



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
DOUTORADO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS**

**ESTUDO DA MODIFICAÇÃO DE ARGILAS BENTONÍICAS PARA  
APLICAÇÃO EM NANOCOMPÓSITOS DE POLIETILENO**

**Renata Barbosa**

Campina Grande

Junho 2009

**Renata Barbosa**

**ESTUDO DA MODIFICAÇÃO DE ARGILAS BENTONÍICAS PARA  
APLICAÇÃO EM NANOCOMPÓSITOS DE POLIETILENO**

Tese submetida à Coordenação do Curso de Doutorado em Engenharia de Processos da Universidade Federal de Campina Grande como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia de Processos.

Orientadores: Dra. Edcleide Maria Araújo - UAEMa/UFCG  
Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo – UAEMa//UFCG

Campina Grande

Junho 2009

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

B238e

2009 Barbosa, Renata

Estudo da modificação de argilas bentoníticas para aplicação em nanocompósitos de polietileno / Renata Barbosa.— Campina Grande, 2009.

157 f.

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

Referências.

Orientadores: Dra. Edcleide Maria Araújo; Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo

1. Polietileno de Alta Densidade 2. Argila Organofílica 3. Nanocompósitos 4. Inflamabilidade 5. Condições de Processamento

I. Título.

CDU – 678.742.2(043)

**Renata Barbosa**

**ESTUDO DA MODIFICAÇÃO DE ARGILAS BENTONÍICAS PARA APLICAÇÃO EM NANOCOMPÓSITOS DE POLIETILENO**

Tese submetida à Coordenação do Curso de Doutorado em Engenharia de Processos da Universidade Federal de Campina Grande como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia de Processos, Campina Grande, 2009.

**TESE AVALIADA EM: 19/06/2009**

\_\_\_\_\_  
Dra. Edcleide Maria Araújo (Orientadora)

\_\_\_\_\_  
Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo (Orientador)

\_\_\_\_\_  
Dra. Renate Maria Ramos Wellen (Examinadora Externa)

\_\_\_\_\_  
Dr. Luiz Antônio Pessan (Examinador Externo)

\_\_\_\_\_  
Dr. Marcus Vinícius Lia Fook (Examinador Interno)

\_\_\_\_\_  
Dra. Crislene Rodrigues S. Moraes (Examinadora Interna)

## Mensagem

Ergo os olhos para os montes.  
Meu socorro, de onde vem?

“Do Senhor vem teu socorro:  
ele fez o céu e a terra!”

Não consinta que eu tropece,  
nem cochile o que me guarda!

“Ah, não dorme nem cochila  
o vigia de Israel!

O Senhor, à tua destra  
é teu guarda e proteção.

Não te fere o sol de dia,  
nem a lua noite afora.

O Senhor a tua vida  
guardará de todo mal.

Guardará partida e volta,  
desde agora e para sempre”

Salmo 120 (O Guarda do Povo)

## **Dedicatória**

Ao Senhor Jesus Cristo, por todas as bênçãos que me tem conseguido e pelo equilíbrio conseguido nos momentos difíceis.

Dedico este trabalho a minha mãe e minha avó materna (in memoriam), que sempre me apoiaram e nunca mediram esforços para realização dos meus sonhos.

## **Agradecimentos**

A Deus, luz que me guia em todos os momentos.

À Prof<sup>a</sup> Edcleide Maria Araújo e ao Prof<sup>o</sup> Tomás Jeferson Alves de Mélo, pela orientação, convivência e amizade, muito obrigada por todo apoio durante este período tão importante em minha vida.

A minha mãe que compartilha os bons e difíceis momentos de minha vida.

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

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

À Tatianny, pela amizade verdadeira, paciência na elaboração da apresentação e pelo carinho que sempre teve comigo.

À Kássie, Daniela de Lourdes, André Wesley, Bel, Heber Jr, Pankaj, Normanda e Romualdo, pela amizade construída e pelos bons momentos de alegria.

À Dayanne, Luana e Karine por colaborar no procedimento experimental deste trabalho e paciência.

Ao grupo de Nanocompósitos: Taciana, Osanildo, Renê, Amanda Melissa, Elaine Patrícia, Keila, Sara e Dani Cibele.

A coordenação do curso de doutorado em Engenharia de Processos, em especial ao Prof. Dr. Flávio Honorato, Profa. Dra. Odélsia Leonor (gestão anterior) e a secretária Fátima, pela dedicação e gentileza aos alunos.

A coordenação do Laboratório de Engenharia de Materiais-UFCG.

Aos Professores Luiz Antonio Pessan, Marcus Vinícius Lia Fook, Renate Maria Ramos Wellen e Crislene Rodrigues S. Moraes, por terem aceitado o convite para participação na banca examinadora.

Ao Prof. Dr. Sebastião Canevarolo, pela ajuda e disponibilidade no uso do Laboratório de Processamento de Polímeros – UFSCar.

À Michelle Andrade e a Marcelo Bertolino pela valiosa atenção.

Ao Prof. Dr. Edson N. Ito da UFRN pelos ensaios de microscopia eletrônica de transmissão e discussões durante todo o trabalho.

Aos funcionários do Laboratório de Engenharia de Materiais–UFCG, Sr. Fernandes e Agnaldo pela cooperação na realização desta pesquisa.

Ao Pesquisador Alberto Frache, da Politécnica de Torino em Alessandria-Itália pelos ensaios do calorímetro de cone.

À Prof. Dra Maria Inês Bruno da UFRJ, pelos ensaios de Ressonância Magnética Nuclear.

À RENAMI, pela bolsa de estudos concedida que propiciou o desenvolvimento da pesquisa, em especial ao Prof. Dr. Oscar Malta.

À BUN (Bentonit União Nordeste), CLARIANT, CHEMTURA e BRASKEM pelas amostras fornecidas.

E a todos que de uma forma ou de outra contribuíram para a realização desta pesquisa.



## ***CURRICULUM VITAE***

### **Formação Acadêmica**

Mestrado em Engenharia Química na Universidade Federal de Campina Grande, UFCG. Período: 2003-2005.

Graduação em Engenharia de Materiais na Universidade Federal de Campina Grande, UFCG. Período: 1997-2003.

### **Prêmios e Títulos**

Biografia publicada em Who's Who in Science and Engineering por Marquis Who's Who LLC., Marquis Who's Who LLC., 2009.

Biografia publicada em Who's Who in Science and Engineering por Marquis Who's Who LLC., Marquis Who's Who LLC., 2008.

### **Capítulos de Livros**

Barbosa, R.; Araújo, E. M.; Mélo, T. J. A. Effect of Quaternary Ammonium Salts in the Brazilian Bentonite Clay Organophilization for the Development of HDPE Nanocomposites In: Nanocomposites: Preparation, Properties and Performance ed. Nova York : Nova Science Publishers, 2008.

### **Artigos**

Araújo, E. M.; Kojuch, L. R.; Barbosa, R.; Nóbrega, K. C.; Mélo, T. J. A. Influência das Condições de Processamento em Nanocompósitos de PE/Argila Organofílica. Revista Eletrônica de Materiais e Processos., v.3, p.20 - 25, 2008.

Brito, G. F.; Oliveira, A. D.; Araújo, E. M.; Mélo, T. J. A.; Barbosa, R.; Ito, E. N. Nanocompósitos de Polietileno/Argila Bentonítica Nacional: Influência da Argila e do Agente Compatibilizante PE-g-MA nas Propriedades Mecânicas e de Inflamabilidade. Polímeros. , v.18, p.170 - 177, 2008.

Barbosa, R.; Araujo, E. M.; Mélo, T. J. A.; Ito, E. N. Comparison of Flammability Behavior of Polyethylene/Brazilian Clay Nanocomposites and Polyethylene/Flame Retardants. Materials Letters (General ed.), v.61, p.2575 - 2578, 2007.

Araújo, E. M.; Barbosa, R.; Morais, C. R.; Soledade, L. E. B.; Souza, A. G. V.; Vieira, M. Q. Effects of Organoclays on the Thermal Processing of PE/Clay Nanocomposites. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry., v.90, p.841 - 848, 2007.

Barbosa, R.; Araújo, E. M.; Mélo, T. J. A.; Ito, E. N.; Hage Júnior, E. Influence of Clay Incorporation on the Physical Properties of Polyethylene/Brazilian Clay Nanocomposites. Journal of Nanoscience and Nanotechnology., v.8, p.1 - 5, 2007.

Barbosa, R.; Araújo, E. M.; Mélo, T. J. A.; Ito, E. N. Preparação de Argilas Organofílicas e Desenvolvimento de Nanocompósitos de Polietileno. Parte 2: Comportamento de Inflamabilidade. Polímeros. , v.17, p.104 - 112, 2007.

Barbosa, R.; Araújo, E. M.; Ito, E. N.; Rodrigues, A. W. B.; Mélo, T. J. A. Processing and Characterization of Polyethylene/Brazilian Clay Nanocomposites. *Materials Science & Engineering. A, Structural Materials: properties, microstructure and processing.*, v.445, p.141 - 147, 2007.

Barbosa, R.; Araújo, E. M.; Oliveira, A. D.; Morais, C. R.; 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.

### **Trabalhos em Congresso**

Araújo, E. P. ; Araújo, E. M. ; Fook, M. V. L.; Barbosa, R.; Oliveira, S. V. Post-Consumption Decoloration Oil Application as Biofuel Using Brazilian Clay. In: TMS 2009 - 138th Annual Meeting & Exhibition, San Francisco, CA. TMS., v. 1. p. 969-972, 2009.

Kojuch, L. R. ; Barbosa, R.; Araújo, E. M.; Mélo, T. J. A. Influence of Processing Conditions on Development of PE/PE-g-MA/Organoclay Nanocomposites. In: TMS 2009 - 138th Annual Meeting & Exhibition, San Francisco, CA., v. 61. p. 369-369, 2009.

Barbosa, R.; Souza, D. D.; Kojuch, L. R.; Araújo, E. M.; Mélo, T. J. A. Comparação Morfológica e Mecânica de Nanocompósitos PEAD com argila Importada e argila Nacional In: 18º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Porto de Galinhas-PE.CBECIMAT., v.1. p.4335 – 4344, 2008.

Nóbrega, K. C.; Kojuch, L. R.; Barbosa, R.; Araújo, E. M.; Mélo, T. J. A. Desenvolvimento de Nanocompósitos de PE/Argila organofílica In: V Congresso de Iniciação Científica, Campina Grande. Anais: V Congresso de Iniciação Científica. , 2008.

Oliveira, A. D.; Brito, G. F.; Araújo, E. M.; Melo, T. J. A.; Barbosa, R. Caracterização de Nanocompósitos de PEAD/Argila Bentonítica Variando-se a Quantidade de Sal Brometo In: 62 Congresso Anual da ABM/62nd ABM International Annual Congress, 2007, Vitória., v.1. p.3781 – 3788, 2007.

Barbosa, R.; Oliveira, A. D.; Silva, T. R. G.; Araújo, E. M.; Mélo, T. J. A.; Ito, E. N. Comparison of PE Nanocomposites Obtained by Different Types of Processing. In: PPS-23 The Polymer Processing Society, Salvador., v.1. p.1 – 4, 2007.

Maia, L. F.; Pereira, O. D.; Barbosa, R.; Araújo, E. M.; Mélo, T. J. A.; Ito, E. N. Evaluation of Mechanical Properties of Nylon 6 Nanocomposites Obained by Different Types of Processing, Salvador. In: PPS-23 The Polymer Processing Society., v.1. p.1 – 4, 2007.

Brito, G. F.; Oliveira, A. D.; Souza, D. D.; Barbosa, R.; Araújo, E. M.; Mélo, T. J. A. Influência do Compatibilizante PE-g-MA e da Argila Organofílica em Nanocompósitos PEAD In: 9 congresso Brasileiro de Polímeros, Campina Grande. 9 congresso Brasileiro de Polímeros., v.1. p.1 – 9, 2007.

Kojuch, L. R.; Barbosa, R.; Araújo, E. M.; Mélo, T. J. A. Effect of the Processing in PE/PE-g-MA/Organoclay Nanocomposites. In: VII Encontro da SBPMat, Guarujá/SP.Anais do VII Encontro da SBPMat., v.1. p.1 – 1, 2008.

Brito, G. F.; Oliveira, A. D.; Santos, V. R. G.; Barbosa, R.; Araújo, E. M.; Mélo, T. J. A. Rheological behavior of polyethylene/organoclay nanocomposites In: VI Encontro da

SBPMAT, Natal. In: VI Encontro da SBPMAT., v.1. p.1 – 1, 2007.

Barbosa, R.; Kojuch, L. R.; Souza, D. D.; Araújo, E. M.; Mélo, T. J. A. Influence of the Processing on the Morphology and Rheological Behavior of PE/PE-g-MA/MMT Nanocomposites In: PPS-24 The Polymer Processing Society 24th Annual Meeting, Salerno-Itália., v.1. p.1 – 4, 2008.

## RESUMO

Nanocompósitos de PEAD/argila bentonítica modificada e sem modificação foram preparados por meio do processo de intercalação por fusão. Realizou-se, previamente um estudo sistemático com quatro sais quaternários de amônio e em três tipos de argilas bentoníticas. Em seguida, fez-se a escolha de um sal quaternário de amônio e de uma argila bentonítica para dar continuidade ao trabalho. A argila escolhida foi organofilizada usando-se diferentes percentuais de sal quaternário de amônio 100%, 125% e 150% baseados na capacidade de troca de cátions (CTC) da argila. Ficou evidente por difração de raios- X (DRX) que os sais foram incorporados à estrutura da argila confirmando assim sua organofilização. Em princípio, todos os sais poderão ser usados para a organofilização da argila e, conseqüentemente nos sistemas de nanocompósitos PEAD/argila organofílica. Porém, foi verificado que o tipo de ânion presente pode influenciar a estabilidade térmica do sal quaternário de amônio. Os nanocompósitos foram preparados em uma extrusora de rosca dupla contrarrotacional 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. O comportamento térmico dos nanocompósitos foi avaliado por temperatura de deflexão térmica (HDT) e termogravimetria (TG). As técnicas de DRX e microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram utilizadas para caracterizar a morfologia e analisar o grau de expansão das argilas preparadas bem como o grau de esfoliação dos nanocompósitos. As propriedades mecânicas de tração e impacto também foram analisadas. Para efeito de comparação, determinadas composições foram extrudadas utilizando-se duas configurações de roscas da extrusora ZSK-30 corrotacional, com objetivos de variar as condições de processo e melhorar as propriedades dos nanocompósitos obtidos. Observou-se que o percentual de sal de amônio e o tipo de compatibilizante polar influenciam nas propriedades finais dos nanocompósitos.

Palavras-chave: polietileno de alta densidade, argila organofílica, nanocompósitos, inflamabilidade, condições de processamento.

## ABSTRACT

High Density Polyethylene (HDPE) nanocomposites containing unmodified and modified bentonite clay were prepared by melt intercalation technique. Initially, four quaternary ammonium salts and three types of bentonitic clays were studied. Afterwards, one type of salt and one type of clay were chosen for the study. The clay was organophilized using 100, 125 and 150wt% of quaternary ammonium salt based on cationic exchange capacity (CEC) of the clay. It was evident from the X-ray diffraction (XRD) that the salts were incorporated into the clay structure confirming its organophilization. In general, all salts may be used for clay organophilization and hence, on HDPE/Organophilic clay nanocomposites. However, it was verified that the type of anion present may influence the thermal stability of the quaternary ammonium salt. The nanocomposites were prepared in a counter-rotating twin screw extruder and the samples were prepared by injection molding. For the evaluation of the flammability, horizontal burn (UL-94HB) and cone calorimeter methods were used. The thermal behavior of the nanocomposites was analyzed by Heat Distortion Temperature (HDT) and Thermogravimetry (TG). XRD and Transmission Electron Microscopy (MET) techniques were used to characterize the morphology and analyze the degree of expansion of the prepared clays, and also the degree of exfoliation of the nanocomposites. Mechanical properties (Tensile and Impact strength) were also analyzed. Some compositions were extruded using two screw configurations of ZSK-30 co-rotational extruder with the aim of improving the properties of the nanocomposites obtained by varying the processing conditions. It was observed that the percentage of the ammonium salt and the type of polar compatibilizer influence the final properties of the nanocomposites.

Key words: high density polyethylene; organophilic clay; nanocomposites; flammability; processing conditions.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 Ilustração para base de comparação de escala .....	1
FIGURA 1.2 Melhorias de propriedades dos nanocompósitos.....	3
FIGURA 2.1 Consumo de termoplástico no Brasil .....	6
FIGURA 2.2 Estrutura 2:1 dos filossilicatos.....	12
FIGURA 2.3 Hidratação da esmectita de cálcio e sódio.....	15
FIGURA 2.4 Esquema da introdução do sal orgânico e da substituição dos cátions trocáveis na argila .....	17
FIGURA 2.5 (a) Esquema da disposição paralela em monocamadas dos “quats” com pequeno número (até 10) de átomos de carbono; (b) esquema da disposição paralela em dupla camada dos “quats” quando o número de átomos de carbono nas cadeias é superior a 12.....	20
FIGURA 2.6 Esquema da disposição inclinada das camadas dos sais quaternários de amônio com muitos átomos de carbono (12 ou mais) em esmectitas com elevado valor de carga negativa das celas unitárias .....	21
FIGURA 2.7 Esquema mostrando como a estrutura da Figura 2.6 permite a intercalação de moléculas neutras (álcoois, por exemplo) entre moléculas vizinhas dos sais quaternários de amônio. Essa intercalação de moléculas neutras é feita por adsorção e pode provocar o inchamento da montmorilonita organofílica.....	21
FIGURA 2.8 Reação de substituição nucleofílica levando à decomposição dos sais de amônio .....	23
FIGURA 2.9 Representação da reação de eliminação de Hoffmann .....	23
FIGURA 2.10 Representação dos tipos de estruturas dos sistemas polímero/argila.....	26

FIGURA 2.11 Classificação de extrusora rosca dupla com relação ao posicionamento das roscas .....	28
FIGURA 2.12 Extrusoras dupla rosca: (a) contrarrotacional interpenetrante, (b) corrotacional interpenetrante e (c) contrarrotacional não interpenetrante .....	29
FIGURA 2.13 Influência da largura dos filetes na direção do fluxo .....	29
FIGURA 2.14 Ação dos elementos de malaxagem .....	31
FIGURA 2.15 Influência da espessura dos lóbulos de elementos de malaxagem.....	31
FIGURA 2.16 Função da argila e da estrutura do nanocompósito para a inflamabilidade.....	33
FIGURA 2.17 Representação esquemática do mecanismo de combustão de nanocompósitos durante ensaios do calorímetro de cone .....	36
FIGURA 4.1 Estruturas moleculares dos sais quaternários de amônio: a) Cetremide <sup>®</sup> b) Dodigen <sup>®</sup> c) Praepagen <sup>®</sup> e d) Genamin <sup>®</sup> .....	51
FIGURA 4.2 Estruturas dos compatibilizantes utilizados: a) PE-g-AA b) PE-g-MA .....	52
FIGURA 4.3 Esquema das caracterizações dos sais e das argilas bentoníticas .....	56
FIGURA 4.4 Configuração dos perfis de rosca a) 2KB90 e b) ROS .....	58
FIGURA 4.5 Ensaio de Inflamabilidade horizontal, UL 94 HB.....	62
FIGURA 4.6 Corpos de prova para ensaios no calorímetro de cone .....	63
FIGURA 4.7 Modelo de um equipamento do calorímetro de cone.....	64
FIGURA 5.1 Curvas DSC obtidas para os sais quaternários de amônio .....	66
FIGURA 5.2 Curvas TG e estruturas moleculares dos sais quaternários de amônio .....	68

FIGURA 5.3 Difratomogramas das argilas 1346, AG4 e AN3 sem modificação e após organofilização, na proporção de 100% da CTC da argila.....	75
FIGURA 5.4 Difratomogramas da argila 1346 sem modificação e após organofilização com percentuais de sal PRA nas proporções de 100%, 125% e 150% da CTC da argila.....	76
FIGURA 5.5 Curvas TG das argilas 1346 sem modificação e após organofilização com três diferentes percentuais de sal PRA, em atmosferas de ar (a) e nitrogênio (b) .....	78
FIGURA 5.6 Curvas DTA das argilas 1346 (a) e 1346-100(b) .....	80
FIGURA 5.7 Difratomogramas da argila 1346 após organofilização com variações nos percentuais de sal e dos sistemas de nanocompósitos na presença do PE-g-MA .....	84
FIGURA 5.8 Difratomogramas da argila 1346 após organofilização com variações nos percentuais de sal e dos sistemas de nanocompósitos na presença do PE-g-AA.....	85
FIGURA 5.9 Difratomogramas da argila 1346-100 e dos sistemas PE/argila/PE-g-MA processados nas duas extrusoras: modular corrotacional (2KB90 e ROS) e contrarrotacional (PE 3009 100).....	88
FIGURA 5.10 Mecanismo proposto para a dispersão das camadas de argila dentro das cadeias de polímero durante o processamento. Parte (a) ilustração dos três casos envolvendo as condições químicas e de processamento no processo de mistura. Parte (b) ação do cisalhamento no processamento .....	90
FIGURA 5.11 Fotomicrografias de MET dos sistemas PE 3009 NA: Regiões de agregados.....	91
FIGURA 5.12 Fotomicrografias de MET dos sistemas PE 3009 100: Detalhe de pequenas partículas de regiões intercaladas e presença de regiões de esfoliação são mostrados por meio das setas.....	92
FIGURA 5.13 Fotomicrografias de MET dos sistemas PE 3009 125: Detalhe de pequenas partículas de regiões intercaladas e presença de regiões de esfoliação são mostrados por meio das setas.....	93



FIGURA 5.14 Fotomicrografias de MET dos sistemas PE 3009 150: As setas mostram regiões intercaladas e um maior número de partículas esfoliadas.....	93
FIGURA 5.15 Fotomicrografias de MET dos sistemas PE 1009 NA: Regiões de agregados.....	94
FIGURA 5.16 Fotomicrografias de MET dos sistemas PE 1009 100: As setas ilustram os agregados e as partículas intercaladas .....	95
FIGURA 5.17 Fotomicrografias de MET dos sistemas PE 1009 125: As setas ilustram agregados e as partículas intercaladas .....	95
FIGURA 5.18 Fotomicrografias de MET dos sistemas PE 1009 150: A presença de agregados é vista por meio das setas .....	96
FIGURA 5.19 Fotomicrografias de MET dos sistemas PE ROS NA: A presença de pequenos agregados é vista por meio das setas .....	97
FIGURA 5.20 Fotomicrografias de MET dos sistemas PE 2KB90 NA: A presença de agregados é vista por meio das setas .....	97
FIGURA 5.21 Fotomicrografias de MET dos sistemas PE ROS ORG: A presença de agregados é vista por meio das setas .....	98
FIGURA 5.22 Fotomicrografias de MET dos sistemas PE 2KB90 ORG: A presença de agregados é vista por meio das setas .....	98
FIGURA 5.23 Curvas TG da matriz de PEAD e dos sistemas PE 3009, obtidos em extrusora contrarrotativa.....	101
FIGURA 5.24 Curvas TG da matriz de PEAD e dos sistemas PE 1009, obtidos em extrusora contrarrotativa.....	101
FIGURA 5.25 Curvas TG da matriz de PEAD e dos sistemas PE 2KB90, obtidos em extrusora corrotacional e do sistema PE 3009 100 por meio da extrusora contrarrotativa.....	103

FIGURA 5.26 Curvas TG da matriz de PEAD e dos sistemas PE ROS, obtidos em extrusora corrotacional e do sistema PE 3009 100 por meio da extrusora contrarrotativa .....	103
FIGURA 5.27 Temperaturas de deflexão térmica do PEAD e dos sistemas PE 3009 .....	106
FIGURA 5.28 Temperaturas de deflexão térmica do PEAD e dos sistemas PE 1009 .....	106
FIGURA 5.29 Temperaturas de deflexão térmica da matriz de PEAD, dos sistemas PE 2KB90 e do sistema PE 3009 100 .....	108
FIGURA 5.30 Temperaturas de deflexão térmica da matriz de PEAD, dos sistemas PE ROS e do sistema PE 3009 100 .....	108
FIGURA 5.31 Taxa de queima (mm/mim) da matriz de PE e dos sistemas PE 3009 .....	111
FIGURA 5.32 Taxa de queima (mm/mim) da matriz de PE e dos sistemas PE 1009 .....	111
FIGURA 5.33 Taxa de queima da matriz de PEAD 2KB90, do sistema PE 2KB90 ORG e do sistema PE 3009 100 .....	113
FIGURA 5.34 Taxa de queima da matriz de PEAD ROS, do sistema PE ROS ORG e do sistema PE 3009 100 .....	113
FIGURA 5.35 Curvas da taxa de perda ao calor (HRR) da matriz de PEAD e dos sistemas PE 3009 .....	116
FIGURA 5.36 Curvas da taxa de perda ao calor (HRR) da matriz de PEAD e dos sistemas PE 1009 .....	117
FIGURA 5.37 Curvas da taxa de perda ao calor (HRR) da matriz de PEAD, dos sistemas PE 2KB90 e do sistema PE 3009 100 .....	118
FIGURA 5.38 Curvas da taxa de perda ao calor (HRR) da matriz de PEAD, dos sistemas PE ROS e do sistema PE 3009 100 .....	118
FIGURA 5.39 Módulo de elasticidade da matriz de PEAD e dos sistemas PE 3009 .....	122

FIGURA 5.40 Módulo de elasticidade da matriz de PEAD e dos sistemas PE 1009 .....	122
FIGURA 5.41 Resistência à tração da matriz de PEAD e dos sistemas PE 3009 .....	123
FIGURA 5.42 Resistência à tração da matriz de PEAD e dos sistemas PE 1009 .....	123
FIGURA 5.43 Módulo de elasticidade da matriz de PEAD 2KB90, PEAD 2KB90 ORG e do sistema PE 3009 100.....	124
FIGURA 5.44 Módulo de elasticidade da matriz de PEAD ROS, PEAD 2KB90 ORG e do sistema PE 3009 100.....	125
FIGURA 5.45 Resistência à tração da matriz de PEAD 2KB90, PEAD 2KB90 ORG e do sistema PE 3009 100.....	125
FIGURA 5.46 Resistência à tração da matriz de PEAD ROS, PEAD ROS ORG e do sistema PE 3009 100 .....	126

## LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 Projeção de resinas termoplásticas (toneladas) .....	7
TABELA 2.2 Mercado mundial de nanocompósitos em 2004/2005 .....	8
TABELA 2.3 Ação dos elementos de condução .....	30
TABELA 4.1 Propriedades do PEAD (JV-060U) .....	51
TABELA 4.2 Composição dos sistemas .....	59
TABELA 5.1 Valores de temperaturas (T <sub>10%</sub> e T <sub>50%</sub> ) e percentual de resíduo obtidos por TG dos sais quaternários de amônio .....	69
TABELA 5.2 Capacidade de troca de cátions das bentoníticas .....	70
TABELA 5.3 Teor de montmorilonita das bentoníticas .....	71
TABELA 5.4 Composição química das argilas sem modificação e após organofilização obtida por meio da técnica de Fluorescência de raios-X .....	73
TABELA 5.5 (a) Teores de água e sal orgânico em atmosfera de Ar; (b) Teores de água e sal orgânico em atmosfera de N <sub>2</sub> .....	79
TABELA 5.6 Valores de T <sub>1</sub> H obtidos por RMN de baixo campo para a argila 1346 com percentuais de sal PRA nas proporções de 100%, 125% e 150% da CTC da argila .....	82
TABELA 5.7 Valores das distâncias interplanar basal e variação desses valores dos sistemas PEAD/argila organofílica com diferentes percentuais de sal orgânico /PE-g-MA ...	86
TABELA 5.8 Valores das distâncias interplanar basal e variação desses valores dos sistemas PEAD/argila organofílica com diferentes percentuais de sal orgânico /PE-g-AA....	86
TABELA 5.9 Valores das distâncias interplanar basal e variação desses valores dos sistemas processados nas duas extrusoras .....	88

TABELA 5.10 Faixa de temperatura de degradação dos nanocompósitos.....	99
TABELA 5.11 Valores obtidos por TG das temperaturas a 10% e 50% de degradação ( $T_{10\%}$ e $T_{50\%}$ ) da matriz de PEAD e dos sistemas PE 3009 e PE 1009.....	102
TABELA 5.12 Valores obtidos por TG das temperaturas a 10% e 50% de degradação ( $T_{10\%}$ e $T_{50\%}$ ) dos sistemas PE 2KB90, PE ROS e do sistema PE 3009 100 .....	104
TABELA 5.13 Temperaturas de deflexão térmica (HDT) do PEAD e de seus nanocompósitos.....	109
TABELA 5.14 Taxa de queima do PEAD e dos nanocompósitos .....	114
TABELA 5.15 Valores do pico de liberação de calor (pkHRR) e o tempo para ignição (TTI) para todos os sistemas obtidos por meio do calorímetro de cone .....	119
TABELA 5.16 Propriedades mecânicas sob tração do PEAD e de seus nanocompósitos ..	126
TABELA 5.17 Propriedades mecânicas sob impacto do PEAD e de seus nanocompósitos.....	128

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIQUIM - Associação Brasileira da Indústria Química  
ABS – Estireno butadieno acrilonitrila  
BUN – Bentonit União Nordeste  
CCT – Centro de Ciências e Tecnologia  
CET - Cetremide®  
CNPq – Conselho Nacional de Pesquisa  
CTC – Capacidade de troca de cátions  
 $d_{001}$  – Distância interplanar basal  
DMTA – Análise termodinâmico-mecânica  
DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral  
DOD - Dodigen®  
DRX – Difração de raios-X  
DSC – Calorimetria exploratória diferencial  
DTA – Análise térmica diferencial  
EVA – Etileno acetato de vinila  
FTIR – Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier  
FRX – Fluorescência de raios-X  
GEN - Genamin®  
HDT - Temperatura de deflexão térmica  
HIPS – Poliestireno de alto impacto  
HRR – Taxa de liberação de calor  
LAM – Laboratório de Análise Mineraias  
LMPSOL - Laboratório de Matérias – Primas Particuladas e Sólidos Não Metálicos  
LOI – Limite do índice de oxigênio  
MET – Microscopia eletrônica de transmissão  
MFI – Medida do índice de fluidez  
MMT – Montmorilonita  
ODA – Amina octadecil  
PA – Poliamida  
PEAD – Polietileno de alta densidade  
PEBD – Polietileno de baixa densidade  
PC - Policarbonato  
PE – Polietileno  
PEEK – Poli (éter cetona)

PE-g-AA – PE modificado com ácido acrílico  
PE-g-MA – PE modificado com anidrido maléico  
PET – Poli (tereftalato de etileno)  
pKHRR - Pico de liberação de calor  
PMMA – Poli (metacrilato de metila)  
PP – Polipropileno  
PPO – Poli (óxido de fenileno)  
PPS – Poli (sulfeto de fenileno)  
PRA - Praepagen®  
PS – Poliestireno  
PTFE – Poli (tetrafluoretileno)  
PVC – Poli (cloreto de vinila)  
RENAMI – Rede de Nanotecnologia Molecular e de Interfaces  
RMN – Ressonância magnética nuclear  
Tg – Temperatura de transição vítrea  
TG – Termogravimetria  
TTI – Tempo para ignição  
UHMWPE – polietileno de ultra alto peso molecular  
UL94HB – Teste de inflamabilidade horizontal  
UV – Ultravioleta

## SUMÁRIO

CURRICULUM VITAE .....	viii
RESUMO .....	xi
ABSTRACT .....	xii
LISTA DE FIGURAS .....	xiii
LISTA DE TABELAS .....	xix
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS .....	xxi
CAPÍTULO I .....	1
INTRODUÇÃO .....	1
1.1 Objetivo Geral .....	5
1.2 Objetivos Específicos .....	5
CAPÍTULO II .....	6
FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	6
2.1 Produção de Termoplásticos e Nanocompósitos .....	6
2.2 Polietileno de Alta Densidade.....	9
2.3 Argilas .....	11
2.3.1 <i>Argilas Bentoníticas</i> .....	12
2.3.2 <i>Classificação das Bentoníticas</i> .....	14
2.3.3 <i>Ocorrência e Consumo das Bentoníticas</i> .....	15
2.3.4 <i>Bentoníticas Organofílicas</i> .....	17
2.3.5 <i>Estrutura dos Sais Quaternários de Amônio</i> .....	20
2.3.5.1 <u>Comportamento Térmico dos Sais Quaternários de Amônio</u> .....	22
2.4 Nanocompósitos.....	24
2.5 Condições de Processamento na Formação de Nanocompósitos .....	27
2.5.1 <i>Extrusora de Rosca Dupla Modular</i> .....	28
2.6 Inflamabilidade .....	32
2.6.1 <i>Mecanismo da Resistência à chama</i> .....	35
CAPÍTULO III .....	37
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ESPECÍFICA.....	37
CAPÍTULO IV .....	50
ETAPA EXPERIMENTAL.....	50
4.1 Introdução .....	50
4.2 Materiais.....	50
4.2.1 <i>Argilas</i> .....	50
4.2.2 <i>Sais Orgânicos</i> .....	50
4.2.3 <i>Matriz Polimérica</i> .....	51
4.2.4 <i>Compatibilizantes Polares</i> .....	52
4.3 Métodos.....	53
4.3.1 <i>Caracterização dos sais quaternários de amônio</i> .....	53
4.3.1.1 <u>Calorimetria Exploratória Diferencial</u> .....	53



4.3.1.2 <u>Termogravimetria</u> .....	53
4.3.2 <u>Caracterização das argilas</u> .....	54
4.3.2.1 <u>Capacidade de Troca de Cátions</u> .....	54
4.3.2.2 <u>Determinação do Teor de Montmorilonita</u> .....	54
4.3.2.3 <u>Fluorescência de raios –X</u> .....	54
4.3.2.4 <u>Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial</u> .....	54
4.3.2.5 <u>Difração de raios-X</u> .....	54
4.3.2.6 <u>Ressonância Magnética Nuclear</u> .....	55
4.3.2.7 <u>Processo de Organofilização</u> .....	55
4.3.3 <u>Preparação dos sistemas PE/argila/compatibilizante</u> .....	57
4.3.4 <u>Caracterização dos sistemas PE/argila/compatibilizante</u> .....	60
4.3.4.1 <u>Difração de raios-X</u> .....	60
4.3.4.2 <u>Termogravimetria</u> .....	60
4.3.4.3 <u>Temperatura de Deflexão Térmica</u> .....	60
4.3.4.4 <u>Microscopia Eletrônica de Transmissão</u> .....	60
4.3.4.5 <u>Caracterização Mecânica</u> .....	61
4.3.4.6 <u>Teste de Inflamabilidade horizontal</u> .....	61
4.3.4.7 <u>Calorímetro de Cone</u> .....	62
CAPÍTULO V .....	65
RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	65
5.1 <u>Caracterização dos sais quaternários de amônio</u> .....	65
5.1.1 <u>Calorimetria Exploratória Diferencial</u> .....	65
5.1.2 <u>Termogravimetria</u> .....	67
5.2 <u>Caracterização das argilas</u> .....	70
5.2.1 <u>Capacidade de Troca de Cátions</u> .....	70
5.2.2 <u>Determinação do Teor de Montmorilonita</u> .....	71
5.2.3 <u>Fluorescência de raios-X</u> .....	72
5.2.4 <u>Difração de raios-X</u> .....	74
5.2.5 <u>Termogravimetria</u> .....	77
5.2.6 <u>Análise Térmica Diferencial</u> .....	80
5.2.7 <u>Ressonância Magnética Nuclear</u> .....	81
5.3 <u>Caracterizações dos Sistemas PE/argila/compatibilizante</u> .....	83
5.3.1 <u>Difração de raios-X</u> .....	83
5.3.2 <u>Microscopia Eletrônica de Transmissão</u> .....	91
5.3.3 <u>Termogravimetria</u> .....	99
5.3.4 <u>Temperatura de Deflexão Térmica</u> .....	105
5.3.5 <u>Teste de Inflamabilidade Horizontal</u> .....	110
5.3.6 <u>Teste do Calorímetro de Cone</u> .....	115
5.3.7 <u>Propriedades Mecânicas</u> .....	121
CAPÍTULO VI .....	129
CONCLUSÕES .....	129
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	131
REFERÊNCIAS .....	132
ANEXOS .....	142

APÊNDICES.....	146
----------------	-----

## CAPÍTULO I

### INTRODUÇÃO

O setor de termoplástico ficou evidente pelo dinamismo, escala de produção e pelo processo de reestruturação (ANTUNES, 2000). Com o fenômeno da globalização, a taxa em que essas mudanças ocorrem é cada vez maior e, portanto, o fator inovação tem se tornado uma peça fundamental e estratégica em empresas que pretendem se manter em situação economicamente viável e competitiva. Um dos exemplos mais recentes deste fator inovação é a nanotecnologia.

A nanotecnologia pode ser entendida como sendo o termo utilizado para descrever a criação, manipulação e exploração de materiais com escala nanométrica. Para compreendê-la é necessário o entendimento da escala nanômetro (abreviado como nm): um metro dividido por um bilhão, ou seja, 1 nm é igual a  $10^{-9}$  m, podemos verificar a ilustração na Figura 1.1. Apresentada como uma das áreas mais promissoras deste século, a nanotecnologia confirma esta percepção pelo número de publicações de alcance internacional (INSTITUTO INOVAÇÃO, 2005).

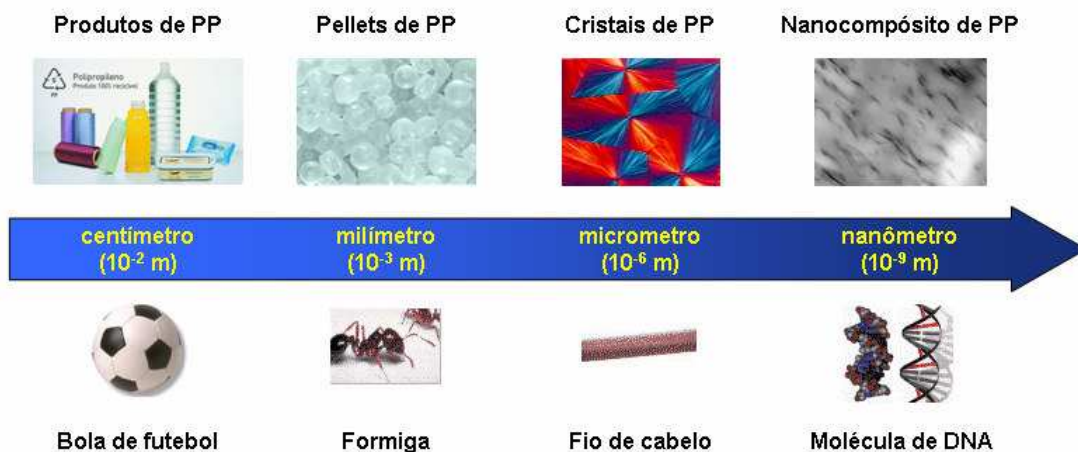


Figura 1.1: Ilustração para base de comparação de escala

Fonte: <[http://www.fiesp.com.br/downloads/palestras\\_nanotecnologia\\_decomtec.ppt](http://www.fiesp.com.br/downloads/palestras_nanotecnologia_decomtec.ppt)> e <<http://www.sustainpack.com/nanotechnology.html>>

Os investimentos em nanotecnologia têm sido crescentes e atingiram, mundialmente um valor de 6 bilhões de dólares. Estima-se que, de 2010 a 2015, o mercado mundial para materiais, produtos e processos industriais baseados em

nanotecnologia será de 1 trilhão de dólares (MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA, 2005). Os Estados Unidos e o Japão são os países que apresentam os maiores investimentos neste setor.

A nanotecnologia vem recebendo atenção especial nos meios acadêmicos, industriais e estratégicos do Brasil e do mundo, sendo apontada como um dos setores mais promissores para novas conquistas e descobertas que certamente provocarão profundas transformações no desenvolvimento e entendimento do conhecimento científico, bem como nos mercados e na indústria em geral. Neste contexto ganhou uma atenção maior no começo da década de 90 uma nova família de materiais conhecida como nanocompósitos. Uma das primeiras iniciativas do governo brasileiro em nanotecnologia data de 1987, quando o CNPq investiu US\$10 milhões em equipamentos para o desenvolvimento na área de semicondutores. Até então, o termo nanotecnologia era pouco utilizado. Em 2001, o governo brasileiro reconhece a importância da nanotecnologia para o País e inicia ações focadas na área, com a criação de 4 redes nacionais. Essa iniciativa permitiu o mapeamento das competências nacionais. Entre 2002 e 2005 as redes envolveram 300 pesquisadores, 77 instituições de ensino e pesquisa, 13 empresas, além de publicar mais de 1000 artigos científicos e depositar mais de 90 patentes. Os investimentos em 2005 até o 1º semestre de 2006 ultrapassaram a casa dos R\$70 milhões.

No setor de plásticos um dos focos da nanotecnologia é a obtenção de nanocompósitos. Esta classe de materiais representa um dos últimos passos revolucionários em tecnologia de polímeros (NAM, 2001). Os nanocompósitos poliméricos representam uma classe de compósitos em que as cargas presentes na matriz do polímero encontram-se dispersas em dimensões nanométricas. Dependendo da matriz polimérica e do desenvolvimento na obtenção dos nanocompósitos, tem-se observado que, mesmo em pequenas quantidades a presença destas cargas promove melhorias nas propriedades mecânicas, térmicas e físico-químicas dos polímeros (Figura 1.2), em comparação aos polímeros puros e aos tradicionais compósitos poliméricos. As cargas mais utilizadas no desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos são as argilas bentoníticas por apresentarem características que fornecem a obtenção de partículas em escala nanométrica (WANG, 2001).

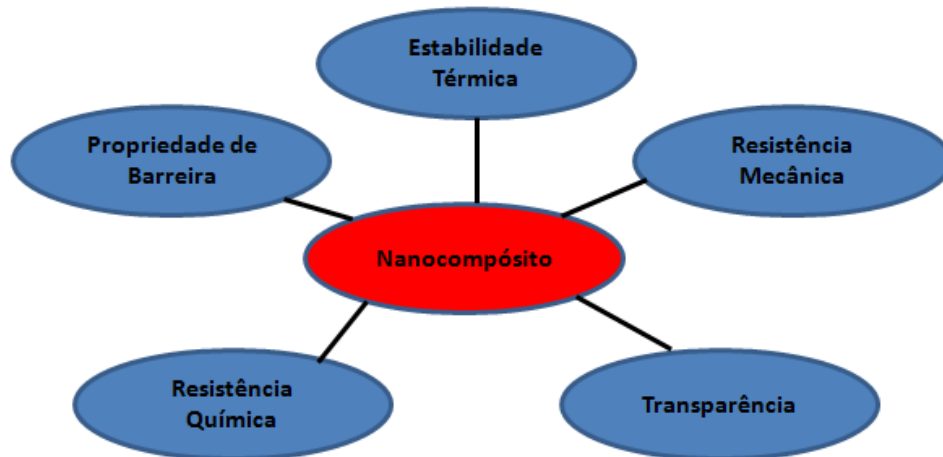


Figura 1.2: Melhorias de Propriedades dos nanocompósitos  
 Fonte: Oliveira Jr, A. R, 2005

Em 2007 a Paraíba foi o principal Estado produtor de bentonítica bruta com 88,5% da produção nacional, seguido por São Paulo (7,3%), Bahia (3,9%) e Paraná (0,2%). A produção interna de bentonítica beneficiada (moída seca e ativada) cresceu 1,39 % em relação a 2006. No segmento de processamento, além do beneficiamento simples de desintegração, homogeneização e secagem é realizada a ativação pela adição do carbonato de sódio (barrilha) transformando-se bentonítica, naturalmente policatiônica em sódica. A produção restante é constituída pelo produto argila moída seca (DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL, 2007). Além da vantagem dessa abundância de argilas esmectitas no Brasil, a transformação destas em argila organofílica por meio de tratamentos de superfície com sais quaternários de amônio é um procedimento sem complexidades, tendo em vista que as argilas tratadas provenientes da Paraíba não são comercializadas para o desenvolvimento de nanocompósitos. Devido à ausência de estudos envolvendo a produção de nanocompósitos de polietileno com argilas esmectíticas provenientes das jazidas brasileiras, principalmente da Paraíba, surge a idéia de estudar e produzir nanocompósitos de polietileno e argila proveniente dessas jazidas.

Neste trabalho de pesquisa, realizou-se um estudo sistemático com quatro sais quaternários de amônio e com três argilas bentoníticas para o desenvolvimento de nanocompósitos com matriz de polietileno de alta densidade (PEAD). O PEAD foi

selecionado baseado na sua importância em termos de volume de material produzido, diversidade de aplicações, disponibilidade e preço competitivo no mercado, além da fácil processabilidade. Os sais de amônio já vêm sendo aplicados em argilas organofílicas por meio de estudos realizados pelo grupo de nanocompósitos poliméricos da UAEMa-UFCG. Após terem sido escolhidos um sal quaternário de amônio e uma argila bentonítica, três teores de sais (100%, 125% e 150 % baseados na CTC da argila) foram variados para as preparações das argilas organofílicas. Os sais de amônio foram caracterizados termicamente por calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimetria (TG). As argilas foram caracterizadas por capacidade de troca de cátions (CTC), determinação do teor de montmorilonita (DTM), fluorescência de raios-X (FRX), difração de raios-X (DRX), termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (DTA) e ressonância magnética nuclear (RMN). Para a obtenção de nanocompósitos é necessária a formação de interações entre a argila e o polímero, o que é bastante difícil para as moléculas apolares de polietileno. A solução encontrada para aumentar esta interação e assim aperfeiçoar as propriedades dos nanocompósitos preparados foi a utilização de polietilenos funcionalizados com grupos polares. Com este objetivo, dois tipos de polietilenos funcionalizados foram utilizados como agentes compatibilizantes dos sistemas, sendo uma alternativa para a produção de nanocompósitos polietileno-argila organofílica.

Os nanocompósitos foram preparados em uma extrusora de rosca dupla contrarrotacional e após a extrusão os corpos de prova dos nanocompósitos extrudados 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. O comportamento térmico dos nanocompósitos foi analisado por HDT e TG. As técnicas de difração de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão foram utilizadas para caracterizar a morfologia e analisar o grau de expansão das argilas preparadas, bem como o grau de esfoliação dos sistemas desenvolvidos. As propriedades mecânicas de tração e impacto também foram analisadas. Para efeito de comparação, algumas composições foram extrudadas utilizando dois perfis de roscas da extrusora ZSK-30 corrotacional, com objetivos de variar as condições de processo e melhorar as propriedades dos nanocompósitos produzidos.

## **1.1 Objetivo Geral**

Este trabalho tem o objetivo de desenvolver nanocompósitos de polietileno de alta densidade/argila bentonítica por meio da técnica de intercalação por fusão. Para isso, serão investigados diferentes tipos de sais quaternários de amônio na organofilização da argila bem como, os efeitos das condições de processamento.

## **1.2 Objetivos Específicos**

- ❖ Fazer um estudo da estabilidade térmica dos sais quaternários de amônio, no intuito de verificar o comportamento dos mesmos antes da organofilização.
- ❖ Tratar e caracterizar a argila organicamente com sais quaternários de amônio e verificar a influência do teor dos sais orgânicos na obtenção de argilas organofílicas.
- ❖ Utilizar polímeros funcionalizados nos sistemas polímero/argila organofílica para favorecer a interação carga-matriz.
- ❖ Variar perfis de rosca de extrusão e verificar seus efeitos na formação de nanocompósitos.
- ❖ Analisar a morfologia, o desempenho mecânico, termo-mecânico, térmico e de inflamabilidade nos nanocompósitos formados.

## CAPÍTULO II

## FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

## 2.1 Produção de Termoplásticos e Nanocompósitos

A indústria de transformação de plásticos caracteriza-se em termos produtivos pela transformação de resinas sintéticas (polímeros), produzidas no âmbito da indústria petroquímica, em artigos que serão destinados ao consumo final (utensílios de plásticos, por exemplo) ou à demanda de outros setores industriais, que incorporam os plásticos transformados nos seus produtos de consumo final (embalagens, automotivo, etc.).

A Figura 2.1 mostra o expressivo volume de polietilenos com cerca de 38 % do consumo de resinas do país, ou seja, cerca de 1,6 milhão de toneladas. As projeções de demanda das principais resinas termoplásticas previstas pelo Fórum de Competitividade estão discriminadas na Tabela 2.1.

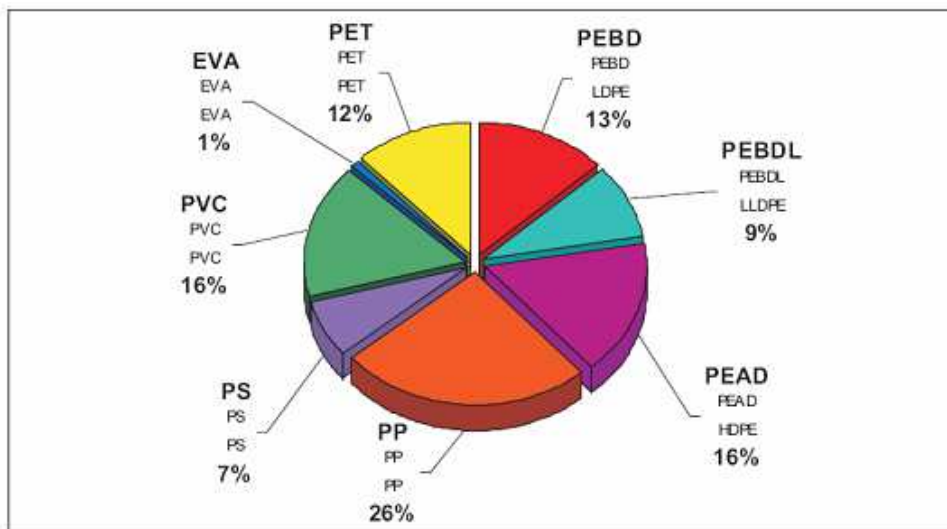


Figura 2.1: Consumo de Termoplástico no Brasil

Fonte: Produção –ABIQUIM- importação e exportação-sistema ALICE Jan/2006-MDIC



Tabela 2.1: Projeção de resinas termoplásticas (Toneladas)

Ano	EVA	PEAD	PEBD	PEBDL	PP	PET	PVC	PS
2004	52.121	671.120	555.929	347.738	1.030.430	439.832	631.345	283.427
2005	55.524	729.746	586.341	386.379	1.135.158	481.527	679.996	301.176
2006	59.149	793.483	618.417	429.314	1.250.531	527.176	732.396	320.037
2007	62.776	858.608	650.198	474.128	1.369.926	572.904	785.414	338.863
2008	66.627	929.066	683.612	523.621	1.500.722	622.599	842.269	358.798
2009	70.713	1.005.306	718.743	578.280	1.644.004	676.605	903.241	379.905
2010	75.050	1.087.803	755.679	638.645	1.800.967	735.296	968.626	402.254
2011	79.652	1.177.069	794.513	705.311	1.972.917	799.077	1.038.744	425.917
2012	84.538	1.273.661	835.344	778.936	2.161.283	868.391	1.113.938	450.973
2013	89.722	1.378.179	878.272	860.247	2.367.634	943.718	1.194.575	477.502

Fonte: ABIQUIM/ABIPLAST

Na área de nanocompósitos, destacam alguns desenvolvimentos recentes. Primeiro, a indústria de aditivos, um dos segmentos da química fina, vem ofertando produtos cada vez mais avançados e sofisticados, com o objetivo de ampliar o mercado dos plásticos por meio da incorporação de melhores características ao produto final. Aditivos que proporcionam ao produto plástico aparência de produto natural são uma das inovações. Outra novidade é a utilização de novos materiais como carga, a exemplo de argilas, etc. Nessa área assiste-se ainda a aplicação da nanotecnologia à formulação de resinas, por meio de nanocargas.

Compostos poliméricos contendo em torno de 5% de nanoargilas, por exemplo, são utilizados em aplicações automotivas, filmes com propriedades de “barreira” para embalagens alimentícias, fios e cabos elétricos e muitas outras aplicações.

