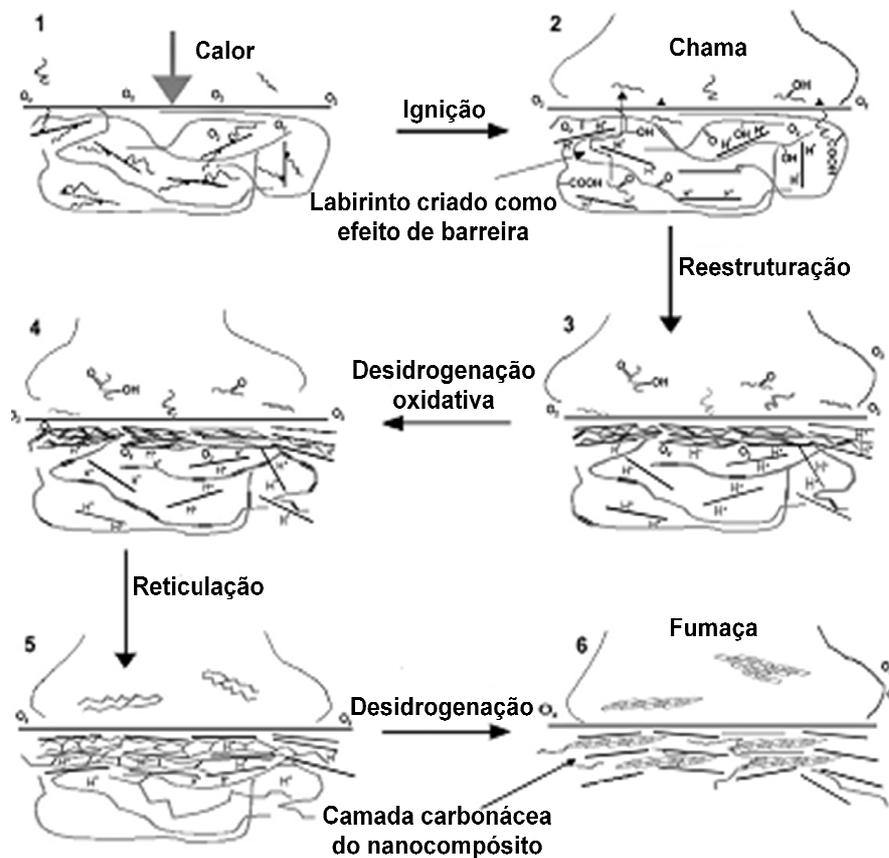
em aproximadamente 17% em relação ao PE puro, indicando uma melhoria no comportamento de inflamabilidade dos nanocompósitos. Para fins de comparação, dois tipos de retardantes de chama comerciais foram utilizados para a avaliação da inflamabilidade e, mostraram que o sistema PEAD/argila organofílica foi mais eficiente do que PEAD/retardantes de chama comerciais.

Barbosa (2009) preparou por meio do processo de intercalação por fusão nanocompósitos de PEAD/argila bentonítica sem modificação e modificada com sais quaternários de amônio, usando o PE-g-MA como agente compatibilizante. Os nanocompósitos foram preparados em uma extrusora de rosca dupla contrarrotacional e extrusora de rosca dupla corrotacional e, em seguida, corpos de prova foram moldados por injeção. Para a avaliação da inflamabilidade dos sistemas foi utilizado o teste de queima na posição horizontal segundo a norma (UL-94HB) e o método do calorímetro de cone. Verificou-se por meio do cone que os sistemas PE 2KB90 ORG (rosca menos cisalhante) e PE ROS ORG (rosca mais cisalhante) apresentaram em relação à matriz polimérica redução da taxa de perda de calor (HRR) de 29,5 e 27,8%, respectivamente. Para o teste de queima na posição horizontal houve uma discreta redução da inflamabilidade nos sistemas que continham PE-g-MA e sal orgânico. Provavelmente, a argila modificada quando incorporada ao PE diminuiu a velocidade de queima quando comparado ao polímero puro e, a presença do PE-g-MA melhorou a interação polímero/argila.

Laoutid et al. (2009) escreveram um artigo de revisão sobre o comportamento em fogo de materiais poliméricos com argila e outros retardadores de chama. Eles relataram que para favorecer a dispersão das camadas da argila dentro da matriz polimérica, foi realizada uma modificação da mesma utilizando cátions orgânicos. A incorporação de uma quantidade relativamente baixa de nanoargila na matriz polimérica cria uma camada protetora durante a combustão. Com o aquecimento, a viscosidade do polímero fundido no nanocompósito de silicato em camadas diminui e facilita a migração da argila para a superfície da matriz polimérica. A transferência de calor promove a decomposição térmica da argila organicamente modificada, e a criação de sítios catalíticos protonados para a superfície da argila, que podem catalisar a formação de um resíduo carbonáceo estável. Portanto, a acumulação das camadas de argila na superfície do material atua como uma

barreira protetora que limita a transferência de calor no interior do material, a volatilização de combustíveis, produtos de degradação e difusão de oxigênio no material. Além disso, a migração da nanoargila é aumentada pela formação de bolhas de gás, iniciadas pela decomposição tanto do sal quaternário de amônio quanto pelas cadeias do polímero. Essas bolhas de gás podem ser de fato nucleadas pela superfície da argila como também podem auxiliar na convecção da argila para superfície como representado na Figura 11.

Figura 11: Representação esquemática do mecanismo de combustão de um nanocompósito durante um ensaio em um calorímetro de cone.



Isitman e Kaynak (2010a) estudaram nanocompósitos preparados a base de PMMA polimetil metacrilato, nanoargila (NA3%), nanotubos de carbono (NTC1%) e retardante de chama organofosforado (RCO9%). A inflamabilidade dos sistemas foi avaliada por calorímetro de cone e limite do índice de oxigênio e, a estabilidade térmica por termogravimetria. O maior fluxo de calor foi encontrado nas amostras com aditivo antichama e nanotubos de

carbono. Por calorimetria de cone foi observada uma melhoria nas propriedades de inflamabilidade com relação aos parâmetros de pico de taxa de liberação de calor e pico de taxa de perda de massa para os sistemas que continham nanoargilas. Por outro lado, foi verificado por termogravimetria, que as amostras que apresentaram nanotubos de carbono em sua composição apresentaram uma estabilidade térmica mais eficaz que os sistemas com nanoargilas,

Isitman e Kaynak (2010b) utilizaram duas técnicas de preparação de materiais poliméricos: intercalação por fusão e intercalação em solução, a fim de obter microcompósitos e nanocompósitos de poliestireno, argila 3%, trióxido de alumínio com peso variando entre 15 a 25%, para efeito de sinergia. Os sistemas foram investigados por calorimetria de cone, índice de oxigênio e taxa de queima na posição horizontal UL-94HB. A análise de calorimetria de cone indicou que nanocompósitos intercalados apresentaram aumento considerável de resíduo carbonáceo, e proporcionou redução significativa nos valores de pico de taxa de perda de massa, quando comparado aos microcompósitos. Os nanocompósitos com melhor desempenho foram aqueles que apresentaram aumento de formação de resíduo carbonáceo e retardo da volatilização durante a combustão. A carbonização permitiu a formação de uma camada protetora carbonácea, onde partículas de montmorilonita e trióxido de alumínio atuaram como barreira impedindo a degradação completa do material. Os nanocompósitos intercalados apresentaram valores superiores do índice de oxigênio e, baixas taxas de queima na posição horizontal em comparação aos microcompósitos.

Zhu et al. (2011) observaram o efeito de sinergia do fosfato de amônia (PPA) e o grafite expansível (GE) no poli(ácido láctico) (PLA) com a finalidade de retardar a chama do biopolímero. A propriedade de retardância à chama foi avaliada por: calorímetro de cone, índice de oxigênio (LOI) e UL-94V-0. O sinergismo ideal ocorreu para o sistema PLA/PPA/GE que contém um percentual em peso de PPA:GE de 1:3. Para os compósitos de PLA com PPA:GE, 1:3, o pico da taxa de perda de calor (PHRR) foi reduzida a 208,4 kW m⁻². Esta redução resultou do efeito sinérgico entre PPA e GE. Para a mesma composição, a UL-94V-0 apresentou maior eficiência no atraso na velocidade de queima, e o maior valor para o índice de oxigênio foi 47,5%.

Lenza et al. (2012) estudaram o efeito da montmorilonita (MMT), montmorilonita organofílica (OMMT), hidróxido de magnésio (MDH) e poli(etileno de acetato de vinila) (EVA) nos compósitos de polietileno de alta densidade (PEAD). Foram avaliadas a propriedade de retardância à chama por meio dos testes de índice de oxigênio (LOI), UL-94HB e calorímetro de cone. Os resultados indicaram que o compósito de PEAD/MDH/EVA que continha 5% OMMT atingiu valores mais elevados de índice de oxigênio. Os testes de UL-94HB para os nanocompósitos não apresentaram resultados. A calorimetria de cone evidenciou que a MMT e OMMT reduziram o tempo de ignição e a taxa de pico de liberação de calor (PHRR) dos nanocompósitos de PEAD. O valor de pico HRR (425 kW/m^2) da amostra PEAD/EVA5/OMMT5 apresentou 63% de redução em relação ao polietileno de alta densidade.

Luche et al. (2012) estudaram a degradação térmica do PEAD em calorímetro de cone, com ignição piloto sob condições ventiladas. Dez níveis de fluxo incidentes foram aplicados ao PEAD para caracterizar a sua influência sobre os parâmetros de degradação térmica, bem como sobre as concentrações de gases de escape emitidos durante o processo de combustão. Durante os testes, as frações molares de gases compostos foram quantificadas por um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier. Assim, várias espécies de gases CO , CO_2 , H_2O , NO_x , hidrocarbonetos leves e O_2 , como concentrações e, rendimentos de emissões foram encontradas, independente do fluxo de calor externo considerado. A taxa de liberação de calor (HRR) $250\text{-}1060 \text{ kW/m}^2$, o calor total liberado (THR) $510\text{-}865 \text{ MJ/m}^2$ e o calor de combustão eficaz (EHC) $41,6 \text{ kJ/g}$ foram calculados. Esses resultados estão na mesma ordem de grandeza, encontrados em estudos anteriores.

Zhang et al. (2012) observaram a troca de diferentes íons metálicos bivalentes que foram incorporados ao alginato de sódio, com o objetivo de observar o efeito desses íons sobre o retardamento da chama e os produtos de pirólise de fibras de alginato de metal bivalente e fibra de ácido algínico. Os resultados foram examinados por índice de oxigênio (LOI) e calorimetria de cone. O índice de oxigênio revelou que os valores de LOI para a fibra de alginato de metal bivalente foram maiores que a fibra de ácido algínico. A calorimetria de cone evidenciou que a taxa de liberação de calor (HRR), o total de calor liberado (THR) e o total de fumaça produzida (TSP) nas fibras de

alginato de metal bivalente foram mais baixos que na fibra de ácido algínico. Isso sugere que a incorporação de íons metálicos bivalentes em fibras de alginato não só melhorou a retardância à chama, mas também inibiu a formação de fumaça.

Fang et al. (2013) estudaram a degradação térmica e/ou retardância ao fogo para compósitos de poli(cloreto de viníla) (PVC). Por meio do calorímetro de cone foi verificado o efeito do pó de madeira (WF) e borato de zinco (ZB) nos compósitos de PVC. De acordo com o teste de calorimetria de cone o WF, teve um efeito positivo no desempenho ao fogo do compósito, mas teve pouco efeito na supressão de fumaça. Contrariamente, a incorporação de ZB teve pouco efeito no retardamento de chama do PVC/WF, mas foi um supressor eficaz de fumaça, diminuindo o total de fumaça produzida (TSP) em mais de 50%.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

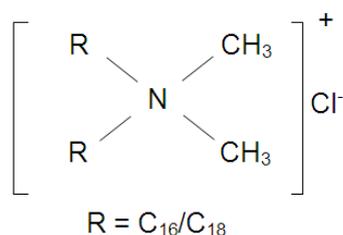
4.1.1 Argila

A argila utilizada para a preparação dos nanocompósitos foi a argila bentonítica sódica, BRASGEL PA, fornecida pela Bentonit União Nordeste, localizada em Campina Grande/PB. A argila foi passada em peneira com malha 200 mesh. A capacidade de troca de cátions segundo a (CTC) da argila BRASGEL PA é de aproximadamente 90 meq/100g determinada por Barbosa, (2009).

4.1.2 Sal Orgânico

Para a organofilização da argila foi utilizado o sal quaternário de amônio denominado Praepagen WB[®] (cloreto de estearil dimetil amônio), fornecido no estado de gel com quantidade de matéria ativa de aproximadamente 75%, contendo cadeias entre 16 e 18 carbonos, fabricado pela Oxiteno. Sua estrutura molecular está apresentada na Figura 12.

Figura 12: Estrutura molecular do sal quaternário de amônio Praepagen WB[®].



4.1.3 Matriz Polimérica

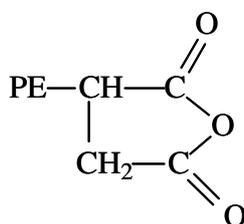
A matriz empregada neste estudo foi o polietileno de alta densidade de código comercial (JV-060U), utilizada em moldagem por injeção e fornecida pela BRASKEM (Brasil). O PEAD apresenta temperatura de autoignição e decomposição de aproximadamente 350°C e 340-440°C, respectivamente

(GALLO e AGNELLI, 1998). A Tabela contendo as propriedades do PEAD (JV-060U) encontra-se no Anexo A.

4.1.4 Compatibilizante Polar

O compatibilizante polar usado foi o Polybond 3009, polietileno enxertado com anidrido maléico (PE-g-MA), MFI= 5 g/10min, com percentual de funcionalidade de 1%, fornecido pela Crompton – Aditivos para Olefínicos e Estirênicos – São Paulo/SP.

Figura 13: Estrutura do compatibilizante PE-g-MA (polybond 3009).



4.1.5 Retardante de Chama

O antichama utilizado foi desenvolvido a base de nitrogênio-fosfóro (RCP), usado principalmente em poliolefinas, fornecido pela BRASKEM (Brasil). Este produto é recomendado pela *ADEKA AMAZING CHEMICAL* para utilização em polipropileno homopolímero e copolímero, polietileno de alta e baixa densidade e copolímero acetato de vinil etileno. Algumas características físicas do antichama estão apresentadas no Anexo B.

4.2 Métodos

4.2.1 Experimentais

4.2.1.1 Preparação da Argila Organofílica

A argila bentonítica sódica foi modificada organicamente através de uma reação de troca iônica em meio aquoso, usando o sal quaternário de amônio

Praepagen WB[®], cujo teor utilizado foi de acordo com a CTC da argila. Para serem empregadas como cargas para nanocompósitos, essas argilas devem expandir-se em meio orgânico. Neste caso são denominadas de argilas organofílicas. O procedimento foi baseado na literatura (Barbosa, 2009).

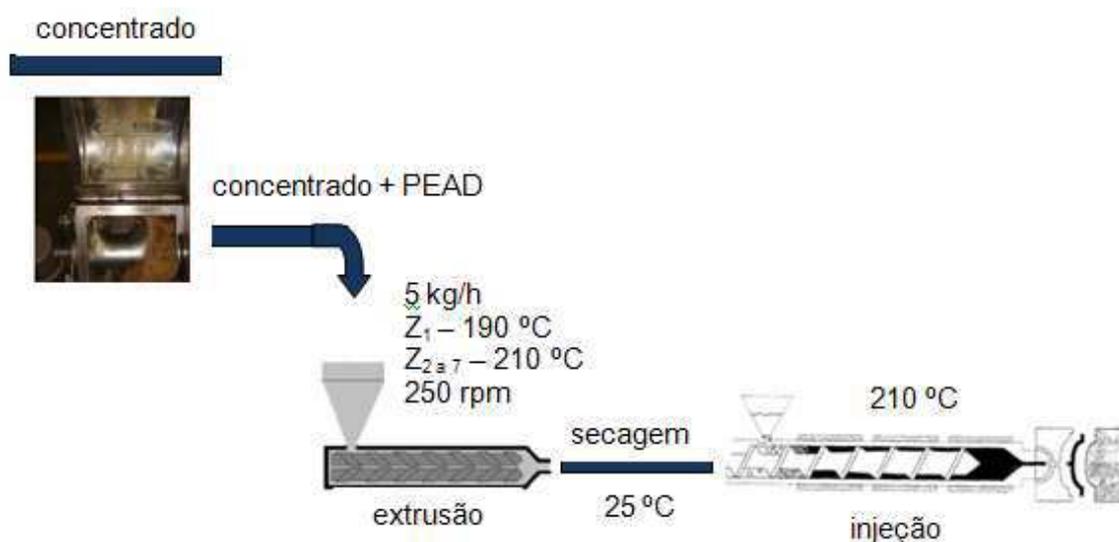
Para preparação da argila organofílica com Praepagen WB[®], utilizou-se uma dispersão contendo 768 mL de água destilada e 32g de argila. A argila foi adicionada aos poucos com agitação mecânica concomitante e, após a adição de toda a argila, a agitação foi mantida por 20 minutos. Em seguida, foi adicionada uma solução de água destilada e 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 2.000 mL de água destilada, empregando Funil de Buchner com kitassato, acoplado a uma bomba de vácuo com pressão de aproximadamente 635 mmHg. Os aglomerados obtidos foram secos em estufa a $60 \pm 5^{\circ}\text{C}$, 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.

4.2.1.2 Preparação dos Sistemas PE/Compatibilizante/Argila e/ou PE/Compatibilizante/Antichama

Para a obtenção dos sistemas foram preparados inicialmente concentrados em um homogeneizador de alta rotação MH-50 na proporção 80/20. Os concentrados obtidos foram triturados em moinho de facas e, posteriormente, adicionados à matriz polimérica, em quantidades necessárias para a obtenção de teores nominais de 1, 3, 6 e 9% em peso de argila (MMT e OMMT) e/ou antichama (RCP) utilizando uma extrusora de rosca dupla modular, interpenetrante, corrotacional, modelo ZSK 18 ($D = 18\text{ mm}$ e $L/D = 40$), da Coperion (Werner & Pfleiderer) Ltda, pertencente ao Laboratório de Engenharia de Materiais da UFCG. As condições de processamento na extrusora foram de: 190°C na 1ª zona e 210°C nas demais zonas, velocidade de 250 rpm e taxa de alimentação 5 kg/h.

O material extrudado foi granulado, secado e logo após corpos de provas foram moldados por injeção a 210°C em uma Injetora, modelo Fluidmec para obtenção de corpos de prova de tração, impacto e inflamabilidade segundo a norma ASTM e UL94-HB. As concentrações dos nanocompósitos utilizadas nos sistemas de polietileno/compatibilizante/argila foram nas proporções de [93: 6: 1], [91: 6: 3], [88: 6: 6] e [85: 6: 9] tanto para a argila tratada (organofílica) como não tratada. Essas mesmas proporções foram usadas nos sistemas polietileno/compatibilizante/antichama. A Figura 14 ilustra o processo utilizado para a obtenção dos nanocompósitos.

Figura 14: Processo utilizado para a obtenção dos nanocompósitos.



4.2.1.3 Caracterização Experimental dos seguintes Materiais: Argila, Antichama, PEAD e Sistemas de Nanocompósitos.

A obtenção das argilas organofílicas por reação de troca de cátions e os nanocompósitos poliméricos de polietileno/argila sem tratamento e tratada com o sal orgânico como também polietileno/antichama, em escala de laboratório e sua caracterização estrutural por DRX, análise das propriedades mecânicas, DSC, comportamento reológico e de inflamabilidade (UL-94HB) foram realizados no Laboratório de Caracterização de Materiais da UAEMat da UFCG. Os testes de caracterização morfológica por MET dos corpos de prova

obtidos foram realizados no DEMa/UFSCar por meio do Programa de Cooperação Acadêmica PROCAD/NF/CAPES (Vigência: 2008-2011). No Instituto de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial (INEGI) – Universidade do Porto (UP), Porto-Portugal por meio do PDSE/CAPES, foram realizados o ensaio de Índice de oxigênio (LOI) de acordo com a ASTM D 2863-95 e Calorímetro de Cone segundo os critérios da norma ASTM E 1354-04a. Ensaio estes que permitiram estudar as propriedades de inflamabilidade do PEAD e os sistemas de nanocompósitos.

Fluorescência de raios X (FRX)

As análises químicas da argila antes e após o tratamento com o sal de amônio foram realizadas por fluorescência de raios-X pelo método semiquantitativo, em forma de pó, sob atmosfera de nitrogênio. O equipamento utilizado foi o modelo EDX 700 da marca SHIMADZU.

Difração de Raios X (DRX)

As análises de difração de raios X foram conduzidas a temperatura ambiente em um equipamento Shimadzu (XRD-6000) a 40 kV e 30 mA, radiação $\text{Cu K}\alpha = 1,54 \text{ \AA}$, no intervalo de varredura de 2θ , entre 2 a 30 graus, a uma taxa de $2^\circ/\text{min}$ para os sistemas de nanocompósitos, polietileno puro, argila sem tratamento, argila organofílica e o antichama.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias da superfície do antichama, da argila e dos sistemas de nanocompósitos foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura, SHIMADZU SSX-550 Superscan, a uma voltagem de 10 kV, sob alto vácuo. As superfícies do pó da argila sem tratamento, argila organofílica e do antichama são tratadas com acetona e analisadas no MEV. As superfícies de fratura dos corpos de prova dos sistemas de nanocompósitos submetidos ao ensaio de impacto das amostras entalhadas foram recobertas com ouro e analisadas no MEV.

Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A análise da morfologia e confirmação de estrutura intercalada/esfoliada dos sistemas nanocompósitos foi realizada por meio de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) apenas para os sistemas que contêm argila organofílica (OMMT). O microscópio eletrônico de transmissão (MET) utilizado foi da PHILIPS CM 120, operando a uma voltagem de aceleração de 120 kV. As amostras foram retiradas do centro dos corpos de prova de impacto e preparadas através da redução da área pelo procedimento “*trimming*”, em forma trapezoidal com uma área de aproximadamente 0,5 mm². Os cortes das amostras foram realizados em um ultramicrótomo da marca RMC, modelo MT-7000, usando-se 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, sob condições criogênicas, com velocidade de corte de 0,1 mm/s e espessura 25 a 50 nm.

Caracterização Reológica

O PEAD puro e os nanocompósitos foram caracterizados reologicamente em um misturador interno acoplado a um Reômetro de Torque Haake System 90 da Haake-Blücher, operando a uma temperatura de 190°C nas três zonas e 60 rpm, por 15 minutos. O torque foi monitorado em tempo real.

Propriedades Mecânicas

A caracterização mecânica sob tração foi realizada segundo a norma ASTM D 638. Os ensaios foram conduzidos em máquina universal de ensaios EMIC, a velocidades de deformação de 5 e 50 mm/min. O ensaio de resistência ao impacto IZOD foi conduzido em uma máquina tipo RESIL 5,5 J da CEAST e pendulo de 2,75 J, segundo a norma ASTM D 256, em temperatura ambiente. Os corpos de prova foram entalhados antes de serem submetidos ao impacto. Os entalhes 2,5 mm foram feitos em um entalhador NOTSCHVIS da CEAST.

Para as caracterizações acima citadas, os resultados foram obtidos a partir de um média de 5 corpos de prova.

Termogravimetria (TG)

A análise foi conduzida em um analisador térmico TGA-50 SHIMADZU, empregando-se cerca de 5 mg de amostra e utilizando taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e suporte de amostra de alumina. As amostras foram aquecidas a partir da temperatura ambiente. O sal quaternário de amônio, as argilas, o PEAD e os sistemas de nanocompósitos, foram aquecidos até aproximadamente 1000°C e o antichama até aproximadamente 375°C sob atmosfera de ar.

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises dos sistemas foram realizadas em um equipamento DSC-50 da SHIMADZU da temperatura ambiente até 300°C e resfriada com uma taxa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ em atmosfera de nitrogênio. Foram utilizadas em torno de 5 mg de amostra. Determinaram-se, então, temperatura de fusão cristalina (T_m), temperatura de cristalização (T_c), entalpia de fusão (ΔH_m), entalpia de cristalização (ΔH_c).

Teste de Inflamabilidade Horizontal UL 94 HB

O ensaio é aplicado para materiais que continuam a queimar e propagam a chama, após a retirada da chama inicial. É utilizado com o objetivo de classificar como HB o material polimérico com uma velocidade de queima abaixo de um valor mínimo especificado ($40 \text{ mm}/\text{min}$). 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 do polietileno puro e dos sistemas têm as seguintes dimensões: $125 \pm 5 \text{ mm}$ de comprimento, $13 \pm 0,5 \text{ mm}$ de largura e espessura mínima de $3,0 \pm 0,2 \text{ mm}$. Em média 5 corpos de prova foram testados.

Índice de Oxigênio (LOI)

O índice de oxigênio foi determinado pela razão entre o volume de oxigênio na mistura de oxigênio-nitrogênio, em que o material continua a arder, ou seja:

$$LOI = \frac{O_2}{O_2 + N_2} \quad \text{Equação (1)}$$

Quanto maior for o LOI (maior que 20,95%) de um determinado material menor a sua inflamabilidade.

A facilidade de extinção do processo de combustão do PEAD puro e das amostras dos nanocompósitos foi avaliada através do ensaio de índice de oxigênio ou LOI – *Limiting Oxygen Index* de acordo com a ASTM D 2863-95 em um equipamento Fire Testing Technologies em três corpos de prova para cada formulação. Os ensaios foram realizados na temperatura de $(22 \pm 2)^\circ\text{C}$ e $(53 \pm 2)\%$ de umidade relativa do ar.

Calorímetro de Cone

As propriedades de combustão e emissão de fumaça do PEAD e seus sistemas de nanocompósitos foram realizadas em um equipamento Stanton Redcroft nº 38 – Fire Testing Technologies de acordo com os procedimentos descritos na norma ASTM E 1354 – 04a, em corpos de prova com dimensões de aproximadamente 100 mm x 100 mm x 5 mm, em média 3 corpos de prova foram testados para cada composição, sob um fluxo incidente de 50 kW/m^2 e taxa de fluxo no duto igual a $0,025 \text{ m}^3/\text{s}$. Os corpos de prova foram protegidos por um porta amostra metálico e apoiados em um suporte cerâmico, de forma que somente a face superior foi exposta ao fluxo de calor radiante, e condicionados a 21°C e 55% da umidade relativa do ar, previamente à realização do ensaio.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do Sal Quaternário de Amônio Praepagen WB[®]

5.1.1 Termogravimetria (TG)

É de grande importância conhecer o mecanismo de degradação do sal Praepagen WB[®] (cloreto de estearil dimetil amônio), quando analisado isoladamente e/ou na presença de argila organofílica, como também na composição dos nanocompósitos.

A Figura 15 apresenta a curva TG e a sua derivada DTG do sal quaternário de amônio, Praepagen, na atmosfera de ar e taxa de aquecimento de 10 °C/min. Verifica-se que o sal Praepagen à base do ânion cloreto apresenta uma primeira perda de massa em aproximadamente 36 °C, referente à presença de solventes. O sal Praepagen WB[®] é constituído de moléculas com 16 e 18 átomos de carbono (grupos alifáticos). A decomposição térmica do sal orgânico apresentada na Figura 15 considera quatro regiões: I) abaixo de 100,0°C, ocorre a perda de água adsorvida e espécies gasosas, com 19% de perda de massa, aproximadamente; II) Entre 161,6 e 285,0°C onde envolve a perda provavelmente C16, com aproximadamente 25% de perda de massa; III) Entre 290,0 e 367,28°C, com aproximadamente 23% de perda de massa referente a substância orgânica e por fim IV) Entre 424,9 e 635°C, com aproximadamente 33% de perda de massa referente ao C18, do sal em estudo.

A T_i é a temperatura em que se inicia a decomposição térmica do Praepagem, a temperatura de pico (T_{pico}) é aquela em que a massa está variando mais rapidamente, e T_f , indica o final da etapa de decomposição. Cada etapa corresponde a um evento. Esses dados estão também representados na Tabela 3 segundo a DTG apresentada na Figura 15.

Figura 15: Curvas TG e DTG do sal quaternário de amônio.

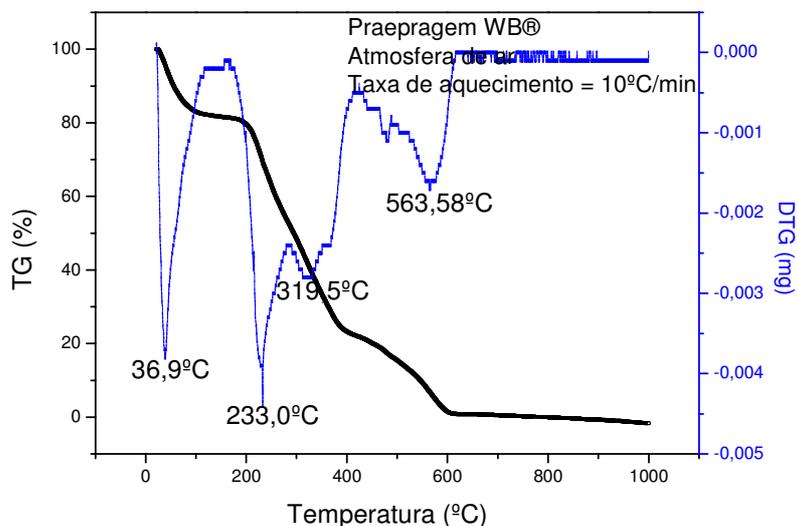


Tabela 3: Temperatura de decomposição e perda de massa do sal orgânico.

Temperatura de decomposição segundo a DTG do Praepagen			
T_i (°C)	T_{pico} (°C)	T_f (°C)	Perda de massa (%)
25,00	36,90	130,40	19,00
161,60	233,00	285,00	25,00
290,00	319,50	367,28	23,00
424,90	563,60	635,00	33,00

A Tabela 4 ilustra a temperatura a 10% e 50% de degradação do sal orgânico.

Tabela 4: Temperatura referente a 10% e 50% de degradação do sal orgânico.

Temperatura de degradação do Praepagen	
T 10% (°C)	58
T 50% (°C)	298

Os resultados referentes a temperatura 10% e 50% de degradação do sal orgânico praepagen WB corroboram com os de Barbosa (2009).

5.2 Caracterizações das Argilas MMT e OMMT

5.2.1 Fluorescência de Raios X (FRX)

A fluorescência de raios X forneceu dados semiquantitativos da composição elementar da argila BRAGEL PA, sem tratamento (MMT) e tratada com o sal quaternário de amônio Praepagen WB[®] (OMMT). A Tabela 5 apresenta a composição química em % em peso de óxidos normalizados a 100%.

Tabela 5: Análise química por fluorescência de raios X da argila sem tratamento e tratada com o sal Praepagen WB[®].

Componentes	Teores nas amostras de argilas (%)	
	MMT*	OMMT**
SiO ₂	67,004	66,787
Al ₂ O ₃	17,033	18,140
Fe ₂ O ₃	8,609	9,804
MgO	2,659	2,667
Na ₂ O	1,855	-
CaO	1,405	1,093
TiO ₂	0,800	0,869
K ₂ O	0,319	0,343
SO ₃	0,203	0,181
V ₂ O ₅	0,033	0,038
MnO	0,033	0,035
Cr ₂ O ₃	0,023	0,023
SrO	0,012	0,011
ZnO	0,008	0,009
Y ₂ O ₃	0,004	-

MMT* - argila sem tratamento; OMMT** - argila organofílica.

A argila BRAGEL PA (MMT) apresenta ferro em sua composição, o que é característico das argilas do município de Boa Vista – PB, bem como, composição característica de bentonitas (BARBOSA, 2009).

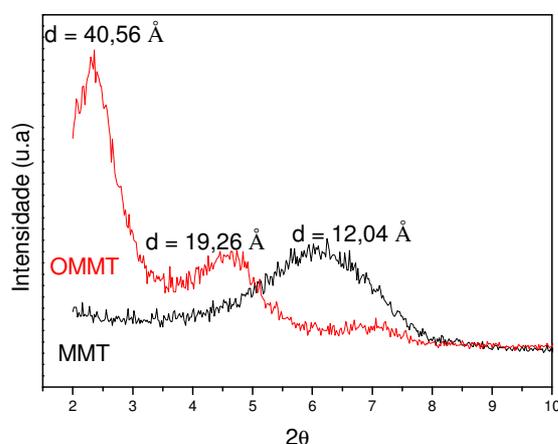
Além disso, é possível observar, para a argila MMT, a presença do sódio (Na_2O) e, após organofilização, a sua ausência. Este dado evidencia que houve uma troca eficiente dos íons sódio da bentonita, pelos cátions quaternário de amônio e, portanto provavelmente, estaria o sal orgânico presentes nos espaços interlamelares da argila.

Como se pode verificar foi identificado a presença de elementos específicos de argila esmectítica, como sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3) e com a incorporação do sal na superfície da argila os teores foram diferenciados. Este comportamento também foi observado por Barbosa (2005). Isto se deve possivelmente ao fato dos valores terem sido normalizados estequiometricamente em função do óxido de sódio, uma vez que usou-se a mesma argila e não há conhecimento na literatura de que o processo de organofilização acarrete em algum consumo de outros elementos contidos na estrutura cristalina da argila. Observa-se ainda a presença de minerais acessórios (SrO , ZnO).

5.2.2 Difração de Raios X (DRX)

A efetiva intercalação das moléculas do sal orgânico Praepagen entre as camadas do argilomineral foi acompanhada por DRX, observando-se o aumento da distância interplanar. A Figura 16 apresenta o difratograma da argila MMT e OMMT, com suas respectivas distâncias interplanares.

Figura 16: Difratomogramas da argila MMT e OMMT e suas respectivas distâncias.



Ao analisar o difratograma da argila OMMT (Figura 16), foi possível perceber o deslocamento da banda em aproximadamente $7,5^\circ$ para ângulos menores, e conseqüente expansão das camadas $40,56 \text{ \AA}$ e $19,26 \text{ \AA}$ correspondentes a reflexão basal d_{001} e $12,84 \text{ \AA}$ possivelmente devido a alguma quantidade de argila não intercalada. A expansão das camadas da argila é devido a penetração das cadeias carbônicas associada ao sal quaternário de amônio, o que favorece à interação eletrostática com a matriz, bem como facilita a incorporação do polímero. A distância interplanar $d(001)$ da argila MMT, é relativamente pequena ($d = 12,04 \text{ \AA}$). Esse resultado também foi observado por Sousa (2005) e Barbosa (2009). O valor da distância d_{001} da MMT foi $12,04 \text{ \AA}$ e passou para $40,56 \text{ \AA}$ (OMMT), quando organofilizada este deslocamento de pico foi devido ao aumento da distância interplanar com a incorporação do sal de amônio. No entanto, evidencia assim a eficiência do tratamento de superfície da argila e a efetiva intercalação do sal orgânico na argila, e, portanto, a obtenção de argila organofílica (OMMT). A Tabela 6 apresenta as distâncias interplanares calculadas através da Lei de Bragg.

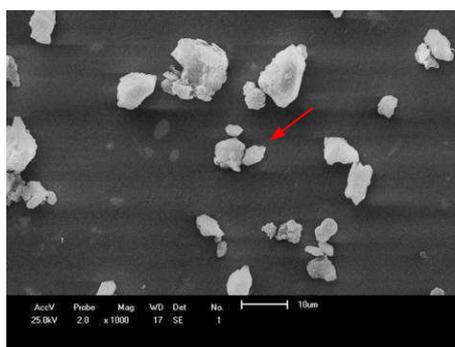
Tabela 6 – Valores de d_{001} da argila MMT e OMMT.

Argila	2θ ($^\circ$)	d_{001} (\AA)
MMT	7,3	12,04
OMMT	2,2	40,56

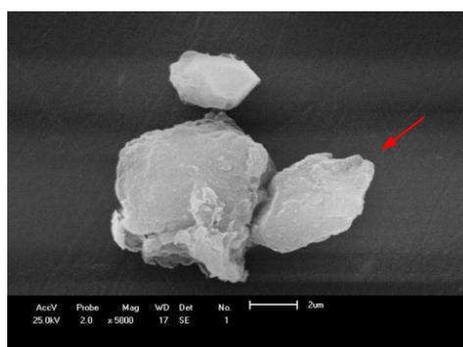
5.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As Figuras 17 (a-d) ilustram as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras de argila MMT e OMMT respectivamente.

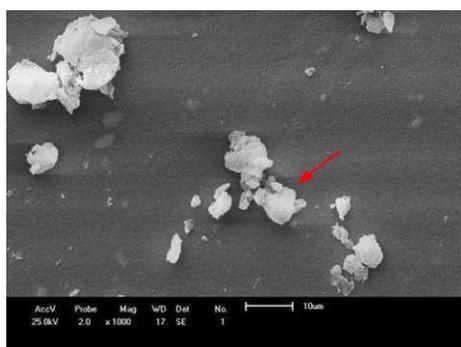
Figura 17: Micrografia da argila MMT com diferentes aumentos (a) 1000x (b) 5000x, e OMMT com diferentes aumentos (c) 1000x e (d) 5000x.



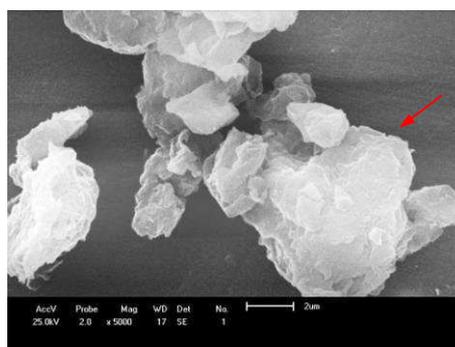
(a)



(b)



(c)



(d)

Uma argila lamelar pode ser descrita por três unidades estruturais e pelo arranjo dessas unidades no espaço (NEAMAN et al., 2003). A primeira unidade é a camada (partícula cristalina elementar), e no caso das esmectitas, espessura aproximada de 1,0 nm e diâmetro entre 1,0 e 2,0 µm. A segunda unidade é o tactóide que é constituído pelo empilhamento das camadas elementares. A terceira unidade é o aglomerado, constituído por vários tactóides.

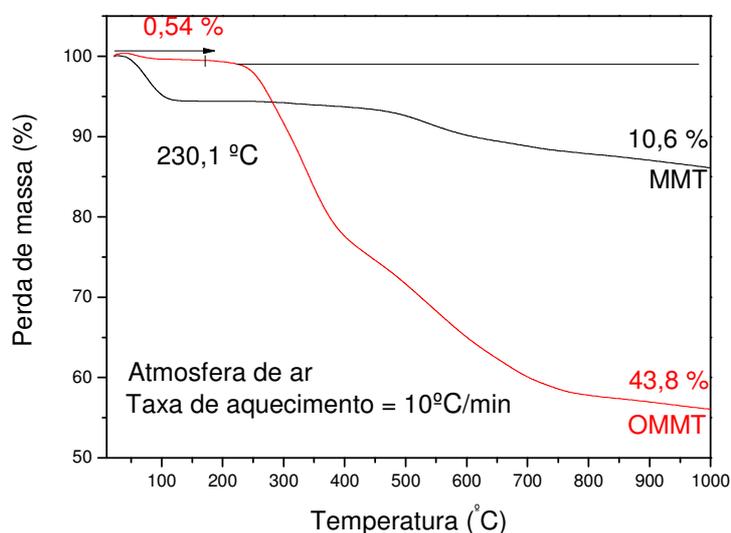
De forma geral, a partir das observações das micrografias eletrônicas de varredura (Figura 17a-d) é possível verificar que as duas amostras de argila MMT e OMMT apresentam morfologia similar. Observam-se partículas

aglomeradas, pois as mesmas apresentam grãos de diversos tamanhos. O perfil dos aglomerados se mostra irregular.

5.2.4 Termogravimetria (TG)

A Figura 18 apresenta resultados de análises termogravimétricas que conduz a avaliação da estabilidade térmica da argila MMT e OMMT em atmosfera de ar e taxa de aquecimento 10 °C/min.

Figura 18: Curvas TG das argilas MMT e OMMT.



A análise termogravimétrica da argila MMT mostra duas transições térmicas: 1) uma correspondente à perda de água adsorvida, que volatiliza em baixas temperaturas. No caso para esta argila, a transição ocorreu na faixa de 38,4 à 124,3°C com 5,4 % de perda de massa, aproximadamente; 2) e a outra correspondente a deshidroxilação do argilomineral, que ocorre em temperaturas mais altas, entre 429,3 à 668,7°C com aproximadamente 5,2 % de perda de massa com um total de 10,6 % de perda de massa.

A decomposição térmica da argila OMMT é convencionalmente considerada em quatro regiões: I) abaixo de 180°C, ocorre a perda de água adsorvida e espécies gasosas, com $\approx 0,54\%$ de perda de massa, aproximadamente; II) Entre 200 e 500°C tem-se a pirólise onde envolve a

perda de substâncias orgânicas, com $\approx 28,03\%$ de perda de massa; III) Entre 500 e 700°C, com $\approx 11,58\%$ de perda de massa referente a desidroxilação do aluminossilicato e por fim IV) Entre 700 e 1000°C, com $\approx 3,69\%$ de perda de massa, ocorre a perda residual (resíduo orgânico carbonáceo). A perda de massa total da OMMT foi de aproximadamente 43,8 %.

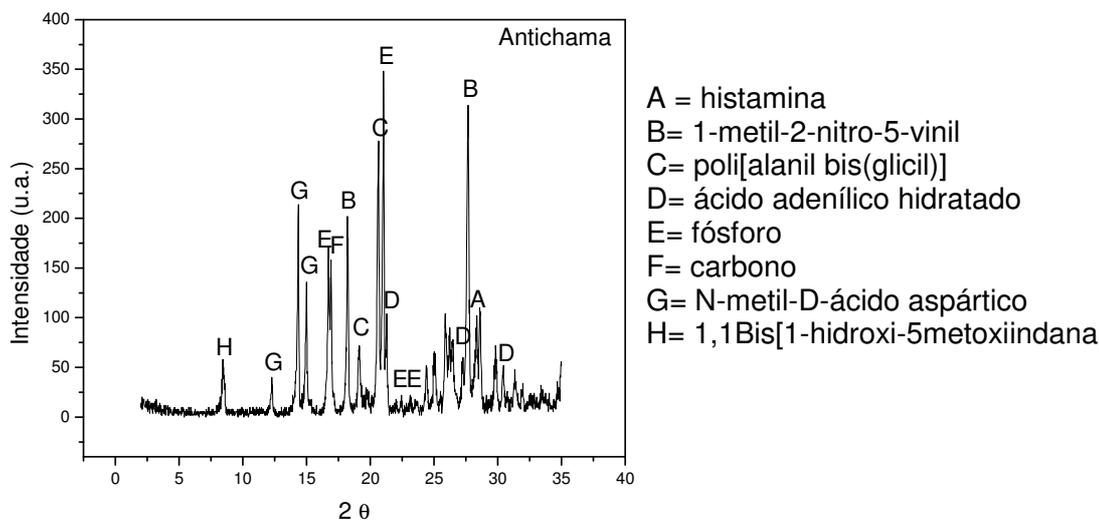
Os resultados ilustrados na Figura 18 corroboram com os estudos de Souza (2005) e Barbosa (2009). Souza avaliou três tipos de sais quaternário de amônio: genamin, dodigem e praepagen enquanto que Barbosa avaliou quatro tipos de sais: cetremide, genamin, dodigem e praepagen, ambas as pesquisas relatam que o sal quaternário de amônio, praepagen se comportou mais estável termicamente que os outros sais. Os demais sais quaternário de amônio possuem tamanhos de cadeias carbônicas de C16, sendo que o sal praepagen é constituído de uma mistura de C16 e C18, o que o torna mais estável que o cetremide. É visto também para o sal praepagen que em temperaturas superiores a 300°C a estabilidade térmica é superior aos demais (Barbosa, 2009).

5.3 Caracterização do Retardante de Chama

5.3.1 Difração de Raios X (DRX)

A Figura 19 apresenta o difratograma de raios X do antichama à base de fósforo (RCP). Os picos apresentaram-se bem definidos, indicando que o RCP encontra-se na forma cristalina e referem-se a uma mistura de fase.

Figura 19: Difratoograma de raios X do antichama (RCP).

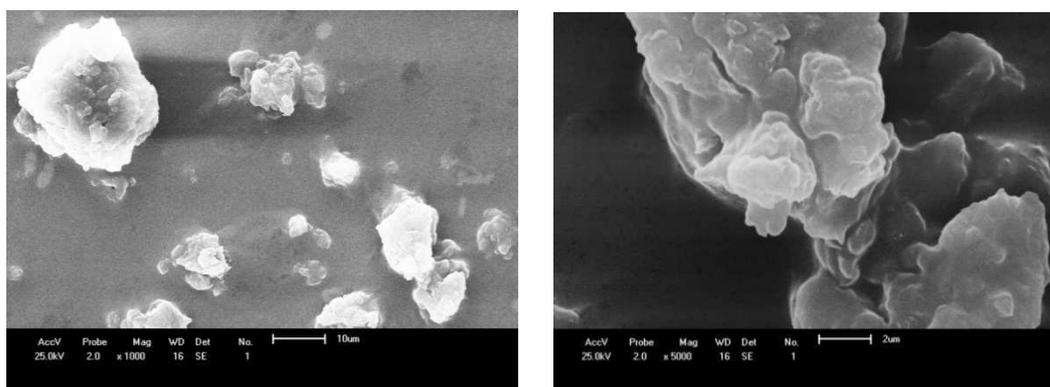


O difratograma de raios X obtido para o RCP comercial mostra a formação de cinco fases cristalinas majoritárias B = 1-metil-2-nitro-5-vinil , C = poli[alanil bis(glicil)], E = fósforo, F = carbono e G = N-metil-D-ácido aspártico hidratado, os compostos corresponde as seguintes fichas catalográficas que estão no anexo C: 1-metil-2-nitro-5-vinil ($C_6H_7N_2O_2$) ficha JCPDF 30-1805, poli[alanil bis(glicil)]- [$(C_7H_{11}N_3O_3)_n$] ficha JCPDF 36-1744, fósforo (P) ficha JCPDF 2-0266 e 65-2491, carbono (C) ficha JCPDF 48-1449 e N-metil-D-ácido aspártico hidratado ($C_5H_9NO_4 \cdot H_2O$) ficha JCPDF: 43-1630, e três fases cristalinas secundárias A = histamina, D = ácido adenílico hidratado e H = 1,1Bis[1-hidroxi-5-metoxiindana] que se refere as seguintes fichas catalográficas: histamina ($C_5H_9N_3$) ficha JCPDF: 13-0753, ácido adenílico hidratado ($C_{10}H_{14}N_5O_7P \cdot H_2O$) ficha JCPDF 7-0702 e 1,1Bis[1-hidroxi-5-metoxiindana] ($C_{20}H_{22}O_4$) ficha JCPDF: 15-1184. Os picos de fases cristalinas secundária são mais alargados, indicando uma redução da cristalinidade. Todas essas substâncias presentes no antichama foram identificadas por meio do programa JCPDF da difração de raios X.

5.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As Figuras 20a e 20b ilustram as micrografias eletrônicas de varredura do RCP com diferentes aumentos. Observa-se que as partículas apresentam-se de diferentes tamanhos e formas irregulares.

Figura 20: Micrografia do antichama com diferentes aumentos, (a) 1000x (b) 5000x.



(a)

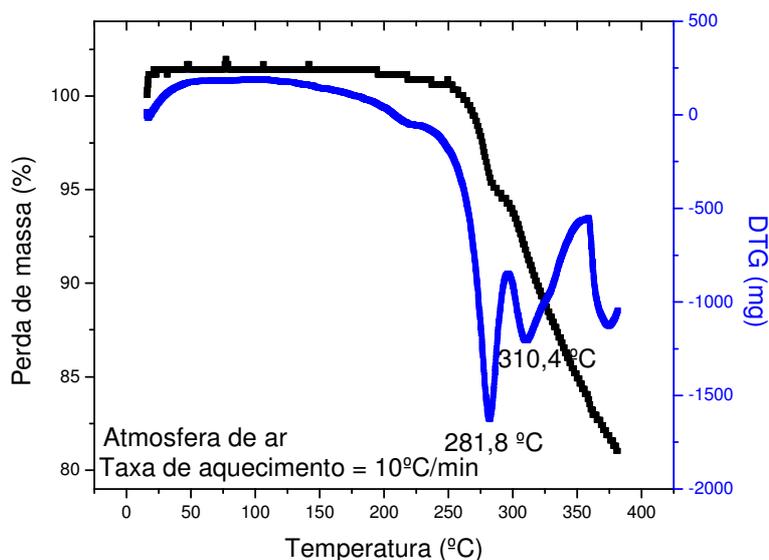
(b)

Não há uma distribuição homogênea de partículas, pois apresentam grãos de diversos tamanhos. Estes ocasionam, portanto, uma distribuição irregular de partícula que são constituídas por aglomerados de partículas irregulares. De uma forma geral, a partir das observações das micrografias eletrônicas de varredura (Figura 20) é possível verificar que a amostra do antichama RCP não possui morfologia similar a das argilas MMT e OMMT (Figura 17), provavelmente devido às argilas serem materiais inorgânicos e o antichama ter predominância orgânica.

5.3.3 Termogravimetria (TG)

A Figura 21 apresenta curva TG do antichama à base de fósforo em atmosfera de ar e taxa de aquecimento 10 °C/min.

Figura 21: Curvas TG e DTG do antichama (RCP).



A análise termogravimétrica do antichama a base de fósforo mostra duas transições térmicas: uma correspondente à perda de substâncias orgânicas constituída de nitrogênio, no caso para o antichama a transição ocorreu na faixa de 245,6 a 296,0°C com aproximadamente 5,5% de perda de massa, resultado este que corrobora com a ficha técnica da ADEKA (Anexo B); e a outra correspondente ao fósforo presente na amostra ocorre em temperaturas um pouco mais elevada, entre 298,4 a 354,8°C com aproximadamente 11,5 % de perda de massa com um total de 16,0% de perda de massa. Provavelmente, com o aumento da temperatura as moléculas presentes no antichama sofrem reações de cisão de cadeia.

Comparando-se a perda de massa das nanocargas utilizadas nesta pesquisa, tem-se que a OMMT com (43,8%) teve maior percentual de perda de massa que a MMT (10,6%) e RCP (18,9%).

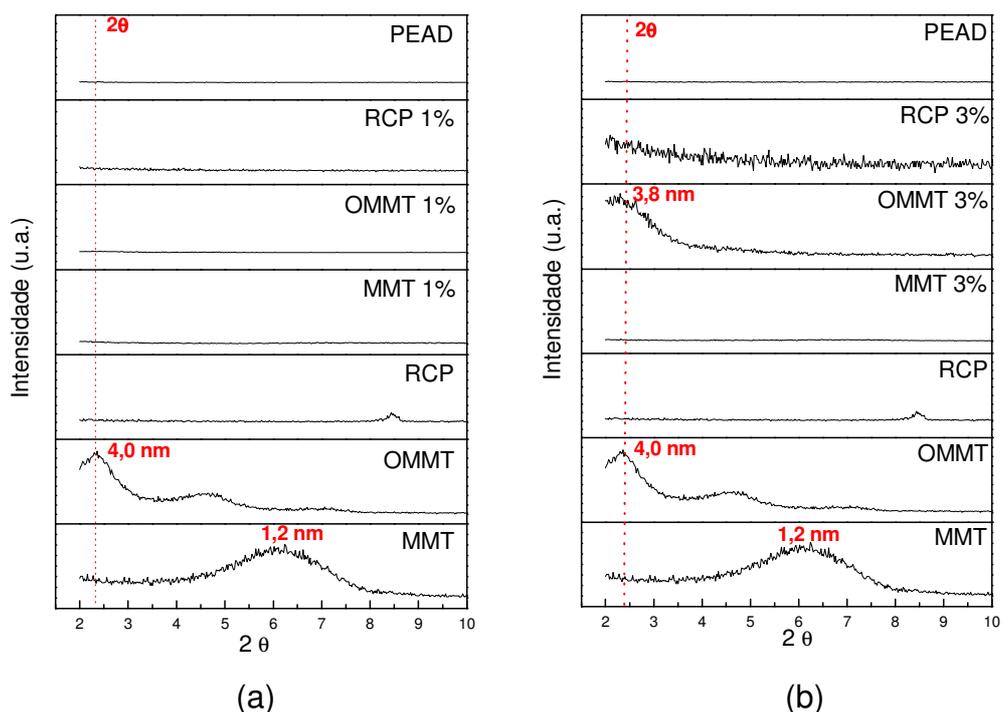
5.4 Caracterizações dos Sistemas PEAD/Compatibilizante/Argila e PEAD/Compatibilizante/Antichama

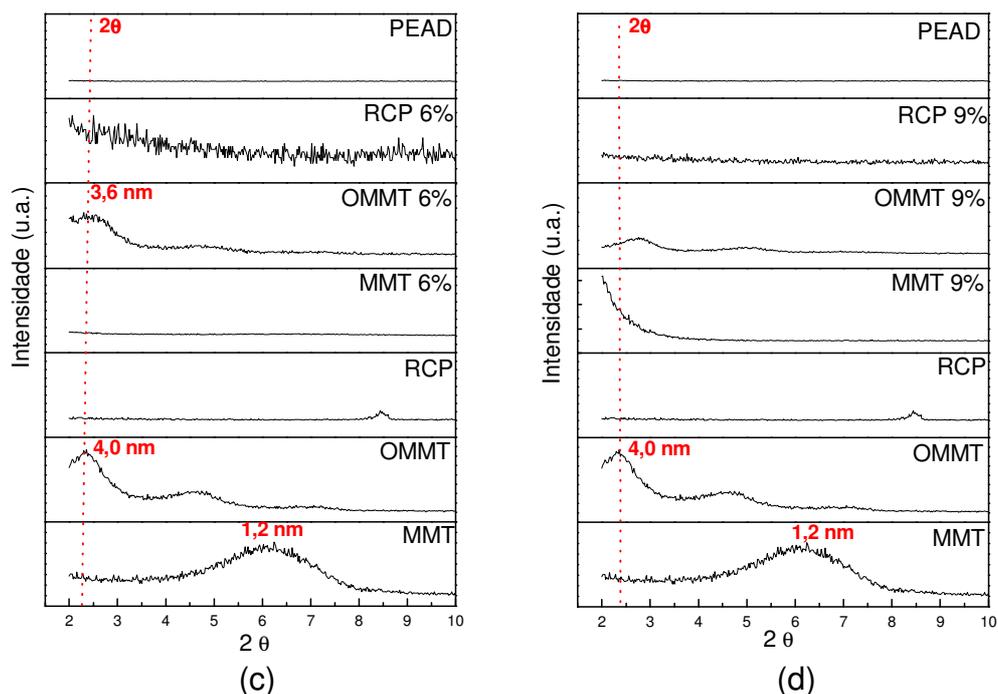
5.4.1 Difração de Raios X (DRX)

As caracterizações dos nanocompósitos obtidos foram realizadas através de ensaios de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), caracterização reológica em reômetro de torque e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

A Figura 22 (a-d) apresenta os difratogramas de raios X para $2\theta = 2$ a 10° dos componentes puros e dos nanocompósitos de PEAD com 1, 3, 6 e 9%. A ocorrência do processo de intercalação das cadeias poliméricas entre as camadas do silicato pode ser observada através do deslocamento do pico de difração d_{001} característico da argila OMMT para ângulos menores, uma vez que a intercalação conduz a um aumento da distância interplanar basal da argila.