O mercado global de nanocompósitos poliméricos, nanopartículas, nanoargilas e nanotubos tem tido uma taxa média de crescimento anual em torno de 18,4% e ultrapassou os U\$ 211 milhões em faturamento no ano 2008. Em 2003 foram consumidas 11.120 toneladas de nanocompósitos com um faturamento de U\$ 90,8 milhões, ou seja, U\$ 8.166,00/toneladas. A Tabela 2.2 apresenta as principais aplicações no mercado mundial em 2004/2005 de nanocompósitos.

Tabela 2.2: Mercado Mundial de nanocompósitos em 2004/2005

<b>EMPRESA</b>	<b>MATRIZ POLIMÉRICA</b>	<b>NANOCARGA</b>	<b>APLICAÇÃO</b>
Bayer AG	Nylon 6	Argila organofílica	Filmes
Clariant	PP	Argila organofílica	Embalagens
Creanova (Vestamid)	Nylon 12	Nanotubos	Condutores elétricos
GE Plastics	PPO/Nylon	Nanotubos	Painéis automotivos
Honeywell (Aegis)	Nylon 6	Argila organofílica	Garrafas e filmes
Hyperion	PETG/PBT/PPS/PC/PP	Nanotubos	Condutores elétricos
Kabelwerk	EVA	Argila organofílica	Arames e cabos
Nanocor	PP	Argila organofílica	Indústria transformação
Polymeric Supply	Poliéster insaturado	Argila organofílica	Transportes marinhos
RTP	Nylon 6, PP	Argila organofílica	Condutores elétricos
Showa Denko	Nylon 6, acetal	Argila, mica	Retardantes de chama
Unitika	Nylon 6	Argila organofílica	Várias aplicações

Fonte: [www.omnexus.com](http://www.omnexus.com)

## 2.2 Polietileno de Alta Densidade

O polietileno de alta densidade (PEAD) é o produto da polimerização do etileno e apresenta densidade igual ou superior a aproximadamente  $0,940 \text{ g/cm}^3$ . É uma resina termoplástica, cujas cadeias possuem poucas ramificações, motivo pelo qual é considerado um polímero de cadeia linear e também por este motivo possui alta densidade quando comparado com o polietileno de baixa densidade (PEBD). A flexibilidade das ligações carbono-carbono faz com que o PEAD tenha valores baixos de temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), aproximadamente  $-125 \text{ }^\circ\text{C}$ . Porém, como esta transição está relacionada com as regiões amorfas do polímero, isso passa a ser um pouco insignificante para o polietileno, já que as suas longas cadeias lineares fazem com que apresente alta cristalinidade. A temperatura de fusão ( $T_m$ ) para polietilenos comerciais varia de  $108^\circ\text{C}$  a  $138^\circ\text{C}$ , dependendo da estrutura molecular. Não há ligações intermoleculares fortes. A alta cristalinidade também leva à opacidade (BRYDSON, 1982; BIKALES et al, 1986). A massa molar numérica média fica na faixa de 50.000 a 250.000, que tem efeito sobre as propriedades do PEAD, principalmente devido ao seu efeito na cinética de cristalização, cristalinidade final e no caráter morfológico da amostra. Um aumento no teor de ramificações reduz a cristalinidade e é acompanhado por variação significativa das características mecânicas, uma vez que causa um aumento no alongamento na ruptura e uma redução da resistência à tração. A orientação das cadeias poliméricas exerce um forte efeito sobre as propriedades mecânicas do polímero. Materiais fabricados com PEAD altamente orientado são aproximadamente dez vezes mais resistentes do que os fabricados a partir do polímero não orientado, pois a orientação aumenta o empacotamento das cadeias e conseqüentemente aumenta a rigidez do polímero.

O polietileno possui uma das mais simples estruturas dos polímeros existentes no mercado, o que lhe confere uma grande versatilidade em relação à variedade dos processos de transformação e aplicação, obtendo-se características próprias de densidade, massa molar e distribuição de massa molar.

O PEAD exibe em geral baixa reatividade química. Os iniciadores (catalisadores) utilizados para polimerização sob pressões próximas à atmosfera foram descobertos por Ziegler e Natta, graças aos seus estudos sobre compostos organo-metálicos, particularmente organo-alumínio. O primeiro sistema catalítico que forneceu resultados satisfatórios foi uma combinação de trietil-alumínio e tetracloreto

de titânio. Há processos que empregam outros catalisadores, tais como: o processo Phillips, que utiliza catalisador à base de óxido de cromo suportado em sílica ou alumina e o processo da *Standard Oil of Indiana*, que utiliza óxido de níquel suportado em carvão (MILES e BRISTON, 1965).

### 2.3 Argilas

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

Os principais fatores que controlam as propriedades das argilas são a composição mineralógica dos argilominerais e dos não – argilominerais e as distribuições granulométricas das suas partículas, teor em eletrólitos dos cátions trocáveis e sais solúveis, natureza e teor de componentes orgânicos e características texturais da argila.

Os argilominerais podem possuir um reticulado de estrutura fibrosa ou em camadas (lamelar). A maior parte se enquadra no segundo caso e, por isso é, chamada de filossilicatos (Figura 2.2). Cada camada é composta por uma ou mais folhas de tetraedros de sílica e octaedros de hidróxido de alumínio (ou outro metal) e a quantidade de folhas por camada divide os argilominerais em dois grupos: difórmicos (camadas 1:1, ou seja, cada camada do argilomineral é composta de uma folha de tetraedro ligada a uma folha de octaedro) ou trifórmicos (camadas 2:1, ou seja, duas folhas de tetraedros envolvendo uma folha de octaedro).

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

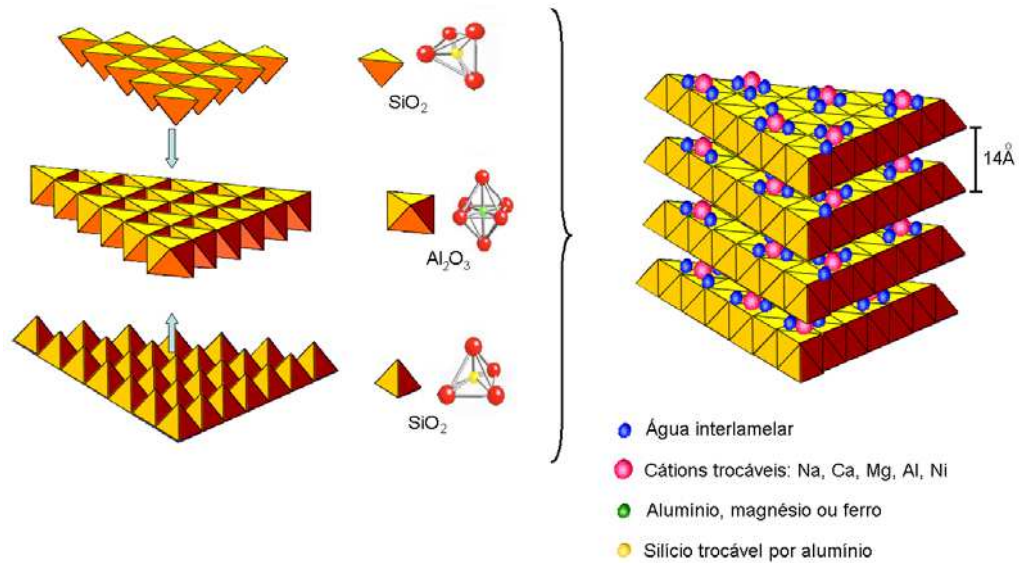


Figura 2.2: Estrutura 2:1 dos filossilicatos  
 Fonte: MARTINS, 2007

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

### 2.3.1 Argilas Bentoníticas

Segundo Ross e Shannon (1926), bentonítica pode ser definida como uma rocha constituída essencialmente por um argilomineral montmorilonítico (esmetítico), formado pela desvitrificação e subsequente alteração química de um material vítreo, de origem ígnea, usualmente um tufo ou cinza vulcânica.

Conforme Darley e Gray (1988), o termo bentonítica foi derivado da localização do primeiro depósito comercial de uma argila plástica nos Estados Unidos. Esta argila apresentava a propriedade de aumentar várias vezes o seu volume inicial na presença de umidade. Em 1897, Knight reportou que desde 1888 William Taylor comercializava uma argila peculiar encontrada em Fort Benton, Wyoming, EUA e propôs a denominação de Taylorite, sugerindo em seguida

“bentonítica”, uma vez que a primeira denominação já era utilizada. Anos mais tarde, geólogos concluíram que a bentonítica era formada pela desvitrificação e alteração química de cinzas vulcânicas, e a forma pela qual a argila foi originada foi tomada como parte da definição desta rocha. Ao mesmo tempo, esta definição é inadequada, levando-se em consideração que em outros países os depósitos de bentonítica não foram originados pela ação vulcânica, por isto, a definição dada por Grim e Nuven (1978) é preferida, ou seja, bentonítica é qualquer argila composta predominantemente pelo argilomineral esmectita e cujas propriedades físicas são estabelecidas por este argilomineral.

A composição química e a fórmula da cela unitária da montmorilonita “teórica” ou extremo da série é  $(Al_{3,33}Mg_{0,67})Si_8O_{20}(OH)_4.M^{+1}_{0,67}$ , onde  $M^{+1}$  é um cátion monovalente. Essa fórmula mostra que a cela unitária tem carga elétrica negativa, devido à substituição isomórfica do  $Al^{3+}$  por  $Mg^{2+}$ . O cátion  $M^+$  que balanceia a carga negativa é chamado cátion *trocável*, uma vez que pode ser trocado, de forma reversível, por outros cátions (SANTOS, 1989). O teor do cátion trocável, expresso em miliequivalentes do cátion por 100 g de argila, é chamado CTC – capacidade de troca de cátions. A Figura 2.2 apresenta, lateralmente, duas camadas sucessivas 2:1 de montmorilonita; à distância interplanar basal é da ordem de 15 Å a 17 Å e a espessura da camada 2:1 é da ordem de 8,97 Å (não confundir essa espessura com a distância interplanar basal, que leva em conta não somente essa espessura, mas também as dimensões dos cátions trocáveis intercalados e a presença de moléculas de água de hidratação dos cátions trocáveis). O cátion  $M^+$  ocupa o espaço interplanar das camadas 2:1 e pode estar anidro ou hidratado. Conforme a dimensão do cátion anidro e o número de camadas de moléculas de água coordenadas ao cátion (e, portanto, também intercaladas), podem-se ter valores diferentes da distância interplanar basal.

Devido à possibilidade de variar a distância basal, seja pela intercalação de moléculas de água, seja pela contração na secagem (com a perda de moléculas de água), a montmorilonita e demais argilominerais do grupo da esmectita são comumente chamados de “argilominerais com distância basal expansível reversivelmente”. Dessa propriedade, decorre um grande número de aplicações dos argilominerais do grupo da esmectita, tais como a montmorilonita e a hectorita, em particular para a produção de algumas argilas especiais.

### **2.3.2 Classificação das Bentoníticas**

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

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

De acordo com o cátion trocável fixado às camadas do argilomineral esmectítico, moléculas de água podem penetrar entre elas, até separá-las completamente ( $d_{001} > 4,0$  nm), dando a algumas bentoníticas a capacidade de aumentar de volume quando imersas em água. Uma ilustração é apresentada na Figura 2.3. Assim, conforme Díaz et al. (1992), essas argilas podem ser divididas de acordo com o tipo de cátion trocável em:

- ❖ Bentoníticas que incham: quando o cátion trocável predominante é o sódio, o mesmo se hidrata causando contínua absorção de água e aumentando a distância basal entre planos em até vinte vezes o volume de argila seca quando imersa em água. Nestas condições ele é susceptível de ser trocado reversivelmente por outros cátions.
- ❖ Bentoníticas que não incham: quando o cátion predominante é o cálcio, o magnésio ou não há predominância de um tipo de cátion trocável. Neste tipo de argila, o aumento na distância basal das partículas dos argilominerais pela inserção de moléculas de água não é suficiente para acarretar em um aumento considerável no volume da bentonítica quando imersa em água. Elas podem ser tratadas por ácidos inorgânicos tornando-se “argilas ativadas” para descoramento de óleos minerais, animais e vegetais.



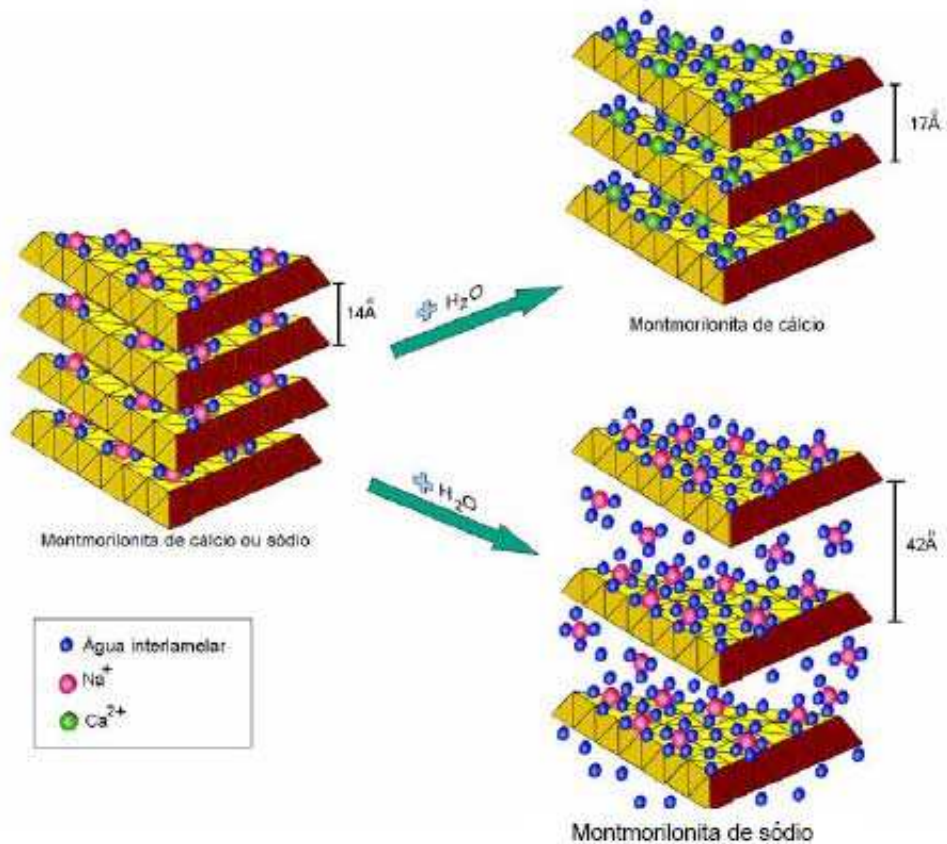


Figura 2.3: Hidratação da montmorilonita de cálcio e sódio  
 Fonte: MARTINS, 2007

### 2.3.3 Ocorrências e Consumo das Bentoníticas

No Nordeste brasileiro, na Província Estrutural Borborema, com uma superfície de aproximadamente 380.000Km<sup>2</sup>, que se estende do Estado de Sergipe ao Estado do Ceará, englobando várias ocorrências sedimentares, são registradas importantes ocorrências de argilas esmectíticas da Formação Campos Novos. Os depósitos sedimentares que contêm argilas esmectíticas nos sítios de Bravo, Lajes e Juá, distrito de Boa Vista, estão localizados a 60Km da cidade de Campina Grande no Estado da Paraíba (BARAÚNA, 1993).

O estado do Paraná tem a maior porção das reservas medidas (38,6%), enquanto a Paraíba tem a maior parte das indicadas (88,2%). No total (medida + indicada), as reservas paraibanas representam 55% do total e as paranaenses, 24% (DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL, 2007).

A produção estimada de bentonítica bruta no Brasil atingiu 329.647 t em 2007. Este montante representa menos 21% em relação a 2006. Em 2007 a Paraíba produziu 88,5% de toda a bentonítica bruta brasileira e São Paulo vem em seguida, com 7,3%, a Bahia em terceiro lugar com 3,9% e, por último, o Paraná, com apenas 0,2%. Oficialmente, quatorze empresas atuam neste segmento no país. A maior delas é a Bentonit União Nordeste. A queda na produção bruta pode estar relacionada à paralisação da lavra, por razões técnicas e econômicas de duas empresas: União Brasileira de Mineração S/A e *Süd Chemie* do Brasil LTDA, ambas localizadas em Boa Vista/PB. A Bentonit União Nordeste situada em Boa Vista/PB, produz exclusivamente bentonítica do tipo ativada e contribuiu com 98,7% deste produto produzido no Brasil, seguida da empresa Bentonítica do Paraná Mineração Ltda, localizada em Quatro Barras/PR, com 1,3%.

Os dados preliminares relativos ao consumo estimado de bentonítica bruta no ano de 2007 indicaram a seguinte distribuição: extração de petróleo/gás (54%) e pelotização (46%). O município de Boa Vista/PB foi o destino de (88%) das vendas de bentonítica bruta em 2007. Para Campina Grande/PB foi destinado 8,9% e para Pocinhos/PB 3,10%. O destino de bentonítica beneficiada (moída seca) se distribuiu nos seguintes Estados: São Paulo com 53,5%, Minas Gerais com 30,7%, Paraná com 5,2%, Rio Grande do Sul com 4,65%, Santa Catarina com 3,4% e Bahia com 2,6%. As finalidades industriais para a bentonítica moída seca se distribuíram entre graxas e lubrificantes com 78,7%, fertilizantes com 11,1%, óleos comestíveis com 7,7% e fundição com 2,4%. O destino da bentonítica ativada foi apurado entre os seguintes Estados: Espírito Santo com 44,4%, Minas Gerais com 27,7%, Rio Grande do Sul com 11,6%, Santa Catarina com 9,6%, São Paulo com 5,3%, e Rio de Janeiro com 1,4%. Os usos industriais da bentonítica ativada se distribuíram entre: pelotização de minério de ferro com 63%, fundição com 19,7%, ração animal com 11,6%, extração de petróleo e gás com 5,5% e outros produtos químicos com 0,2% (DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL, 2007).

### 2.3.4 Bentoníticas Organofílicas

Bentoníticas organofílicas são argilas que podem ser preparadas a partir de bentonítica sódica, que é altamente hidrofílica e pela adição de sais quaternários de amônio (com ao menos uma cadeia contendo 12 ou mais átomos de carbono) em dispersões aquosas de argilas esmectíticas sódicas. Nestas dispersões aquosas as partículas da argila devem encontrar-se em elevado grau de delaminação, isto é, as partículas elementares da argila, que são lamelas, devem encontrar-se (em maior ou menor grau) umas separadas das outras (e não empilhadas), facilitando a introdução dos compostos orgânicos, que as irão tornar organofílicas (DÍAZ, 1994; 1999; 2001). Nestas dispersões aquosas de bentoníticas sódicas, os cátions orgânicos do sal substituem os cátions de sódio da bentonítica, passando-a de hidrofílica para organofílica (JOSÉ et al. 2002), como mostra a Figura 2.4. Esses cátions diminuem a tensão superficial das bentoníticas e melhoram seu caráter de molhamento pela matriz polimérica. Além disso, os cátions alquilamônio e alquilfosfônio podem ter grupos funcionais e reagir com a matriz polimérica, ou em alguns casos, iniciar a polimerização de monômeros melhorando a resistência da interface entre as partículas de argila e a matriz polimérica (QUTUBUDDIN, 2001).

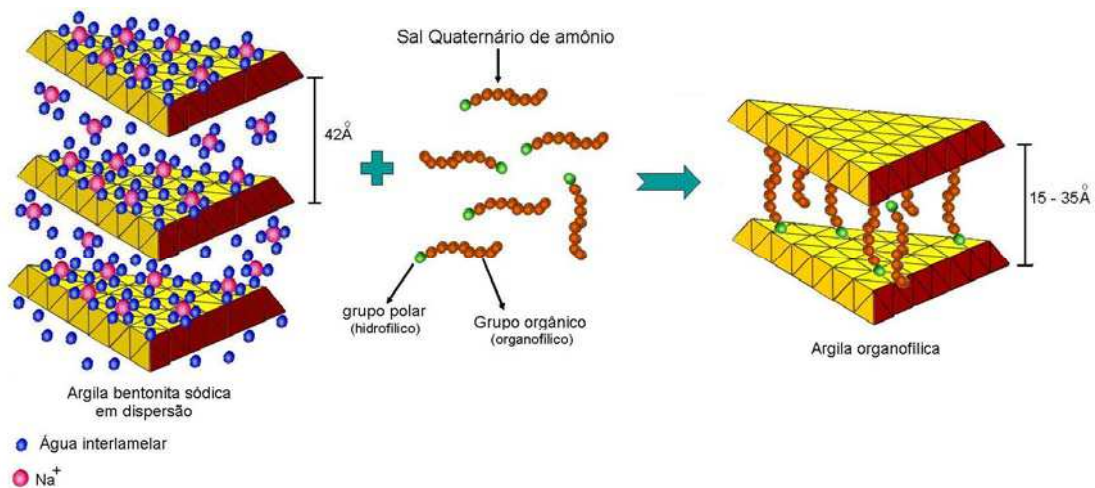


Figura 2.4: Esquema da introdução do sal orgânico e da substituição dos cátions trocáveis na argila  
Fonte: MARTINS, 2007

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

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

No cátion amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) os hidrogênios podem ser substituídos total ou parcialmente por grupos orgânicos, iguais ou diferentes entre si, que são os compostos quaternários de amônio. Esses cátions podem substituir o sódio de esmectitas ou bentoníticas sódicas produzindo compostos estáveis. O primeiro caso sintetizado a despertar interesse tecnológico foi o cátion tetrametilamônio  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$ , cuja sigla é TMA. A substituição do cátion  $\text{Na}^+$  pelo cátion quaternário de amônio altera o valor da distância interplanar basal de 15,4 Å da montmorilonita (LAGALY et al. 2006).

Em 1941, a Baroid Division da National Lead Industries nos Estados Unidos estabeleceu uma bolsa para pesquisa no Mellon Institute of Industrial Research em Pittisburgh, Pa (atualmente Carnegie – Mellon University), intitulada “Novos Usos para Bentonítica”. O grupo de pesquisadores foi liderado pelo Dr. J. W. Jordan, hoje considerado o pai da tecnologia da bentoníticas organofílicas. O foco da pesquisa estava em torno do fato de que a bentonítica sódica é hidrofílica, incha em água e é agente gelificante muito eficiente em muitos sistemas aquosos; entretanto, o inchamento e o poder gelificante não ocorrem em líquidos orgânicos. A grande contribuição de Jordan foi mostrar que bentoníticas trocadas com cátions quaternários de amônio – “quats” como foram chamadas – eram organofílicas e excelentes gelificantes em muitos líquidos orgânicos. Jordan (1949) publicou uma tabela, hoje clássica, do inchamento de bentonítica de Wyoming – dodecilamônio em 44 líquidos orgânicos – mostrando que o inchamento poderia ser de praticamente nulo (não gelifica; ex.: óleo lubrificante – 1,3 mL/g) até gelificante muito eficiente (inchamento de 44 mL/g). Atualmente sabe-se que hectorita organofílica é melhor

gelificante que a montmorilonita organofílica produzida com o mesmo quaternário de amônio (LABA, 1993).

Nos últimos anos tem ocorrido à produção de esmectita organofílica no Nordeste brasileiro utilizando bentonítica da região de Campina Grande, Paraíba. Também há alguns produtores de bentoníticas organofílicas em São Paulo, que utilizam bentoníticas de São Paulo, da Paraíba e da Argentina. Os compostos quaternários de amônio mais empregados nesses produtos são fabricados no Brasil, especialmente a partir de óleo de coco ( $C_{12}$  a  $C_{16}$ ) e de sebo ( $C_{18}$ ), ambos ricos em ácidos graxos para a produção das alquilaminas com cadeias de  $C_{12}$  a  $C_{18}$ . Nas Universidades de São Paulo e Federal de Campina Grande vêm sendo realizadas, regularmente, pesquisas sobre síntese de bentoníticas organofílicas e suas aplicações como adsorventes de poluentes em efluentes industriais e para nanocompósitos utilizando bentoníticas de Boa Vista - Paraíba, Franca - São Paulo, Argentina e dos Estados Unidos (DÍAZ, 1993; PEREIRA, 2003; ANDRADE, 2003; RODRIGUES, 2006; BARBOSA, 2005; PAZ, 2008).

O primeiro uso industrial de bentoníticas organofílicas foi desenvolvido por Jordan na fabricação de graxas industriais para uso acima de  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ , substituindo os sabões de cálcio ou alumínio pelas bentoníticas; esses produtos receberam os nomes comerciais de “Bentonas” e “Astrotone”. Posteriormente as bentoníticas organofílicas foram usadas em lugar de bentonítica sódica em fluidos tixotrópicos contendo líquidos não aquosos para perfuração de poços de petróleo, especialmente no oceano e em camadas salinas. Atualmente, além destas aplicações, são usadas em tintas a óleo, tintas para impressão, cosméticos, adsorventes seletivos para poluentes e biocidas e, mais recentemente, na preparação de “nanocompósitos polímero-bentonítica organofílica”. Não existem bons dados estatísticos sobre a produção mundial de bentoníticas e hectoritas organofílicas. Contudo, as estimativas estão entre 30 e 40 mil toneladas por ano. O maior produtor continua sendo a National Lead Industries (Bentonas), seguido pela Süd-Chemie (Tixogel), Southern Clay Products (Cloisite e Claytone): A Industrial Mineral Ventures produz hectorita organofílica (QUARMLEY, 2000).

### 2.3.5 Estrutura dos Sais Quaternários de Amônio

Hoje é enorme a quantidade de informação sobre a estrutura dos sais quaternários de amônio devido ao grande número de diferentes ligantes que foram sintetizados com quaternários de amônio para diversos usos industriais. A estrutura proposta pela primeira vez por Jordan (1949) decorrente do estudo de cátions quaternários de amônio de cadeia alquílica foi com  $C_1$  a  $C_{18}$  átomos de carbono por radical alquílico. Observou-se que até 10 átomos de carbono há contração da reflexão basal para o valor constante de 13,6 Å e a partir de 12 átomos a reflexão basal aumenta para o valor constante de 17,6 Å. As cadeias alquílicas do cátion quaternário de amônio estão estendidas ao longo das faces lamelares das camadas 2:1 e os planos das cadeias zig-zag de carbonos estão paralelos aos planos das faces de oxigênio da camada 2:1. Essa interpretação é mostrada esquematicamente na Figura 2.5, onde (a) vale até  $C_{10}$  e (b) de  $C_{12}$  em diante.