Figura 22: Difratogramas de raios X das argilas MMT, OMMT, do antichama RCP, do PEAD e seus sistemas com (a) 1%, (b) 3%, (c) 6% e (d) 9% de massa das argilas e antichama. (c) (d)





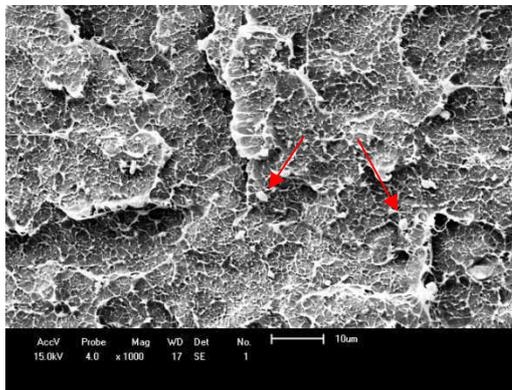
Observando a Figura 22 (a-d) pode-se verificar que os sistemas de PEAD obtiveram uma provável intercalação e/ou esfoliação foram composições que continham percentual de 1, 3 e 6% de argila OMMT. Este fato ocorreu devido à modificação química da argila em contato com o sal orgânico. Por meio desses resultados, pode-se evidenciar que a expansão das camadas da argila, influenciou na morfologia dos sistemas e nas propriedades finais dos nanocompósitos. Para os demais sistemas, provavelmente ocorre a formação de microcompósito ou possivelmente intercalação determinado por um provável empilhamento de lamelas. A não intercalação do polímero entre as lamelas da argila pode ter ocorrido devido ao cisalhamento baixo ocasionado pelo processo de mistura, conduzindo a uma dispersão pouco eficiente da carga na matriz polimérica e/ou pela apolaridade da matriz polimérica (KISSIN et al., 2007).

5.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

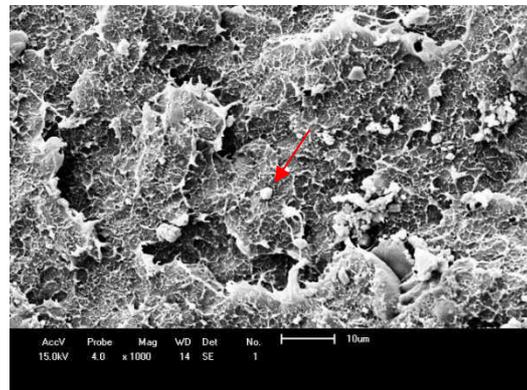
A Figura 23 apresenta as micrografias para os sistemas com 1, 3, 6 e 9% de MMT, OMMT e RCP. A morfologia de fases da mistura heterogênea em um material polimérico é fator determinante nas propriedades finais. Os estudos sobre morfologia de fases prevêm que a morfologia é determinada pela

proporção da mistura, viscosidade e parâmetros de processamento na matriz polimérica (NA et al., 2003; FILIPPI et al., 2008; CHIU et al., 2010; HONG e RHIM, 2012).

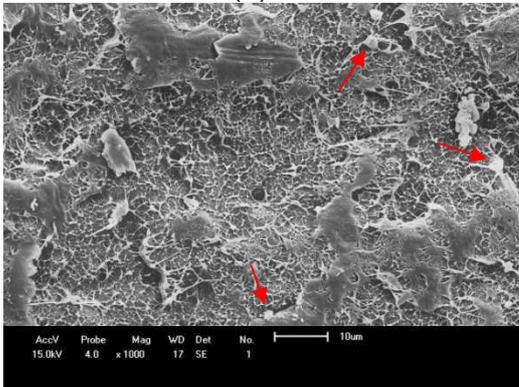
Figura 23: Micrografias obtidas por MEV dos sistemas (a) MMT 1%; (b) OMMT1%; (c) RCP 1%; (d) MMT 3%; (e) OMMT 3%; (f) RCP 3%; (g) MMT 6%; (h) OMMT 6%; (i) RCP 6%; (j) MMT 9%; (l) OMMT 9%; (m) RCP 9% com aumento de 1000X.



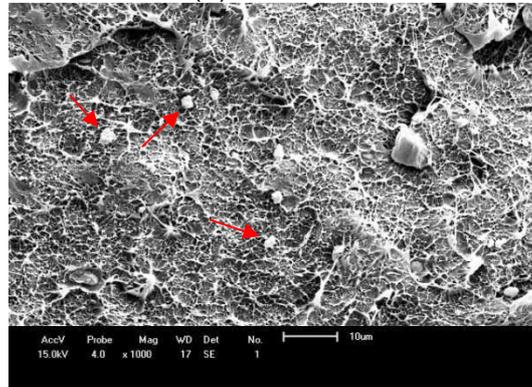
(a) MMT 1%



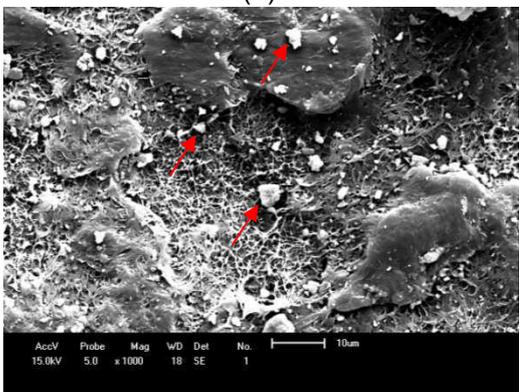
(b) OMMT 1%



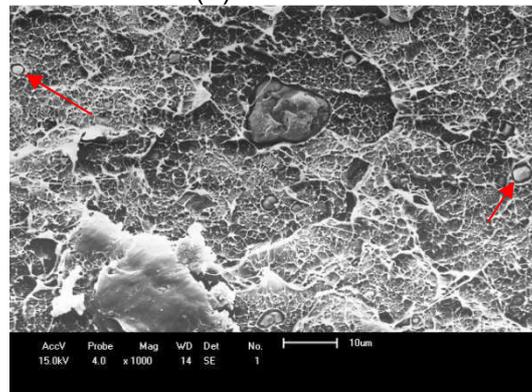
(c) RCP 1%



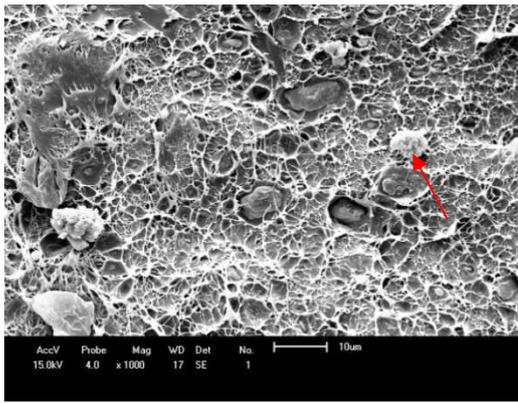
(d) MMT 3%



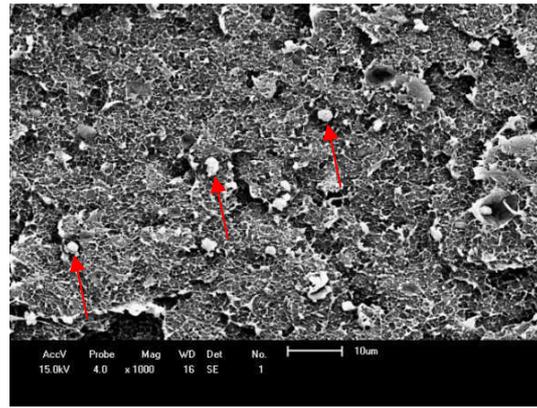
(e) OMMT 3%



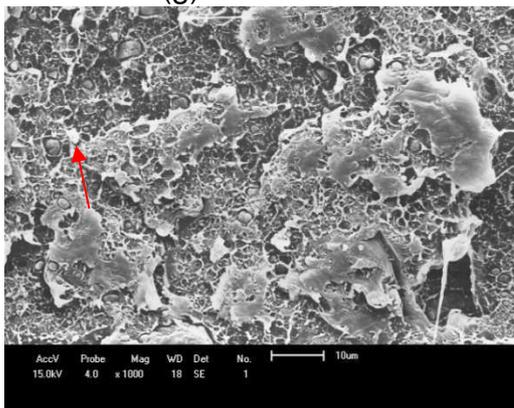
(f) RCP 3%



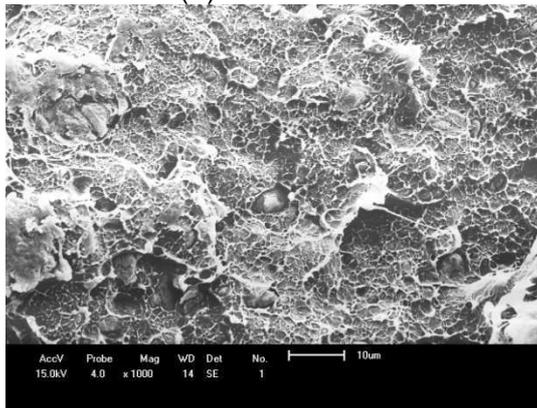
(g) MMT 6%



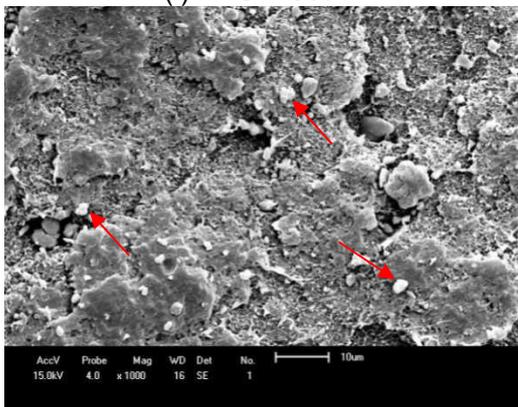
(h) OMMT 6%



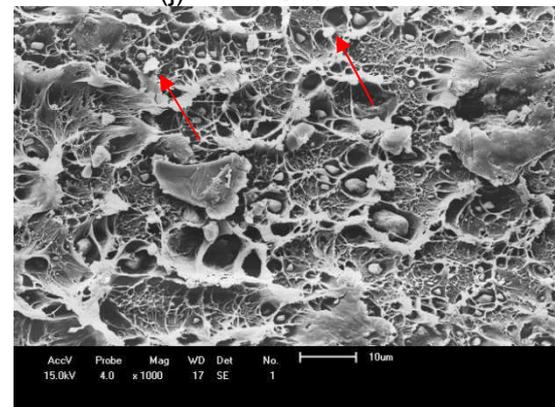
(i) RCP 6%



(j) MMT 9%



(l) OMMT 9%



(m) RCP 9%

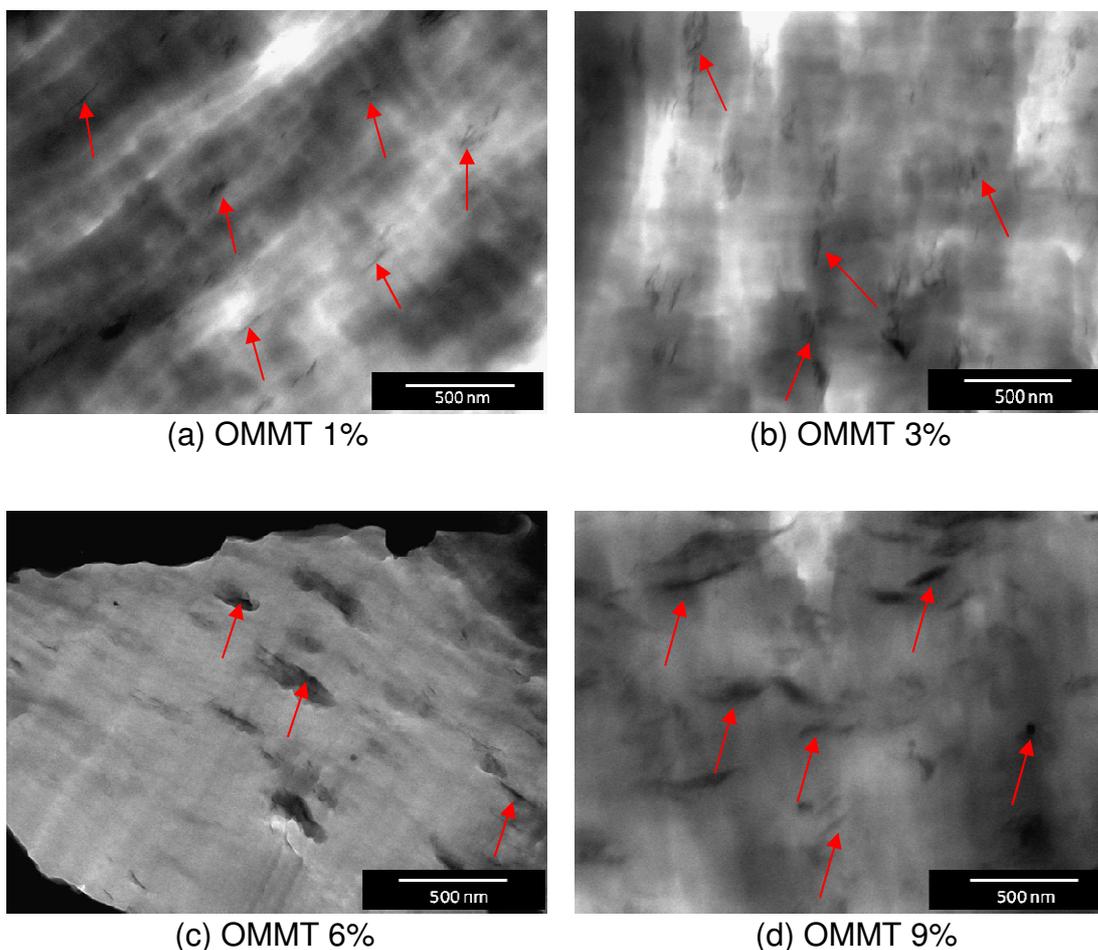
A partir da Figura 23 (a-m) pode-se observar que as partículas das nanocargas, MMT, OMMT e RCP estão distribuídas na matriz polimérica em maior e menor grau de dispersão. À medida que a concentração da fase dispersa aumenta a taxa de colisão das partículas dispersas aumenta devido à aglomeração, isto é o tamanho de partículas aumenta com o aumento percentual das nanocargas. Nos sistemas de nanocompósitos, observa-se aparentemente que as partículas da OMMT para os sistemas de nanocompósitos com 3 e 6% estão mais bem distribuídas na matriz de PEAD que os demais sistemas, resultado esse que possivelmente pode ser

comprovado por DRX, onde foi verificada uma modificação na estrutura dessas composições devido à modificação química da argila através do sal orgânico. A morfologia de fases dos sistemas obtidos a partir do MEV ilustrou a dispersão e a distribuição da argila e do antichama.

5.4.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A Figura 24 ilustra as micrografias de MET dos nanocompósitos com as nanocargas OMMT com percentual de 1, 3, 6 e 9%. Nas micrografias a fase mais escura é a fase inorgânica da OMMT, as setas indicam intercalação/esfoliação e/ou aglomeração de argila.

Figura 24: Micrografias obtidas por MET dos nanocompósitos de PEAD com OMMT (a) 1%, (b) 3%, (c) 6% e (d) 9% com aproximadamente tamanhos de lamelas de 500nm.



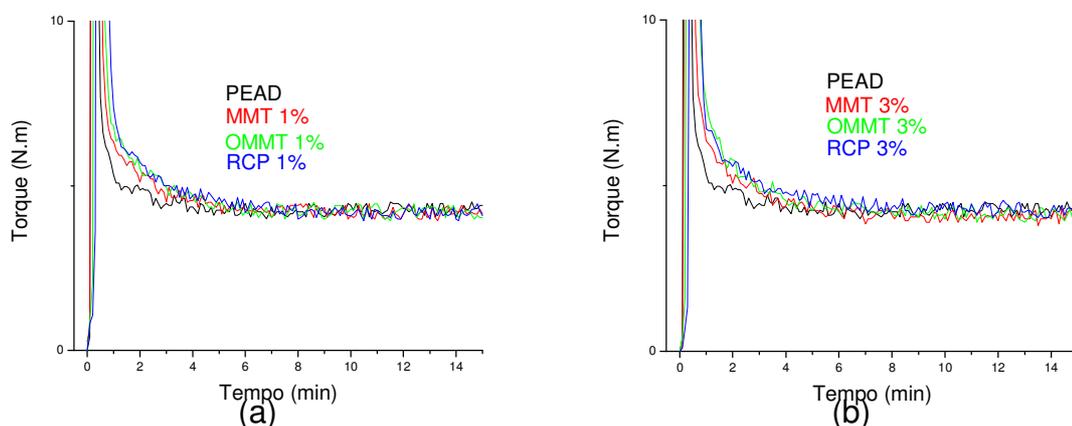
A microscopia eletrônica de transmissão apresentou para todas as composições uma morfologia típica de nanocompósitos de silicatos em camadas com argila dispersa na matriz do PEAD, revelando estruturas esfoliadas e intercaladas.

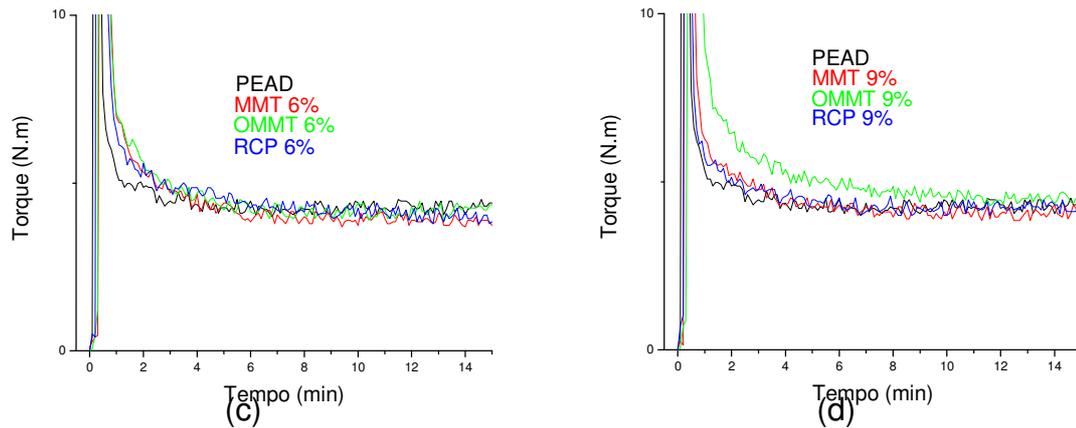
O nanocompósito com 1% de OMMT apresentou uma morfologia com predominância de esfoliação, composta de lamelas distribuídas na matriz do PEAD (Figura 24a) com áreas contendo poucos aglomerados de argilas. Como esperado, com o aumento do teor de argila as partículas começam a se aglomerar. De forma que o sistema com 9% de OMMT revela a formação de um microcompósito. Os resultados estão coerentes com o comportamento visto na análise de difração de raios X. Morawiec et al. (2005), também obtiveram em seus estudos uma parcial esfoliação em nanocompósitos de PEBD, o sistema com 3% de argila apresentou uma esfoliação mais pronunciada que o sistema com 6% que possivelmente apresentou intercalação de argila. O Apêndice F apresenta outras micrografias para estes sistemas.

5.4.4 Caracterização Reológica

A Figura 25 apresenta a variação de torque em função do tempo de mistura realizada em reômetro de torque para o PEAD e os sistemas com diferentes cargas MMT, OMMT e RCP, e percentual de 1, 3, 6 e 9%.

Figura 25: Variação de torque em função do tempo para PEAD e os sistemas obtidos por diferentes cargas MMT, OMMT e RCP com percentual de (a) 1%, (b) 3%, (c) 6% e (d) 9%.





Analisando as curvas do PEAD e seus sistemas pode-se observar que a fusão ocorreu ao mesmo tempo, a obtenção da estabilidade do torque ocorreu após aproximadamente 3 minutos de processo e não foram observados quaisquer indícios de reações ou processo de degradação com o aumento do tempo de mistura, até 15 minutos. Percebe-se também que no caso dos sistemas a adição das cargas MMT, OMMT e RCP aumentou um pouco o torque em relação ao PEAD, com maior ênfase ao sistema que contém em sua composição 9% OMMT.

A viscosidade dos nanocompósitos foi geralmente maior do que a do polímero puro, devido ao grande número de interações polímero-partícula que ocorre quando se tem sistema esfoliado. Quanto maior o nível de esfoliação, maior será a sensibilidade da viscosidade à taxa de cisalhamento, pois é mais fácil orientar as partículas nanométricas de alto fator de forma do que tactóides (agrupamentos das placas) (MODESTI et al., 2005).

5.4.5 Propriedades Mecânicas

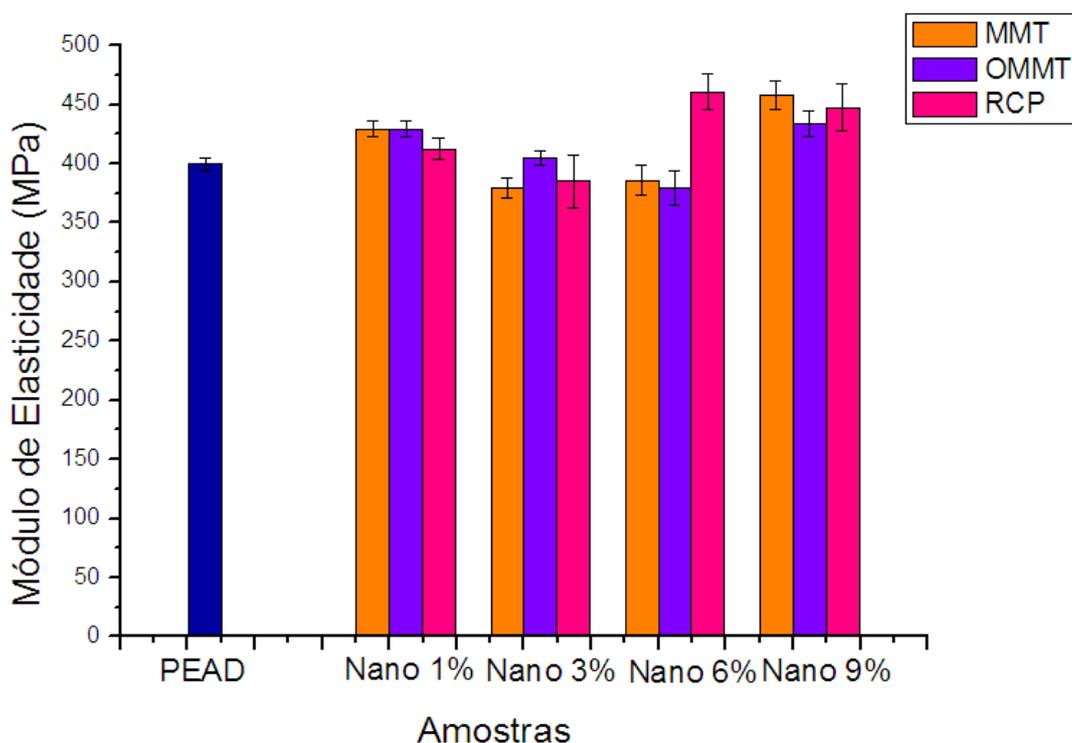
Ensaio mecânicos de tração e impacto foram realizados para o PEAD e nanocompósitos com 1, 3, 6 e 9% de carga MMT, OMMT e RCP, submetidos às mesmas condições de processamento. A Tabela 7 apresenta os resultados obtidos a partir dos ensaios, e as Figuras (26-28) apresentam o módulo de elasticidade, a resistência à tração máxima e a resistência ao impacto dos sistemas.

Tabela 7: Resultado dos ensaios mecânicos PEAD e os nanocompósitos obtidos por diferentes cargas MMT, OMMT e RCP com percentual de 1, 3, 6 e 9%.

Amostras	Módulo de Elasticidade (MPa)	Resistência à Tração (MPa)	Resistência ao Impacto (J/m)
PEAD	399,5±5,4	21,5±0,3	56,2±5,5
MMT 1%	429,4±6,4	21,6±0,2	46,8±4,7
MMT 3%	372,8±20,4	21,9±0,6	42,9±4,4
MMT 6%	386,1±12,2	21,8±0,6	36,8±4,1
MMT 9%	457,6±12,4	23,0±0,5	33,5±3,1
OMMT 1%	392,4±10,1	21,4±0,2	49,3±6,1
OMMT 3%	404,9±6,0	21,4±0,4	38,7±4,7
OMMT 6%	376,7±19,9	21,9±0,6	29,1±4,2
OMMT 9%	434,0±10,9	21,9±0,4	27,9±2,4
RCP 1%	412,2±9,0	23,3±0,6	46,9±3,2
RCP 3%	384,9±22,3	21,8±0,3	29,9±2,1
RCP 6%	460,7±14,7	21,9±0,3	54,2±5,2
RCP 9%	447,1±19,8	21,7±0,1	25,7±2,7

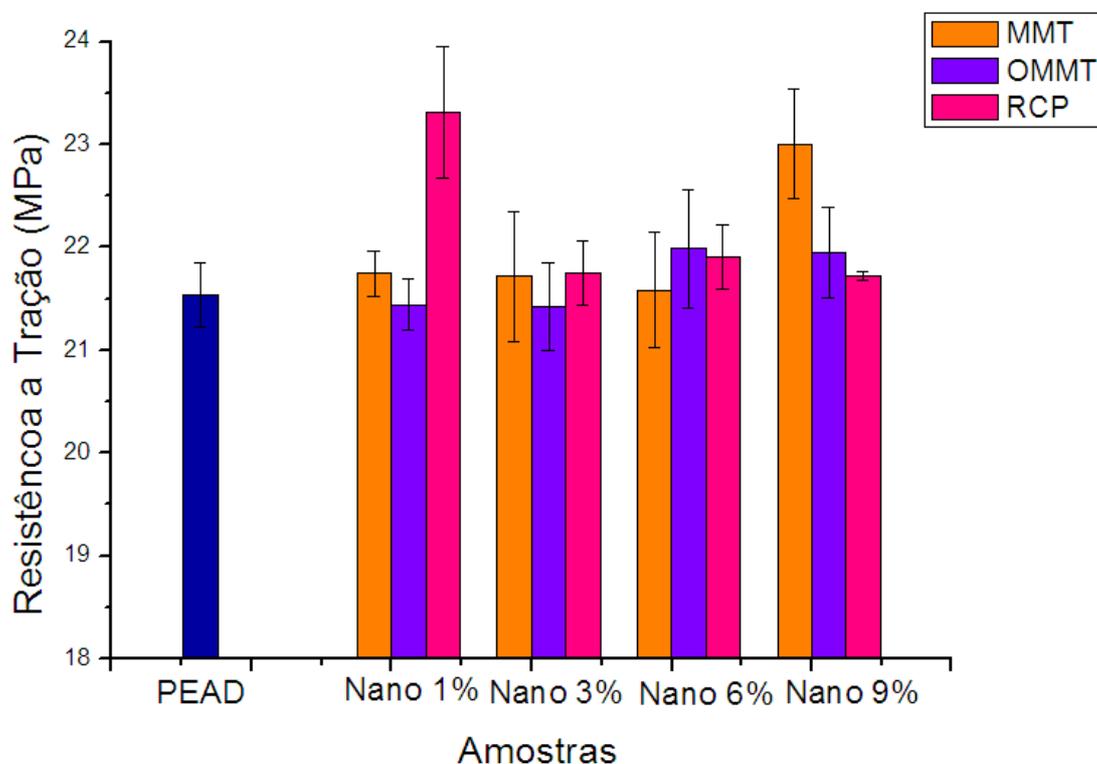
A incorporação de cargas reforçantes em um nanocompósito possui a vantagem de aumentar a resistência à tração e flexão assim como módulo de elasticidade em comparação à matriz pura, sendo que a matriz transfere para o reforço a tensão aplicada de forma homogênea e este é capaz de suportar a tensão aplicada devido à rigidez. Os nanocompósitos polímero/argila, contendo baixo teor de argila, frequentemente exibem melhores propriedades mecânicas quando comparadas às propriedades do polímero puro. A principal razão para este aumento de propriedades, segundo Ray e Okamoto (2003) e Alexandre e Dubbois (2000), é a interação interfacial mais forte entre a matriz e a camada de silicato comparada a sistemas convencionais reforçados com carga.

Figura 26: Módulo de elasticidade do PEAD e seus sistemas obtidos por diferentes cargas MMT, OMMT e RCP com percentual de 1, 3, 6 e 9%.



Como pode ser visto na Figura 26 e Tabela 7, os sistemas de PEAD com cargas MMT, OMMT e RCP apresentaram módulo de elasticidade levemente maior com percentual em torno de 4% para as amostras com 1 e 3% de cargas. E as amostra com 6 e 9% de cargas foram as que apresentaram um maior percentual de aumento em torno de 12%, em comparação ao polímero puro. O aumento do módulo de elasticidade, com adição das cargas inorgânicas, já era de se esperar, pois a inclusão de cargas minerais em termoplásticos tende a melhorar a rigidez do material (MARERI et al., 1998; MASSON et al., 2003; MODESTI et al., 2005).

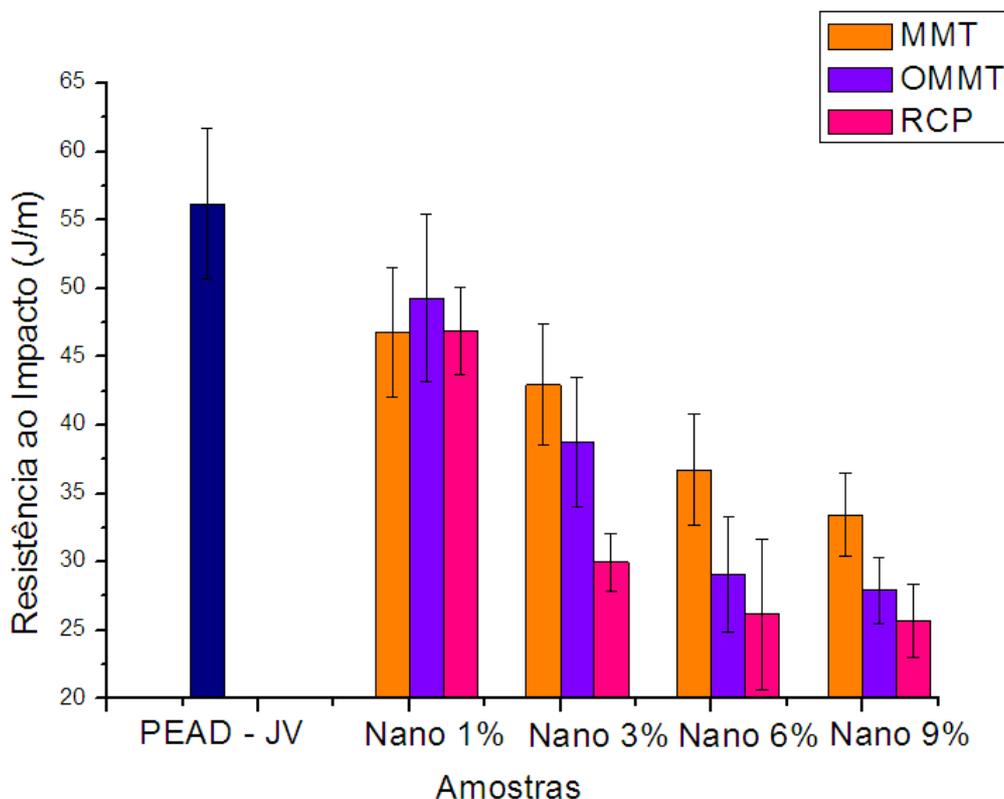
Figura 27: Resistência à tração do PEAD e seus sistemas obtidos por diferentes cargas MMT, OMMT e RCP com percentual de 1, 3, 6 e 9%.



A Figura 27 e a Tabela 7 apresentam a resistência à tração em função das amostras. Os nanocompósitos de PEAD com cargas MMT, OMMT e RCP apresentaram, na maioria dos casos, uma constância, com resultados praticamente idênticos ao polímero puro com valores aproximados entre 21 e 23 MPa. No entanto, houve aumento significativo da resistência à tração para os sistemas com 1% RCP e 9% MMT.

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 (DOAK, 1986; COUTINHO et al., 2003).

Figura 28: Resistência ao impacto do PEAD e seus sistemas obtidos por diferentes cargas MMT, OMMT e RCP com percentual de 1, 3, 6 e 9%.



Observa-se, também, na Figura 28 e Tabela 7, que os nanocompósitos de PEAD com cargas MMT, OMMT e RCP apresentaram redução na resistência ao impacto à medida que se foi elevando os teores das nanocargas.

Enfim, as propriedades mecânicas provavelmente estão de acordo com a morfologia dos nanocompósitos. No MEV observa-se a distribuição da argila e do antichama e no MET os sistemas com OMMT apresentaram esfoliação e/ou intercalação. A medida que aumenta o teor de carga o nível de esfoliação diminui. Correlacionando com a resistência ao impacto percebe-se que essa propriedade diminui. A presença das cargas MMT, OMMT e RCP teve influência sob a propriedade de resistência a tração. O nível de esfoliação/intercalação obtido entre a técnica de processamento e/ou tratamento de superfície da argila MMT, e a interação polar entre as nanocargas MMT, OMMT, RCP, e a matriz polimérica, foi quem influenciou as mudanças significativas nas propriedades. O incremento na propriedade mecânica de nanocompósitos de polietileno é mais modesto para o módulo de elasticidade provavelmente devido ao caráter apolar deste polímero.

5.4.6 Termogravimetria (TG)

A Figura 29 e a Tabela 8 apresentam os resultados de termogravimetria do PEAD e seus sistemas com diferentes cargas MMT, OMMT e RCP e percentual 1, 3, 6 e 9%. As curvas ilustram o efeito das cargas em relação a estabilidade termo-oxidativa dos nanocompósitos de PEAD.

Figura 29: Curvas TG do PEAD e seus sistemas obtidos por diferentes cargas MMT, OMMT e RCP com percentual de (a) 1%, (b) 3%, (c) 6% e (d) 9%.

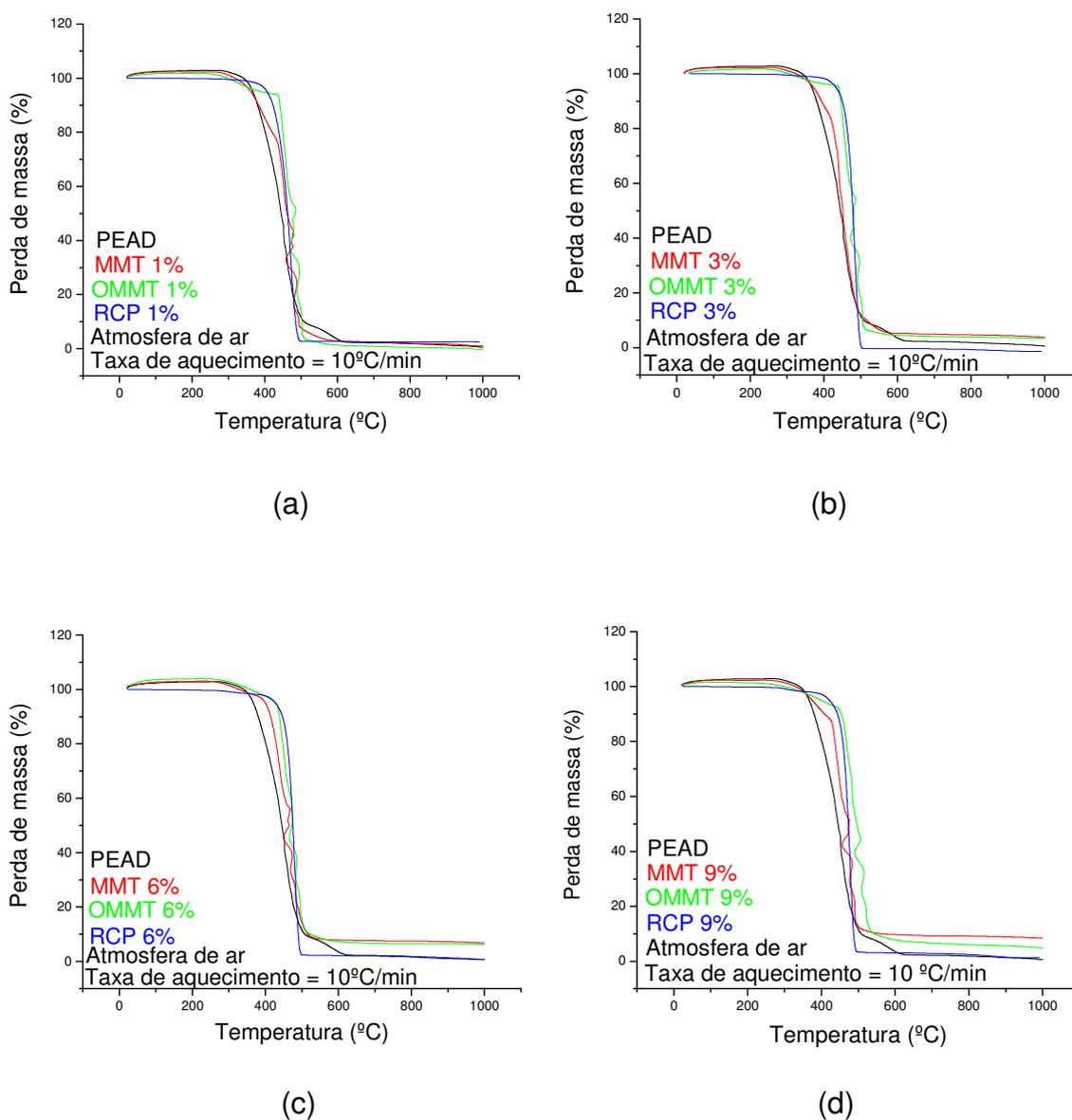


Tabela 8: Valores obtidos por TG das temperaturas a 10% e 50% de degradação ($T_{10\%}$ e $T_{50\%}$) da matriz de PEAD e seus sistemas com diferentes cargas MMT, OMMT e RCP e percentual 1, 3, 6 e 9%.

Amostra	T 10% (°C)	T 50% (°C)
PEAD	379,79	443,22
MMT 1%	379,79	458,68
MMT 3%	395,24	451,22
MMT 6%	416,57	461,88
MMT 9%	414,97	475,21
OMMT 1%	443,22	483,20
OMMT 3%	448,55	483,20
OMMT 6%	437,36	475,21
OMMT 9%	453,88	496,00
RCP 1%	422,43	464,54
RCP 6%	451,22	478,40
RCP 3%	450,68	481,07
RCP 9%	445,89	474,67

A Tabela 8 apresenta os valores obtidos por TG das temperaturas a 10% e 50% de degradação ($T_{10\%}$ e $T_{50\%}$). Em princípio, pode-se notar que a presença das argilas MMT e OMMT e, o antichama RCP atuaram no sentido de melhorar a estabilidade térmica dos materiais. Verifica-se que os nanocompósitos apresentaram maior estabilidade térmica em temperatura inferior a 10% de degradação que o polietileno com exceção do sistema MMT 1%. Na temperatura de 50%, também apresentaram comportamento térmico levemente melhor que a matriz polimérica. Contudo, o sistema OMMT 9% teve melhor comportamento térmico que os demais no que se refere a $T_{10\%}$ e $T_{50\%}$. A análise termogravimétrica evidenciou que a estabilidade térmica (temperatura de decomposição inicial e final) foi diferente tanto para o polímero puro quanto para os nanocompósitos produzidos com as argilas MMT e OMMT e o antichama RCP.

Zanetti et al. (2001) verificaram que o deslocamento da temperatura de início de degradação dos nanocompósitos é provavelmente devido à adsorção físico-química dos produtos de degradação na superfície dos silicatos e pelo efeito de labirinto das lamelas de silicato dispersas no nanocompósito. A combinação destes efeitos retarda a volatilização dos produtos originados pela degradação térmica da matriz. Entretanto, estes efeitos atuam apenas no início da degradação térmica, visto que a perda de 50% (T50%) da massa ocorre praticamente para todos os materiais.

Segundo Fornes et al. (2001), alguns autores têm observado um aumento nas propriedades de retardância à chama quando nanopartículas de argila organofílicas são adicionadas em polímeros. Neste caso, as camadas individuais de argila agiram como um isolante e uma barreira ao transporte de massa do oxigênio ou produtos voláteis de degradação gerados quando o polímero se decompõe (ARAÚJO et al., 2007). Já outros trabalhos existentes na literatura não encontraram nenhuma diferença na estabilidade térmica dos nanocompósitos (PRAMODA et al., 2003; JANG e WILKIE, 2005).

5.4.7 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Entender como a adição do RCP e das argilas MMT, OMMT e o nível de esfoliação desta afetam o grau de cristalinidade do PEAD é especialmente importante, pois a estrutura cristalina resultante influenciará as propriedades físicas e mecânicas do nanocompósito. Foram realizados ensaios de DSC para verificação das temperaturas de fusão cristalina (T_m) e cristalização (T_c) e, assim, verificar o comportamento de cristalização do PEAD e seus sistemas. Os valores da temperatura de fusão cristalina (T_m) e temperatura de cristalização (T_c) são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9: Valores de temperatura de fusão cristalina (T_m), entalpia de fusão cristalina (ΔH_m), grau de cristalinidade (X_c) e temperatura de cristalização (T_c) do PEAD e seus sistemas com 1, 3, 6 e 9% de MMT, OMMT e RCP.

Amostra	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)	T_c (°C)
PEAD	130,45	120,20	40,58	116,27
MMT 1%	130,77	107,4	36,62	116,66
MMT 3%	130,21	128,40	44,68	117,22
MMT 6%	130,26	89,39	31,11	117,48
MMT 9%	131,21	58,05	21,53	116,90
OMMT 1%	130,95	59,42	20,26	115,90
OMMT 3%	130,50	107,2	37,39	116,92
OMMT 6%	130,25	122,70	42,70	117,32
OMMT 9%	129,99	85,17	31,59	118,24
RCP 1%	131,63	98,71	33,66	117,07
RCP 3%	130,13	140,70	48,97	117,72
RCP 6%	130,74	152,60	53,10	118,25
RCP 9%	130,14	160,90	59,69	117,91

Embora muitas propriedades melhoradas nos nanocompósitos de PEAD a exemplo de estabilidade térmica analisada por termogravimetria e módulo de elasticidade possam ser explicadas pela esfoliação e dispersão de nanocargas MMT, OMMT e RCP, na matriz polimérica, alguns efeitos nestas propriedades podem estar relacionados à modificação da estrutura cristalina na matriz polimérica. As Figuras (30 e 31) apresentaram os termogramas de resfriamento e aquecimento respectivamente do PEAD e seus sistemas com 1, 3, 6 e 9% de MMT, OMMT e RCP obtidos por DSC.

Figura 30: Curvas DSC obtidas durante o resfriamento do PEAD e seus sistemas obtidos por diferentes cargas MMT, OMMT e RCP com percentual de (a) 1%, (b) 3%, (c) 6% e (d) 9%.

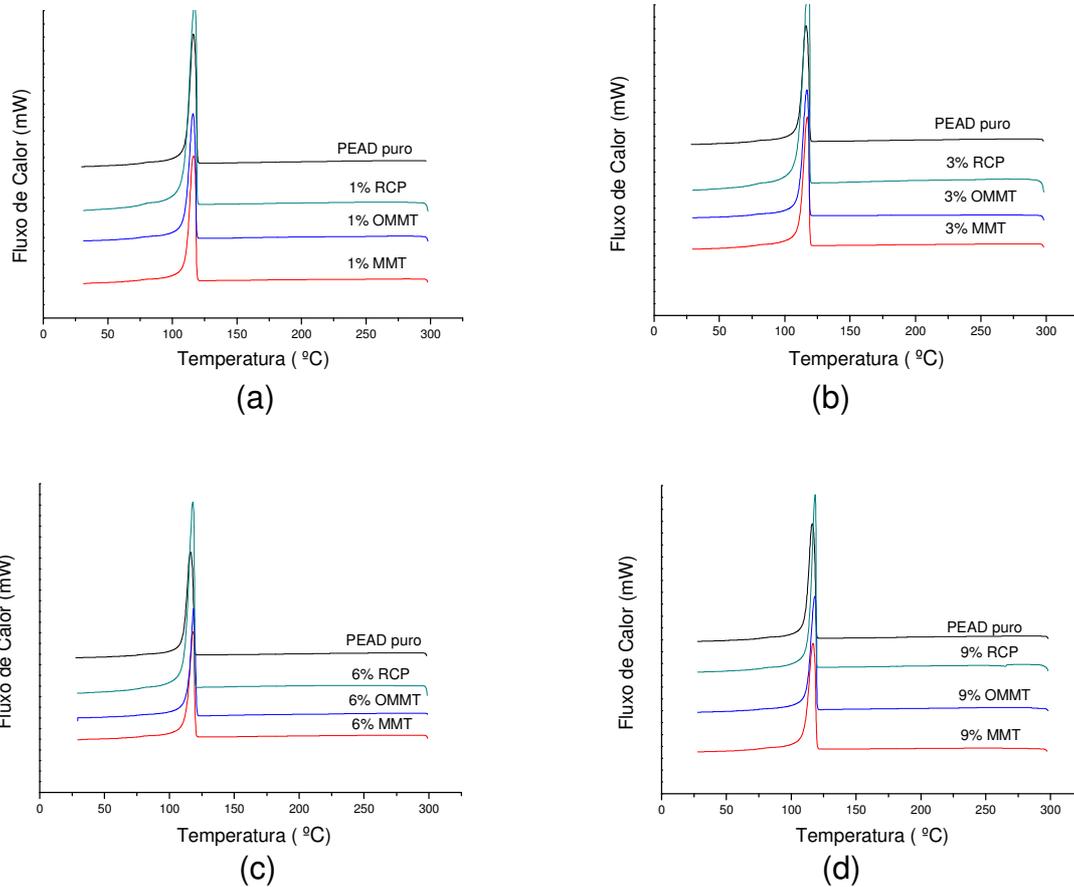
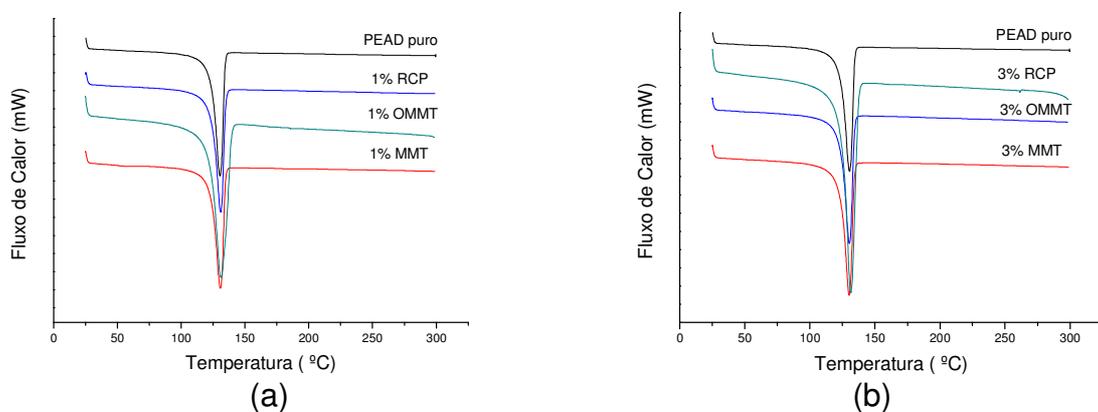
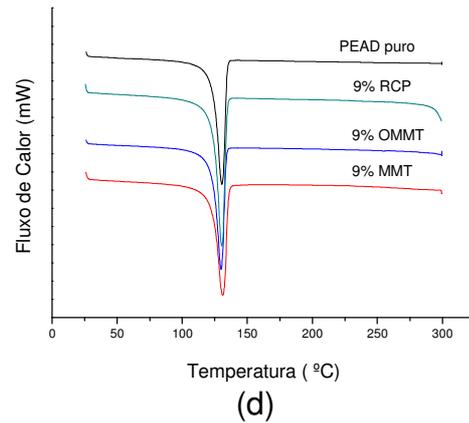
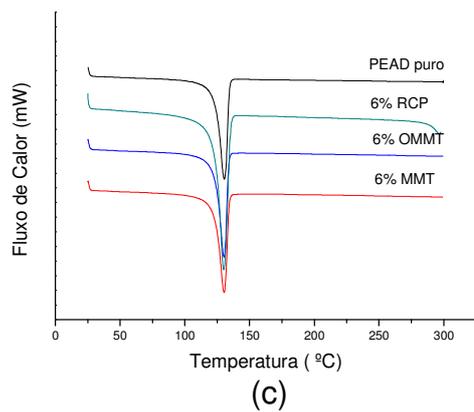


Figura 31: Curvas DSC obtidas durante o aquecimento do PEAD e seus sistemas obtidos por diferentes cargas MMT, OMMT e RCP com percentual de (a) 1%, (b) 3%, (c) 6% e (d) 9%.





Como pode ser observado nas Figuras 30 e 31 e na Tabela 9, os sistemas apresentaram variações similares de temperatura de fusão cristalina e temperatura de cristalização, ou melhor, apresentaram uma constância aliada ao formato de pico de fusão e pico de cristalização dos nanocompósitos que é praticamente idêntico ao pico de fusão e pico de cristalização do polímero puro. Para os resultados de entalpia de fusão cristalina e grau cristalinidade, observa-se uma variação significativa nestes valores, visto que a presença da argila OMMT com carga 1, 3 e 9% provocou alteração da cristalinidade da matriz para valores menores. O mesmo não acontece para os nanocompósitos com 6% de carga OMMT.

5.4.8 Teste de Inflamabilidade Horizontal UL 94 HB

A avaliação de inflamabilidade da matriz do PEAD e dos nanocompósitos foi realizada conforme a norma UL-94HB. 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 (BARBOSA, 2009).

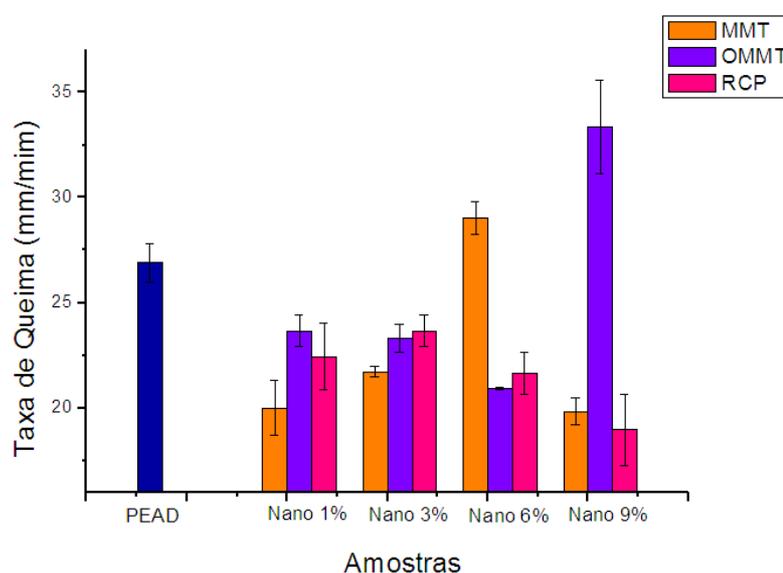
O teste de inflamabilidade UL 94 é um padrão imposto pelo laboratório americano de controle de qualidade *underwriters laboratories* (UL) que examina a inflamabilidade e o comportamento perante o fogo de materiais poliméricos.

A Figura 32 apresenta o comportamento do PEAD e das amostras de nanocompósitos durante o ensaio da UL-94HB e a Tabela 10 os valores da taxa de queima (mm/min).

Tabela 10: Taxa de queima (mm/min) e redução de queima do PEAD e seus sistemas obtidos por diferentes cargas MMT, OMMT e RCP com percentual de 1, 3, 6 e 9%.

Amostra	Taxa de queima (mm/min)	Redução de queima (%)
PEAD	26,90 ±0,9	-
MMT 1%	20,00 ±1,3	25,64
MMT 3%	21,45 ±0,3	20,25
MMT 6%	29,01±0,7	-
MMT 9%	19,83±0,6	26,27
OMMT 1%	23,65 ±0,7	12,07
OMMT 3%	23,30±0,6	13,37
OMMT 6%	20,93±0,1	22,18
OMMT 9%	33,35±2,2	-
RCP 1%	22,44 ±1,6	16,58
RCP 3%	23,65±0,7	12,07
RCP 6%	21,63±0,9	19,58
RCP 9%	18,95±1,6	29,54

Figura 32: Taxa de queima do PEAD e seus sistemas obtidos por diferentes cargas MMT, OMMT e RCP com percentual de 1, 3, 6 e 9%.



Pode ser observado que para os nanocompósitos ocorreu atraso no processo de queima dos sistemas devido a diminuição dos valores de velocidade. A maioria dos sistemas apresenta resultados de redução da taxa de queima dos nanocompósitos, com exceção do MMT 6% e OMMT 9%. Pode-se perceber que as cargas, MMT, OMMT e RCP se comportaram como barreira, provocando um atraso no processo de queima dos sistemas de nanocompósitos. Provavelmente, as cargas atuaram como isolante aos produtos voláteis de degradação.

Verifica-se que os sistemas que apresentam MMT (1, 3 e 9%) em sua composição têm redução de inflamabilidade de aproximadamente 20 a 26%. Para os sistemas com OMMT essa redução fica aproximadamente entre 12 e 22%. Pelo resultado obtido tem-se que a argila sem modificação química atuou melhor na propriedade antichama o que é bastante significativo para o polietileno de alta densidade, isto é, pode evidenciar que a argila MMT é mais eficaz que a OMMT quanto a propriedade antichama. Observa-se ainda que a diminuição na taxa de queima para os sistemas com carga RCP (aproximadamente 12 e 29%) é compatível aos sistemas com MMT. Este resultado é interessante, pois comparando o custo de uma carga RCP a de uma argila regional de baixo custo, natural e de boa qualidade, eleva o valor desta última além de contribuir para a redução do lixo ambiental e proporcionar um material com características antichama. Além disso, verifica-se também que pequenos percentuais de cargas MMT e OMMT adicionados na matriz de PEAD não prejudicaram sua resistência à tração (Figura 27) e formaram nanocompósitos com estruturas intercaladas e parcialmente esfoliadas, verificadas por DRX e MET (Figuras 22 e 24), atuando provavelmente como barreira e reduzindo assim a taxa de queima dos nanocompósitos.

5.4.9 Índice de Oxigênio (LOI)

A Figura 33 e a Tabela 11 ilustram os resultados obtidos no ensaio de LOI apresentados em função do teor das cargas (MMT, OMMT, RCP) na composição dos nanocompósitos e PEAD puro.

Figura 33: Índice de oxigênio do PEAD e seus sistemas obtidos com diferentes cargas MMT, OMMT e RCP com percentual de 1, 3, 6 e 9%.

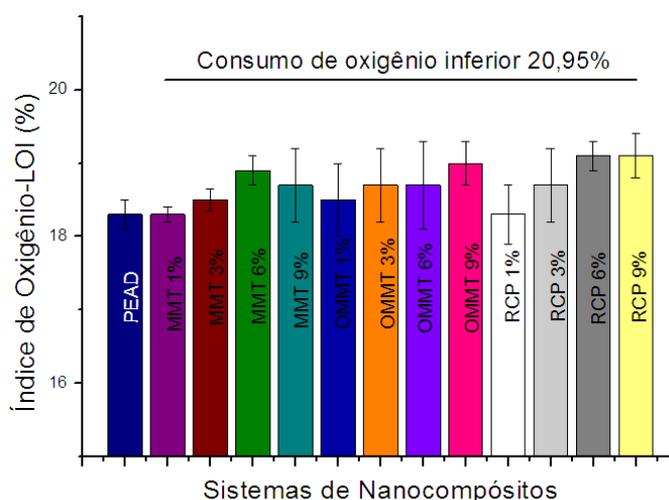


Tabela 11: Resultados experimentais obtidos no ensaio de índice de oxigênio (LOI), para o PEAD e seus sistemas.