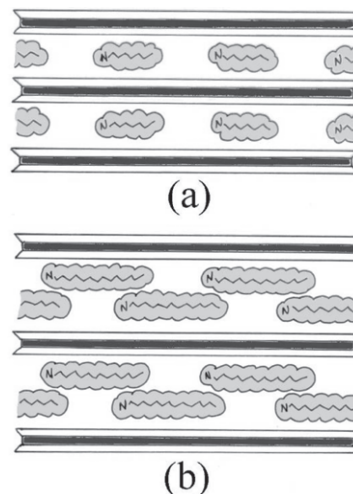


Figura 2.5. (a) Esquema da disposição paralela em monocamadas dos cátions “quats” com pequeno número (até 10) de átomos de carbono; (b) esquema da disposição paralela em dupla camada dos cátions “quats” quando o número de átomos de carbono nas cadeias é superior a 12

Fonte: WEISS, 1963

O Prof. A. Weiss da Universidade de Heidelberg, Alemanha, propôs um modelo para o caso de concentrações elevadas dos sais quaternários de amônio com mais de 12 carbonos e/ou esmectitas com elevada carga elétrica da cela unitária, isto é, com CTC elevada; as moléculas dos sais quaternários de amônio ficariam inclinadas em relação aos planos de oxigênio das camadas 2:1, como mostrado na Figura 2.6.

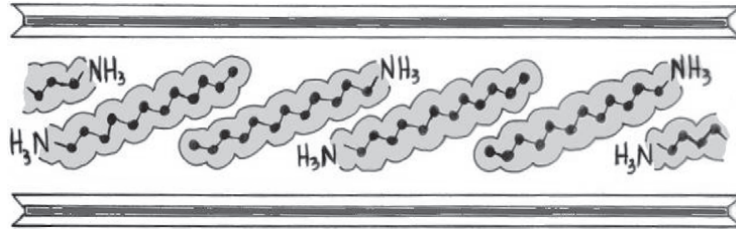


Figura 2.6. Esquema da disposição inclinada das camadas dos sais quaternários de amônio com muitos átomos de carbono (12 ou mais) em esmectitas com elevado valor de carga negativa das celas unitárias

Fonte: WEISS, 1963

Esse modelo permite interpretar a intercalação de moléculas de uma substância orgânica após o inchamento. A Figura 2.7 mostra esse modelo para um quaternário de alquílico e um álcool n-alquílico, nos quais é mantido o arranjo lamelar bimolecular.

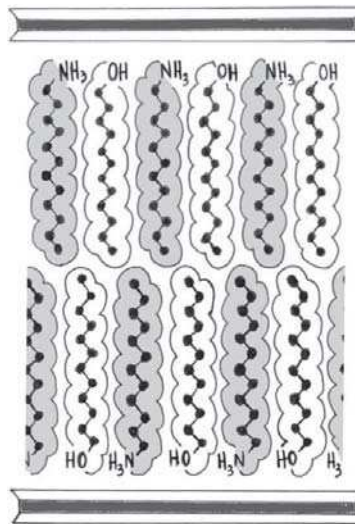


Figura 2.7. Esquema mostrando como a estrutura da Figura 2.6 permite a intercalação de moléculas neutras (álcoois, por exemplo) entre moléculas vizinhas dos sais quaternários de amônio. Essa intercalação de moléculas neutras é feita por adsorção e pode provocar o inchamento da montmorilonita organofílica

Fonte: WEISS, 1963

A Figura 2.7, adaptada de uma proposta feita pelo Prof. G. Lagaly (1982) da Universidade de Kiel/Alemanha, é também um desenvolvimento da Figura 2.6, mostrando como é possível os cátions quaternários de cadeia longa, como  $C_{16}$  ou  $C_{18}$ , permitirem também formação de grandes galerias com maiores diâmetros entre as camadas 2:1 com propriedades hidrofóbicas. Lagaly mostrou que, aumentando-se o comprimento, isto é, o número de carbonos da molécula linear alquílica, era possível conseguir que o cátion quaternário de amônio ficasse perpendicular ao plano das camadas 2:1 entre as quais estava intercalado.

Bentoníticas organofílicas apresentam grandes valores de inchamento em soluções álcool + hidrocarboneto, bem como uma delaminação completa até que o valor máximo seja atingido. O valor do inchamento aumenta com o aumento da cadeia do alquilamônio, isto é, de etilamina à dodecilamina, e também com a diminuição do comprimento da cadeia do álcool. O valor máximo do inchamento ocorre para cerca de 10% de metanol e etanol no sistema bentonítica de alquilamônio/álcool/hidrocarboneto. A composição química e as dimensões dos cátions determinam, portanto, a distância interplanar basal da bentonítica organofílica, bem como controlam um conjunto amplo de propriedades, especialmente adsorptivas e coloidais, que levam ao seu grande uso industrial atual.

### ***2.3.5.1 Comportamento Térmico dos Sais Quaternários de Amônio***

Apesar do sucesso relativo da intercalação/esfoliação de argilas por polímeros fundidos, este método ainda apresenta algumas dificuldades práticas que impedem que ele seja utilizado em escala industrial. Além da necessidade da escolha adequada do trio polímero/argila/surfactante, de modo que se obtenha a compatibilidade necessária para uma boa dispersão, é preciso estar atento à estabilidade térmica do surfactante nas temperaturas de processamento dos nanocompósitos. Estudos de degradação verificaram que a decomposição de alguns sais pode começar a ser significativa em temperatura da ordem de 180 °C (XIE et al. 2001). Como a maioria dos termoplásticos é processada, no mínimo, por volta dessa temperatura, a estabilidade térmica do sal presente na argila deve sempre ser considerada. Certos sais são mais estáveis do que outros, sendo necessário o estudo de cada caso.

Os processos de degradação dos sais quaternários de amônio à base de cloreto de amônio são geralmente através de reações de substituição ou eliminação (XIE et al. 2001; CERVANTES et al. 2007; DAVIS et al. 2004). Na reação de substituição, o ataque nucleofílico de uma pequena porção  $R_4N^+$  por um íon cloreto poderá levar à formação do  $RCl$  e  $R_3N$  (Figura 2.8) que é essencialmente uma reação inversa da síntese dos sais quaternários de amônio. Nestes casos, o menor grupo metil e o grupo benzil são geralmente mais susceptíveis ao ataque nucleofílico.



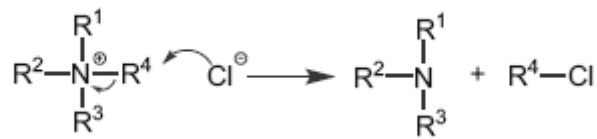


Figura 2.8: Reação de substituição nucleofílica levando à decomposição dos sais de amônio  
 Fonte: XIE et al. 2001; CERVANTES et al. 2007 ; DAVIS et al. 2004

A reação de eliminação de Hoffmann por outro lado, é um processo que o sal quaternário de amônio é decomposto em olefinas e em amina terciária via exposição a condições básicas, por exemplo, água (Figura 2.9). Acredita-se que o mecanismo desta reação pode ser típico de uma eliminação bimolecular, onde há reação da base, como o hidróxido, com o átomo de hidrogênio do carbono  $\beta$  do sal quaternário de amônio.

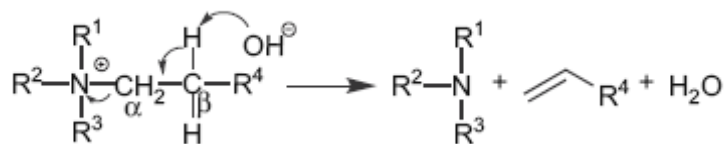


Figura 2.9: Representação da reação de eliminação de Hoffmann  
 Fonte: XIE et al. 2001; CERVANTES et al. 2007 e DAVIS et al. 2004

A degradação dos sais de amônio isolados ou na presença da argila organofílica pode ser monitorada também por termogravimetria. É importante reconhecer algumas suposições na interpretação dos resultados de perda de massa como sendo uma medida do grau de reação. A reação de degradação dos sais de amônio pode ser escrita da seguinte forma:



Quando se assume que os produtos voláteis podem escapar das amostras é possível medir o grau de reação. Para os sais de amônio alguns desses produtos podem possuir moléculas com elevado comprimento ou partes dessas moléculas com aproximadamente 18 átomos de carbono ou superiores. A volatilidade desses produtos é um ponto importante para ser determinada. Todavia, a perda do comprimento da cadeia entre as galerias da organofílica pode proporcionar uma resistência na perda de massa. Pode-se assumir que a perda de massa é um

indicador no grau de reação. Mas, é importante saber que a situação pode ser mais complexa quando se assume que o efeito da temperatura na reação e o seu grau de reação são funções separáveis, sendo:

$$\text{Taxa perda de massa} = g(t) \times f(\text{grau de reação}) \quad (2)$$

Onde:  $g(t)$  é determinado pela fórmula de Arrhenius;

$g(t) \approx e^{-E/RT}$ , onde  $E$  é igual à energia de ativação.

## 2.4 Nanocompósitos

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

O Grupo de Pesquisa e Desenvolvimento da empresa Toyota (em Nagakute, Aichi/Japão) demonstrou pela primeira vez em 1970 que as camadas 2:1 de uma esmectita organofílica podem ser dispersas (esfoliadas, buscando individualizar as camadas 2:1, com cerca de 1 nm de espessura) em um polímero de engenharia, gerando materiais do tipo “nanocompósitos polímero-argila” (PINNAVAIA e BEALL, 2000). Esses materiais apresentam valores de propriedades mecânicas que são muito bons, tais como rigidez, resistência ao impacto e à flexão mais elevados que os dos compósitos com as cargas tradicionais micrométricas. Os efeitos da adição de 5% de montmorilonita organofílica são equivalentes a 40% em massa de talco como carga em poliamida 6 e polipropileno. A Toyota patenteou o processo de fabricação do nanocompósito, o qual passou a ser utilizado para partes internas de veículos automotivos em todo o mundo. Segundo Eusebi, chefe do Departamento de Pesquisa e Desenvolvimento da General Motors, “os nanocompósitos terão um impacto positivo na indústria automobilística nas próximas duas décadas, especialmente devido ao aumento da estabilidade térmica”. Esse campo de nanocompósitos polímeros-montmorilonitas organofílicas ou híbridos argilas-

polímeros tem, portanto, um futuro extremamente promissor (PINNAVAIA e BEALL, 2000).

A preparação de nanocompósitos polímero-argila pode ser realizada de diferentes formas, entre elas: polimerização *in situ*, intercalação a partir de uma solução e intercalação a partir do estado fundido. Sendo esta última a alternativa tecnológica mais viável uma vez que não é requerido o uso de solvente e os equipamentos utilizados para tal (extrusoras, etc) são aqueles que já se encontram disponíveis em linhas de produção industrial (ALEXANDRE e DUBOIS, 2000).

Na intercalação a partir do estado fundido o polímero é misturado com a argila organofílica e processado no estado fundido possibilitando a intercalação de suas cadeias entre as camadas da argila.

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

Algumas estruturas podem ser formadas, após a síntese do compósito polímero-argila, de acordo com a natureza dos componentes utilizados (argila, agente de acoplagem e matriz polimérica) e o método de preparação (Figura 2.10):

- 1) **Microcompósito:** quando as moléculas do polímero não são capazes de intercalar entre as camadas da argila forma-se uma estrutura semelhante à de um compósito convencional (Figura 2.10 a) e a argila terá o comportamento de uma carga, proporcionando pouca ou nenhuma melhoria nas propriedades. Neste caso, não há formação de um nanocompósito verdadeiro.

- 2) **Nanocompósito intercalado**: a inserção de poucas moléculas da matriz polimérica dentro das camadas do argilomineral ocorre de forma que há um aumento da distância basal das camadas, mas sem destruir o empilhamento natural da argila que é mantido por forças de Van der Waals. (Figura 2.10 b).
- 3) **Nanocompósito esfoliado ou delaminado**: a quantidade de cadeias intercaladas no espaço interlamelar é suficiente para aumentar a distância basal entre planos a ponto de anular o efeito das forças atrativas entre as lamelas. Nesta situação as camadas passam a se comportar como entidades isoladas umas das outras e são homoganeamente dispersas na matriz polimérica orientando-se aleatoriamente e podendo estar separadas por inúmeros nanômetros. O sistema não apresenta mais nenhum ordenamento. (Figura 2.10 c).

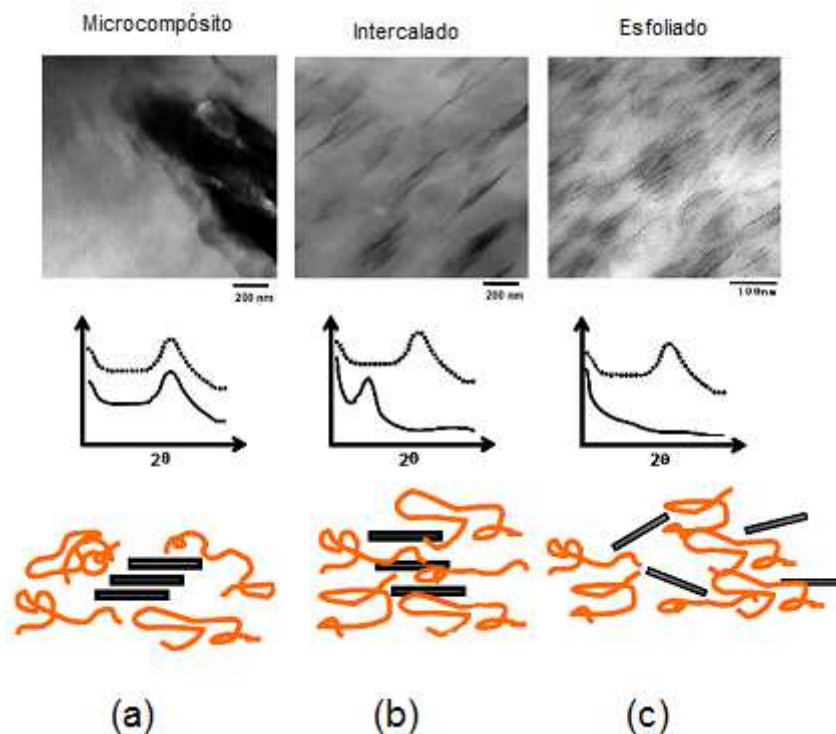


Figura 2.10: Representação dos tipos de estruturas dos sistemas polímero/argila  
Fonte: PAUL e ROBESON, 2008

## 2.5 Condições de Processamento na Formação de Nanocompósitos

A intercalação no estado fundido consiste na mistura do polímero com a argila organofílica. A mistura é processada em equipamentos de misturas convencionais para fundir e permitir a intercalação das moléculas do polímero entre as lamelas da argila. O método de intercalação por fusão tem grande vantagem sobre os outros dois métodos, pois ele é favorável do ponto de vista ambiental devido à ausência de solventes orgânicos e é compatível com técnicas industriais de mistura e processamento. Isto permite o desenvolvimento de nanocompósitos usando-se diretamente os equipamentos comuns de transformação como extrusoras, injetoras e misturadores (KORNMANN, 1999).

Diversos fatores interferem no estado de dispersão dos nanocompósitos: o tipo do modificador orgânico para a argila (FORNES et al. 2002; FORNES et al. 2004 e ZHAO et al. 2003), as propriedades da matriz polimérica (HOTTA e PAUL, 2004) e o tipo e a concentração do compatibilizante no sistema (WANG et al. 2004; LERTWIMOLNUN e VERGNES, 2005). Todos estes fatores determinam se o polímero poderia intercalar e/ou esfoliar entre as camadas da argila organofílica. Mas, o estado de esfoliação também parece ser fortemente afetado pelas condições de processamento e de mistura (LERTWIMOLNUN e VERGNES, 2005; ZHU e XANTHOS, 2004). A incorporação da organofílica na matriz normalmente é feita em extrusoras de rosca dupla. No entanto, a escolha do tipo de extrusoras se é rosca simples ou dupla rosca co ou contra rotacional e as variações dos parâmetros de processo (tempo de residência e a taxa de cisalhamento) têm sido reportado por Dennis et al. 2001; Lertwimolnun e Vergnes, 2005 e por diversos outros autores.

Extrusão é um método de processar material polimérico no qual o material é transportado, mais comumente na forma de pó ou grânulos (*pellets*), por uma rosca ao longo de um barril aquecido até uma matriz que se encontra no final deste barril, cuja função é a conformação final do material. As funções básicas da extrusora são transportar, fundir, misturar e dar forma ao polímero. Os elementos principais são: rosca, cilindro ou canhão, motor para o movimento da rosca, sistema de redução, sistema de alimentação, sistema de aquecimento e resfriamento, matrizes de conformação, sistema de fixação de rosca, sistema de refrigeração na alimentação e sistema de degasagem. O principal elemento de uma extrusora é a rosca, que gira

no interior do cilindro aquecido e estacionário, cujo perfil de temperatura é monitorado por meio de termopares (TADMOR e GOGOS, 2006).

### 2.5.1 Extrusora de Rosca Dupla Modular

As extrusoras de rosca dupla modular têm sido bastante utilizadas no desenvolvimento de sistemas heterofásicos como blendas, compósitos e nanocompósitos. Estas extrusoras apresentam vantagens em relação as extrusoras convencionais, pois permitem variar as condições de processos tais como: mudanças nos perfis de roscas, taxas de alimentação e velocidade de rosca, que influenciam diretamente na distribuição de tempos de residência e na intensidade de cisalhamento. Por serem consideradas importantes nas operações de mistura serão apresentadas algumas especificações das mesmas.

As extrusoras de rosca dupla são classificadas em interpenetrantes (*intermeshing*), tangenciais e não interpenetrantes (*non intermeshing*). As extrusoras interpenetrantes são aquelas cuja distância entre os centros dos eixos das roscas é menor do que a soma de seus raios; as tangenciais, aquelas cuja distância entre os centros dos eixos das roscas é igual à soma de seus raios; e as não interpenetrantes são aquelas que apresentam a soma de seus raios maior que a distância entre os centros de seus eixos (Figura 2.11).

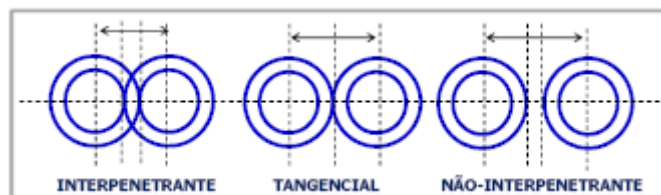


Figura 2.11: Classificação de extrusora rosca dupla com relação ao posicionamento das roscas

Fonte: WHITE, 1991

Outra classificação para extrusoras de rosca dupla é com relação ao sentido de rotação das roscas. São chamadas corrotativas quando ambas as roscas giram no mesmo sentido e contrarrotativas quando giram em sentidos opostos. Nas extrusoras interpenetrantes corrotativas as roscas estão dispostas de forma que o filete de uma se encaixe no canal da outra, resultando numa ação de auto-limpeza. Este tipo de mecanismo permite eficiência na condução, mistura e aumento gradual de pressão. O transporte de material em uma extrusora de rosca dupla

interpenetrante corrotativa é geralmente dependente do fluxo de arraste. As roscas carregam o material à medida que giram e no ponto de interpenetração se realiza a transferência completa de material de uma rosca para outra (DREIBLAT e EISE, 1991). A Figura 2.12 mostra os tipos de extrusoras de rosca dupla.

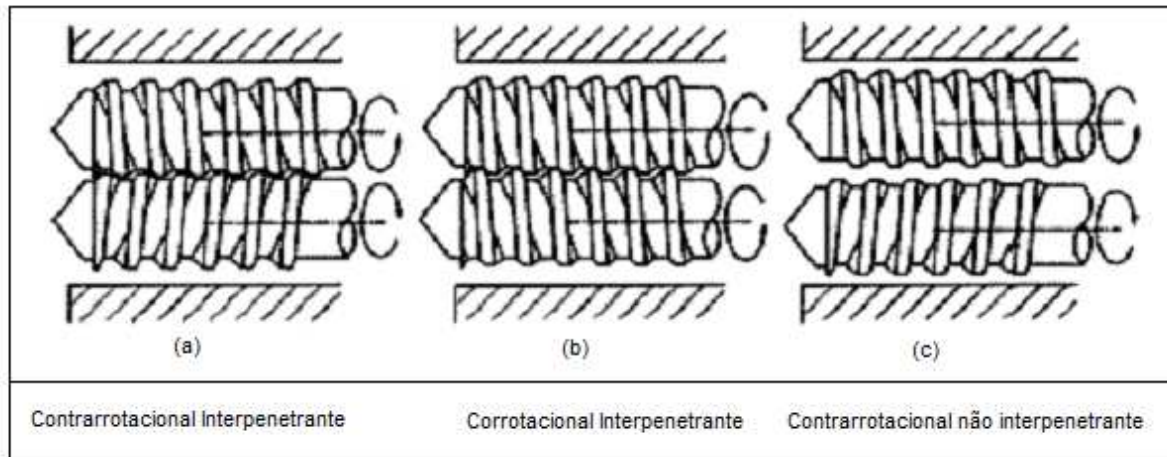


Figura 2.12 extrusoras dupla rosca: (a) Contrarrotacional interpenetrante, (b) Corrotacional interpenetrante e (c) Contrarrotacional não interpenetrante  
Fonte: DREIBLAT e EISE, 1991

As características de condução e mistura das extrusoras de rosca dupla interpenetrante corrotativas são atribuídas à geometria do sistema de roscas. Para extrusoras modulares diferentes perfis de rosca podem ser combinados em qualquer local da haste para se obter melhor controle na mistura e cisalhamento.

No caso dos elementos de condução vários fatores influenciam no fluxo do material, tais como ângulo de condução, passo, número e largura dos filetes. Conforme ilustra a Figura 2.13, o número de filetes por unidade de comprimento da rosca e sua largura influenciam na trajetória do material. Filetes estreitos (a) pouco alteram a direção do fluxo quando o material passa de uma rosca para outra, enquanto que filetes largos (b) provocam grandes desvios e maior retenção de material (DREIBLAT e EISE, 1991).

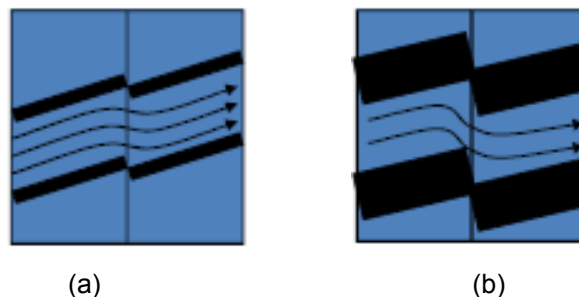





Figura 2.13: Influência da largura dos filetes na direção do fluxo  
Fonte: DREIBLAT e EISE, 1991

O ângulo de condução ou transporte é usado para descrever o comportamento do fluxo de sólidos na rosca da extrusora e é definido como o ângulo entre o eixo da rosca e a direção de transporte do material.

A Tabela 2.3 mostra como o passo dos elementos de condução influencia no processo de mistura/cisalhamento e condução do polímero. O passo da rosca é usado para controlar o grau de enchimento com vazão e velocidade de rotação constante. Passo da rosca mais largo pode ser usado para criar baixo grau de enchimento e menor tempo de residência. Passo de rosca mais estreito é usado para se aumentar o grau de enchimento, fundir mais facilmente o material e melhorar a eficiência de bombeamento de material na matriz. Os elementos de condução reversos (elemento de passo esquerdo ou elemento esquerdo) produzem fluxo de contrapressão por conduzirem o material no sentido inverso.

Tabela 2.3: Ação dos elementos de condução  
Fonte: FELISBERTI e SILVA, 2007

<b>Elemento</b>	<b>Descrição</b>	<b>Mistura</b>	<b>Cisalhamento</b>	<b>Condução</b>
	Fluxo direito, passo de rosca largo.	Baixa	Baixo	Rápido
	Fluxo direito, passo de rosca estreito.	Baixa	Baixo	Lento
	Fluxo reverso, passo de rosca estreito e reverso.	Baixa (Barreira de fundido)	Médio	Contra-fluxo

Os elementos malaxadores ou de mistura (*kneading discs*) determinam maior grau de mistura e altas taxas de cisalhamento e são constituídos por discos ou lóbulos dispostos conjugadamente e perpendiculares ao eixo da rosca. Estes lóbulos são defasados em ângulos de 45° e 90° (dependendo do número de filetes) e podem ser dispostos de forma a produzir um fluxo para frente, neutro (que não apresenta capacidade de transporte sem um gradiente de pressão) ou reverso. A Figura 2.14 mostra a influência de cada um destes elementos na mistura, condução e cisalhamento.



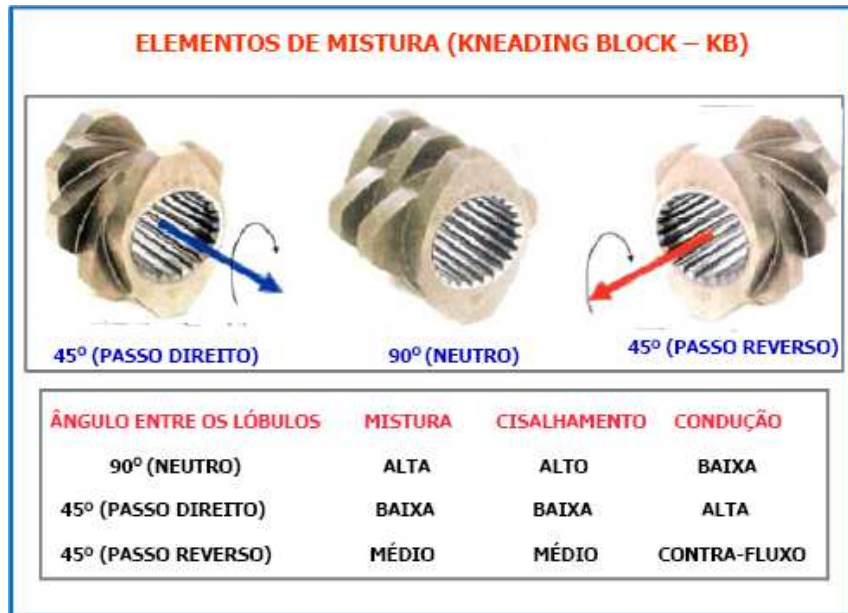


Figura 2.14: Ação dos elementos de malaxagem  
 Fonte: FELISBERTI e SILVA, 2007

A espessura dos lóbulos dos elementos malaxadores também apresenta certo grau de interferência. Discos estreitos têm boas características de mistura e condução, enquanto discos mais largos promovem intenso cisalhamento (Figura 2.15).