Amostras	LOI (%)
PEAD	18,3±0,8
MMT 1%	18,3±0,2
MMT 3%	18,5±0,3
MMT 6%	18,9±0,5
MMT 9%	18,7±1,3
OMMT 1%	18,5±1,1
OMMT 3%	18,7±0,9
OMMT 6%	18,7±0,9
OMMT 9%	19,0±0,5
RCP 1%	18,3±1,2
RCP 3%	18,7±1,1
RCP 6%	18,9±0,3
RCP 9%	18,9±0,8

Os resultados para o índice de oxigênio mostram que o efeito das cargas (MMT, OMMT e RCP) é pouco significativo quando se busca um elevado índice

de oxigênio para retardância à chama, devido os sistemas possuírem valor de LOI inferior a 20,95%, considerado segundo a norma ASTM D 2863-95 facilmente inflamáveis. Por outro lado, vê-se que quanto maior o teor das cargas, maior a dificuldade de combustão do material. No momento do ensaio foi observado que os sistemas que continham a argila OMMT com carga igual ou superior a 3% não escorriam nem gotejavam, apenas formavam uma barreira no topo do corpo de prova e a combustão do material era mais lenta.

Deve-se perceber, também, na Tabela 11, que o PEAD tem valor de LOI aproximadamente 18,3%. Os sistemas que contém cargas MMT, OMMT e RCP têm valor de LOI levemente superior ao PEAD puro com exceção do sistema que contém 1% de MMT. No entanto, o leve aumento do LOI para os nanocompósitos, não foi significativo, segundo a norma ASTM D 2863-95 devido os sistemas consumirem durante a queima um percentual de oxigênio menor do que 20,95 % (Figura 33 e Tabela 11). A norma referente ao índice de oxigênio (LOI) classifica os nanocompósitos como materiais combustíveis. Por outro lado, os resultados verificados (Figura 32 e Tabela 10) pela UL-94HB são significativos, com redução de inflamabilidade de aproximadamente 25% para o sistema com 1% de MMT.

Por meio da UL-94HB também foi visto que os sistemas que possuem cargas de MMT são menos inflamáveis que os sistemas com OMMT. A adição das cargas conduz um aumento adicional do LOI que relacionado com os resultados da UL94-HB pode-se evidenciar que provavelmente a presença das cargas conduz a uma redução da inflamabilidade do PEAD. Para as nanocargas MMT e OMMT esta redução é devida a acumulação de silicato sobre a superfície da amostra, que forma uma barreira de proteção para a transferência de calor e massa, como reportado por Zanetti e Costa (2004) e Peneva et al. (2006). Além disso, observou-se também que o PEAD foi queimado a uma taxa mais rápida e com uma chama azul clara. Ao contrário dos sistemas que queimaram mais lentamente e com uma chama brilhante. Os resultados revelam que os nanocompósitos de PEAD apresentam propriedades antichama. Os efeitos são muito mais pronunciados para nanocompósitos que contém cargas MMT (UL-94HB e OMMT (LOI)).

Lenza et al. (2012) estudaram sistemas de PEAD com 1, 2, 3, 4 e 5% em peso de MMT e OMMT e um retardante de chama a base de hidróxido de

magnésio com altos teores (em torno de 50%). Os resultados do PEAD e dos nanocompósitos com MMT e OMMT foram semelhantes aos obtidos nesta pesquisa, com valores de LOI em torno de 20%.

5.4.10 Calorímetro de Cone

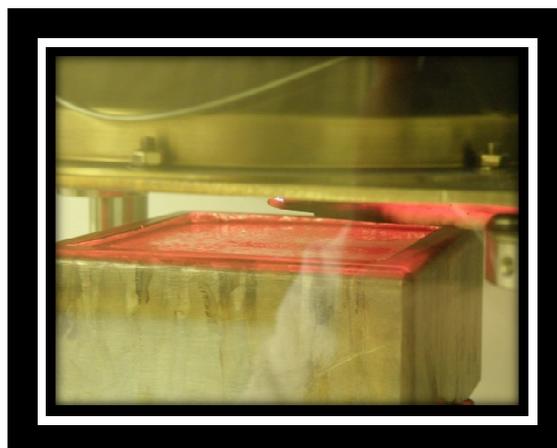
O calorímetro de cone é uma das mais eficazes técnicas de caracterizações de inflamabilidade, de materiais expostos a condições de incêndios. Os ensaios foram realizados segundo os critérios da norma ASTM E 1354-04. Foi determinada medida a taxa de liberação de calor (HRR), para todos os nanocompósitos com fluxo de calor incidente de 50 kW/m^2 .

A Figura 34 ilustra o processo de queima do nanocompósito polimérico estudado na pesquisa em ensaio de calorimetria de cone, utilizando fluxo de calor incidente de 50 kW/m^2 .

Figura 34: Representação do processo de combustão no nanocompósito de PEAD/OMMT em calorímetro de cone (a) corpo de prova de PEAD/PE-g-MA/OMMT, (b) pré-aquecimento, pirólise sem chama e ignição, (c) combustão com chama, (d) material em chamas (e) material ainda em processo de queima no calorímetro de cone (f) extinção da chama (g) incandescência e (h) resíduo carbonáceo.



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)



(f)



(g)



(h)

A Figura 34 mostra a evolução da decomposição do material estudado durante o tempo de queima da amostra do nanocompósito de PEAD no calorímetro de cone. São indicadas as fases de pré-aquecimento, pirólise sem chama, ignição, combustão com chama, extinção da chama e incandescência.

A região de pré-aquecimento acontece no início quando a amostra do nanocompósito de PEAD é condicionada ao fluxo de calor radiante do

calorímetro. Nesta fase não há variação significativa de massa da amostra. O tempo inicial corresponde à retirada da placa refratária entre o calorímetro (pré-aquecido) e a amostra. O termopar localizado na região da chama recebe a energia radiante das resistências elétricas que se encontram a uma temperatura em torno de 530°C, e registra imediatamente a temperatura nesta região. Devido aos efeitos convectivos gerados pela retirada da placa refratária, ocorre uma diminuição das temperaturas do termopar da região de queima e das resistências elétricas. A transferência de calor para a amostra de nanocompósito de PEAD durante esta fase ocorre principalmente pela radiação térmica do cone aquecedor, sendo a condução minimizada pelo isolamento térmico do cadinho.

Na região de pirólise sem chama ocorre a liquefação e gaseificação do nanocompósito de PEAD. Nesta fase do processo podem ser liberados: gases combustíveis, tais como alcanos, alcenos, formaldeído e monóxido de carbono; gases não combustíveis, tais como vapor d'água e dióxido de carbono; líquidos, usualmente fragmentados das cadeias poliméricas; partículas sólidas, tais como fuligem, cargas minerais e radicais livres. Segundo Gallo e Agnelli (1998), as diferentes combinações físicas dessas substâncias é que dão origem à fumaça. De fato, ocorre tal efeito antes da ignição para todos os materiais. Por processos de reações específicos, ocorre a formação de um grande número de diferentes espécies químicas, tais como: variados tipos de hidrocarbonetos de baixa massa molecular e os radicais livres altamente reativos. Tais espécies se dirigem à zona de queima gasosa onde se inicia a etapa de ignição.

Na região de ignição à medida que o calor se difunde, a partir da superfície do nanocompósito de PEAD, os gases combustíveis liberados pela pirólise reagem na região de queima gasosa com o oxigênio, que se difunde em sentido contrário. As condições de temperatura e concentração de gases combustíveis e de oxigênio atingem níveis tais que permitem a ignição por meio de uma fonte externa de calor ou, se a temperatura for suficientemente alta, por auto-ignição. A chama formada numa determinada área da amostra, após a ignição, cruza o termopar da região da chama que faz o registro do aumento da temperatura. O fluxo de calor externo das resistências se soma ao fluxo de calor da chama, o que provoca um aumento da taxa de consumo de

massa, e do consumo de O_2 , e aumento de HRR. O tempo de ignição ou auto-ignição é definido como tempo em que ocorre o cruzamento da chama pelo termopar.

A região de combustão com chama após a ignição ou auto-ignição forma-se uma chama aproximadamente piramidal (Figura 34c-d). O processo de pirólise prossegue liberando gases combustíveis que são transportados por convecção e difusão até a zona da chama, queimando com o oxigênio atmosférico transportado por difusão e convecção da região externa à chama. A taxa de consumo de massa nessa região aumenta com conseqüente aumento da HRR. A temperatura da região da chama após sofrer um aumento súbito durante a ignição ou auto-ignição, diminui gradativamente, provavelmente devido ao afastamento da chama do termopar, ficando com sua extremidade (sensor) abaixo da chama e exposta aos gases produzidos pela pirólise.

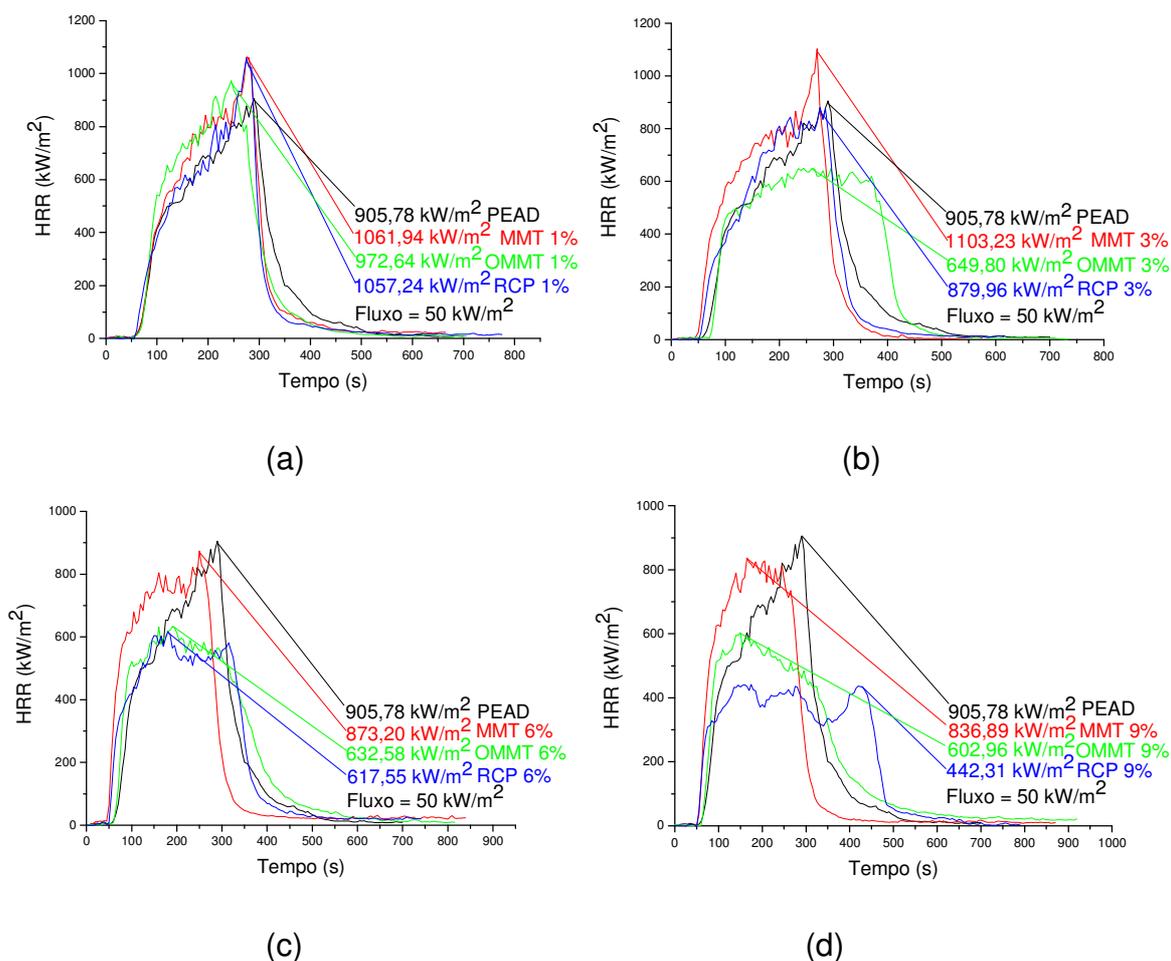
Na região de extinção da chama à medida que o material combustível vai diminuindo, chega-se a um ponto em que o calor gerado pelas reações de combustão não é mais suficiente para sustentar o mecanismo de retroalimentação térmica e o processo de combustão com chama se extingue. A chama ao se extinguir cruza mais uma vez o termopar da região da chama e fornece este registro com um pico temperatura. Por observação, o tempo de extinção da chama é definido como o tempo em que ocorre o cruzamento da chama pelo termopar mais 10 s. Define-se o tempo de queima com chama como o intervalo entre o tempo de ignição ou auto-ignição e 10 s após a extinção da chama.

A região de queima incandescente é o tempo da queima sem chama ou queima incandescente que se estende do tempo em que ocorre a extinção da chama mais 2 min. Nessa região ainda há registro da taxa de liberação de calor devido ao atraso na medição dos gases.

O processo de queima do nanocompósito de PEAD descrito acima e representado na Figura 34, também foi observado por Gemaque (2012) que estudou a inflamabilidade de materiais poliméricos (polietileno de alta densidade, a parafina e seus compostos com corante preto, negro de fumo e nanofibra de carbono e materiais de proteções térmicas para motores-foguete, à base de polibutadieno hidroxilado) aplicados no setor aeroespacial.

A Figura 35 apresenta as taxas de liberação de calor (HRR) em função do tempo obtido pelo calorímetro de cone para o polietileno de alta densidade e seus nanocompósitos.

Figura 35: Curvas de taxa de liberação de calor (HRR) do PEAD e seus nanocompósitos com diferentes cargas MMT, OMMT e RCP e percentual de (a) 1%, (b) 3%, (c) 6% e (d) 9%.



Verifica-se que todos os sistemas com percentual de 1% em carga (Figura 35a) apresentaram um aumento de taxa de liberação de calor (HRR) em relação à matriz polimérica, reportando assim que estes sistemas não apresentam propriedade antichama. Para os sistemas com 3% de carga observa-se que a OMMT apresenta menor taxa de liberação de calor (HRR), conseqüentemente, pode promover uma diminuição na intensidade de combustão em relação ao PEAD puro. Para 6% e 9% de carga todos os sistemas têm inflamabilidade inferior ao polímero puro como se pode observar

na Figura 35c-d, e as cargas que melhor correspondem a este fato são a OMMT e RCP que atuaram diminuindo a inflamabilidade dos nanocompósitos. O fato da carga OMMT contribuir com a propriedade antichama, foi observado também por estudo realizado por Barbosa (2009) que estudou propriedades de inflamabilidade em nanocompósitos de PE, com argilas sem modificação e organofílicas e chegou a conclusão que apenas a incorporação de argilas organofílicas cria uma camada protetora carbonácea.

Comparando a taxa de liberação de calor de todos os sistemas de nanocompósitos com o PEAD, observa-se que os sistemas com 3, 6 e 9% de OMMT e RCP têm propriedade de inflamabilidade melhor que os demais. A redução do pico HRR dos nanocompósitos com cargas OMMT e RCP é bastante significativa em relação ao PEAD. Os parâmetros: tempo de ignição (t_{ign}), HRR e o total de calor liberado (THR) do polietileno de alta densidade puro e os nanocompósitos retardantes de chama de PEAD são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12: Dados registrados no ensaio de calorimetria de cone com fluxo de calor incidente de 50 kW/m^2 , para o PEAD e seus nanocompósitos.

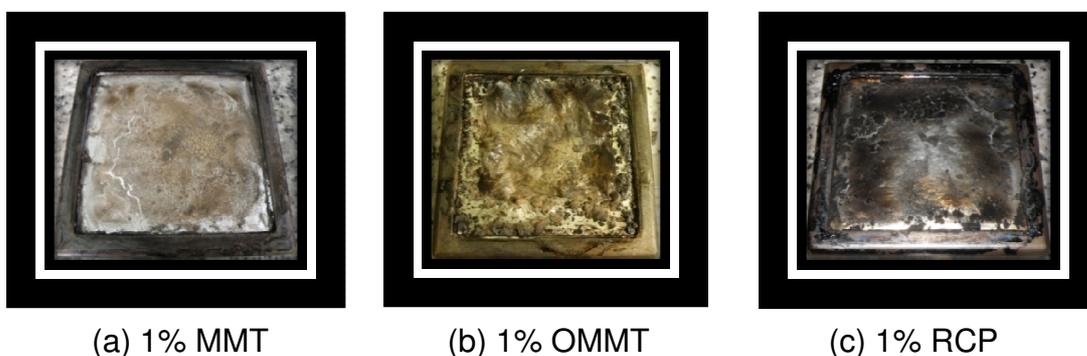
Amostras	t_{ign} (s)	PHRR (kW/m^2)	t_{HRR} (s)	Redução HRR (%)	Média HRR (kW/m^2)	Total THR (MJ/m^2)
PEAD	57	905,8	290	-	349,9	176,8
MMT 1%	52	1061,9	275	-	296,9	181,2
MMT 3%	42	1103,2	270	-	336,7	178,5
MMT 6%	40	873,2	250	3,6	228,3	182,6
MMT 9%	49	836,9	165	7,5	212,6	174,3
OMMT 1%	61	972,6	245	-	280,2	179,4
OMMT 3%	67	649,8	245	28,2	286,5	190,5
OMMT 6%	50	632,6	190	30,1	231,7	177,2
OMMT 9%	51	602,9	150	33,2	198,7	171,9
RCP 1%	52	1057,2	275	-	231,1	166,4
RCP 3%	46	879,9	275	2,7	299,8	169,4
RCP 6%	42	617,6	180	31,7	235,0	163,4
RCP 9%	46	442,3	175	51,2	218,6	161,8

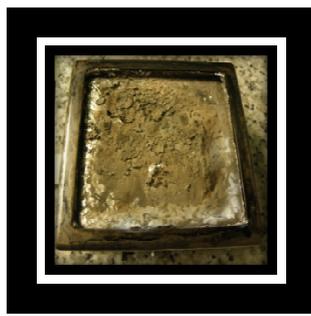
O tempo de ignição (t_{ign}) é o tempo de exposição mínimo necessário para a amostra acender e manter a chama até a combustão. Redução significativa no pico HRR e o mais longo tempo de ignição foi observado para o PEAD com 3% OMMT que indica uma melhoria no retardamento da chama. O valor de pico HRR ($649,8 \text{ kW/m}^2$) da amostra apresentada tem cerca de 28,2 % de redução em relação ao polietileno de alta densidade (LENZA et al., 2012). Este fato é interessante porque se utilizou uma carga de abundância regional e de baixo custo que são as argilas bentoníticas, com um baixo teor.

Com o aumento do teor de carga OMMT e RCP, os nanocompósitos mostraram uma diminuição do valor de um parâmetro importante para a segurança contra incêndio que é o pico HRR. Além do HRR, outro parâmetro de incêndio considerado importante, é o menor valor do total de calor liberado (THR) que foi obtido utilizando 9% RCP. Também nos testes de LOI e UL-94-HB, observou-se que o aumento das cargas reduz a inflamabilidade dos nanocompósitos. Como já mencionado anteriormente, a literatura reporta que altos teores de retardante de chama são necessários para se conseguir um material auto-extinguível (LENZA et al., 2012).

A Figura 36 ilustra as macroimagens dos resíduos carbonáceos de nanocompósitos de PEAD com 1%MMT, 1%OMMT, 1%RCP e 3%OMMT que permaneceram após o ensaio em calorímetro de cone.

Figura 36: Macroimagens dos resíduos de nanocompósitos de PEAD: (a) 1% MMT, (b) 1% OMMT, (c) 1% RCP, (d) 3% MMT, (e) 3% OMMT, (f) 3% RCP (g) 6% MMT, (h) 6% OMMT, (i) 6% RCP, (j) 9% MMT, (l) 9% OMMT e (m) 9% RCP.





(d) 3% MMT



(e) 3% OMMT



(f) 3% RCP



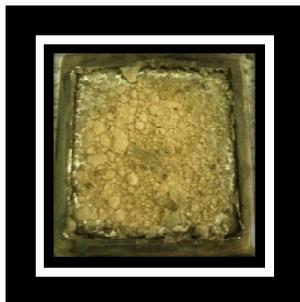
(g) 6% MMT



(h) 6% OMMT



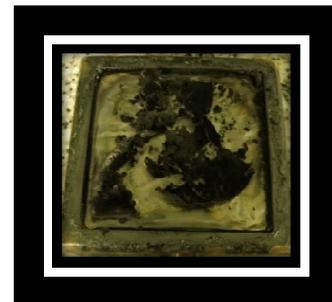
(i) 6% RCP



(j) 9% MMT



(l) 9% OMMT



(m) 9% RCP

Para explicar como a formação do resíduo carbonáceo afeta a combustão dos nanocompósitos de PEAD com retardantes de chama, a morfologia dos resíduos após o ensaio de calorímetro de cone foi registrada por meio de fotos em uma câmera digital. A diferença aparece entre o resíduo do antichama RCP e da argila (MMT e OMMT), conforme ilustra a Figura 36. Para o RCP quase não se observa esta camada, sendo que para as amostras com OMMT esta camada é bem expressiva. Este fato também foi observado por Lenza et al. (2012) que estudaram sistemas de PEAD com argila. A partir da estrutura carbonácea se pode explicar o fenômeno de combustão dos nanocompósitos de PEAD com OMMT. A formação do resíduo carbonáceo pode evitar a transferência de calor entre a zona da chama e o material a ser

queimado e assim proteger essa parte que ainda não entrou em combustão da outra que está em chamas, atuando como uma barreira e retardando a pirólise do polímero. Como resultados, os valores de picos HRR dos nanocompósitos que contém OMMT são altamente reduzidos quando comparados ao polímero puro (Tabela 12).

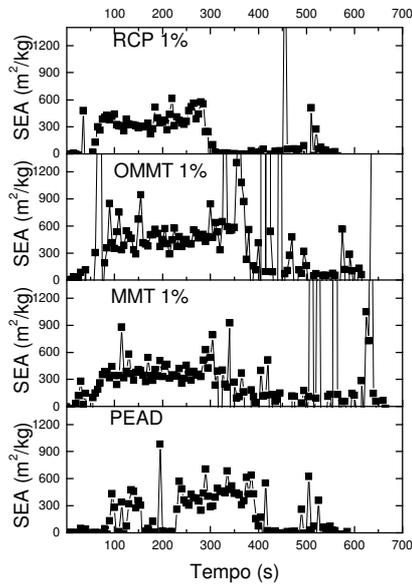
Os testes realizados no calorímetro de cone também sugerem a produção de fumaça, monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO₂) dos nanocompósitos estudados apresentados nas Figuras 37-39 e Tabela 13.

Tabela 13: Produção de fumaça (SEA), monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO₂) dos nanocompósitos de PEAD.

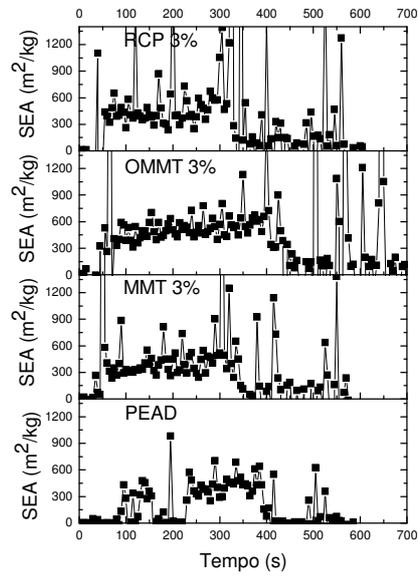
Amostras	Média de Produção de Fumaça (m²/kg)	Média de Produção de CO (kg/kg)	Média Produção de CO₂ (kg/kg)
PEAD	366,46	0,02	2,70
MMT 1%	371,38	0,03	2,66
MMT 3%	395,18	0,03	2,75
MMT 6%	391,72	0,03	2,68
MMT 9%	396,60	0,03	2,70
OMMT 1%	476,90	0,03	2,59
OMMT 3%	525,09	0,03	2,60
OMMT 6%	497,02	0,03	2,58
OMMT 9%	550,45	0,03	2,49
RCP 1%	341,15	0,03	2,25
RCP 3%	449,22	0,03	2,44
RCP 6%	505,80	0,03	2,21
RCP 9%	555,49	0,03	2,25

A Figura 37 apresenta a quantidade de fumaça produzida por unidade de massa de material volatilizado dos nanocompósitos de PEAD.

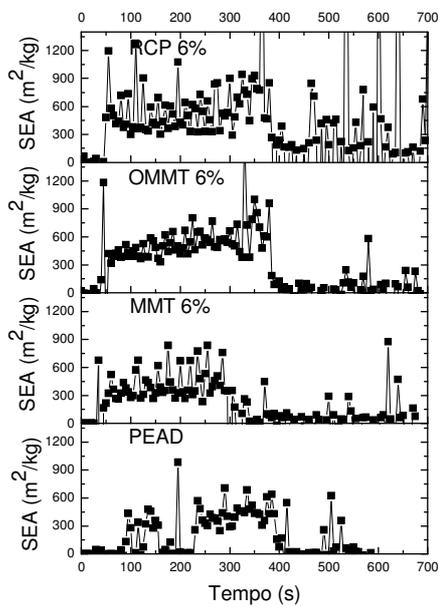
Figura 37: Representação gráfica da quantidade de fumaça produzida por unidade de massa de material volatilizado do PEAD e seus nanocompósitos com diferentes cargas MMT, OMMT e RCP em percentual de (a) 1%, (b) 3%, (c) 6% e (d) 9%.



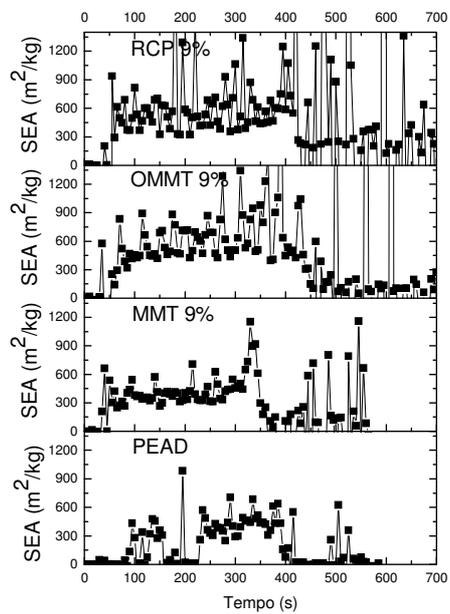
(a) 1% MMT, OMMT e RCP



(b) 3% MMT, OMMT e RCP



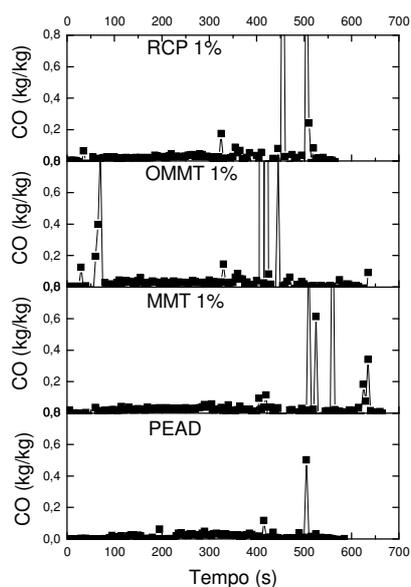
(c) 6% MMT, OMMT e RCP



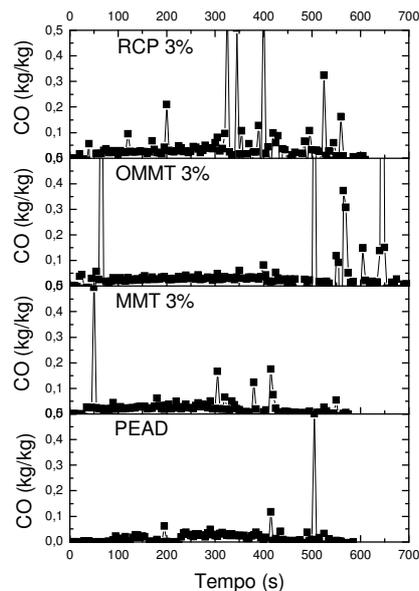
(d) 9% MMT, OMMT e RCP

A Figura 38 apresenta produção de monóxido de carbono dos nanocompósitos de PEAD.

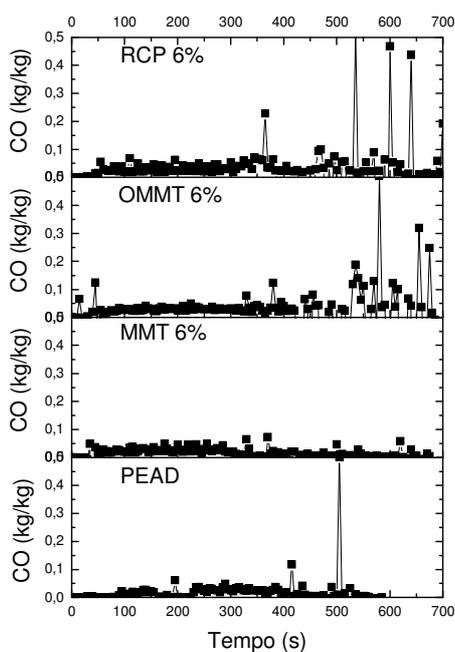
Figura 38: Representação gráfica da produção de monóxido de carbono do PEAD e seus nanocompósitos com diferentes cargas MMT, OMMT e RCP em percentual de (a) 1%, (b) 3%, (c) 6% e (d) 9%.



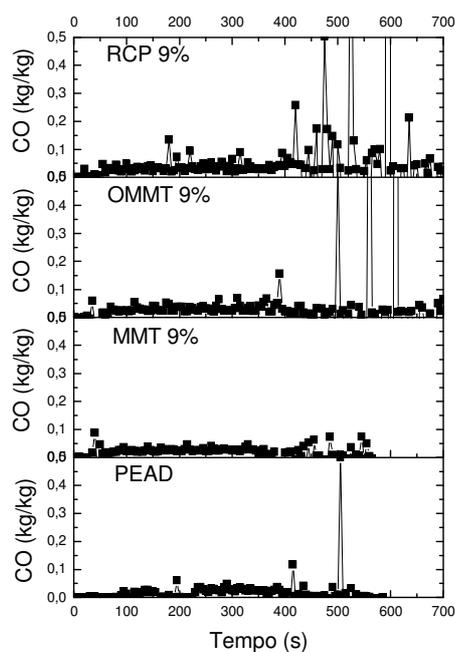
(a) 1% MMT, OMMT e RCP



(b) 3% MMT, OMMT e RCP



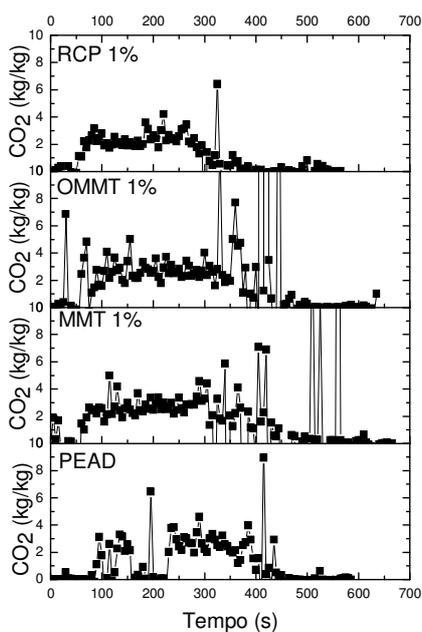
(c) 6% MMT, OMMT e RCP



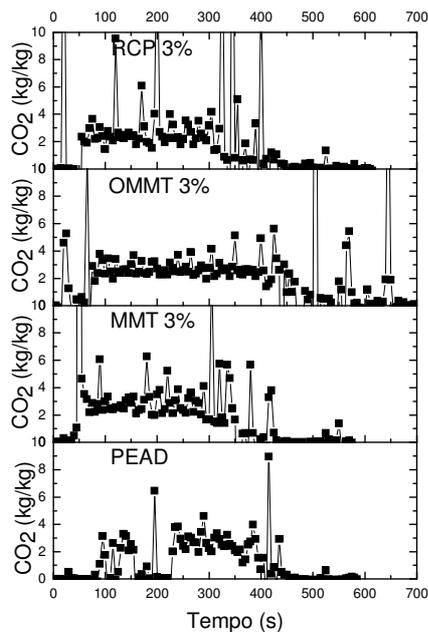
(d) 9% MMT, OMMT e RCP

A Figura 39 apresenta produção de dióxido de carbono dos nanocompósitos de PEAD.

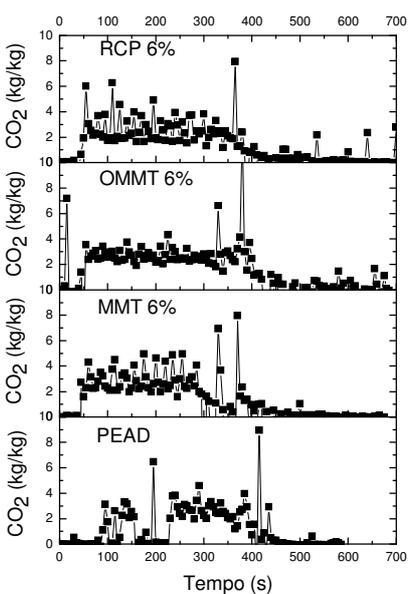
Figura 39: Representação gráfica da produção de dióxido de carbono do PEAD e seus nanocompósitos com diferentes cargas MMT, OMMT e RCP em percentual de (a) 1%, (b) 3%, (c) 6% e (d) 9%.



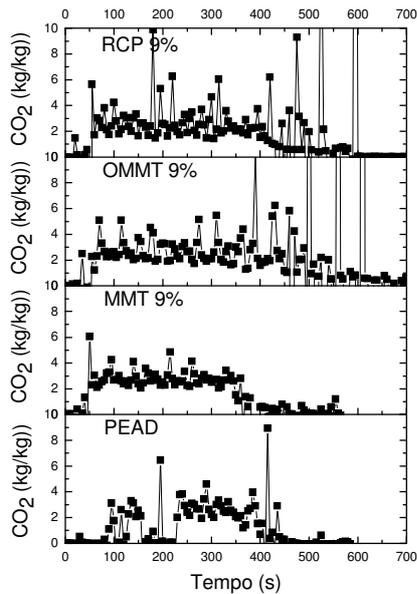
(a) 1% MMT, OMMT e RCP



(b) 3% MMT, OMMT e RCP



(c) 6% MMT, OMMT e RCP



(d) 9% MMT, OMMT e RCP

Quando um incêndio começa, atinge vários materiais, sendo alguns mais inflamáveis que outros. Qualquer material de origem orgânica que contenha em sua estrutura carbono e hidrogênio, como é o caso do polietileno, gera dióxido de carbono (CO₂), monóxido de carbono (CO) e vapor de água durante o processo de combustão. A fumaça é a mistura de gases e partículas em suspensão, resultantes da queima de qualquer combustível. Não é o fogo, mas sim a fumaça a principal responsável pelas mortes em incêndios.

A produção de fumaça depende de dois processos: pirólise e oxidação. A pirólise é o fenômeno de liberação de elementos do combustível, causada exclusivamente pela ação do calor, através do derretimento ou da fervura. A oxidação é o processo em que o oxigênio reage quimicamente com moléculas do combustível, quebrando-as em compostos menores que resultam na produção de luz e calor.

Nos incêndios, em geral, quanto mais escura for a fumaça, mais monóxido de carbono está sendo produzido por causa da combustão incompleta. O monóxido de carbono (CO) é o produto da combustão que causa mais mortes em incêndios. É um gás incolor e inodoro presente em todo incêndio, mas principalmente naqueles pouco ventilados. O efeito tóxico do CO é a asfixia, pois ele substitui o oxigênio no processo de oxigenação do cérebro efetuado pela hemoglobina. A concentração máxima de monóxido de carbono que uma pessoa pode se expor sem sentir seu efeito é de 50 ppm (parte por milhão) ou 0,005% , em volume no ar. Acima deste nível aparecem sintomas como dor de cabeça, fadiga e tonturas (SETS, 2013).

O dióxido de carbono é encontrado também em todos os incêndios e é resultado da combustão completa dos materiais combustíveis a base de carbono. A toxicidade do gás carbônico é discutível. Algumas publicações não o citam como gás tóxico, dizem que o mal estar é devido à diminuição da concentração de oxigênio pela presença dele no ambiente, enquanto outras dizem ser tóxico. Entretanto, como efeito nas pessoas que inalam o gás carbônico foi verificado que a respiração é estimulada, os pulmões dilatam-se e aumenta a aceleração cardíaca. O estímulo é pronunciado na concentração de 5% e após a exposição de 30 min produzem sinais de intoxicação; acima de 7% ocorre a inconsciência pela exposição de alguns minutos. O limite tolerável

pelas pessoas é em torno de 5.000 ppm ou 0,5% em volume no ar (SETS, 2013).

Os nanocompósitos analisados por meio do calorímetro de cone têm em torno de 40 g. Quando os mesmos entram em combustão e sofrem decomposição térmica, começam a liberar fumaça produzindo uma média de aproximadamente 0,03 kg de CO para cada kg de massa gasosa (Tabela 13) que corresponde a 30000 ppm ou 3%, quantidade suficiente para causar a morte de um indivíduo. Para o dióxido de carbono tem-se uma média de aproximadamente 2,70 kg de CO₂ para cada kg de massa gasosa (Tabela 13) que corresponde a 2700000 ppm ou 270% em volume de ar. Diante dos resultados apresentados percebe-se a importância de se estudar materiais antichamas que tenham uma resposta significativa frente ao fogo.

Com base nos resultados obtidos por meio do calorímetro de cone, observou-se que os nanocompósitos de PEAD têm característica antichama, eles foram 33% menos inflamáveis do que o polímero puro. Entretanto, os sistemas apresentaram pouco efeito na supressão de fumaça. O material que recebe tratamento antichama não só coopera no desenvolvimento da ciência e tecnologia, como também contribui para a segurança de uma sociedade. É interessante destacar neste trabalho o uso de uma argila regional, natural e de baixo custo, como um bom material retardante de chama.

6 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos e na discussão proporcionada, têm-se as seguintes conclusões:

- Para a argila BRAGEL PA, a análise química por fluorescência de raios-X apresentou a inexistência do Na_2O após o processo de organofilização. O DRX revelou que possivelmente houve a expansão basal da argila OMMT e, por termogravimetria foi verificado que a argila OMMT se comportou de maneira mais estável termicamente que a MMT.
- Para os nanocompósitos, o DRX revelou uma provável intercalação e/ou esfoliação parcial para os sistemas de nanocompósitos com argila. O MEV ilustrou a dispersão e a distribuição da argila e do retardante de chama. Por MET foi observado que o sistema com 1% de argila OMMT apresentou predominância de esfoliação. A esfoliação reduziu a medida que o teor de argila aumentou.
- A adição das cargas, em percentual de 1, 3, 6 e 9%, em peso teve um leve aumento no módulo de elasticidade dos nanocompósitos em relação ao PEAD e na resistência a tração houve aumento significativo para os sistemas com 1% RCP e 9% MMT.
- Por TG foi verificado que as cargas MMT, OMMT e RCP atuaram melhorando o comportamento térmico-oxidativo dos nanocompósitos em relação à matriz de PEAD e, por DSC foi visto que a presença da argila alterou a cristalinidade da matriz.
- Os índices de oxigênio (LOI) revelaram que alguns nanocompósitos de PEAD apresentaram uma leve propriedade antichama. Por meio dos testes de inflamabilidade horizontal, foi verificado que a presença de 1% de argila MMT reduziu em 25% a inflamabilidade do PEAD.

- Por meio dos resultados do calorímetro de cone, a argila OMMT atuou reduzindo a inflamabilidade do PEAD, apresentando nas macroimagens uma maior quantidade de resíduos carbonáceos. Em geral, foi verificado que o aumento do teor das cargas reduz a inflamabilidade dos nanocompósitos.
- Os sistemas de PEAD liberaram uma quantidade expressiva de CO e CO₂ em relação ao polímero puro apresentando pouco efeito na supressão de fumaça.
- No geral, foi verificado que os nanocompósitos de PEAD com argila regional apresentaram uma boa resposta de retardância à chama quanto ao desempenho frente ao fogo comparado com o antichama comercial utilizado.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Fazer um estudo teórico/experimental de nanocompósitos de PEAD por meio da modelagem matemática.
- Estudar a degradação e a combustão dos nanocompósitos de PEAD após envelhecimento em câmaras de UV.
- Estudar o efeito de sinergia de um retardante de chama comercial e da argila regional em nanocompósitos de PEAD.
- Comparar a inflamabilidade de PEAD/argila regional com nanocompósitos obtidos com cargas de hidroxiapatita.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AJAYAN, P. M.; SCHADLER, L. S.; BRAUN, P. V.; Nanocomposites Science and Technology, **Wiley VCH: Weinheim**, p.671, 2003.

ALEXANDRE, M.; DUBBOIS, P.; Polymer layered silicate nanocomposite: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering**, v.28, p.1-63, 2000.

ARAÚJO, M. E.; MÉLO, T. J. A.; Nanocompósitos Poliméricos. **EDUFCG**, Campina Grande, p.23, 2012.

ARAÚJO, E. M.; BARBOSA, R.; OLIVEIRA, A.D.; MORAIS, C. R. S.; MÉLO, T. J. A. & SOUZA, A. G.; Thermal and mechanical properties of PE/organoclay nanocomposites. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 87, p.811-814, 2007.

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

ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C.; LIRA, H. L.; CARVALHO, L. H.; Á'VILA JR., M. M.; PONTES, M. K. G. & ARAÚJO, I. S.; The influence of organo-bentonite Clay on the processing and mechanical properties of nylon 6 and polystyrene composites. **Materials Science and Engineering**, v.112, p.175-178, 2004.

BARBOSA, R.; **Estudo da modificação de argilas bentoníticas para aplicação em nanocompósito de polietileno**. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos), Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande, UFCG, Campina Grande-PB, p.67, 2009.

BARBOSA, R.; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A. & ITO, E. N.; Comparison of flammability behavior of polyethylene/Brazilian clay nanocomposites and polyethylene/flame retardants. **Materials Letters**, v.61, p.2575-2578, 2007.

BARBOSA, R.; **Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional para o desenvolvimento de nanocompósitos de polietileno de alta densidade (PEAD)**, Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais), Departamento de Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, UFCG, Campina Grande-PB, p.73, 2005.

BABRAUSKAS, V.; Specimen heat fluxes for bench-scale heat release rate testing. **Fire Materials**, v.19, p.243 - 252, 1995.

BABRAUSKAS, V.; From Bunsen burner to heat release rate calorimeter. In: BABRAUSKAS, V.; GRAYSON, S. J.; **Heat release in fires**. Londres: E & FN Spon, p.7-30, 1992a.

BABRAUSKAS, V.; The cone calorimeter. In: BABRAUSKAS, V.; GRAYSON, S. J.; **Heat release in fires**. Londres: E & FN Spon, p.61-92, 1992b.

BANKSTON, C. P.; ZINN, B. T.; BROWNER, R. F.; POWELL, E. A.; Aspects of the mechanisms of smoke generation by burning materials. **Combustion and Flame**, v.41, p.273-292, 1981.

BERGAYA, F.; LAGALY, G.; Surface modification of clay minerals, **Applied Clay Science**, v.19, p.1-3, 2001.

BEYER, G.; Flame retardancy of nanocomposites – from research to technical products. **Journal of Fire Sciences**, v.23. p.65-78, 2007.

BSEF. Bromine Science and Environmental Forum, Brussels, Belgium, 2000. Disponível em: <http://www.ebfrip.org/download/weeepa.pdf>. Acessado em julho/2010.

CANAUD, C.; VISCONTE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R.; Propriedades mecânicas e de inflamabilidade de composições de borracha EPDM carregadas com negro de fumo e hidróxido de alumínio, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.11, P.35-40, 2004.

CASTELLANOS, O. L.; Materiales Compuestos: Matrices, Refuerzo e Interfase. **Polímeros Aplicados**, Barcelona, Seção Materials, Ciência y Tecnologia, p.19-22, 2001.

CBT. Ciências e Tecnologia de Borracha. Índice Limite de Oxigênio. Disponível em: <http://www.cbt.com.pt> Acessado em Outubro/2012.

CHANDLER, C.; CHENEY, P.; THOMAS, P.; TRABAUD, L.; WILLIAMS, D.; Fire in forestry, **Jonh Wiley**, New York, v.2, p.294, 1983.

CHAWLA, K. K.; Composites Materials. Science and Engineering. **Springer-Verlag**, Berlin, 1987.

CHIU, F. C.; YEN, H. Z.; CHEN, C. C.; Phase morphology and physical properties of PP/HDPE/organoclay (nano) composites with and without a maleated EPDM as a compatibilizer. **Polymer Testing**, v.29, p. 706-716, 2010.

CHO, J. W.; PAUL, D. R.; Nylon 6 nanocomposites by melt compounding. **Polymer**, v. 42, p.1083-1094, 2001.

COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; SANTA MARIA, L. C.; Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.13, p.1-13, 2003.

DARNERUD, P. O.; AUNE, M.; LARSSON, L.; HALLGREN, S.; Plasma PBDE and thyroxine levels in rats exposed to bromkal or BDE-47, **Chemosphere**, v.67, p.386, 2007.

DEBELAK, B.; LAFDI, K.; Use of exfoliated graphite filler to enhance polymer physical properties, Carbon, **Dayton**, US, n.9, v.45, p.1727-1734, 2007.

DI BLASI, C.; The burning of plastics. The combustion process. In: TROITZSCH, J.; **Plastics flammability handbook. Principles, regulations, testing, and approval.** 3.ed. Munique: Hanser, p.47-57, 2004.

DOAK, K. W.; Ethylene Polymers. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. **Joh-Wiley & Sons**, New York, v.6, p.876, 1986.

DURAN, N.; MATTOSO, L. H. C.; MORAIS, P. C.; Nanotecnologia: Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação. **Artliber**, São Paulo, p.208, 2006.

FANG, Y.; WANG, Q.; GUO, C.; SONG, Y.; COOPER.; Effect of zinc borate and wood flour on thermal degradation and fire retardancy of polyvinyl chloride (PVC) composites, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.100, 230-236, 2013.

FEDULLO, N.; SORLIER, E.; SCLAVONS, M.; BAILLY, C.; LEFEBVRE, J. M.; DEVAUX, J.; Polymer-based nanocompósitos: Overview, applications and perspectives, **Progress in Organic Coating**, v.58, p.87-95, 2007.

FIGUEIREDO, E. S.; Palestra: Nanocompósitos Poliméricos, **ORBYS – Alta Performance em Materiais**, São Paulo, 2008.

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

FILIPPI, S.; MARAZZATO, C.; MAGAGNINI, P.; FAMULARI, A.; AROSIO, P.; MEILLE, S. V.; Structure and morphology of HDPE-g-MA/organoclay nanocomposites: Effects of the preparation procedures. **European Polymer Journal**, v.44, p.987-1002, 2008.

Flame retardants: world markets - **Plastics Additives & Compounding** – p.18-19, May, 2000.

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

FTROITZSCH, J.; **Plastics Flammability Handbook: Principles, Regulations, Testing and Approval, Edition 3, Hanser Publishers, Munich, p.750, 2004.**

GALLO, J. B.; AGNELLI, J. A. M.; Aspecto do Comportamento de Polímeros em Condições de Incêndio – **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.16, p.15, 1998.

GEMAQUE, M. J. A.; **Características de inflamabilidade de materiais poliméricos com aplicação no setor aeroespacial**, Tese de Doutorado, (Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Combustão e Propulsão), INPE-Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, p.149, 2012.

GIANNELIS, E. P.; Polymer layered nanocomposites, **Advanced Materials**, v.8, p.29-35, 1996.

GOPAKUMAR, T. G.; PAGÉ, D. J. Y. S.; Polypropylene/graphite nanocomposites by thermo-kinetic mixing, **Polymer Engineering Science**, v.44, p.1162-1169, 2004.

GUITIÁN. R.; Os polietilenos. **Química e Derivados**, São Paulo, nº 332, p. 44-46, Outubro, 1995.

HINDERSINN, R. R.; Historical aspects of polymer fire retardance. In: Nelson G. L., ed. Fire and polymers hazard identification and prevention. **American Chemical Society Symposium.**, New York, p.415, 1990.

HIRSCHLER, M. M.; Flammability and fire performance In: WILKES, C. E.; SUMMERS, J. W.; DANIELS, C. A.; **PVC handbook**.. Cincinnati: Hanser Gardner Publishers, p.419-482, 2005.

HIRSCHLER, M. M.; Fire performance of organic polymers, thermal decomposition, and chemical composition. In: NELSON, G. L.; WILKIE, C. A.; **Fire and polymer. Materials and solutions for hazard prevention**. Washington: American Chemical Society, p.293-306, 2001.

HIRSCHLER, M. M.; Heat release from plastic materials.. In: BABRAUSKAS, V.; GRAYSON, S. J.; **Heat release in fires**. Londres: E & FN Spon, p.375-446, 1992.

HONG S. I.; RHIM, J. W.; Preparation and properties of melt-intercalated linear low density polyethylene/clay nanocomposite films prepared by blow extrusion. **Food Science and Technology**, v.48, p.43-51, 2012.

HULL, T. R.; LEBEK, K.; PEZZANI, M.; MESSA, S.; Comparison of toxic product yields of burning cables in bench and large scale experiments. **Fire Safety Journal**, v.43, p.140-150, 2008.

ISITMAN, N. A.; KAYNAK, C.; Nanoclay and carbon nanotubes as potential synergists of an organophosphorus flame-retardant in poly(methyl methacrylate). **Polymer Degradation and Stability**, v.95, p.1523-1532, 2010a.

ISITMAN, N. A.; KAYNAK, C.; Tailored via nanofiller dispersion state: Synergistic action between a conventional flame-retardant and nanoclay in high-impact polystyrene. **Polymer Degradation and Stability**, v.95, p.1759-1768, 2010b.

JANG, J.; LEE, E.; Improvement of the flame retardancy of paper-sludge/polypropylene composite. **Polymer Testing**, v.20, p.7-13, 2001.

JANG, B. N.; WILKIE, C. A.; The effect of clay on the thermal degradation of polyamide 6/clay nanocomposites. **Polymer**, v.46, p. 3264-3274, 2005.

JANSSENS, M.; PARKER, W. J.; Oxygen consumption calorimetry, In: BABRAUSKAS, V.; GRAYSON, S. J.; **Heat release in fires**. Londres: E & FN Spon, p.31-60, 1992.

KAHLOW, S.; **Pirólise de Polipropileno Pós-Consumo Visando a Obtenção de Novos Produtos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais), Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, p.21, 2007.

KALAITZIDOU, K.; FUKUSHIMA, H.; DRZAL, L. T.; A new compounding method for exfoliated graphite-polypropylene nanocomposites with enhanced flexural properties and lower percolation threshold. **Composites Science and Technology**, v.67, p.2045-2051, 2007.

KARIAN, H. G.; Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites, **Marcel Dekker**: New York, p.182, 2003.

KISSIN, Y. V.; FRUITWALA, H. A. Analysis of polyolefins and olefin copolymers using Crystaf technique: resolution of Crystaf curves. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 106, p. 3872-3883, 2007.

LAOUTID, F.; BONNAUD, L.; ALEXANDRE, M.; LOPEZ-CUESTA, J-M.; DUBOIS, P.; New prospects in flame retardant polymer materials: From Fundamentals to nanocomposites, **Materials Science and Engineering R**, v.63, p.100-125, 2009.

LENZA, J.; MERKEL, K.; RYDAROWSKI, H; Comparison of the effect of montmorillonite, magnesium hydroxide and a mixture of both on the flammability properties and mechanism of char formation of HDPE composites. **Polymer Degradation and Stability**, v.97, p.2581-2593, 2012.

LEWIN, N. H.; PEARCE, M. E.; LEVON, K.; MEY- MARON, A.; ZAMMARANO, M.; WILKIE, C. A.; JANG, B. N.; Nanocomposites at elevated temperatures: migration and structural changes. **Polymer for Advanced Technology**, v.17, p.226-234, 2006.

LI, B.; WANG, J; A cone calorimetric study of flame retardance and smoke emission of PVC, I. The effect of cuprous and molybdcic oxides. **Journal of Fire Sciences**, v. 15, p.341-357, 1997.

LIODAKIS, S.; BAKIRTZIS, D.; LOIS, E.; GAKIS, D.; The effect of $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ on spontaneous ignition properties of Pinus halepensis pine needles. **Fire Safety Journal, Amsterdam**, v.37, p.481-494, 2002.

LUCHE, J.; MATHIS, E.; ROGAUME, T.; RICHARD, F.; GUILLAUME, E.; High-density polyethylene thermal degradation and gaseous compound evolution in a cone calorimeter, **Fire Safety Journal**, v.54, p.24-35, 2012.

MARERI, P.; BASTIDE, S.; BINDA, N.; CRESPIY, A.; Mechanical behaviour of polypropylene composites containing fine mineral filler: effect of filler surface treatment, **Composite Science and Technology**, v.58, p.747-752, 1998.

MARINI, J.; BRANCIFORTI, M. C.; LOTTI, C.; Effect of matrix viscosity on the extent of exfoliation in EVA/organoclay nanocomposites. **Polymer for Advanced Technologies**, v.21, p.408-417, 2010.

MARTINS, G. A. S.; Informações sobre Manuseio e Estocagem de Polietilenos e Polipropilenos – **Boletim Técnico nº 14** – OPP Petroquímica S. A., 1999.

MASSON, T. J.; DE MIRANDA, L. F.; AGNELLI, J. A. M. **Plástico Industrial**. p. 110-121, 2003.

MILES D. C.; BRISTON, J. H.; Polymer Technology, **Temple Press Book**, London, p.134, 1965.

MODESTI, M.; LORENZETTI, A.; BON, D.; BESCO, S. Effect of processing conditions on morphology and mechanical properties of compatibilized polypropylene nanocomposites. **Polymer**. v. 46, p. 10237-10245, 2005.

MOLDOVEANU, S. C.; Analytical pyrolysis of synthetic organic polymers. **Elsevier**, p.697, 2005.

MORAWIEC, J.; PAWLAK, A.; SLOUF, M.; GALESKI, A.; PIORKOWSKA, E.; KRASNIKOWA, N. Preparation and properties of compatibilized LDPE/organo-modified montmorillonite nanocomposites, **European Polymer Journal**, v.41, p.1115-1122, 2005.

MOREIRA, J. C. DE G.; CUNHA, A. L.; NORONHA, R. T. T.; AGNELLI, J. A. M.; Composto de polipropileno com alumina trihidratada (ATH) – Influências de tratamentos superficiais da ATH nas propriedades reológicas, mecânicas, estruturais e de inflamabilidade. In: **Congresso Brasileiro de Polímeros**, São Paulo, p.433-438, 1991.

NEAMAN, A.; PELLETIER, M.; VILLIERAS, F.; The effects of exchanged cation, compression, heating and hydration on textural properties of bulk bentonite and its corresponding purified montmorillonite, **Applied Clay Science**, v.41, p.153-168, 2003.