Figura 2.15: Influência da espessura dos lóbulos de elementos de malaxagem  
 Fonte: FELISBERTI e SILVA, 2007

## 2.6 Inflamabilidade

Os polímeros têm muitas aplicações na construção civil e nas indústrias de transporte, áreas onde o comportamento de materiais sob condições de fogo é crucial para a segurança pessoal e para as propriedades dos materiais. 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).

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

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

Recentemente a resistência ao fogo tem sido melhorada pela utilização de argilas organofílicas em matrizes poliméricas. Os nanocompósitos possuem maior estabilidade térmica e menor inflamabilidade quando comparados aos polímeros puros e podem apresentar também caráter autoextinguível. A maior estabilidade térmica está relacionada com a diminuição da difusão das moléculas de oxigênio para o interior do nanocompósito devido à propriedade de barreira da argila. Assim, sem o oxigênio, principal fator na deterioração do polímero, o nanocompósito é mais

resistente à degradação oxidativa (RAY e OKAMOTO, 2003). A inflamabilidade é melhorada devido à formação de uma camada termicamente isolante pelas nanopartículas da argila organofílica que protege a matriz polimérica e ainda pelo efeito de barreira aos produtos voláteis gerados durante a combustão do nanocompósito impedindo que estes produtos escapem e alimentem a chama, pois estes voláteis servem de combustíveis que mantêm a chama durante a combustão (RAY e OKAMOTO, 2003). A Figura 2.16 apresenta a função da argila e da estrutura do nanocompósito para a inflamabilidade. Observa-se que o comportamento da estrutura de um nanocompósito esfoliado no início da chama é diferente na extinção da chama, onde as lamelas têm a função de fazer um bloqueio da combustão e favorecer a formação de camadas termicamente isolantes.

Em 1976 Unitika Ltda no Japão apresentou o primeiro potencial das propriedades retardantes de chama em nanocompósitos poliamida 6/silicatos em camadas, porém não foram apresentados os detalhes desse estudo. Apenas em 1997 em um estudo pioneiro, Gilman e colaboradores investigaram propriedades retardantes de chama de nanocompósitos PA6/silicatos em camadas. Barbosa (2005) estudou as propriedades retardantes de chama em nanocompósitos de PE/argilas organofílicas e observou atraso na velocidade de queima em relação ao PE puro de 17%. Diversos polímeros têm sido empregados na produção desses sistemas, incluindo termoplásticos e termorrígidos como PS, HIPS, SAN, ABS, PMMA, PP, PE, EVA, PA6, PA66, resina epóxi e poliuretano.

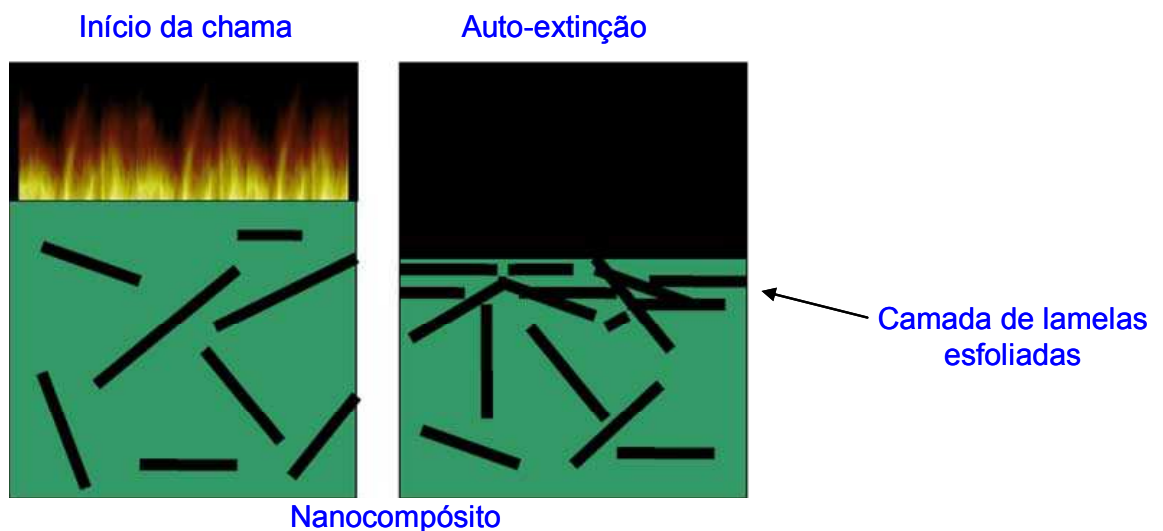


Figura 2.16: Função da argila e da estrutura do nanocompósito para a inflamabilidade  
Fonte: FIGUEIREDO, 2008

O calorímetro de cone tem sido o instrumento mais importante nas pesquisas e no desenvolvimento de materiais poliméricos com propriedades retardantes de chama (BABRAUSKAS, 1995). Propriedades relevantes ao fogo como a taxa de perda ao calor (HRR), pico da taxa de perda ao calor (pHRR), produção de fumaça, CO<sub>2</sub> e CO são vitais para a avaliação da retardância ao fogo. A taxa de perda ao calor e em particular o pico da taxa de perda ao calor são os parâmetros mais importantes de medição. A redução dos dados de HRR em nanocompósitos esfoliados e intercalados/esfoliados com baixo teor em massa de argila modificada, indica a melhoria da inflamabilidade em resinas termoplásticas e termorrígidas (ZANETTI et al. 2001). Alguns fatores importantes influenciam nos resultados e conclusões finais, tais como: o fluxo externo de calor, a influência da taxa da perda ao calor na espessura da amostra e a escolha da irradiação horizontal ou vertical na amostra. O calorímetro de cone é uma técnica baseada em testes em escala de queima (KARLSSON, 2001; BABRAUSKAS, 1992). As amostras possuem dimensões de 100 mm x 100 mm e espessura de até 50 mm sendo aplicadas ao fogo em condições pré-determinadas. O tamanho das amostras é pequeno quando comparado à magnitude de peças já prontas. A técnica constitui em uma importante ligação entre a engenharia do fogo e a ciência de polímero.

A escolha das condições experimentais para cada ensaio define o cenário real de incêndio. O desempenho do teste do calorímetro de cone depende de características específicas, incluindo a fonte de ignição, ventilação, irradiação (fluxo de calor externo), temperatura e geometria da amostra. O calorímetro de cone é o método mais eficiente para se estudar as propriedades de inflamabilidade de nanocompósitos (BABRAUSKAS, 1995).

### 2.6.1 Mecanismo da Resistência à Chama

Os diversos estudos de inflamabilidade em nanocompósitos têm necessitado o entendimento de um mecanismo na redução do pico de HRR e conseqüentemente resistência à chama. Este comportamento se deve à formação de uma camada protetora na superfície da argila criada durante a queima do polímero. Gilman et al. (1997) primeiro propôs a formação da camada durante a combustão e o aparecimento de uma estrutura multicamada de silicato-carbonáceo devido à recessão da resina polimérica na superfície através da pirólise. A ocorrência da estrutura multicamada de silicato-carbonáceo melhora o desempenho e a ação da estrutura de reforço como um bom isolante, conseqüentemente, diminuindo o escape dos produtos voláteis gerados durante a decomposição. Na comprovação destes resultados, os estudos de nanocompósitos de PA6/argila observados por Vaia et al. (1999) mostraram a melhoria da resistência à chama através da formação da camada isolante e concluíram que é um processo complexo e ocorre em diversas etapas: formação de ligações duplas conjugadas, ciclização, aromatização, fusão do anel aromático e graftização.

Benson e Nangia (1979) propuseram um mecanismo para explicar a oxidação das cadeias poliméricas e consideraram a existência de dois mecanismos. O primeiro, a baixas temperaturas, envolve a oxidação nas cadeias através da geração dos radicais livres e dos produtos principais (os hidroperóxidos e as espécies oxigenadas). O segundo, a altas temperaturas, a perda de hidrogênio (hidrogenação oxidativa). Em condições normais de combustão, o primeiro processo prevalece e subseqüentemente ocorre à volatilização do polímero. Por outro lado, o segundo mecanismo prevalece para nanocompósitos, quando ocorre a aromatização e a redução da taxa de oxidação, indicado pela formação da camada carbonácea. Nos microcompósitos, a volatilização ocorre por conta do fraco contato entre a argila e o polímero, ocorrendo com isso um colapso na estrutura. O efeito catalítico nos nanocompósitos esfoliados/intercalados foi efetivamente ainda mais reduzido pela formação da camada carbonácea nas matrizes de PP, EVA, PE e PS.

Os mecanismos da formação da camada carbonácea foram complementados por estudos de Zanetti et al. (2002). A representação esquemática está ilustrada na Figura 2.17. Observa-se a transferência de calor de uma fonte externa que promove a chama e conseqüentemente à decomposição térmica da argila organofílica e da

matriz polimérica (etapas 1 e 2). Estes resultados favorecem o aparecimento das camadas da argila na superfície e a queima da matriz (etapa 3). O polímero sofre competição entre oxidação e cadeias cruzadas, volatilizando parcialmente fragmentos oxidados (etapa 4). Todas essas etapas anteriores sofrem aromatização, quebra de cadeia e formação na superfície da camada carbonácea (etapa 5), que novamente se combina e se intercala com as camadas do silicato para formar o resíduo da camada protetora (etapa 6).

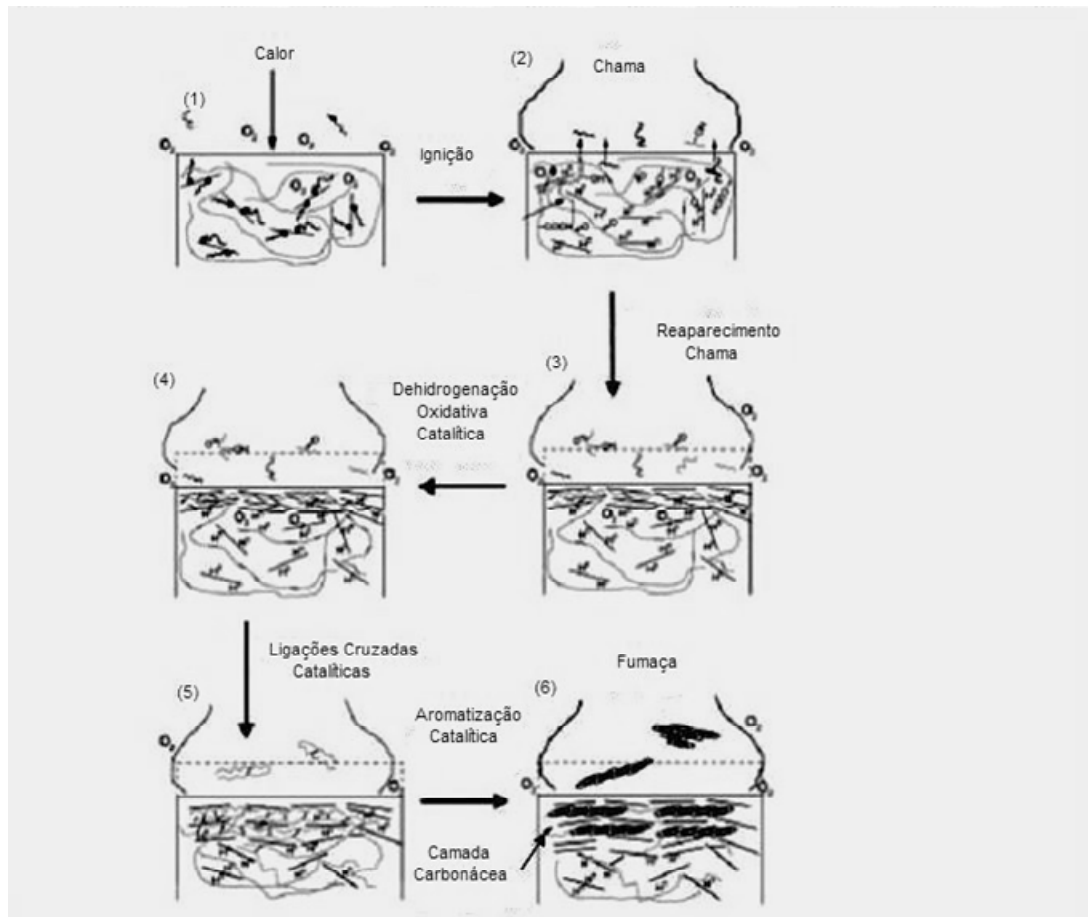


Figura 2.17: Representação esquemática do mecanismo de combustão de nanocompósitos durante ensaios do calorímetro de cone

Fonte: ZANETTI et al. (2002)

**CAPÍTULO III****REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ESPECÍFICA**

Estudos recentes realizados pelos pesquisadores da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais/UFCG mostraram resultados promissores na obtenção de nanocompósitos através do processo de intercalação por fusão, empregando-se diversas matrizes poliméricas e bentoníticas organofílicas obtidas com vários sais quaternários de amônio. Entre eles estão Andrade (2003), Ramos Filho (2004), Barbosa (2005), Leite (2005), Rodrigues (2006), Paz (2008) e diversos outros trabalhos que estão em andamento.

Andrade (2003) estudou nanocompósitos de Polipropileno (PP)/bentonítica. Inicialmente foram utilizadas cinco amostras de bentoníticas nacionais denominadas de: Cubati, Verde Lodo, Verde Claro, Sortida e Chocolate. Em seguida, foram selecionadas as argilas com maior capacidade de troca de cátions e, após, organofilização foram incorporadas ao polipropileno. Observou-se que as melhores propriedades mecânicas e de dispersão das partículas de argila foram obtidas para o sistema processado a uma velocidade de rosca de 60 rpm. Isto foi atribuído ao maior tempo de residência na extrusora proporcionado por esta condição ao material processado. Por meio de DRX pôde-se verificar a formação de nanocompósitos PP/bentonítica apenas para o caso onde a argila foi tratada com o sal de amônio Cetremide. A autora observou ainda que seria possível obter nanocompósitos PP/bentonítica empregando-se uma matriz não modificada, ou seja, sem a utilização de polímeros funcionalizados.

Ramos Filho (2004) preparou nanocompósitos de Polipropileno (PP)/bentonítica através de dois métodos de processamento: um empregando-se extrusão direta da mistura a frio do PP/bentonítica e outro empregando-se extrusão de um concentrado PP/bentonítica, em concentração de 1:1, que foi preparado em um misturador interno acoplado a um Reômetro de Torque System 90 da Haake Büchler. Este último método contribuiu para a melhor dispersão da argila no PP. Os resultados mostraram também que, de forma geral, a modificação das bentoníticas com sais quaternários de amônio teve pouca influência nas propriedades mecânicas dos sistemas. Por outro lado, a estabilidade térmica foi fortemente afetada e os sistemas com bentonítica organofílica apresentaram estabilidade térmica consideravelmente superior a dos sistemas com argila não modificada.

Barbosa (2005) estudou nanocompósitos de polietileno de alta densidade (PEAD)/argila bentonítica e 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. Em geral, as propriedades mecânicas dos sistemas apresentaram valores superiores em relação à matriz e o tipo de argila modificada com os diferentes sais afetou as propriedades. 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.

Leite (2005) preparou nanocompósitos de poli(tereftalato de etileno)/bentonítica. A autora preparou concentrados (1:1) de PET/argila não modificada e modificada e, PET/argila importada (Cloisite 30B), usando-se o misturador interno acoplado a um Reômetro de Torque System 90 da Haake Büchler. Os resultados de DRX e as micrografias obtidas por MEV para os compostos indicaram a não incorporação das moléculas do polímero entre as camadas da argila e, portanto, a obtenção de materiais com estrutura de microcompósito. Os valores de termogravimetria (TG) mostraram que as propriedades térmicas dos compostos foram afetadas pelo percentual e organofilização da argila, apresentando resultados mais estáveis termicamente. Os dados de DSC apresentaram transições térmicas inalteradas tanto para os compostos contendo argila não modificada, como para as amostras com argilas organofílicas.

Rodrigues (2006) preparou nanocompósitos de polipropileno/bentonítica e polipropileno/compatibilizante/bentonítica pelo método de intercalação por fusão usando-se argila purificada e não purificada. Os resultados de granulometria e análise química da argila mostraram que o processo de purificação dela foi eficiente em retirar as frações mais grosseiras e em eliminar alguns minerais acessórios. Os resultados de FTIR e DRX mostraram que o sal quaternário de amônio Dodigen foi



incorporado à argila confirmando a organofilização. As análises mostraram que ocorreu a formação de nanocompósitos parcialmente intercalado para os sistemas PP/compatibilizante/bentonítica. Os resultados revelaram também que houve uma melhoria acentuada em algumas propriedades mecânicas tais como: alongamento na ruptura e tenacidade.

Paz (2008) preparou nanocompósitos de Poliamida 6 com diferentes massas molares e bentonítica. Os resultados de reometria de torque e índice de fluidez mostraram que a presença da argila organofílica na PA6 aumentou o torque quando comparado à argila sem tratamento e que quanto maior a taxa de cisalhamento, menor a viscosidade do material, caracterizando o comportamento pseudoplástico. Os difratogramas de raios-X dos filmes da poliamida 6/argila organofílica mostraram que todos os sistemas apresentaram predominância de estrutura esfoliada, o que foi confirmado por MET. Já os resultados de DR-X e MET das amostras obtidas por injeção mostraram estrutura parcialmente esfoliada. O grau de cristalinidade do nanocompósito, obtido por DSC, as propriedades mecânicas sob tração e a HDT foram melhoradas quando comparadas às propriedades da poliamida 6. Em geral, os nanocompósitos com poliamida 6 de massa molar mais alto exibiram resultados mais significativos destas propriedades. Os nanocompósitos apresentaram redução na resistência ao impacto, ou seja, perda de tenacidade. A análise por DMTA mostrou que a incorporação da argila organofílica nas matrizes poliméricas de poliamida 6 aumentou a rigidez do sistema ( $E'$ ) e diminuiu o  $\tan \delta$  para todas as temperaturas confirmando o efeito reforçante da argila no polímero.

Foi realizada uma pesquisa bibliográfica adotando-se os procedimentos cientificamente recomendados, isto é, com consulta às principais Bases de Dados referentes à área de nanocompósitos poliméricos precedida de uma escolha criteriosa de palavras-chave. Também pela internet foram consultados *sites* nacionais e internacionais referentes a: periódicos especializados em nanotecnologia; associações relacionadas com matérias-primas e com produtos poliméricos; principais *sites* de busca via palavras-chave. Nesta revisão bibliográfica encontram-se presentes apenas alguns dos trabalhos considerados mais relevantes para a realização do nosso estudo.

Borschiver et al. (2005) pesquisaram 542 patentes de 1976 a junho de 2004. Estas patentes são relacionadas à Nanotecnologia e 70 destas sobre materiais poliméricos nanoestruturados. As primeiras patentes envolvendo nanotecnologia

começaram a ser publicadas na metade da década de 80, havendo a partir de então um crescente aumento no número de depósitos. Patentes envolvendo materiais poliméricos nanoestruturados só apareceram na década de 90. Observa-se que mais de 70% das patentes sobre materiais poliméricos nanoestruturados foram depositadas pelos Estados Unidos, França e Alemanha. Quanto aos tipos de depositante, as empresas foram as que fizeram o maior número de depósitos, seguida das universidades, centros de pesquisa, institutos e as pessoas físicas. A Nanosystem S.A, empresa americana especializada na produção de fármacos, foi a que apresentou maior número de depósitos de patentes em materiais poliméricos nanoestruturados. Quanto às aplicações, nota-se que os maiores setores são os de suportes poliméricos e processos de fabricação de polímeros, atuando com mais de 50% do total. Em relação aos polímeros, observa-se que os mais utilizados em materiais nanoestruturados são os polióxidos, poliacrilatos, polivinílicos, polissacarídeos e polietilenos, correspondendo a um percentual de aproximadamente 50% das patentes analisadas. Quanto à questão dos principais materiais incorporados nas matrizes poliméricas, destacam-se o silício seguido do cromo e do carbono. Finalmente, pôde-se constatar o grande potencial dos polímeros nanoestruturados em diversas áreas do conhecimento da nanotecnologia.

A incorporação de argilas organofílicas em materiais poliméricos é conhecida há mais de 50 anos. Em 1950, Carter et al desenvolveram argilas organofílicas com várias bases orgânicas iônicas para reforçar elastômeros à base de látex. Em março de 1958, E. A. Hauser publicou uma patente para argilas complexas com compostos alifáticos insaturados conjugados de 4 a 5 átomos de carbono. A polimerização espontânea de butadieno e 4-vinil piridina nas superfícies da montmorilonita com uma polimerização de mecanismo iônico foi estudada em 1963. Cho e Paul (2000) citaram que a incorporação de argila organofílica, em matriz termoplástica poliolefínica, foi descoberta por Nahin e Backlund da Union Oil Co no ano de 1963. Eles obtiveram compósitos com argilas organofílicas com forte resistência a solvente e alta resistência à tração por irradiação induzida, formando ligações cruzadas. Entretanto, eles não focalizaram o estudo nas características de intercalação da argila organofílica ou propriedades potenciais dos compósitos. Em 1976, Fujiwara e Sakamoto da Unichika Co. descreveram o primeiro nanocompósito de poliamida e argila organofílica. Uma década mais tarde, um grupo de pesquisa da Toyota descobriu métodos de aperfeiçoamento para produzir nanocompósitos de poliamida

6/argila organofílica usando-se polimerização *in situ*, método similar ao processo de Unichika e a partir daí forneceram o estímulo para subseqüentes pesquisas teóricas e aplicadas ao longo desta última década. Eles publicaram que estes nanocompósitos de polímero-argila exibiram resistência, módulo e temperatura de distorção térmica superiores, propriedades de barreira a gases e a água e resistência ao impacto comparável às propriedades da poliamida 6 pura.

Os métodos de obtenção e as propriedades reológicas de argilas organofílicas foram estudados por Díaz (1994, 1999), Díaz e Santos (1995) e Díaz et al. (1993). Eles utilizaram esmectíticas sódicas nacionais e sais quaternários de amônio comerciais com diferentes comprimentos da cadeia orgânica, sendo os melhores resultados (em termos de distância entre planos e inchamento em líquidos orgânicos) obtidos para o sal com cadeias longas predominantemente com 18 carbonos. A concentração da dispersão aquosa de argila utilizada para a obtenção dos compostos organofílicos não influenciou as propriedades finais. Os resultados de DRX indicaram a existência de moléculas com duas possíveis orientações em relação ao plano das lamelas e que aquelas orientadas com maiores ângulos provocaram uma distância interplanar maior e ficaram mais expostas à degradação térmica, conforme resultados obtidos por análise térmica diferencial (DTA).

VanderHart et al. (2001) foram um dos primeiros a utilizar ressonância magnética nuclear ( $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ ) no estado sólido como ferramenta para entender a morfologia e a interação química dos constituintes dos nanocompósitos. Eles estavam interessados em quantificar o nível de argila para a esfoliação dos nanocompósitos. O objetivo principal na RMN no estado sólido foi medir a relaxação longitudinal ( $T_1^{\text{H}}$ s) do próton e do  $^{13}\text{C}$  que significa obter o índice de qualidade de dispersão da argila. Conhecendo-se a extensão da dispersão e da homogeneidade das camadas de silicato dentro da matriz de polímero podem-se explicar as propriedades dos materiais. VanderHart et al. (2001) também empregaram os mesmos argumentos para entender a estabilidade da argila organofílica nas diferentes condições de processamento dos nanocompósitos. Eles estimaram por RMN que uma parte considerável do sal alquil amônio é consumida durante o processamento de nanocompósitos de poliamida 6 e concluíram que a causa da degradação é a combinação da temperatura e do cisalhamento mecânico durante o processo.

Su e Wilkie (2004) estudaram a degradação térmica de nanocompósitos de matrizes de poliestireno (PS), poliestireno de alto impacto (HIPS), estireno-butadieno-acrilonitrila (ABS), polimetacrilato de metila (PMMA), polipropileno (PP) e polietileno (PE). Os sistemas foram caracterizados por termogravimetria (TG) e espectroscopia no infravermelho (FTIR). Os tipos de morfologias dos nanocompósitos estudados incluem os imiscíveis (microcompósito), intercalados e os esfoliados. Foi observado que o desprendimento de gases não depende do tipo de estrutura encontrada e os resultados de estabilidade térmica são qualitativamente similares ao polímero virgem. Nesse trabalho, observou-se também que o grupo estireno na presença da fase dispersa (argila) promove a produção de oligômeros que possuem menor massa molar do que o monômero. Em geral, os polímeros se degradam pelo processo de liberação de monômeros e oligômeros. Para o PMMA, a degradação ocorre devido à produção apenas de monômeros e a curva de degradação é menos evidente do que as demais.

Zanetti e Costa (2004) estudaram nanocompósitos PEBD/argila organofílica preparados pelo método de intercalação por fusão com o objetivo de avaliar o comportamento de combustão dos mesmos. Foi utilizado o EVA (copolímero de etileno/acetato de vinila) como compatibilizante. Adicionaram-se 5% de argila organofílica em várias concentrações de PEBD/EVA. As composições foram processadas a 150°C e homogeneizadas em um misturador-dosador Brabender, modelo AEV330 durante 10 minutos a uma velocidade de rosca de 60 rpm. As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X, microscopia eletrônica de transmissão e pelo método do calorímetro de cone. Os resultados mostraram que com a adição da argila modificada não ocorreu a formação de nanocompósitos em razão da baixa polaridade do polietileno. A adição de 1% do EVA ao sistema foi suficiente para promover a intercalação do polímero na argila. A diminuição significativa da taxa de combustão do nanocompósito foi confirmada pela verificação da morfologia. Isto foi atribuído à formação na superfície da argila de uma camada protetora carbonácea que reduziu a velocidade e a propagação da chama.

Morawiec et al. (2005) prepararam e avaliaram as propriedades de nanocompósitos de polietileno de baixa densidade, contendo 3% ou 6% de montmorilonita modificada organicamente (MMT-ODA). Utilizaram também polietileno de baixa densidade enxertado com anidrido maléico (PE-g-MA) como compatibilizante. Os nanocompósitos foram preparados pelo método de intercalação

por fusão e foram caracterizados por DRX, MET, TG e propriedades mecânicas. Dois concentrados foram obtidos pela mistura de PEBD/MMT-ODA e PEBD/PE-g-MA/MMT-ODA. Os nanocompósitos de PEBD/argila modificada apresentaram propriedades mecânicas comparáveis ao PEBD puro e fraturas prematuras foram verificadas devido à falta de adesão polímero-argila. Também foi observada por termogravimetria a ausência de estabilidade térmica. O sistema contendo o agente compatibilizante (PE-g-MA) exibiu melhorias na estabilidade térmica e nanocompósitos esfoliados foram obtidos quando comparado à matriz de polietileno de baixa densidade. O polietileno enxertado com anidrido maléico não apenas promoveu a esfoliação da argila, mas também facilitou a adesão carga-matriz, obtendo-se com isso melhorias nos resultados mecânicos do sistema.

Nogueira et al. (2005) investigaram a interação entre as fases constituintes de nanocompósitos poliméricos de polipropileno com uma argila bentonítica do estado da Paraíba, através da Ressonância Magnética Nuclear. A RMN permite investigações de amostras tanto em solução como no estado sólido, e tem o objetivo de analisar a morfologia, a estrutura química e os processos de interações moleculares e a dispersão de fase das amostras. Nesse trabalho, foram utilizados dois métodos: no primeiro, foram preparados concentrados de polipropileno/argila em um misturador interno acoplado ao reômetro de torque Haake operando-se a 180<sup>0</sup>C e 60 rpm por 15 min. No segundo método, as mesmas composições foram processadas em uma extrusora de rosca dupla. Para analisar as mudanças na morfologia da matriz, utilizou-se a RMN com núcleo de <sup>13</sup>C. Os núcleos de <sup>29</sup>Si e <sup>27</sup>Al foram usados para observar as mudanças na estrutura da argila. Observou-se que a argila interfere no processo de cristalização do PP devido às interações entre os componentes. Estas mudanças foram observadas através da variação química e da largura da linha dos núcleos de silício e alumínio nos nanocompósitos quando comparados com os espectros das análises da argila.

O estudo de Pandey et al. (2005) avaliou o desempenho térmico na durabilidade de diferentes nanocompósitos poliméricos. Os nanocompósitos poliméricos apresentaram estabilidade térmica com a dispersão da argila (estrutura tipo esfoliada) em atmosfera inerte e em oxigênio. Muitas pesquisas anteriormente já estudaram a degradação de nanocompósitos de PE, porém o comportamento ainda não é bem entendido. Qin et al. (2003) investigaram a degradação fotooxidativa de nanocompósitos de polietileno. Os nanocompósitos apresentaram estrutura

intercalada e os mesmos foram preparados por intercalação por fusão utilizando-se uma extrusora de rosca dupla. Os filmes foram expostos à radiação UV em atmosfera de oxigênio. Ficou elucidada que a degradação das cadeias de hidrocarbonetos foi conduzida devido à formação dos grupos hidroxila. Mostrou-se claramente que a degradação dos nanocompósitos foi mais rápida do que a degradação dos polímeros puros depois de 200 h de radiação. Os espectros de infravermelho apresentaram regiões do grupo carbonila durante a fotodegradação e um aumento considerável da intensidade deste grupo com o aumento do tempo de radiação. Enquanto que menor degradação ficou evidenciada para a matriz de PE que apresentou menor intensidade para o grupo carbonila.

Shah e Paul (2006) obtiveram através do estado fundido, nanocompósitos de polietileno de baixa densidade (PEBD)/argilas organofílicas. Este trabalho teve o objetivo de examinar a degradação térmica de vários sais quaternários de amônio e de nanocompósitos de PEBD/argila. Utilizaram-se três argilas organofílicas:  $M_3$  (HT)<sub>1</sub>,  $M_2$  (HT)<sub>2</sub> e a  $M_1$  (C16)<sub>3</sub>. A degradação do sal quaternário de amônio nos nanocompósitos foi caracterizada através das mudanças das posições dos picos de difração de raios-X em função da temperatura de processamento (180°C-200°C). Por análises termogravimétricas das organofílicas observou-se que os sais de amônio que possuem múltiplos grupos alquil apresentaram maior estabilidade térmica do que os que possuem um simples grupo alquil. Foi comparada também a perda de massa do sal de amônio durante o processamento dos nanocompósitos com a perda de massa da organofílica (na ausência do polímero). Em geral, os sais de alquil amônio possuem baixa estabilidade térmica e os mesmos são degradados durante o processamento. Isto pode ser atribuído à elevada solubilidade de alguns produtos em sua composição, que facilitam a remoção dos sais da organofílica pelo processo de extrusão. Estes efeitos podem afetar o nível de esfoliação e a ligação interfacial influenciando dessa forma nas propriedades físicas e mecânicas dos nanocompósitos. O espaçamento basal dos nanocompósitos à base da argila  $M_3$  (HT)<sub>1</sub> e  $M_2$  (HT)<sub>2</sub> diminuiu de 3-4 Å quando foram processados nas temperaturas de 180°C-200°C, ou seja, provavelmente ocorreu um acúmulo de sal de amônio gerando um colapso entre as lamelas da argila para estas temperaturas. Em relação às propriedades mecânicas, os nanocompósitos com a organofílica  $M_3$  (HT)<sub>1</sub> apresentaram propriedades mecânicas inferiores aos nanocompósitos com a argila  $M_2$  (HT)<sub>2</sub>.

Peneva et al. (2006) estudaram a inflamabilidade, a microdureza e a transparência de nanocompósitos à base de polietileno enxertado com ácido acrílico. Foram variadas as concentrações de ácido acrílico e diferentes massas molares. Utilizou-se também como matriz polimérica o copolímero etileno metacrilato de glicidila (E-GMA) e como nanocarga uma montmorilonita modificada organicamente. As concentrações de argila utilizadas foram de 5% e 10%. Os sistemas foram misturados em um misturador Brabender e homogeneizados durante 2,5 minutos na velocidade de 30 rpm e depois homogeneizados por 7,5 minutos a 60 rpm na temperatura de 120° C. Antes de serem processados, as matrizes foram secadas em estufa a vácuo durante 12h a 100 °C. Todos os sistemas foram caracterizados pelas medidas do limite do índice de oxigênio (LOI) segundo a norma ASTM D-2863, por análises de microdureza Vickers e através dos espectros de UV. Observou-se que a presença da argila modificada e o aumento da sua concentração para 10% proporcionaram o aumento do limite do índice de oxigênio e uma redução significativa da taxa de queima dos nanocompósitos, ou seja, diminuindo a inflamabilidade. Os resultados da microdureza Vickers mostraram que a adição da argila nas matrizes de poliolefinas funcionalizadas aumentou a microdureza de todos os sistemas, todavia, a massa molar dos polímeros funcionalizados como também o percentual de ácido acrílico não influenciou a microdureza dos sistemas. Através dos espectros de UV, observou-se que a transmissão de luz não foi afetada pela presença da argila, isto é, os filmes de nanocompósitos preservaram a transparência. Todos os resultados acima foram interpretados através da estrutura intercalada dos nanocompósitos.

Pereira et al. (2007) afirmaram que os primeiros trabalhos de obtenção de argilas organofílicas no Brasil foram efetuados no Laboratório de Matérias – Primas Particuladas e Sólidos Não Metálicos – LMP SOL no início da década de 1990. Nesses estudos, o tempo de preparação para cada amostra de argilas organofílicas era de três dias. A proposta deste trabalho foi de preparar e caracterizar argilas organofílicas a partir de uma argila esmectítica natural e de dois sais quaternários de amônio e reduzir o tempo de organofilização para um dia, sem comprometer a eficiência e a qualidade da amostra preparada. Por meio das técnicas de difração de raios-X e espectroscopia na região do infravermelho foi possível verificar a efetiva intercalação do cátion do sal quaternário de amônio na estrutura da amostra

estudada. Observou-se que a distância interlamelar ( $d_{001}$ ) dos materiais organofílicos obtidos foi a mesma, independentemente do tratamento utilizado, indicando que a forma na qual os cátions quaternários de amônio se posicionam (paralelas à superfície do argilomineral ou a um determinado ângulo da mesma) entre as lamelas do argilomineral são iguais. Em relação ao teste de inchamento de Foster, verificou-se a maior afinidade do sal quaternário Genamin CTAC-50 no solvente tolueno, enquanto que a amostra preparada com sal quaternário Arquad- B50 apresentou maior afinidade com o solvente gasolina. Ao se relacionar o método de preparação, observou-se que as amostras preparadas tanto pelo método convencional (três dias) como direto (1 dia) apresentaram praticamente o mesmo comportamento nos solventes estudados. Em relação à metodologia utilizada, verificou-se que a proposta de uma metodologia que diminua o tempo de preparação foi efetuada com sucesso no sentido de obterem-se materiais estruturalmente similares.

Silva et al. (2007) prepararam argilas organofílicas usando-se diferentes concentrações de sal quaternário de amônio e a argila “chocolate”. Estudou-se a preparação de argilas organofílicas com o sal cloreto de hexadeciltrimetilamônio (HDTMA-Cl), em diferentes concentrações. As amostras sem e com tratamento com o sal HDTMA-Cl foram caracterizadas por difração de raios-X, análise térmica diferencial, análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios-X por energia dispersiva. Ensaio de difração de raios-X mostraram que a distância basal da argila “chocolate” antes da modificação era 12,6 Å e após tratamento com o sal, na concentração de 0,8 meq/g foi de 18,1 Å e na concentração de 1,0 meq/g foi de 17,3 Å. Observou-se por DRX e MEV que o processo de intercalação não causou modificações substanciais na morfologia das partículas da argila “chocolate”.

Marini et al. (2008) observaram a influência das características reológicas da matriz na obtenção de nanocompósitos de PE/EVA/MMT. Os objetivos principais foram avaliar o efeito da viscosidade e da elasticidade do compatibilizante (EVA) na produção do concentrado EVA/MMT, como também o efeito das razões de viscosidade e elasticidade do concentrado em relação às matrizes de polietileno através de medidas reológicas em regime permanente. Foram obtidos nanocompósitos de PE/EVA/MMT com estrutura intercalada a partir de mistura no estado fundido. Verificou-se por meio de análises de raios-X e pela caracterização



reológica em regime permanente que o processo de intercalação e a morfologia desenvolvida são dependentes da viscosidade e da elasticidade da matriz polimérica. O nanocompósito PEAD/EVA/MMT apresentou as menores razões de viscosidade e de elasticidade dentre os sistemas analisados, o que levou à obtenção de melhores resultados em relação à intercalação e dispersão das lamelas de argila.

Shah et al. (2007) preparam nanocompósitos de copolímeros (etileno/ácido metacrílico)-organofílica por meio da técnica de intercalação no estado fundido. Os nanocompósitos foram comparados com compostos de polietileno de baixa densidade e um ionômero de sódio de poli (etileno-co-ácido metacrílico). Os efeitos da modificação da matriz e da estrutura da organofílica foram relacionados com a morfologia e as propriedades dos nanocompósitos. Os sistemas foram avaliados usando-se análises de tensão-deformação, difração de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão. Quando utilizaram a argila  $M_2(HT)_2$  observaram a formação de nanocompósitos esfoliados em relação aos sistemas com a argila  $M_3(HT)_1$ . Nanocompósitos preparados com o copolímero etileno/ácido metacrílico revelaram maior esfoliação quando comparado aos compostos similares com a matriz de polietileno de baixa densidade. Observou-se que a presença de pequenas quantidades de aproximadamente 1,3% - 3,1% mol do monômero polar de ácido acrílico com a presença de argila organofílica tem melhorado a eficiência da esfoliação destes polímeros. Já os nanocompósitos preparados com ionômeros à base de sódio de poli (etileno-co-ácido metacrílico) exibiram níveis altos de esfoliação da estrutura quando comparados a todos os polímeros examinados neste estudo. Todavia, a dificuldade de concluir estes resultados com os sistemas contendo ácido metacrílico está no ponto em que algumas unidades de ácido presentes no ionômero têm sido neutralizadas para a formação do sal com possíveis diferenças de interações entre a organofílica e as unidades de ácido presentes no polímero.

Malucelli et al. (2007) investigaram o efeito da argila montmorilonita em nanocompósitos de polietileno. A argila montmorilonita Cloisite  $Na^+$  recebeu primeiramente um tratamento com o cloreto de octadeciltrimetilamônio (ODC). A argila foi renomeada de Cloisite B. Em seguida, a argila Cloisite B foi tratada com adições sucessivas e em quantidades equimolares de octadecil amina (ODA). A argila ficou sendo chamada de Cloisite C. Utilizou-se também uma argila organofílica comercial, a Cloisite 30B, sendo renomeada de Cloisite D. Para a homogeneização

dos sistemas, utilizou-se um misturador Brabender ( $T=160\text{ }^{\circ}\text{C}/4\text{ min}/100\text{ rpm}$ ) e, em seguida, os nanocompósitos foram caracterizados por DRX, propriedades mecânicas e propriedades reológicas. Os resultados foram correlacionados com o tipo de estrutura intercalada encontrada para todos os sistemas. Por meio das análises de DRX observou-se um aumento do valor da distância interplanar basal após todos os tratamentos químicos submetidos para as argilas. Ao se verificar os nanocompósitos PE/argila, observou-se um pequeno efeito de intercalação no caso da utilização da argila Cloisite B e uma forte diminuição da distância interplanar basal foi para o caso da Cloisite C. Interessante que ao utilizar a Cloisite D, o valor da distância interplanar foi mantido. Estes resultados indicam que a utilização do modificador à base de ODA para as argilas não favoreceu a formação de estruturas intercaladas. Pode-se concluir que as interações polares entre o ODA e os íons amônio são perdidas durante o processamento dos nanocompósitos. Avaliando-se as propriedades mecânicas, ficou evidenciado um aumento do módulo de elasticidade quando a estrutura era intercalada. A termogravimetria indicou uma melhoria da estabilidade térmica dos nanocompósitos intercalados. Já as curvas reológicas não apresentaram nenhuma mudança na viscosidade dos sistemas.

Nanocompósitos poliméricos têm tido grandes aplicações, em particular na indústria automotiva e nas de embalagens alimentícias. As diferenças principais nas cargas dos nanocompósitos poliméricos estão no tamanho de sua partícula na faixa de (1-200 nanômetros) e no valor da concentração de cargas presentes nos sistemas de (1% - 7%). Vários métodos de processamento por intercalação por fusão estão sendo desenvolvidos, como também a capacidade de mistura dos sistemas e variações nos elementos de mistura. O ponto mais importante na técnica de intercalação por fusão é como conseguir intercalar e/ou esfoliar camadas de argilas sem provocar a degradação térmica e mecânica dos componentes. Sakai (2008) apresenta estudos recentes na tecnologia da intercalação por fusão para a obtenção de nanocompósitos polímero/silicato em camadas. Neste processo, as cargas nanométricas são quimicamente modificadas no primeiro estágio e, em seguida, a matriz polimérica é alimentada na extrusora e ainda com a utilização de agentes compatibilizantes no intuito de melhorar a afinidade entre o polímero e a superfície da carga. Para se obter um alto grau de intercalação e/ou esfoliação das nanocargas, os elementos de configuração da extrusora de rosca dupla têm que promover misturas dispersivas e excelente capacidade de misturas distributivas.

Geralmente, a mistura dispersiva (alta tensão de cisalhamento) fornece uma rota importante no estágio de intercalação, mas a mistura distributiva promove alta taxa de cisalhamento, elevado tempo de residência e alta força elongacional sendo fortemente requerida no estágio de esfoliação. É importante também ressaltar a estabilidade térmica das argilas e dos modificadores orgânicos para a sua organofilização. Recentemente outros processos de produção mais econômicos para o desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos têm sido desenvolvidos. Estes processos são modelos de produção de nanocompósitos pela realização da fácil intercalação e esfoliação entre as camadas das argilas sem necessariamente fazer um pré-tratamento na superfície das cargas e, também, sem a necessidade de preparação de concentrados, apenas pela adição direta dos componentes.

Freitas e Demarquette (2008) prepararam nanocompósitos de poli (tereftalato de butileno) (PBT) e argilas montmorilonitas nacionais. O sal quaternário de amônio usado foi o Praepagen WB (cloreto de estearil dimetil amônio) e um sal quaternário a base de fosfônio (cloreto de benzil trifenil fosfônio) para a modificação da argila. Para efeito de comparação, nanocompósitos de PBT e a argila comercial Cloisite 20A foram também preparados. Os sistemas foram processados em uma extrusora de rosca dupla a 150 rpm e a 235 °C. A estabilidade térmica dos sais em estudo foi analisada por termogravimetria e o estado de dispersão dos sistemas foi avaliado por difração de raios-X, microscopia eletrônica de transmissão e por medidas reológicas. As propriedades mecânicas sob tração e impacto foram também verificadas. Observou-se que as argilas nacionais modificadas com os sais de amônio na preparação de nanocompósitos apresentaram propriedades similares às daquelas dos nanocompósitos com a argila comercial. Quando a argila foi modificada com o sal fosfônio observou-se estabilidade térmica superior às demais, porém não foram verificados nanocompósitos com morfologia esfoliada.

**CAPÍTULO IV****ETAPA EXPERIMENTAL****4.1 Introdução**

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

**4.2 Materiais****4.2.1 Argilas**

As argilas ativadas sodicamente utilizadas foram a 1346, fornecida pela Indústria Bentonit União Nordeste (BUN), localizada na cidade de Campina Grande – PB; a AG4 e a AN3 fornecidas pela Schumacher Insumos para Indústria, Porto Alegre-RS.

**4.2.2 Sais Orgânicos**

Foram utilizados quatro sais quaternários de amônio: O brometo de hexadecil trimetil amônio de nome comercial **Cetremide**<sup>®</sup>, fornecido na forma de pó e fabricado pela Vetec São Paulo/SP. O **Dodigen 1611**<sup>®</sup> (cloreto de alquil dimetil benzil amônio), fornecido na forma líquida com quantidade de matéria ativa presente de 50%. O **Praepagen WB**<sup>®</sup> (cloreto de estearil dimetil amônio), fornecido na forma de gel com quantidade de matéria ativa constituída de aproximadamente 75%. E o **Genamin CTAC-50ET**<sup>®</sup> (cloreto de hexadecil trimetil amônio), fornecido na forma de gel com quantidade de matéria ativa constituída de aproximadamente 50%. Os três últimos sais foram fabricados pela Clariant, Recife-PE. A Figura 4.1 mostra as estruturas moleculares dos sais usados.

O anexo A apresenta os catálogos dos sais quaternários de amônio.



#### 4.2.4 Compatibilizantes Polares

Os compatibilizantes polares usados foram o Polybond 1009 (PE-g-AA) apresentando MFI = 5 g/10min, com percentual de funcionalidade de 6% e o Polybond 3009 (PE-g-MA), MFI= 5 g/10min, com percentual de funcionalidade de 1%, ambos fornecidos pela Crompton – Aditivos para Olefínicos e Estirênicos – São Paulo/SP. A Figura 4.2 apresenta as estruturas dos compatibilizantes usados.

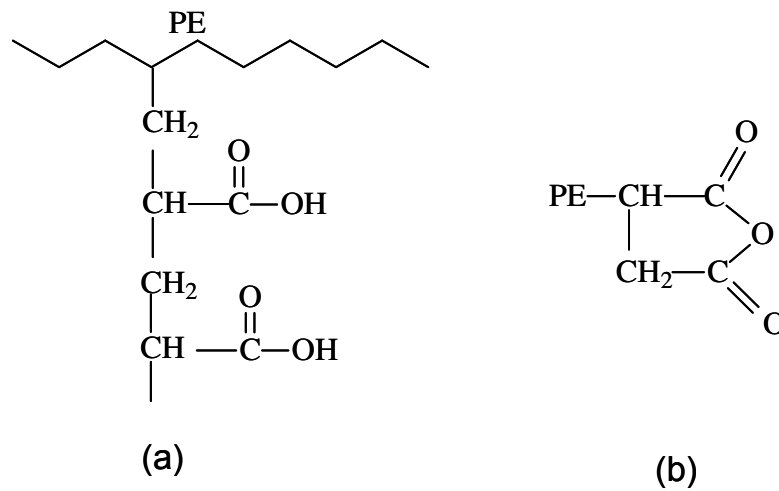


Figura 4.2: Estruturas dos compatibilizantes utilizados: a) PE-g-AA (1009); b) PE-g-MA (3009)

## **4.3 Métodos**

### ***4.3.1 Caracterização dos sais quaternários de amônio***

#### **4.3.1.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)**

A verificação da estabilidade térmica dos sais quaternários de amônio foi conduzida por calorimetria exploratória diferencial (DSC), operando-se a uma taxa de aquecimento de 10,0 °C/min e vazão de nitrogênio de 50ml/min. O ensaio teve início da temperatura ambiente até 500°C. O porta amostra utilizado foi de alumínio e o peso de amostra de aproximadamente 10mg.

As análises foram realizadas em equipamento DSC-50 SHIMADZU, pertencente à Universidade Federal da Paraíba– UFPB/Laboratório de Combustíveis e Materiais.

#### **4.3.1.2 Termogravimetria (TG)**

As análises foram conduzidas em aparelho TGA-50 SHIMADZU, pertencente a Universidade Federal da Paraíba – UFPB/Laboratório de Combustíveis e Materiais. Empregou-se cerca de 10 mg de amostra e taxas de aquecimento de 10,0°C/min e 12,5 °C/min. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 900°C, utilizando-se atmosferas de Ar e N<sub>2</sub> em vazões de 50ml/min. Os porta amostras utilizados foram de alumina.

### ***4.3.2 Caracterização das argilas***

#### **4.3.2.1 Capacidade de Troca de cátions**

Foi determinada a capacidade de troca de cátions das argilas a partir do método de adsorção de azul de metileno, descrito em Ferreira et al. (1972).

#### **4.3.2.2 Determinação do Teor de Montmorilonita**

Foram determinados os teores de montmorilonitas das amostras de argilas a fim de determinar o teor de pureza (BOTELHO, 2006).

#### **4.3.2.3 Fluorescência de raios-X (FRX)**

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

#### **4.3.2.4 Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)**

Foram realizadas no Laboratório do Centro de Tecnologia do Gás -CTGás, Natal, RN, em um equipamento simultâneo de termogravimetria (TG) e de análise térmica diferencial (DTA) da Shimadzu, com uso de vazão de 50mL/min de ar, da temperatura ambiente até 900°C, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 10°C/min em porta amostra de platina. Empregou-se cerca de 5 mg de amostra.

#### **4.3.2.5 Difração de Raios-X (DRX)**

As análises de DRX foram conduzidas em aparelho XRD-6000 Shimadzu, utilizando-se radiação  $K\alpha$  do cobre, tensão de 40KV, corrente de 30mA, varredura entre  $2\theta$  de 1,5° a 30° e velocidade de varredura de 2°/min. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Engenharia de Materiais/ CCT/UFCEG.



#### **4.3.2.6 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)**

Após submeter os núcleos presentes na amostra a uma onda de radiofrequência, os núcleos são excitados. Quando essa frequência de ressonância é retirada os núcleos voltam ao estado fundamental emitindo energia na região de radiofrequência. O processo de retorno ao equilíbrio é denominado de processo de relaxação e ocorrem dois processos de relaxação. Um desses processos é entálpico, que é a emissão de energia para a rede, denominado de spin-rede ou longitudinal. O outro processo que ocorre é entrópico, apresenta valores menores que o  $T_1$  e é denominado de  $T_2$ . O que será focado nesse trabalho é o  $T_1$ . Esse processo de relaxação irá fornecer informações importantes sobre a dinâmica molecular da amostra analisada. Essa informação é obtida pelo modo com que os núcleos relaxam o que torna possível avaliar a mobilidade molecular.

As medidas de tempo de relaxação spin-rede ( $T_1$ ) foram realizadas em um Espectrômetro Maran Ultra 23, operando-se a 23 MHz para  $^1\text{H}$ . O tempo de relaxação,  $T_1$ , foi determinado usando-se a técnica de inversão-recuperação ( $180^\circ - t - 90^\circ$ ). O pulso de  $90^\circ$  foi de 4,6  $\mu\text{s}$ .

#### **4.3.2.7 Processo de Organofilização**

Inicialmente foi preparada dispersões contendo 768ml de água destilada e 32g de argila. A argila foi adicionada aos poucos com agitação mecânica concomitante e após a adição de toda a argila a agitação foi mantida por 20 minutos. Em seguida, foi adicionada uma solução 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 2.000ml de água destilada, empregando Funil de Buchner com kitassato, acoplado a uma bomba de vácuo com pressão de 635 mmHg. Os aglomerados obtidos foram secados em estufa a  $60^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ , por um período de 48 horas. Por fim, os aglomerados secos foram desagregados com o auxílio de almofariz até a obtenção de materiais pulverulentos, os quais foram passados em peneira ABNT nº 200 ( $D = 0,074\text{mm}$ ) para serem posteriormente caracterizados.

Após a escolha de uma argila e de um sal de amônio as argilas foram organofilizadas com os teores de 100%, 125% e 150% do sal quaternário de amônio. Esses cálculos são funções da capacidade de troca de cátions da argila e do peso molecular do sal.

A Figura 4.3 ilustra o esquema das caracterizações dos sais quaternários de amônio e das argilas bentoníticas estudadas.