NA, B.; ZHANG, Q.; WANG, Y.; DU, R.; FU, Q. Three dimensional phase morphologies in HDPE/EVA blends obtained via dynamic injection packing molding. **Polymer**, v.44, p.5737-5747, 2003.

OKADA, A.; FUKUSHIMA, Y.; KAWASUMI, M.; INAGAKI, S.; USUKI, A.; SUGIYAMA, S.; KURAUCHI, T.; KAMIGAITO, O.; Composite material and process to obtain the same, **Patent Number: US 4.739.007**, 1988.

OLLEY, R. H.; University of Reading Polymer Physics Centre. Disponível em: <http://www.personal.rdg.ac.uk/~spsolley/pe.html>. Acesso em 27/12/2011.

PEDROZO, J. F.; BORGHETTI, F.; Nanotecnologia – Os riscos da tecnologia do futuro, **L&PM**, p.197, 2005.

PENEVA, Y.; TASHEV, E.; MINKOVA, L.; Flammability, microhardness and transparency of nanocomposites based on functionalized polyethylenes. **European Polymer Journal**, v.42, p. 2228-2235, 2006.

PIRELLA, L. B.; RENZINI, S.; ANUNZIATA, O. A.; Catalytic degradation of high density polyethylene over microporous and mesoporous materials. **Microporous. and Macroporous. Materials**, v.81, p.155-159, 2005.

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

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

RIBEIRO, G. A.; LIMA, G. S.; OLIVEIRA, A. L. S.; CAMARGO, V. L.; MAGALHÃES, M. U.; Eficiência de um retardante de longa duração na redução da propagação do fogo. **Revista Árvore, Viçosa**, v.30, p.1025-1031, 2006.

RODOLFO JR.; NUNES, L. R.; WAGNER, O.; Tecnologia do PVC, **Revista Ampliada**, Pro-Editores e Braskem, São Paulo, p.11-165, 2006.

SAIN, M.; Flame retardant and mechanical properties of natural fibre-PP composites containing magnesium hydroxide, **Polymer Degradation and Stability**, v.83, p.363-367, 2004.

SANTOS, P. S.; Ciência e Tecnologia de Argilas. 2 ed. São Paulo: **Editores Edgard Blücher Ltda**, p.211, 1989.

SCHAEFER, D. W.; JUSTICE, R. S.; Broad-Band electrical conductivity of high density polyethylene nanocomposites with carbon nanoadditives: multiwall carbon nanotubes and carbon nanofibers, **Macromolecules**, v.40, p.8501-8517, 2007.

SCHMIDT, D., SHAH, D., GIANNELIS E.P.; New advances in polymer/layered silicate nanocomposites, **Solid State Materials Science**, v.6, p.205-212, 2002.

SILVA, R. P.; **Estudos das Propriedades de Nanocompósitos de PVC em Função das Variáveis de Processamento por Injeção**, Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil, p.35, 2009.

SOUZA, M. A.; **Obtenção de Nanocompósitos de Poliamida 6 / Argila Nacional com Diferentes Agentes Compatibilizantes** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Universidade Federal de São Carlos, p.59, 2005.

SETS, Spya Espress Tecnologia de Segurança. Disponível em: <http://www.spya.net/empresa.asp>. Acessada em 01/07/2013.

TAVERES, M. I. B.; Nanocompósitos Poliméricos – Parte 2. Instituto de Macromoléculas, UFRJ, Rio de Janeiro, 2007. **Disponível em:** <http://www.metalmat.ufrj.br>, Acesso em: 29/11/2009.

TEDESCO, A.; **Dossiê Técnico: Nanotecnologia em Compostos Poliméricos**. SENAI – CETEPO, 2007.

TURNES, S. R.; Na Introduction to Combustion: Concepts and Applications, **MacGraw-Hill Companies**, Edition 2, p.1-8, 2000.

USUKI, A.; KAWASUMI, M.; KOJIMA, Y.; OKADA, A.; KURAUCHI, T.; KAMIGAITO, O.; Swelling behavior of montmorillonite cation exchanged for ω -amino acids by ϵ - caprolactam, **Journal of Materials Research**, v.8, p.1174-1178, 1993.

VALENZUELA DÍAZ, F. R.; Obtenção de argilas organofílicas partindo-se de argila esmectita e do sal quaternário de amônio “ARQUAD 2HT-75, **Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, Florianópolis, SC, 2 a 5 de julho de 1999.

WANG, Y.; CHEN, F. B.; LI, Y. C.; WU, K. C.; Melt processing of polypropylene/clay modified with maleated polypropylene compatibilizers, **Composites: Part b**, v.35, p.111-124, 2004.

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

WANG, Z. M.; HOSHINO, K.; YAMAGISHI, N.; KANO, H.; HIROTSU, T.; Formation of graphite-derived layered mesoporous carbon materials, **Microporous and Mesoporous Materials**, v.93, p.254-262, 2006.

WEIL, E. D.; Flame and Smoke Retardants in Vinyl Chloride Polymers – Commercial Usage and Current Developments, **Journal of Fire Sciences**, v.24, p.211-236, 2006.

WILSON, M.; KANNANGARA, K.; SMITH, G.; SIMMONS, M.; RAGUSE, B.; Nanotechnology: basic science and emerging technologies, **UNSW Press:Sidney**, p.78, 2002.

YALCIN, B.; CAKMAK, M.; The role of plasticizer on the exfoliation and dispersion and fracture behavior of clay particles in PVC matrix: a comprehensive morphological study, **Polymer**, v.45, p.6623-6638, 2004

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

ZANETTI, M.; CAMINO, G.; REICHERT, P.; MULHAUPT, R., Thermal behaviour of 270 Polymer nanocomposites poly(propylene) layered silicate nanocomposites **Macromolecular Rapid Communications**, v.22, p.176-180, 2001.

ZANIN, M.; Comportamento Elétrico do EPDM carregado com Cargas Inorgânicas, **Congresso Brasileiro de Polímeros**, São Paulo, p.849-852, 1991.

ZHANG, X.; GUO, F.; CHEN, J.; WANG, G.; LIU, H.; Investigation of interfacial modification for flame retardant ethylene vinyl acetate copolymer/alumina trihydrate nanocomposites, **Polymer Degradation and Stability**, v.87, p.411-418, 2005.

ZHANG, J.; JI, Q.; WANG, F.; TAN, L.; XIA, Y.; Effects of divalent metal ions on the flame retardancy and pyrolysis products of alginate fibres, **Polymer Degradation and Stability**, v.97, p.1034-1040, 2012.

ZHU, J.; UHL, F. M.; MORGAN, A. B.; WILKIE, C. A.; Studies on the mechanism by which the formation of nanocomposites enhances thermal stability, **Chemical Materials**, v.13, p.4649, 2001

ZHU, H.; ZHU, Q.; LI, J.; TAO, K.; XUE, L.; YAN, Q.; Synergistic effect between expandable graphite and ammonium polyphosphate on flame retarded polylactide. **Polymer Degradation and Stability**, v.96, p.183-189, 2011.

APÊNDICE A

Cálculos Teóricos Referentes a 1, 3, 6 e 9% em Peso da Composição de Partículas de Argila e/ou Agente Antichama

Obtenção do Master 80:20 (80% PE: 20% argila ou antichama) e/ou (80% PE-g-MA: 20% argila ou antichama) foi preparado no homogeneizador MH-50. Colocou-se na câmara 40 g de PE e 10 g de carga (argila ou antichama) em aproximadamente 1 min o concentrado (master) estava preparado.

Os materiais foram extrusados segundo os percentuais apresentado abaixo para 2000 g de material:

- a) Composição com 1% (93:6:1)
1860 g PE/40 g PE-g-MA/100 g master [PE-g-MA (80 g) + argila (20 g)]
- b) Composição com 3% (91:6:3)
1850 g PE/150 g master [PE-g-MA (120 g) + argila (30 g)]
- c) Composição com 6% (88:6:6)
1700 g PE/150 g master [PE (120 g) +argila (30 g)]/150 g master (PE-g-MA (120 g) + argila (30 g))
- d) Composição com 9% (85:6:9)
1550 g PE/300 g master [PE (240 g) + argila (60 g)]/150 g master (PE-g-MA (120 g) +argila (30 g)).

Esses mesmos percentuais foram utilizados para o material que tem em sua composição a argila tratada com o praepragen (argila organofílica) e o antichama a base de fósforo.

APÊNDICE B

Análise dos DRX das Amostras de Argila (MMT e OMMT)

Cálculo da distância interplanar basal da argila sem tratamento (MMT) e da argila tratada com o sal praepragem (OMMT). A distância entre as camadas de argila (distância basal) foi calculada através da Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta \quad (\text{Equação B1})$$

onde n corresponde à ordem de difração, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d_{hkl} corresponde ao espaço interplanar do cristal e θ é o ângulo de difração.

Tabela B1: Cálculo da distância interplanar basal da MMT e OMMT.

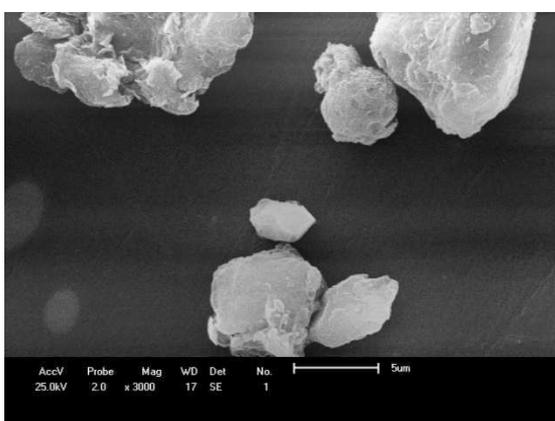
Argila MMT	Argila OMMT
$2\theta = 7,3$	$2\theta = 2,2$
$\theta = 3,65$	$\theta = 1,1$
Então:	Então:
$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta$	$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta$
$1,5414 = 2d_{hkl}\text{sen}3,65$	$1,5414 = 2d_{hkl}\text{sen}1,1$
$1,5414 = 2d_{hkl} 0,064$	$1,5414 = 2d_{hkl} 0,019$
$d_{hkl} = 12,04$	$d_{hkl} = 40,56$

APÊNDICE C

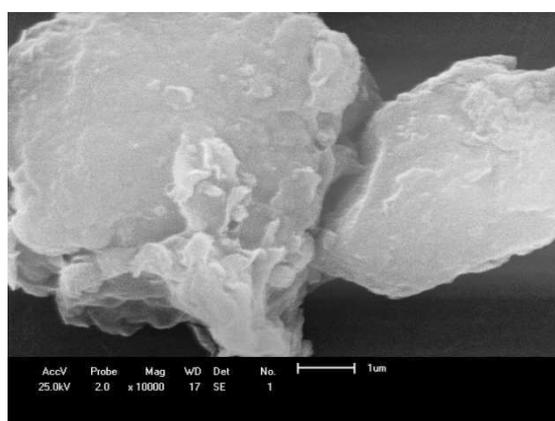
Microscopia Eletrônica de Varredura das Amostras de Argila MMT e OMMT

As Figuras C1 e C2 apresentam as fotomicrografias para a argila sem tratamento e a tratada com o sal orgânico praepagen, respectivamente.

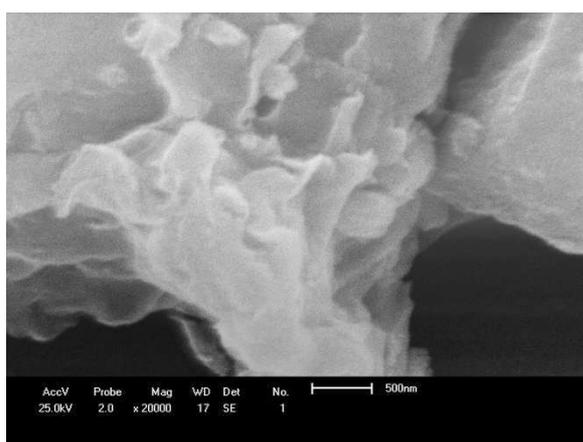
Figura C1: Micrografia da argila MMT com diferentes aumentos, (a) 3.000x, (b) 10.000x, (c) 20.000x, respectivamente.



(a)

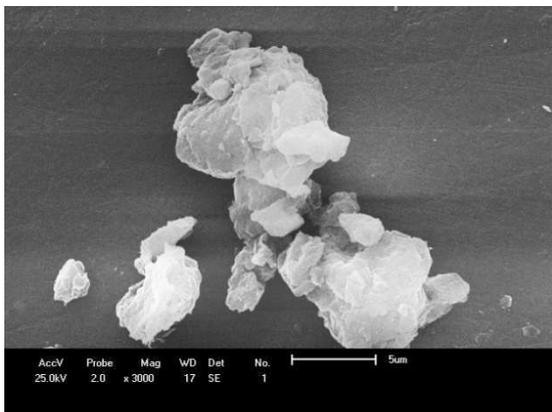


(b)

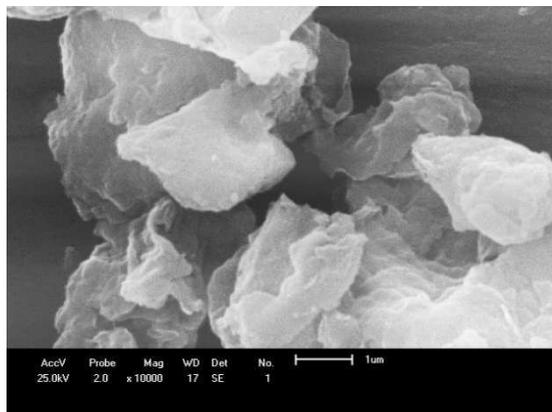


(c)

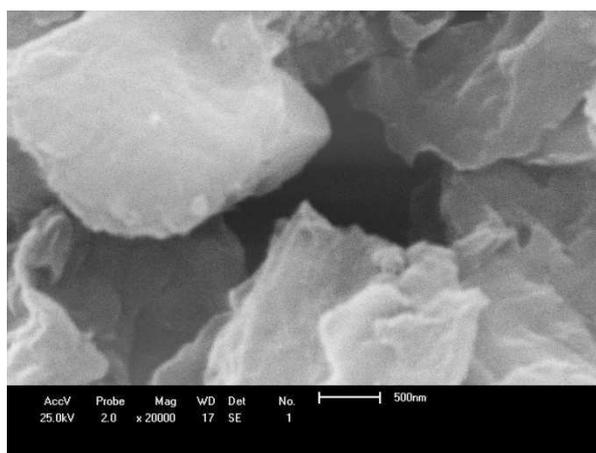
Figura C2: Micrografia da argila OMMT com diferentes aumentos, (a) 3.000x, (b) 10.000x, (c) 20.000x, respectivamente.



(a)



(b)



(c)

APÊNDICE D

TG e DTG das Argilas MMT e OMMT

As Figuras D1 e D2 apresentam a TG e DTG para a argila sem tratamento (MMT) e a tratada com o sal orgânico praepagem (OMMT), respectivamente.

Figura D1: TG e DTG da argila MMT.

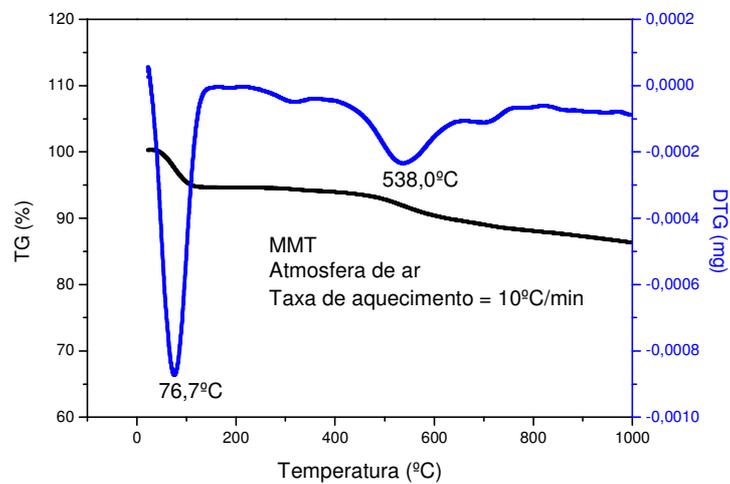
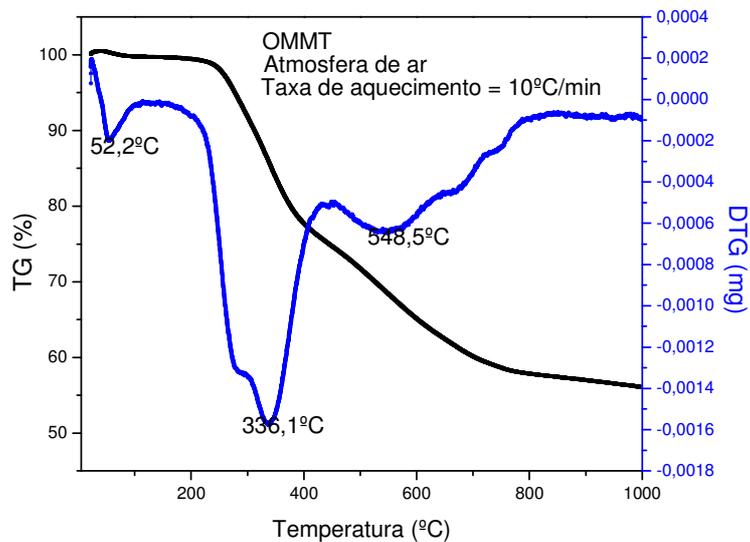


Figura D2: TG e DTG da argila OMMT.

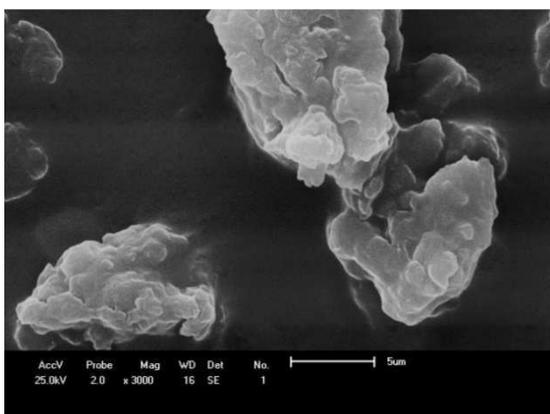


APÊNDICE E

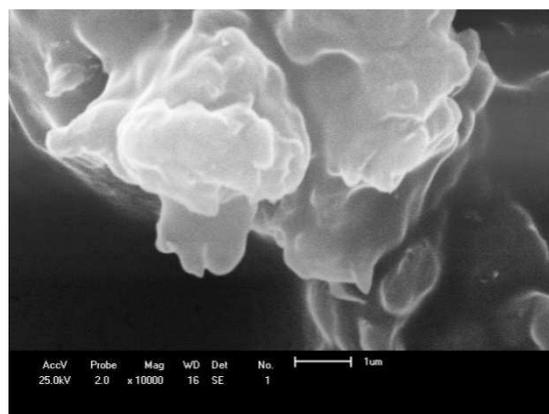
Microscopia Eletrônica de Varredura da Amostra do Antichama

A Figura E1 apresenta as fotomicrografias para o antichama à base de fósforo.

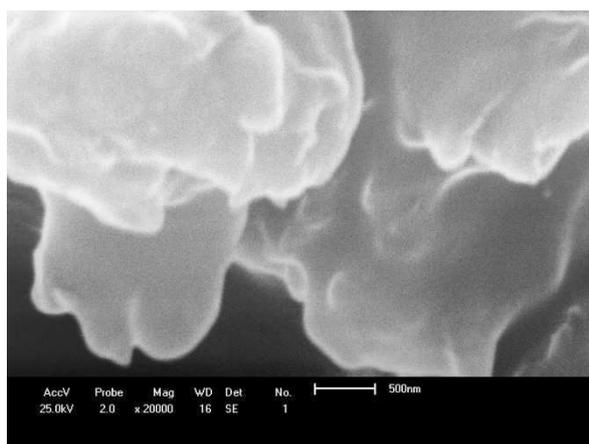
Figura E1: Micrografia do antichama com diferentes aumentos, (a) 3.000x, (b) 10.000x, (c) 20.000x, respectivamente



(a)



(b)



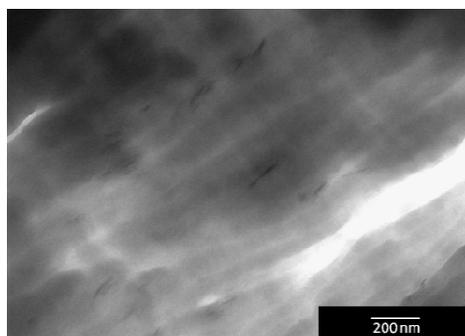
(c)

APÊNDICE F

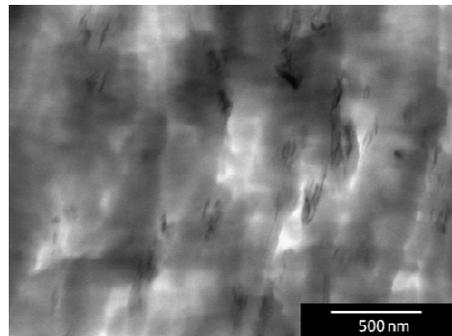
Microscopia Eletrônica de Transmissão para os Nanocompósitos de PEAD com OMMT.

A Figura F1 apresenta as micrografias obtidas por MET para o sistema com OMMT referente a 1, 3, 6 e 9% de carga.

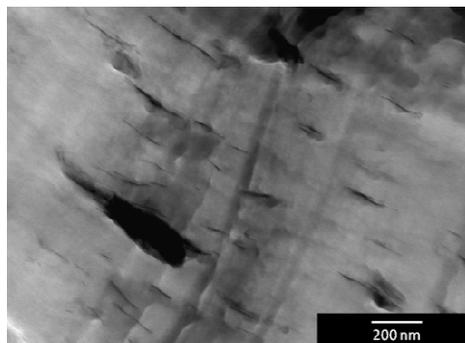
F1: MET dos nanocompósitos (a) OMMT 1%, (b) OMMT 3%, (c) OMMT 6%, (d) OMMT 6% e (e) OMMT 9%



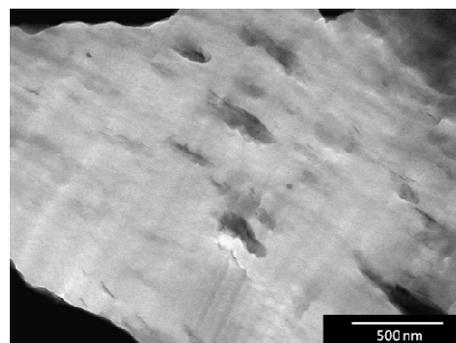
(a) OMMT 1%



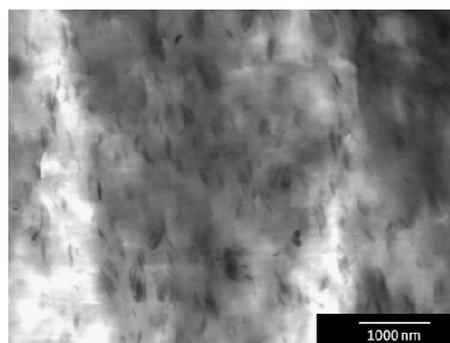
(b) OMMT 3%



(c) OMMT 6%



(d) OMMT 6%



(e) OMMT 9%

ANEXO A

Ficha Técnica do PEAD



Ficha técnica

Revisión 5 (Ago/12)

Polietileno de alta densidad JV060U

Descripción:

La resina JV060U es un polietileno de alta densidad, copolímero de **buteno-1** de estrecha distribución de peso molecular. Tiene una buena procesabilidad, alta rigidez, estabilidad dimensional y resistencia mecánica, y buena resistencia al impacto.

Aditivos:

Antioxidante, antirradiación UV y antiácido.

Aplicaciones:

Contenido de aditivos específicos para protección contra la degradación producida por la radiación ultravioleta del sol, y es indicada para las siguientes aplicaciones: tapas, partes técnicas o de grandes dimensiones, baldes industriales, contenedores, cajones de botellas, cajas enrejadas para uso agrícola, cascos protectores, artículos deportivos, cajas de uso industrial y transporte, tabladros y paletas, baldes y papeleras.

Proceso:

Moldeo por inyección.

Propiedades de control:

	Método ASTM	Unidad	Valor
Índice de fluidez (190/2,16)	D 1238	g/10 min	7,0
Densidad	D 792	g/cm ³	0,957

Propiedades típicas:

Propiedades de referencia de la placa^a

	Método ASTM	Unidad	Valor
Resistencia a la tracción en el punto de fluencia	D 638	MPa	28
Módulo de flexión, secante al 1%	D 790	MPa	1360
Dureza Shore D	D 2240	-	65
Resistencia al impacto Izod	D 256	J/m	36
Resistencia a la fisuración por tensión ambiental ^b	D 1693	h/F50	10
Resistencia a la fisuración por tensión ambiental ^c	D 1693	h/F50	15
Temperatura de ablandamiento Vicat a 10 N	D 1525	°C	125
Temperatura de deflexión térmica a 0,455 MPa	D 648	°C	71

(a) Lámina moldeada por compresión según el método ASTM D 4703.

(b) Condiciones: 10% de Igepal, placa de 2 mm con ranura de 0,3 mm, a 50 °C.

(c) Condiciones: 100% de Igepal, placa de 2 mm con ranura de 0,3 mm, a 50 °C.

Observaciones finales:

- Esta resina cumple la regulación para polímeros de olefinas del capítulo 177.1520 del CFR 21 de la Food and Drug Administration (FDA), vigente a la fecha de publicación de esta especificación. Los aditivos usados están aprobados por la regulación correspondiente de la FDA.
- La información de este documento se suministra de buena fe e indica valores típicos obtenidos en nuestros laboratorios y no debe ser considerada como absoluta ni constituir ninguna garantía. Solo las propiedades y valores que constan en el certificado de calidad constituyen la garantía del producto.
- En algunas aplicaciones, Braskem ha desarrollado resinas a medida para cumplir requisitos específicos.
- En caso de dudas sobre el uso o para discutir otras aplicaciones, contactar al área de servicios técnicos de Braskem.
- Para obtener información acerca de seguridad, manipulación, protección individual, primeros auxilios y eliminación de residuos, consultar la Ficha de datos de seguridad de productos químicos (FDS/PQ). Registro CAS n.º: 25067-34-7.
- Los valores que constan en este documento pueden cambiar sin previa comunicación de Braskem.
- Braskem no recomienda el uso de este producto para la fabricación de envases, piezas o cualquier otro tipo de producto usado para almacenar o estar en contacto con soluciones parenterales, o que tengan contacto con el interior del cuerpo humano.
- La información contenida en esta ficha cancela la embida previamente sobre este producto.
- Esta resina no contiene la sustancia Bisfenol A (BPA, CAS#80-05-7) en su composición.

ANEXO B

Ficha Técnica do Antichama

Amazing Chemistry

Polymer Additives

TECHNICAL INFORMATION

July 31, 2006

ADK STABILIZER

FP-2100J

- Flame retardant for polyolefins -

ADK STABILIZER FP-2100J is a newly developed nitrogen-phosphorus based flame retardant used mainly for polyolefins and has the following advantages

<Advantages>

- FP-2100J is recommended for use in polypropylene (PP) homopolymer and copolymer, high and low density polyethylene (PE), ethylene vinyl acetate copolymer and others.
 1. Excellent flame retardancy
 2. Excellent smoke suppression
 3. Excellent mechanical properties
 4. Wide processing window

<Recommendation for processing >

- Recommended the maximum temperature; 250°C
- Acid-resistant processing machines will be highly recommended for extrusion and molding due to its acidity.

CORPORATION

FP-2100 HighStrength Antichama (Tokyo, JPN) 0335 | www.adk.co.jp

The information contained herein is based on our present state of knowledge and is intended to provide general notes on our products and their uses. Any recommendations or suggestions which may be made are without guarantee, since the conditions of use are beyond our control. Furthermore, nothing contained in this publication shall be construed as a recommendation for any use that may infringe patent rights. Readers are cautioned to verify the suitability of such goods for the purposes intended prior to use.