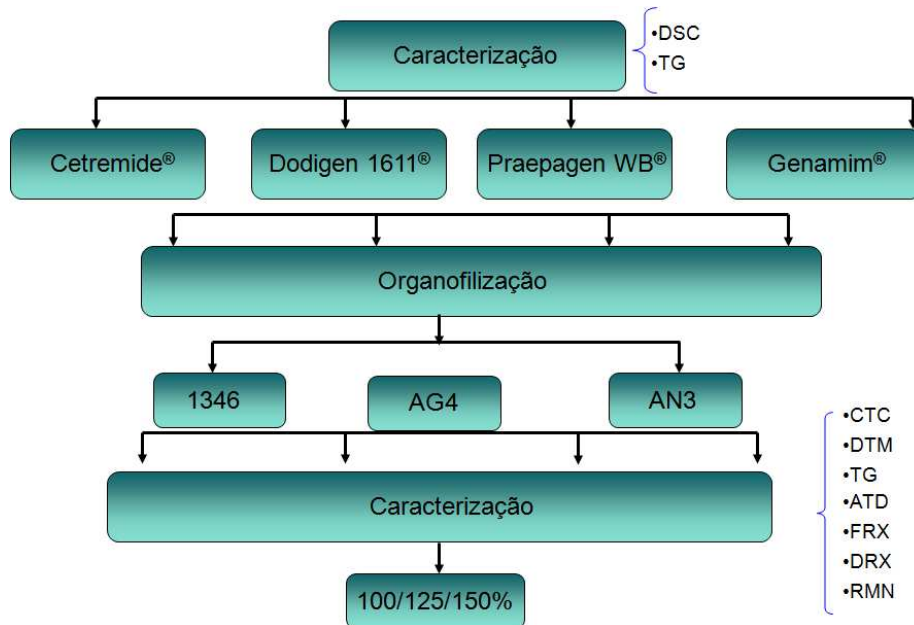


Figura 4.3: Esquema das caracterizações dos sais e das argilas bentoníticas

A metodologia a seguir consiste no processamento e caracterização dos nanocompósitos. A mesma foi desenvolvida no Laboratório de Engenharia de Materiais da UFCG e, em paralelo, utilizando-se o equipamento de mistura do Laboratório de Processamento de Polímeros do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos/SP.

#### ***4.3.3 Preparação dos Sistemas PE/Argila/Compatibilizante***

Para favorecer uma melhor dispersão na extrusora, um concentrado foi produzido (Compatibilizante polar/argila) em um misturador interno acoplado a um Reômetro de Torque da Haake Blüchler. O concentrado após ser triturado foi incorporado ao polietileno de alta densidade em uma extrusora de rosca dupla contrarrotacional, acoplada a um Reômetro de Torque da Haake Blüchler. As condições de processamento na extrusora foram de: 170 °C na 1ª zona e 200 °C nas demais zonas e na velocidade de 60 rpm. O material extrudado foi granulado e corpos de provas foram moldados por injeção a 200 °C em uma Injetora, modelo Fluidmec. A concentração utilizada foi na proporção de 91: 6: 3 (PE: PEG: MMT), definida baseada no trabalho de mestrado desenvolvido (BARBOSA, 2005). A preparação dos sistemas foi realizada no Laboratório de Engenharia de Materiais-UFCG.

Dentre a perspectiva de contribuição do trabalho, é fundamental a utilização de um equipamento que possa fornecer a mistura necessária para a obtenção dos nanocompósitos. Com a finalidade de favorecer uma melhor dispersão na extrusora, um concentrado foi produzido de (PE-g-MA/argila) em um misturador interno acoplado a um Reômetro de Torque da Haake Blüchler. O concentrado obtido foi incorporado ao polietileno de alta densidade em uma extrusora de rosca dupla, modular, interpenetrante, corrotacional, modelo ZSK 30 (D = 30mm e L/D = 35), da marca Werner & Pfleiderer, pertencente ao Laboratório de Engenharia de Materiais – UFSCar. A matriz de polietileno e alguns sistemas escolhidos de nanocompósitos foram alimentados a uma taxa de 4 kg/h e processados a uma velocidade de rotação de rosca de 120 rpm. A temperatura de processamento foi de 200°C. Este valor foi mantido constante para todas as zonas de aquecimento. Para esse estudo foram utilizados dois perfis de roscas diferentes, denominados 2KB90 e ROS (Figura 4.4a e 4.4b, respectivamente). O perfil de rosca 2KB90 vem sendo

utilizado pelo grupo de processamento de Polímeros da UFSCar (ISAAC, 2006). Ele é composto de uma região de barreira do fundido no início, para garantir que a partir desse ponto todo o material esteja fundido e é composto por elementos de malaxagem KB45 seguidos por um elemento de passo reverso. O outro conjunto de malaxagem é composto por dois elementos KB90. O perfil de rosca ROS vem sendo estudado há mais tempo para a obtenção de nanocompósitos (MARINI, 2008; LOTTI et al., 2008; BERTOLINO e CANEVAROLO, 2008). O perfil é composto por uma barreira do fundido no início da rosca e por mais dois conjuntos de malaxagem. O primeiro é composto por elementos de mistura de passo direito e de passo reverso e o segundo é composto por elementos de turbina para melhorar a dispersão da segunda fase e um elemento de mistura de passo reverso.

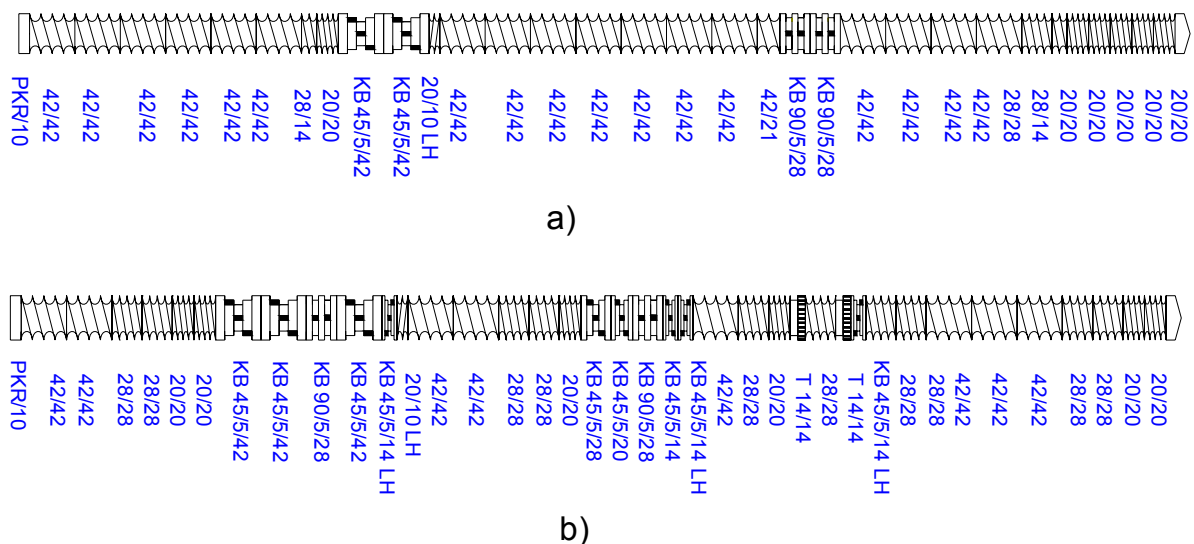


Figura 4.4: Configuração dos perfis de rosca a) 2KB90 e b) ROS

Onde:

elementos de mistura: KB 45/5/14; KB 45/5/20; KB 45/5/28; KB 45/5/42; KB 45/5/14 LH; KB 90/5/14; KB 90/5/20; KB 90/5/28.

elementos de condução: 20/20, 28/14, 28/28, 42/42, 20/10 LH.

elemento turbina: T 14/14

Os elementos com as letras LH do lado esquerdo são os elementos de passo reverso. O primeiro elemento PKR 10/10 tem que estar presente, pois ele faz a vedação do início da rosca.

As misturas entre concentrado/compatibilizante/matriz polimérica foram processados nas condições descritas anteriormente para a preparação dos sistemas. A Tabela 4.2 apresenta a nomenclatura dos sistemas estudados de acordo: com o tipo de mistura (rosca de processamento), compatibilizante polar e a quantidade de sal para organofilização da argila.

Tabela 4.2: Composição dos sistemas

<b>Nome da Amostra</b>	<b>Compatibilizante (% massa)</b>	<b>Quantidade sal (%massa)</b>
PEAD	-	-
PEAD ROS	-	-
PEAD 2KB90	-	-
	Polybond	
PE 1009 NA	1009	Argila sem modificação
PE 1009 100	1009	100
PE 1009 125	1009	125
PE 1009 150	1009	150
PE 3009 NA	3009	Argila sem modificação
PE 3009 100	3009	100
PE 3009 125	3009	125
PE 3009 150	3009	150
PE 2KB90 NA	3009	Argila sem modificação
PE 2KB90 ORG	3009	100
PE ROS NA	3009	Argila sem modificação
PE ROS ORG	3009	100

#### ***4.3.4 Caracterização dos Sistemas PE/argila/Compatibilizante***

##### **4.3.4.1 Difração de Raios-X (DRX)**

As análises de DRX foram conduzidas sob mesmas condições do item 4.3.2.5 anteriormente. Foi utilizada para determinar a ocorrência da intercalação/esfoliação das camadas da argila após incorporação ao polímero, visando-se identificar o tipo de nanocompósito formado.

##### **4.3.4.2 Termogravimetria (TG)**

As análises termogravimétricas foram conduzidas sob mesmas condições do item 4.3.2.4.

##### **4.3.4.3 Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)**

Os ensaios de Temperatura de Deflexão térmica foram realizados em um aparelho Vicat/HDT CEAST, segundo a norma ASTM – D648. Tensão de 0,45MPa, taxa de aquecimento de 120°C/ h (método A), onde o meio de imersão foi um óleo de silicone. As amostras foram condicionadas a  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  e a umidade relativa do ar a  $55 \pm 10\%$ , por pelo menos 48 horas antes da realização do ensaio. A temperatura foi determinada após a amostra ter defletido 0,25mm. Três amostras foram ensaiadas e a temperatura de deflexão térmica média, com seu respectivo desvio-padrão reportados.

##### **4.3.4.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)**

O microscópio eletrônico de transmissão utilizado foi da marca PHILIPS CM 120, operando-se a uma voltagem de aceleração de 120kV. As amostras foram retiradas do centro dos corpos de prova de impacto e preparadas através da redução de área pelo procedimento do “trimming”, em forma trapezoidal com uma área de aproximadamente  $0,5\text{mm}^2$ . 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  $-80^\circ\text{C}$ , na

amostra e na faca de diamante, sob condições criogênicas, com velocidade de corte de 0,1mm/s e espessura entre 25 a 50nm.

#### **4.3.4.5 Caracterização Mecânica**

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

O ensaio de resistência ao impacto IZOD foi conduzido em uma máquina tipo RESIL 5, 5 J da CEAST, segundo a norma ASTM D256. Os corpos de prova foram entalhados antes de terem sido submetidos ao impacto. Foram ensaiados em média 10 corpos de prova para cada composição.

#### **4.3.4.6 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 como uma velocidade de queima abaixo de um valor mínimo especificado (40mm/min). A execução é dada por corpos de prova injetados, de modo a apresentarem a normalização da Underwrites Laboratories, (Norma UL 94). As dimensões dos corpos de prova são as seguintes: 125 ± 5 mm de comprimento, 13 ± 0,5 mm de largura e espessura mínima de 3,0 ± 0,2 mm. Em média 5 corpos de prova foram testados.

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

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

Onde:

V= taxa de queima linear em mm/minuto

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

t = tempo em segundos.

O ensaio foi montado e realizado no Laboratório de Engenharia de Materiais CCT/UFCG. Um esquema simplificado para o teste é mostrado na Figura 4.5.

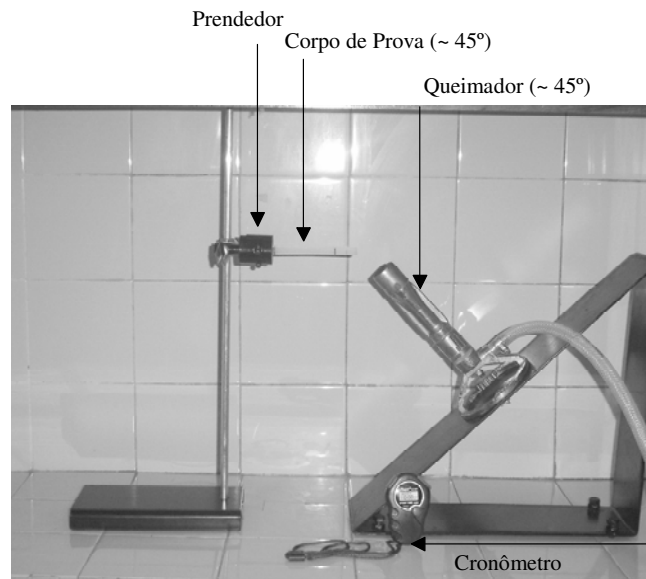


Figura 4.5: Ensaio de Inflamabilidade horizontal, UL 94 HB  
Fonte: Arquivo Pessoal

#### **4.3.4.7 Calorímetro de Cone**

Os ensaios foram realizados segundo os critérios da norma ISO 5660/ ASTM 1354. Foi medida a taxa de liberação de calor (HRR), o tempo para ignição (TTI), a relação entre ambos (TTI/HRR) e o valor médio para a taxa de liberação de calor. As dimensões das amostras foram de 100 mm x 100 mm e espessura máxima de 50 mm. O fluxo de calor empregado foi de 50 Kw/m<sup>2</sup> e as amostras ensaiadas na posição horizontal. Em média 3 corpos de prova foram testados. Os ensaios foram realizados na Politécnica de Torino no Departamento de Ciência dos Materiais e Engenharia Química, em Alessandria-Itália.

A Figura 4.6 mostra a foto dos corpos de prova da matriz de polietileno e dos nanocompósitos, respectivamente.



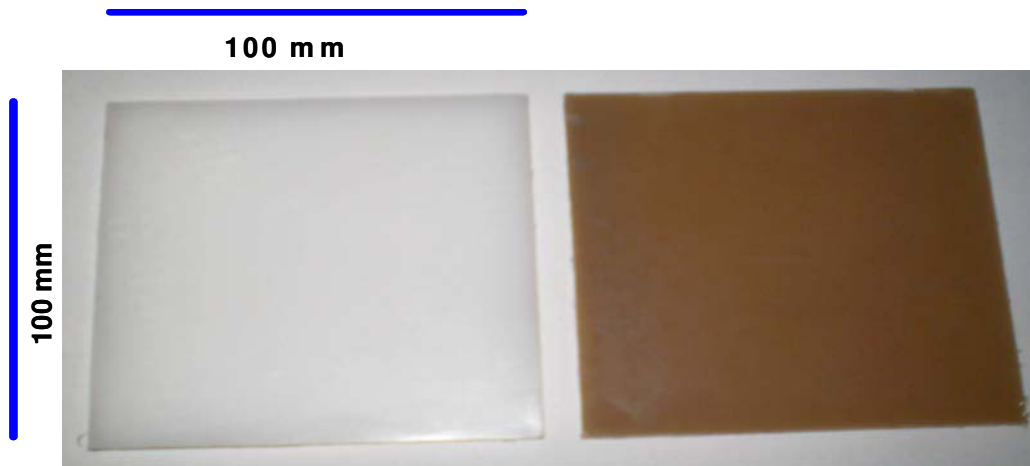


Figura 4.6: Corpos de Prova para ensaios no Calorímetro de Cone  
Fonte: Arquivo Pessoal

A Figura 4.7 mostra o modelo de um equipamento. O nome “Calorímetro de Cone” foi denominado pela forma do aquecedor cônico usado por Dr. Vytenis Babrauskas que o utilizava para irradiar amostras de dimensões 100 mm x 100 mm, com fluxos de oxigênio de até 100 kW/m<sup>2</sup>. O teste satisfaz normas, entre as quais: ISO 5660, ASTM E 1354, ASTM E 1474, ASTM E 1740, ASTM F 1550, ASTM D 5485, ASTM D 6113, NFPA 264, ENLATA ULC 135 e BS 476 Parte 15. O sistema para realização dos ensaios consiste de:

Aquecedor Cônico: com potência de 5000 W a 230 V com uma produção de calor de até 100 kW/m<sup>2</sup>. Pode ser utilizado na orientação horizontal ou vertical.

Mecanismo de Fendas: têm a função de proteger a área da amostra antes do teste, assegurando estabilidade no início do teste e prevenindo a ignição prematura da amostra.

Corpo de prova: as amostras devem possuir dimensões de 100 mm x 100 mm e espessura de até 50 mm. As amostras podem permanecer na orientação horizontal ou vertical.

Célula de carga: são calculadas medidas de massa através de uma tensão via célula de carga com precisão de 0.1g e um peso total de 2 kg. Tem a função de evitar danos de movimentos, contribuindo para estabilidade e vida longa ao equipamento.

Sistema de Ignição: é um sistema automático que em conjunto com as fendas evitam ignição prematura da amostra.

Sistema de Exaustão: fabricado de aço inoxidável. Possui controles de fluxo de 0-50g/s ajustáveis a uma resolução de pelo menos 0.1g/s. A operação normal é de aproximadamente 24 l/s.

Gás de Purga: possui diversas funções: filtrar, refrigerar, bombear e secar as colunas e fazer o controle do fluxo.

Medidores de fumaça: é um sistema de laser usando fotodiodos e um laser de Néon de Hélio de 0.5 mW, com detectores de fotografia.

Medidores de Fluxo de Calor: têm função de irradiar fluxos de calor na superfície das amostras.

Queimador de calibração: calibra a taxa de liberação de calor com metano de 99.5% de pureza.

Aquisição de Dados: através de softwares que são acoplados ao equipamento.



Figura 4.7: Modelo de um equipamento do Calorímetro de Cone  
Fonte: [www.fire-testing.com](http://www.fire-testing.com), 2008

### 5.1 Caracterizações dos Sais Quaternários de Amônio

É de grande importância conhecer os mecanismos de degradação dos sais quaternários de amônio quando analisados isoladamente e/ou na presença de argilas organofílicas e também na composição dos nanocompósitos. Os sais foram caracterizados por calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimetria (TG).

#### 5.1.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 5.1 apresenta as curvas DSC dos sais quaternários de amônio em estudo: Praepagen® (PRA), Genamin® (GEN), Dodigen® (DOD) e Cetremide® (CET).

Para o sal PRA observa-se possivelmente vaporizações primárias e secundárias a 70 °C e a 112 °C, respectivamente. Essas vaporizações são decorrentes de água e de algum solvente existente em sua formulação, pois em sua composição é encontrada a presença de 75% de matéria ativa e 25% de solventes. São observados também dois picos de decomposição em 210 °C provavelmente da perda de estrutura do C16 e a 325 °C referente possivelmente à cadeia de carbono C18, existente na estrutura do sal quaternário de amônio.

A curva DSC para o sal GEN apresenta volatilizações primárias e secundárias a 76 °C e a 100 °C, respectivamente. Aparentemente, o pico de decomposição da estrutura da matéria ativa ocorre a 260 °C. Na formulação do sal GEN é encontrado quantidade de matéria ativa constituída de aproximadamente 50% e consequentemente 50% de solventes.

Para o sal DOD observa-se a presença de volatilização a 75 °C e uma pequena intensidade em 115 °C provavelmente de uma volatilização secundária. A decomposição do sal ocorre na temperatura do pico de 200 °C. Em sua formulação é encontrada quantidade de matéria ativa constituída de aproximadamente 50%, semelhante ao sal GEN.

O CET é o sal quaternário de amônio que foi fornecido no estado sólido e observa-se que a temperatura de fusão ocorre a 115 °C e que a sua decomposição

ocorre na temperatura do pico de 270 °C, com uma presença de uma banda endotérmica a 305 °C.

Analisados por DSC verifica-se que os sais quaternários de amônio GEN e CET são mais estáveis termicamente e com valores próximos de temperaturas de decomposição. Isto se deve provavelmente, à semelhança de estruturas moleculares e ao mesmo número de carbonos existentes em suas composições (XIE et al. 2001; CERVANTES et al. 2007 e DAVIS et al. 2004). A temperatura de processamento para os nanocompósitos será de 200 °C. Então, aparentemente todos os sais com exceção do DOD poderão ser usados para a organofilização da argila e consequentemente nos sistemas de nanocompósitos PEAD/argila organofílica.

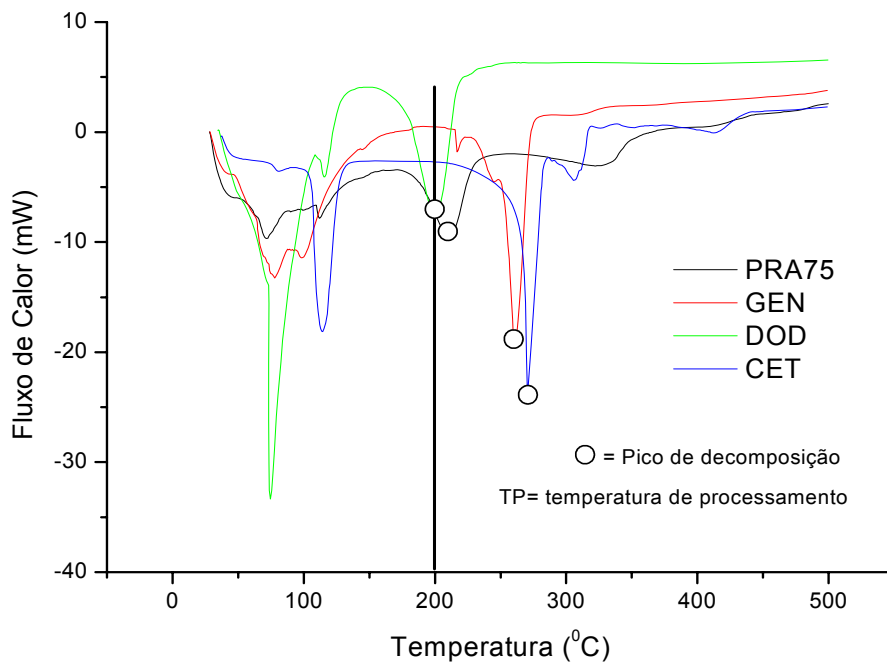


Figura 5.1: Curvas DSC obtidas para os sais quaternários de amônio

### 5.1.2 Termogravimetria (TG)

A Figura 5.2 apresenta as curvas de termogravimetria dos sais quaternários de amônio nas atmosferas de ar e em nitrogênio e também em duas taxas de aquecimento, a 10 °C/min e 12,5 °C/min. As estruturas dos sais quaternários em estudos também estão ilustradas na mesma Figura. O apêndice A apresenta as curvas detalhadas de TG e DTG dos sais em estudo.

Observa-se no geral que o comportamento é semelhante independente das taxas de aquecimento empregadas e dos gases de purga. Verifica-se que os sais à base do anion cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) começam a se degradar em temperaturas similares, enquanto o sal à base do ânion brometo ( $\text{Br}^-$ ) se degrada em temperatura superior. Estes resultados estão de acordo com os reportados anteriormente por calorimetria exploratória diferencial (DSC). Corroborando com as afirmações de Cui et al. (2008) que verificaram que o tipo de ânion pode influenciar à estabilidade térmica do sal quaternário de amônio e que os sais constituídos do ânion  $\text{Cl}^-$  são frequentemente menos estáveis do que outros tipos de ânions. O  $\text{Cl}^-$  é um forte nucleofílico e esses ânions se decompõem termicamente via substituição nucleofílica.

O sal DOD possui tamanhos de cadeias carbônicas inferiores aos sais PRA, GEN e CET, resultando provavelmente em sua menor estabilidade. Outra explicação está no fato que o sal DOD possui em sua estrutura a presença do grupo benzil que é bastante eletrofílico facilitando o ataque ao ânion cloreto. Os demais sais quaternários de amônio possuem tamanhos de cadeias carbônicas de C16, sendo o PRA constituído de uma mistura de C16 e C18. São observadas para esse sal duas etapas de decomposição, uma referente provavelmente ao C16 e a outra referente ao C18 que o torna mais estável do que o sal CET. É visto também para o sal PRA que em temperaturas acima de 300°C a estabilidade térmica é superior aos demais sais.

Cui et al. (2008) afirmaram também que os grupos benzil e metil presentes na constituição dos sais quaternários de amônio são mais susceptíveis ao ataque nucleofílico favorecendo a perda de estabilidade térmica e que o caminho predominante na decomposição dos sais puros é através do ataque do íon cloreto no grupo metil formando respectivamente amina livre e clorometano e/ou cloreto de benzil se o íon cloreto atacar o grupo benzil. Quase todos os sais de amônio investigados são líquidos iônicos que devido à sua alta polaridade facilitam as

reações. A partir de alguns resultados reportados por Cui et al. (2008), concluiu-se que os ânions cloretos poderiam ser removidos através de alguns processos de purificação ou lavagem durante a etapa de organofilização e com isso, o caminho de degradação via eliminação de Hoffmann poderia ser controlado.