■本資料はお客様に、お取寄せいただいた商品に関する参考情報として提供し、商品やお客様の状況に合わせた適切なご提案をさせていただきます。また、本資料に記載の推奨事項は、お客様の使用条件や環境に依存して異なる場合があります。また、本資料に記載の推奨事項は、お客様の使用条件や環境に依存して異なる場合があります。また、本資料に記載の推奨事項は、お客様の使用条件や環境に依存して異なる場合があります。また、本資料に記載の推奨事項は、お客様の使用条件や環境に依存して異なる場合があります。

1. Material Data of ADK STABILIZER FP-2100J

Typical Physical Properties

Appearance:	White powder
Melting point:	(Decomposes at temperatures above 265°C)
Nitrogen content:	20 - 23 %
Phosphorus content:	18 - 21 %
Volatility:	TG Analysis (10°C/min., in air) 1% weight loss : above 265°C 5% weight loss : above 290°C

Particle size: d50 under 10 μ m

Bulk density: 0.3 – 0.5

*The above values are typical, not specific.

Chemical Substance Registration Status

USA (TSCA):	Registered
EU (EINECS / ELINCS):	Registered
JAPAN (ENCS):	Registered
KOREA (ECL):	Registered
CHINA (IECSC):	Registered

Handling and Storage

- Wear suitable protective clothing, particle filter mask, safety glasses and chemical resistant gloves.
- Keep away from sunlight and humidity.
- Keep container sealed in cool locations.

2. Flame retardancy

ADK STABILIZER FP-2100J can provide polyolefins with UL-94 V-0 rating at lower concentration as compared with other intumescent-type flame retardants (Table 1,2).

Table1. Dosage for V-0 rating of flame retarded PP

Flame retardant		FP-2100J		Mg(OH) ₂
PTFE (0.2%)		with	without	
UL-94V (1.6mm)	PP-h	21%	28%	over 60%
	PP-b	22%	28%	over 60%

1) PP-h [MI=8dg/min] (100) / AO-60(0.1) / 2112(0.1) / Ca-St(0.1)

2) PP-b [MI=8dg/min] (100) / AO-60(0.1) / 2112(0.1) / Ca-St(0.1)

*Extrusion @ 220°C, Injection – molding @ 220°C - 50°C,

Table2. Dosage for V-0 / VTM-0 rating of flame retarded LDPE

Flame retardant		FP-2100J	Mg(OH) ₂
UL-94V	1.6mm	30%	over 60%
	0.8mm	35%	-
UL-94VTM	0.3mm	35%	-

LDPE [MI=1.5dg/min] (100) / AO-60(0.1) / 2112(0.1) / Ca-St(0.1) / antiblock agent (0.3)

*Extrusion @ 160°C, Injection – molding @ 160°C - 40°C,

3. Reduction of the smoke / CO gas generation during combustion

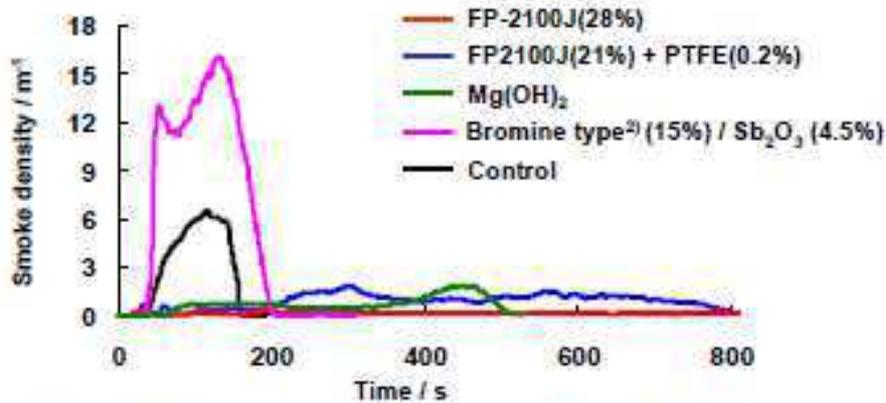


Figure 1. Smoke density curves of flame retarded PP-h¹⁾ at 50kW/m² heat flux.

¹⁾ PP-h [MI=3dg/min] (100) / AO-60(0.1) / 2112(0.1) / Ca-St(0.1)

²⁾ Bis(pentabromodiphenyl)ethane

*Extrusion @ 220°C, Injection - molding @ 220°C - 50°C

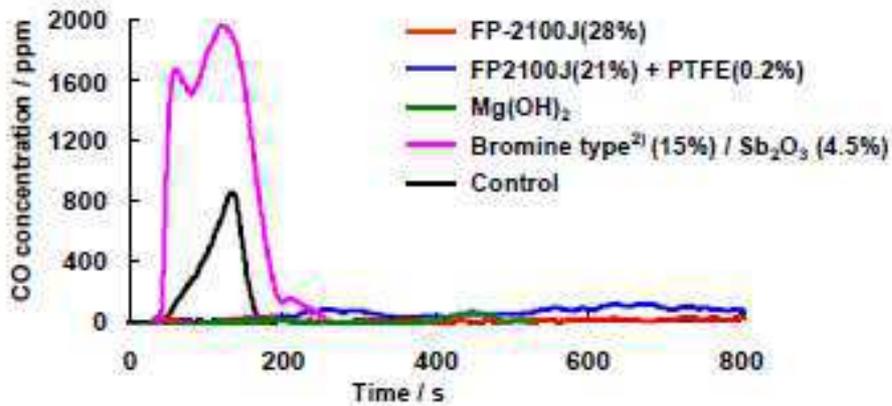


Figure 2. CO concentration of flame retarded PP-h¹⁾ at 50kW/m² heat flux.

¹⁾ PP-h [MI=3dg/min] (100) / AO-60(0.1) / 2112(0.1) / Ca-St(0.1)

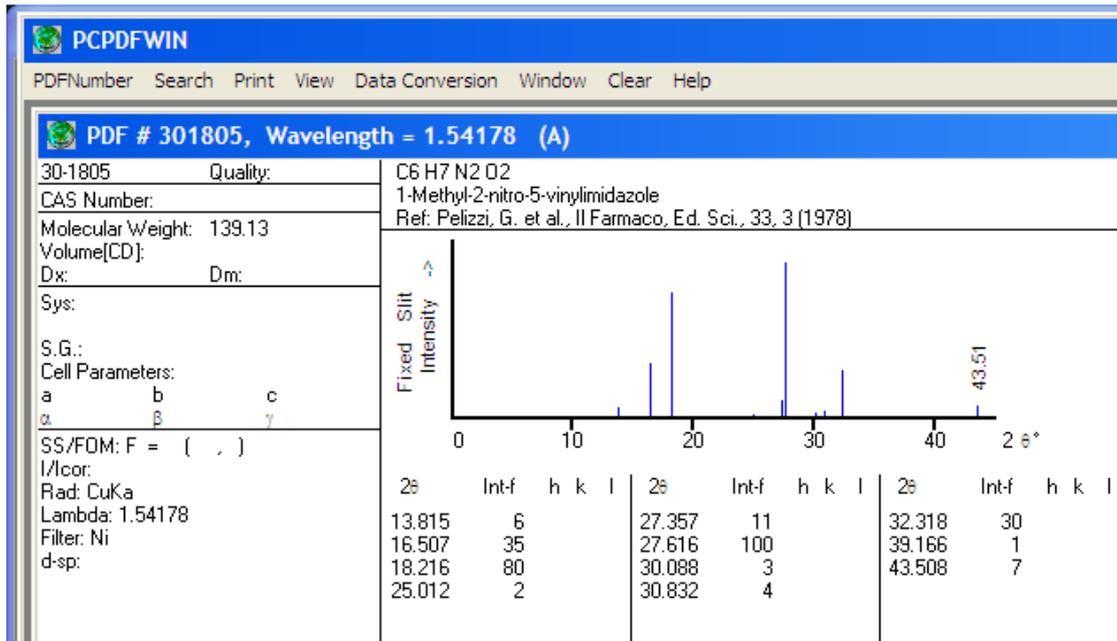
²⁾ Bis(pentabromodiphenyl)ethane

*Extrusion @ 220°C, Injection - molding @ 220°C - 50°C

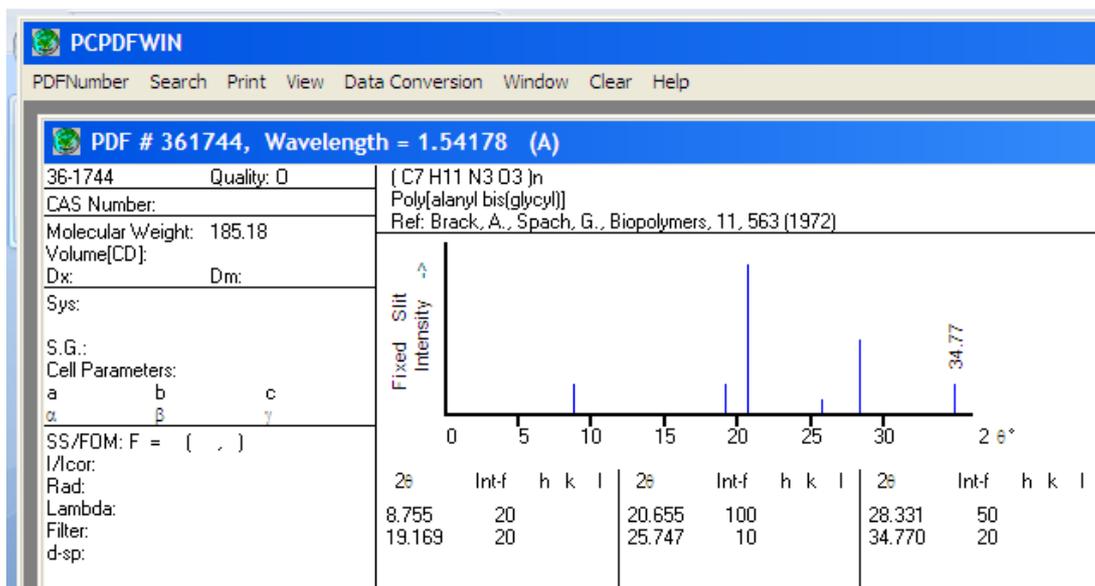
ANEXO C

Fichas Padrão do Banco de Dados do JCPDF Correspondente as Fases do Antichama

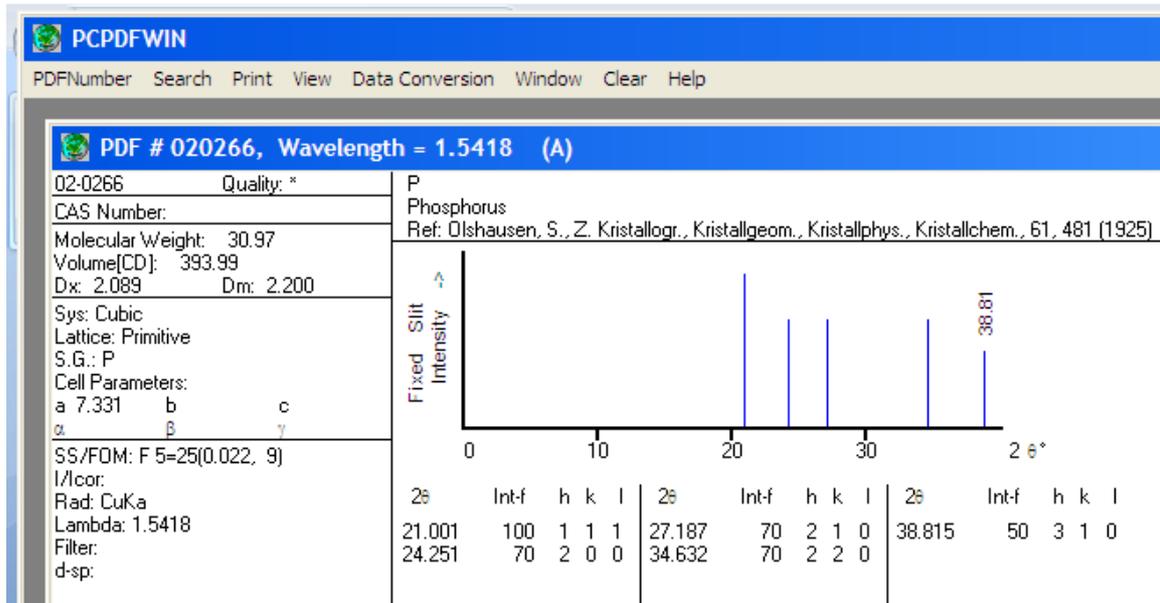
1-Metil-2-nitro-5-vinylimidazol Ficha Padrão JCPDF 30-1805



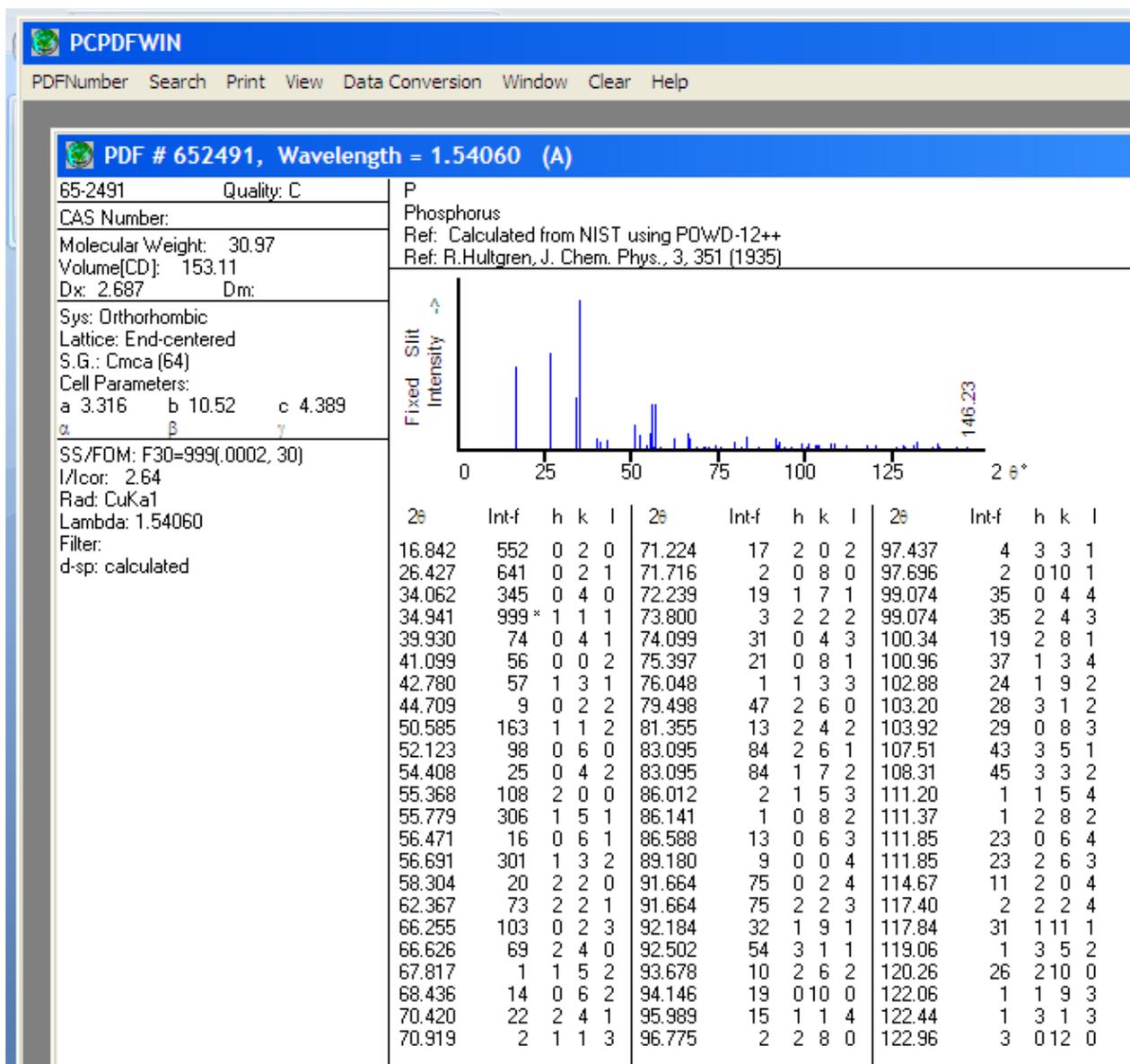
Poli(alanil bis(glicil)) – Ficha Padrão JCPDF 36-1744



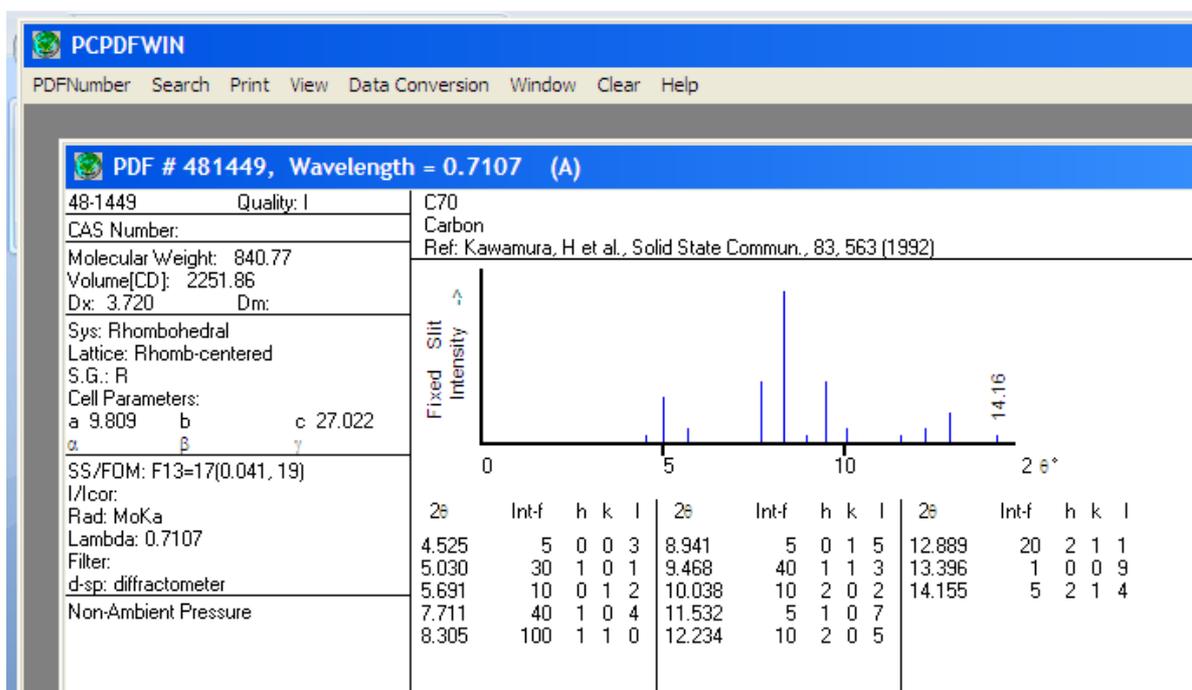
Fósforo - Ficha Padrão JCPDF 02-0266



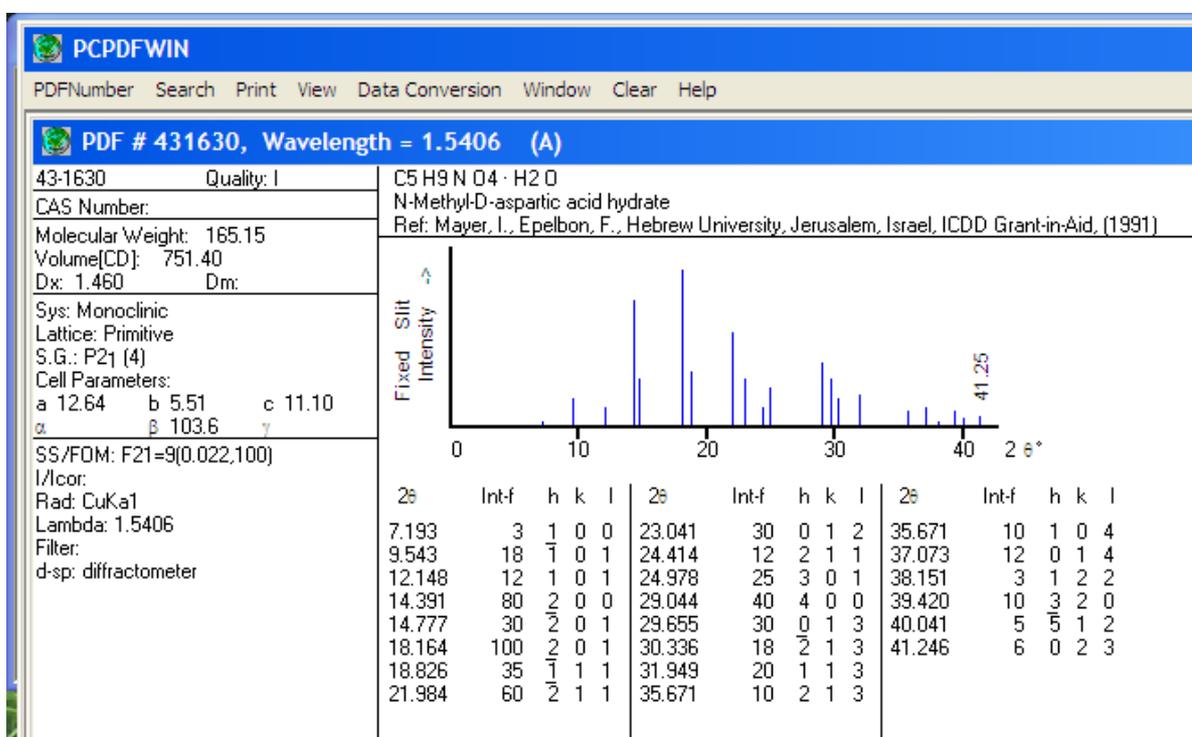
Fósforo - Ficha Padrão JCPDF 65-2491



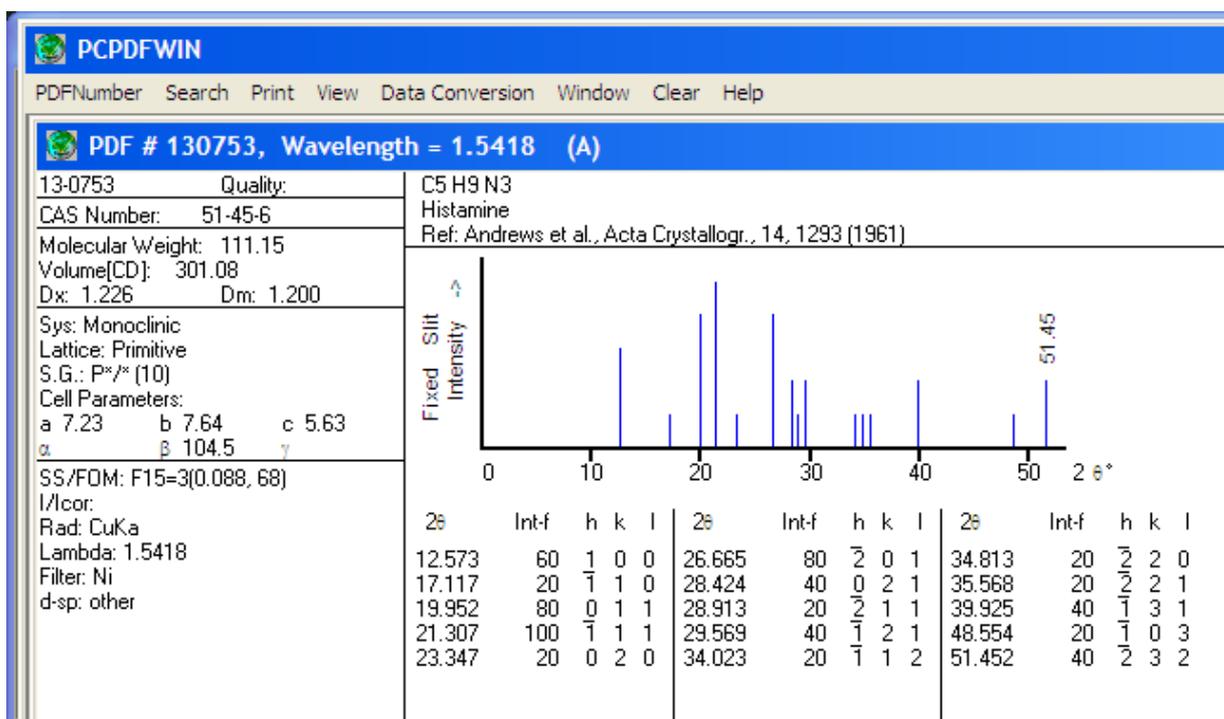
Carbono – Ficha Padrão JCPDF 48-1449



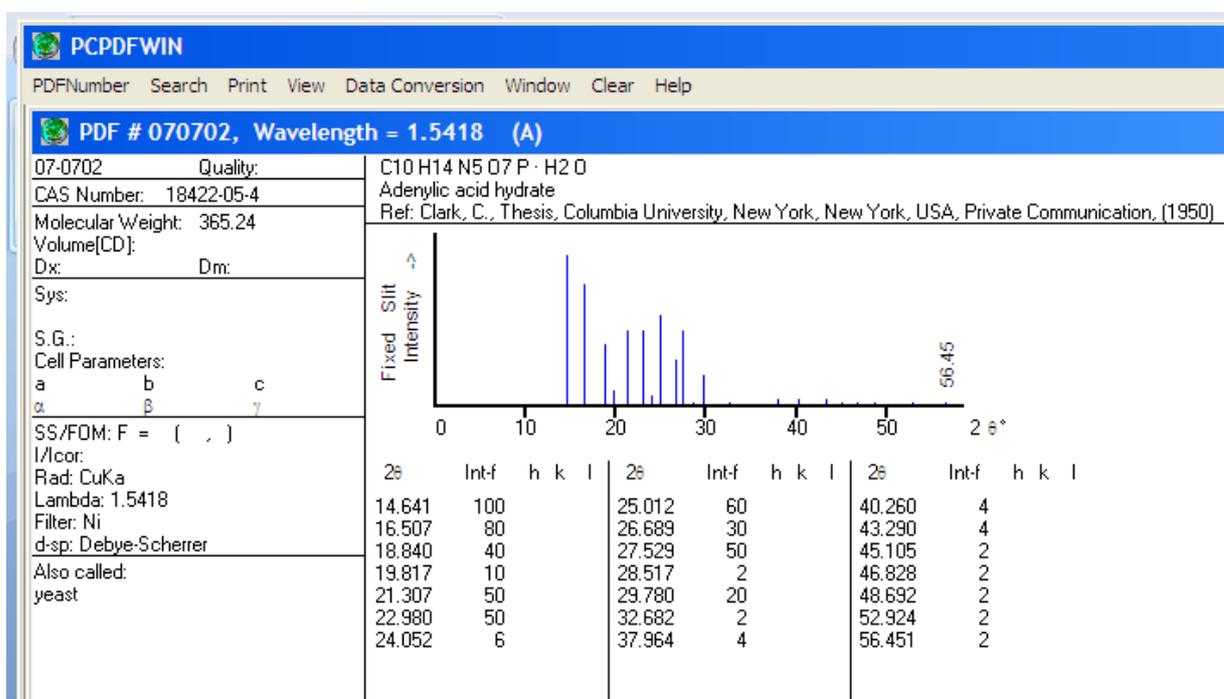
N-Metil-D-ácido aspártico hidratado – Ficha Padrão JCPDF 43-1630



Histamina - Ficha Padrão JCPDF 13-0753



Ácido adenílico hidratado - Ficha Padrão JCPDF 07-0702



1,1-Bis(1-hidroxi-5-metoxiindana - Ficha Padrão JCPDF 15-1184