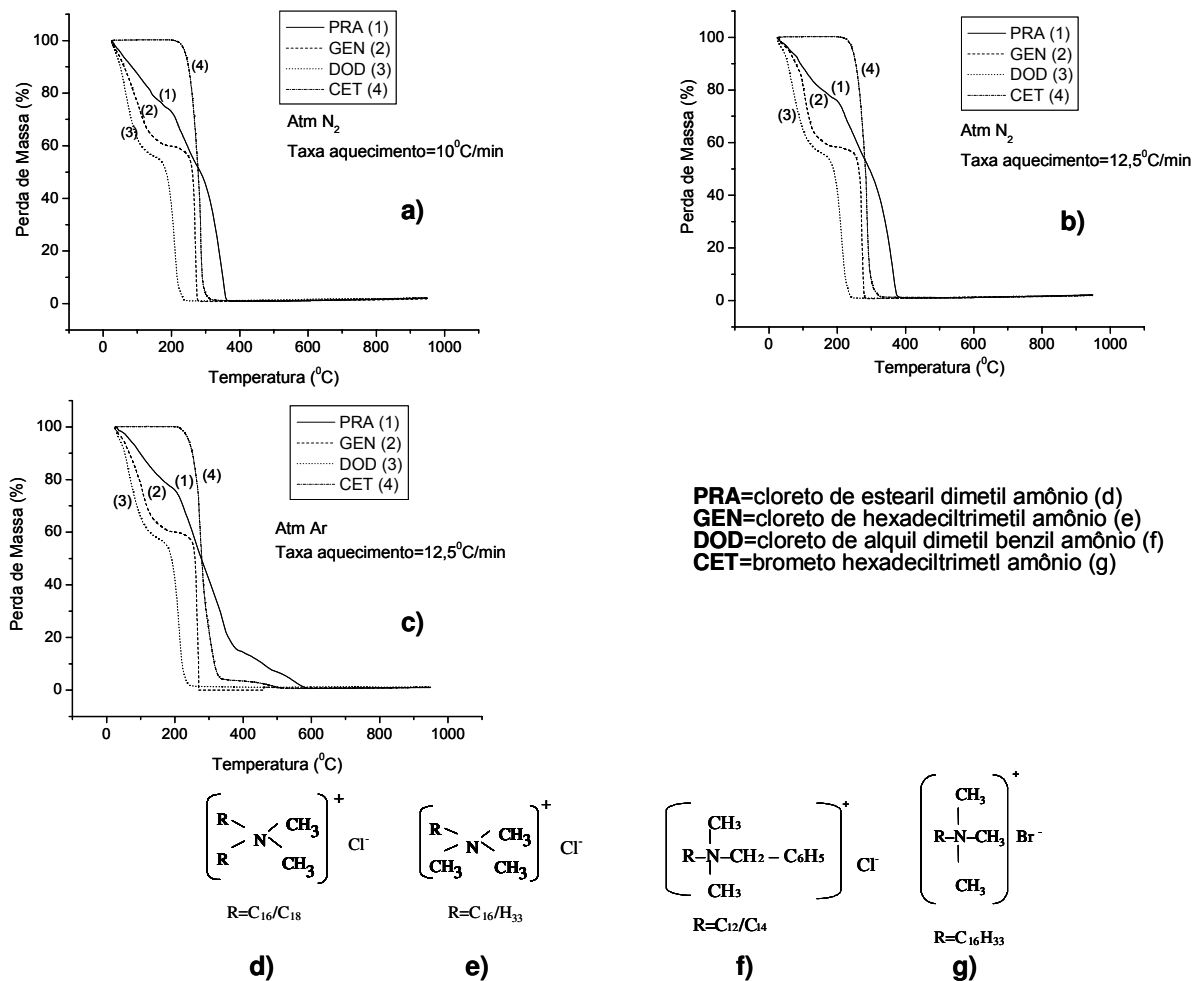


Figura 5.2: Curvas TG e estruturas moleculares dos sais quaternários de amônio

A Tabela 5.1 apresenta os valores a 10% e 50% obtidos por TG para os sais quaternários de amônio. São apresentados valores de temperaturas de degradação ( $T_{10\%}$  e  $T_{50\%}$ ), nas taxas de aquecimento de 10°C/min e 12,5°C/min e a fração de resíduo não volátil a 400°C.

Por meio do estudo das curvas de TG é possível investigar o comportamento térmico do material quando diferentes gases de purga são utilizados na realização dos ensaios. Analisando-se a Tabela 5.1, observam-se variações na temperatura

referente a 10% de degradação na taxa de 12,5°C/min de até 200°C. Já para as temperaturas referentes a 50% de degradação diferenças de aproximadamente 106°C. Quando avaliados na taxa 10°C/min foram observados variações similares de temperaturas. Verifica-se para todas as variações que o sal quaternário de amônio CET apresenta temperaturas de degradação superiores aos demais sais em estudo. Estes resultados justificam a explicação já comentada anteriormente que os sais à base do ânion cloreto (Cl<sup>-</sup>) se degradam em temperaturas inferiores enquanto o sal à base do ânion brometo (Br<sup>-</sup>) se degrada em temperatura superior.

No caso da utilização de atmosfera dinâmica de ar a degradação ocorreu a uma temperatura menor. Este comportamento já era esperado visto que o oxigênio acelera o processo de degradação térmica. É interessante observar que o percentual de resíduo a 400°C do sal de amônio PRA é de 14%, sendo este valor bastante superior aos outros sais, provavelmente devido ao elevado percentual de matéria ativa (75%) na constituição do PRA e também devido à presença de uma mistura de cadeias carbônicas de C16 e C18, este valor está de acordo com as curvas de TG onde se verificou que os demais sais de amônio possuem tamanhos de cadeias carbônicas de C16 sendo o PRA constituído de uma mistura de C16 e C18.

Tabela 5.1: Valores de temperaturas (T10% e T50%) e percentual de resíduo obtidos por TG dos sais quaternários de amônio

SAL	T10% (°C)		T50% (°C)		T10% (°C)		Resíduo em ar 400°C (%)
	12,5°C/min	10°C/min	12,5°C/min	10°C/min	12,5°C/min	10°C/min	
	Ar	N <sub>2</sub>	Ar	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	12,5°C/min Ar
PRA	93	93	275	296	84	284	14
GEN	68	78	260	266	61	262	0,23
DOD	51	53	190	190	49	185	1,35
CET	249	251	280	284	246	280	3,37

Com base na estrutura química diferenciada, apresentando maior comprimento de cadeia, temperatura de decomposição superior a do processamento dos sistemas polietileno/argila organofílica e também pelas propriedades superiores obtidas em estudos anteriormente desenvolvidos em nosso grupo de pesquisa, o sal PRA foi o escolhido para dar continuidade ao projeto.

## 5.2 Caracterizações das argilas

### 5.2.1 Capacidade de Troca de Cátions (CTC)

O resultado da CTC das argilas é um fator muito importante na escolha das bentoníticas a serem tratadas com os sais quaternários de amônio posteriormente. A Tabela 5.2 apresenta os resultados da CTC das argilas em estudo. Observa-se que a argila 1346 possui o maior valor de CTC correspondendo a 90meq/100g de argila. De acordo com a literatura (CHO e PAUL, 2000) quanto maior a CTC, maior será a troca de sódio, presente nas galerias das bentoníticas, por íons alquil amônio. Este tipo de troca iônica é muito importante visto que os íons permutáveis influenciam fortemente nas suas propriedades físico-químicas e nas suas aplicações tecnológicas (ODOM, 1984). Estes íons trocáveis podem ser orgânicos e/ou inorgânicos (SANTOS, 1989).

O resultado obtido para a CTC das argilas está coerente com os dados de CTC de um argilomineral esmectítico. Os baixos valores das argilas AG4 e AN3 são provavelmente devido à baixa pureza destas argilas observada no cálculo do teor de montmorilonita que será apresentado logo a seguir.

Tabela 5.2: Capacidade de troca de cátions das bentoníticas

<b>ARGILA</b>	<b>CTC (meq/100g de argila)</b>
<b>1346</b>	90
<b>AG4</b>	74
<b>AN3</b>	72



### 5.2.2 Determinação do Teor de Montmorilonita

O teor de pureza significa o percentual real de montmorilonita presente nas argilas. O teor de impureza representa a presença de quartzo, felsdpato, mica,  $\text{CaCO}_3$  e outras impurezas existentes nas bentoníticas. Observa-se na Tabela 5.3 que a argila 1346 apresenta o maior valor de pureza correspondente ao valor de 97,05% e conseqüentemente, menor valor de impureza em comparação com as argilas AG4 e AN3.

Tabela 5.3: Teor de Montmorilonita das bentoníticas

<b>ARGILA</b>	<b>Impureza (%)</b>	<b>Pureza (%)</b>
<b>1346</b>	2,95	97,05
<b>AG4</b>	6,96	93,04
<b>AN3</b>	8,66	91,34

### 5.2.3 Fluorescência de raios-X (FRX)

Na Tabela 5.4 estão apresentadas as composições químicas determinadas por fluorescência de raios-X das argilas 1346, AG4 e AN3 sem modificação e após organofilização com o sal quaternário de amônio PRA. Verifica-se que todas as argilas apresentam composições característica de bentoníticas.

A argila 1346 apresenta teor de ferro mais elevado do que as argilas AG4 e AN3, o que é característico das argilas do município de Boa Vista – PB, contribuindo para o abaixamento da temperatura de desidroxilação e diminuição da estabilidade térmica do material (LEITE et al. 2000). A argila AG4 apresenta elevado teor de magnésio quando comparado com as demais argilas. Este valor é compatível com os resultados de DRX que serão apresentados brevemente. A presença deste óxido indica que a argila AG4 foi produzida a partir de condições mineralógicas diferentes que a 1346 e AN3. De acordo com o fabricante da AG4, esta é uma montmorilonita retirada de regiões vulcânicas, rica em sais minerais silício e magnésio. Sua principal aplicação é na elaboração de tintas e vernizes por apresentar melhor comportamento reológico durante a aplicação, aumentando assim o rendimento do dispersor por ajuste da viscosidade na massa de origem, entre outras aplicações. Provavelmente foi utilizada para a produção da AG4 uma variedade mineralógica mais nobre apresentando teor mais elevado de MgO.

Segundo Amorim e Pereira (2003), a variedade mineralógica mais nobre de Boa Vista - PB encontra-se praticamente esgotada, sendo provavelmente utilizada na produção de bentoníticas sódicas para finalidades industriais que requerem melhor comportamento reológico como para uso nos fluidos de perfuração.

É importante observar para as argilas sem modificação a presença do sódio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) e após organofilização a sua inexistência. Este dado evidencia que houve uma troca eficiente dos cátions sódio da bentonítica pelos cátions do cloro e também pelo aumento do percentual de Cl após organofilização para todas as argilas estudadas, demonstrando a presença do cátion quaternário de amônio nos espaços interlamelares da argila.

Tabela 5.4: Composição química das argilas sem modificação e após organofilização obtida por meio da técnica de Fluorescência de raios-X

Determinações	1346	1346ORG	AG4	AG4ORG	AN3	AN3ORG
(%)						
<b>SiO<sub>2</sub></b>	60,75	61,03	63,43	66,46	64,24	66,06
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	17,77	19,16	19,66	19,85	22,35	22,88
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>12,79</b>	12,79	2,20	2,16	7,18	6,65
<b>CaO</b>	2,60	2,12	6,49	5,14	2,37	1,33
<b>MgO</b>	2,10	1,91	<b>4,99</b>	4,30	0,65	0,51
<b>TiO<sub>2</sub></b>	1,31	1,42	0,35	0,33	0,61	0,61
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>1,14</b>	---	<b>1,34</b>	---	<b>1,19</b>	---
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,84	0,72	0,90	0,81	0,78	0,68
<b>Cl</b>	<b>0,22</b>	<b>0,44</b>	<b>0,33</b>	<b>0,81</b>	<b>0,18</b>	<b>0,93</b>
<b>SO<sub>3</sub></b>	0,12	0,12	0,07		0,18	0,08
<b>MnO</b>	0,07	0,07	0,05		0,08	0,08
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,07	0,08	0,06			
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,06					0,05
<b>CuO</b>	0,05	0,07	0,03	0,04	0,04	0,03
<b>ZnO</b>	0,04	0,04	0,02	0,02	0,02	0,03
<b>SrO</b>	0,04	0,03	0,04	0,03	0,03	0,02
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	0,03	0,02	0,03	0,03	0,07	0,06
<b>NiO</b>	0,02		0,03	0,03		
<b>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>					0,02	

### 5.2.4 Difração de raios-X

Os resultados de DRX das argilas 1346, AG4 e AN3 sem modificação e após a organofilização 1346ORG, AG4ORG e AN3ORG com o sal quaternário de amônio PRA estão apresentados na Figura 5.3, para a proporção de 100% da CTC da argila. Observa-se para as argilas não modificadas 1346, AG4 e AN3 espaçamentos basais  $d_{001}$  de 13,30 Å, 14,57 Å e 14,33 Å respectivamente, que são característicos do grupo da esmectítica presente na bentonítica.

É interessante observar para a argila AG4 a presença de um pico intenso aproximadamente em  $2\theta=10^\circ$  que corresponde ao MgO, concordando com os resultados de análise química determinados por fluorescência de raios-X que representou quase 5% da presença desse óxido. A argila AG4 é uma montmorilonita retirada de regiões vulcânicas rica em sais minerais de silício e magnésio. A concentração de determinados minerais em qualquer montmorilonita confere-lhe qualidades especiais em várias aplicações.

Após modificações, a argila 1346ORG apresentou espaçamentos basais de 12,60 Å, possivelmente devido a alguma quantidade de argila não intercalada e as distâncias de 36,78 Å e 18,78 Å, correspondentes às reflexões basais  $d_{001}$  e  $d_{002}$  respectivamente (ARAÚJO et al. 2007). A argila AG4ORG apresentou espaçamentos basais de 12,60 Å, devido a alguma quantidade de argila não intercalada e as distâncias 39,41 Å e 18,78 Å, correspondentes às reflexões basais  $d_{001}$  e  $d_{002}$ , respectivamente. E a argila AN3ORG apresentou o mesmo comportamento que as demais com espaçamentos basais de 12,60 Å, possivelmente a alguma quantidade de argila não intercalada e as distâncias 36,17 Å e 20,62 Å, correspondentes provavelmente às reflexões basais  $d_{001}$  e  $d_{002}$ , respectivamente. Algumas explicações são possíveis para essas reflexões basais. Segundo Jordan (1949), até certo número de átomos de carbono presente no sal quaternário de amônio irá ocorrer contração de reflexão basal para um valor constante, que provavelmente seria o carbono C16 presente na constituição do sal PRA e a partir de um valor superior ao número de carbonos, a reflexão basal aumenta para um valor constante, possivelmente referente ao carbono C18. A composição química e o tamanho da cadeia determinam, portanto, a distância interplanar basal da bentonítica organofílica, bem como controlam um conjunto amplo de propriedades, especialmente adsorptivas e coloidais, que levam ao seu

grande uso industrial atual. Outra explicação seria que o aparecimento de vários espaçamentos basais durante a intercalação parece está associado à não uniformidade da distribuição dos íons de sódio entre as camadas do argilomineral esmectítico e a troca seletiva do sódio pelo cátion do sal (LEE e KIM, 2002). Isto provocaria a formação de arranjos diferentes do sal ao longo da superfície do material, com suas moléculas formando camadas laterais, simples ou duplas em algumas regiões, e arranjos estendidos parafínicos, em camada simples ou dupla.

Todos os resultados indicam a intercalação dos íons de amônio do sal estudado dentro das camadas de silicato e expansão do espaçamento basal  $d_{001}$ , isto é, as argilas em estudo apresentaram deslocamentos do ângulo de  $2\theta$  para ângulos menores, indicando que a argila foi organofilizada.

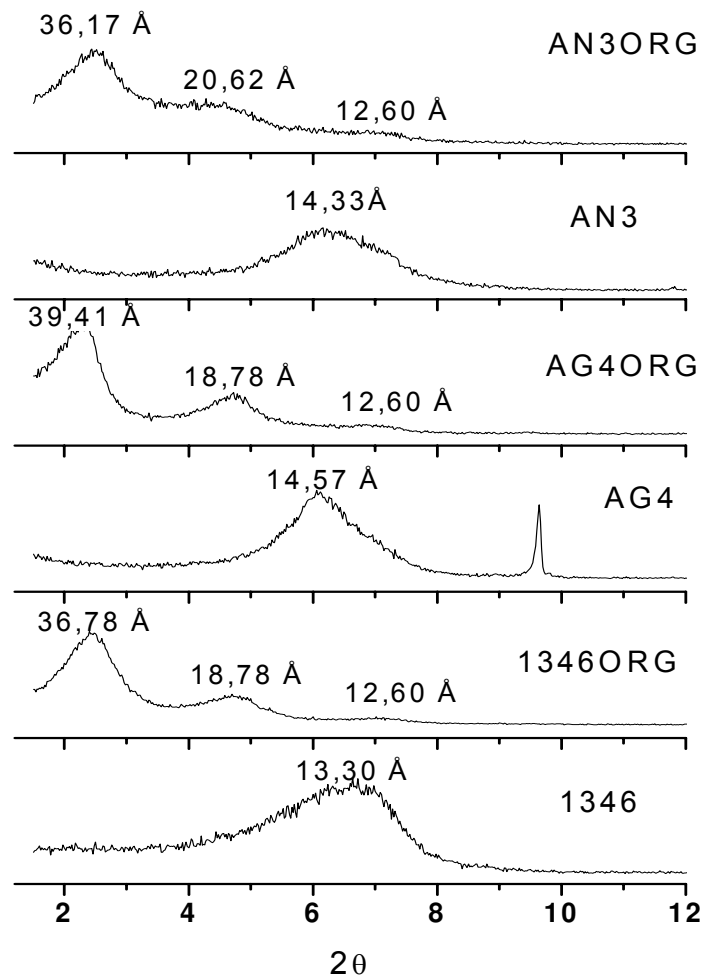


Figura 5.3: Difractogramas das argilas 1346, AG4 e AN3 sem modificação e após organofilização, na proporção de 100% da CTC da argila

Por possuir maior capacidade de troca de cátions e pelo teor de montmorilonita presente, em comparação as demais, a argila escolhida foi a 1346 para dar continuidade ao projeto. A argila foi organofilizada usando três teores do sal de amônio: 100%, 125% e 150%. Os teores de sais foram variados para obtenção de argilas organofílicas e melhorar o caráter orgânico.

A Figura 5.4 apresenta as curvas de DRX da argila 1346 sem modificação e após organofilização com percentuais do sal PRA nas proporções de 100%, 125% e 150% da CTC da argila. Observaram-se espaçamentos máximos para as argilas 1346-100, 1346-125 e 1346-150 de 36,78 Å; 37,40 Å e 40,49 Å, respectivamente. Estes espaçamentos correspondem à distância basal  $d_{001}$ . A presença de dois espaçamentos basais corresponde à intercalação do sal independente do seu teor. Quando se aumentou a quantidade de sal observou-se um aumento gradual no grau de dispersão da argila, conduzindo em alguns casos (1346-150) a delaminação do argilomineral. Espaçamentos basais maiores que 40 Å indicam que a argila quando tratada com PRA a 150% da CTC ficou acima do limite da delaminação do argilomineral. As camadas expandidas acima de 40 Å são menos estáveis que aquelas com expansões menores que 40 Å e que também apresentaram uma estrutura regular de empilhamento (LEE e KIM, 2002). Assim, se cátions em grandes quantidades (superiores à CTC) são utilizados no tratamento de organofilização a possibilidade de delaminação da argila é maior o que facilitará a produção de nanocompósitos argila organofílica-polímero.

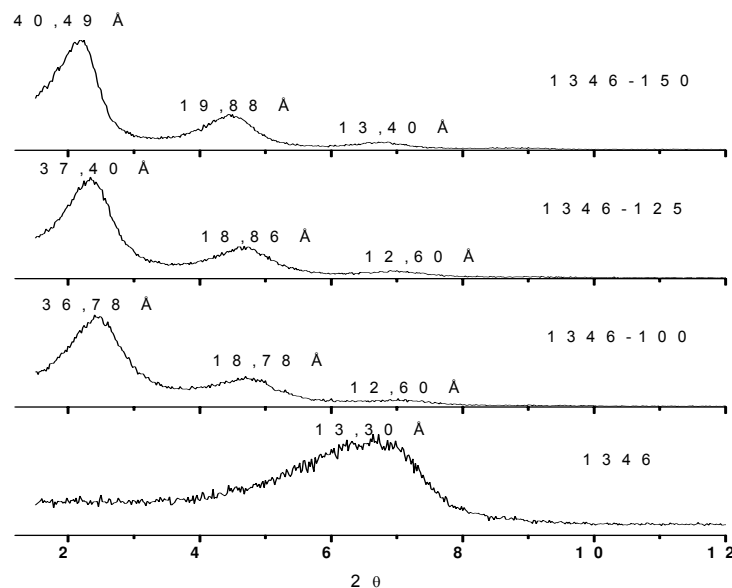


Figura 5.4: Difratomogramas da argila 1346 sem modificação e após organofilização com percentuais de sal PRA nas proporções de 100%, 125% e 150% da CTC da argila

### 5.2.5 Termogravimetria (TG)

A Figura 5.5 apresenta as curvas termogravimétricas da argila 1346 sem modificação e após organofilização com percentuais do sal PRA nas proporções de 100%, 125% e 150% da CTC da argila nas atmosferas de ar e N<sub>2</sub>, respectivamente.

Em atmosfera de ar, observa-se para a argila sem modificação a ocorrência de duas etapas de decomposição: uma referente à perda de água adsorvida entre 20°C e 105°C e a outra entre 360°C a 580°C, correspondente à desidroxilação do argilomineral. Para as argilas modificadas e com os diferentes teores de sais, observam-se quatro etapas de decomposição referentes à decomposição do sal de amônio: entre 200°C a 280°C, relativas à decomposição inicial do sal e entre 290°C a 406°C a decomposição final, provavelmente da parte do carbono C16 presente na constituição do sal PRA, visto que é menos estável que a parte do carbono C18 que ocorre entre 420°C a 605°C e 620°C a 755 °C. Estes resultados estão de acordo com a curva de TG do sal PRA quando analisada na sua forma isolada no item 5.1.2.

Em atmosfera de N<sub>2</sub>, observa-se para a argila sem modificação aproximadamente as mesmas ocorrências quando avaliadas em atmosfera de ar: uma faixa de decomposição referente à perda de água adsorvida entre 21°C e 101°C e a outra faixa entre 376°C a 600°C, correspondente à desidroxilação do argilomineral. Já para as argilas modificadas com os diferentes percentuais de sais, observam-se três etapas de decomposição, iniciando-se em 200°C até 369°C, provavelmente referente à decomposição da parte do carbono C16 presente na constituição do sal PRA e, entre 375°C a 500°C e 520°C a 890°C, relacionadas à parte do carbono C18.

O apêndice B apresenta as curvas detalhadas de TG e DTG da argila 1346 sem modificação e após organofilização com percentuais do sal PRA nas proporções de 100%, 125% e 150% da CTC da argila na atmosfera de ar e nitrogênio respectivamente.

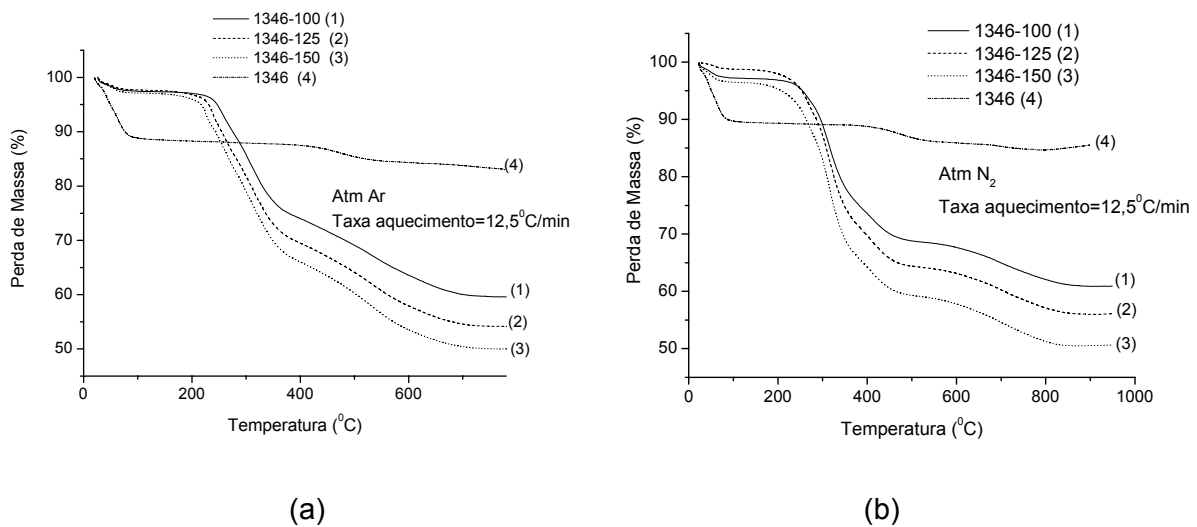


Figura 5.5: Curvas TG das argilas 1346 sem modificação e após organofilização com três diferentes percentuais de sal PRA, em atmosferas de ar (a) e nitrogênio (b)

Por meio das análises de termogravimetria foram calculados também os teores de água e teores de sal orgânico incorporado. Os resultados estão apresentados nas Tabelas 5.5a (atmosfera de ar) e 5.5b (atmosfera de N<sub>2</sub>). Verifica-se que o teor de água para a argila não modificada foi superior ao teor da argila após organofilização. Estes resultados evidenciam que o caráter hidrofílico da argila foi reduzido. Os valores referentes aos teores de sais orgânicos foram gradativos quando aumentados os percentuais do sal PRA, e conseqüentemente maiores teores de sais orgânicos foram observados para a argila 1346-150, com teores de 43,86% e 43,06% em atmosferas de ar e N<sub>2</sub>, respectivamente. Estes resultados confirmam a eficácia na organofilização.

No geral, verifica-se que a argila 1346-100 é mais estável do que as demais argilas, ou seja, não é necessário aumentar o percentual de sal orgânico para organofilização das argilas, provavelmente porque ocorre uma saturação entre as camadas delas.

No caso da utilização de atmosfera dinâmica de ar, os teores foram superiores aos valores em atmosfera de N<sub>2</sub>. Este comportamento já era esperado visto que o oxigênio acelera o processo de degradação térmica aumentando os percentuais de perdas.



Tabela 5.5a: Teores de água e sal orgânico em atmosfera de Ar

<b>Argila</b>	<b>Teor de água (%)</b>	<b>Teor de sal (%)</b>
1346	10,86	ausente
1346-100	2,02	34,35
1346-125	2,20	40,24
1346-150	2,95	43,86

Tabela 5.5b: Teores de água e sal orgânico em atmosfera de N<sub>2</sub>

<b>Argila</b>	<b>Teor de água (%)</b>	<b>Teor de sal (%)</b>
1346	10,30	ausente
1346-100	2,74	33,31
1346-125	1,23	39,63
1346-150	2,90	43,06

### 5.2.6 Análise Térmica Diferencial (ATD)

A Figura 5.6 mostra as curvas de ATD da argila sem modificação 1346 e após organofilização 1346-100. Observa-se para a argila 1346 a presença de um pico endotérmico entre 20°C e 112°C referente à perda de água livre, um outro pico largo endotérmico entre 370°C e 650°C correspondente à desidroxilação do argilomineral.

Verifica-se para a argila organofílica 1346-100 um pico endotérmico na faixa de 20°C a 90°C atribuído à perda de água livre. Entre 200°C a 400°C, verifica-se a presença de dois picos exotérmicos, em 200°C a 240°C, referentes à decomposição inicial e entre 272°C a 400°C, devido à decomposição final da parte do carbono C16 presente na composição do sal PRA. A faixa entre 500°C a 800°C está relacionada à decomposição da parte do C18. Estas decomposições são devidas à liberação da água residual e combustão da parte orgânica proveniente do sal e caracterizada principalmente pelo largo pico ou banda (LAGALY, 1982).

Todos estes resultados estão coerentes e comprovam as análises realizadas por termogravimetria e DSC comentadas anteriormente.

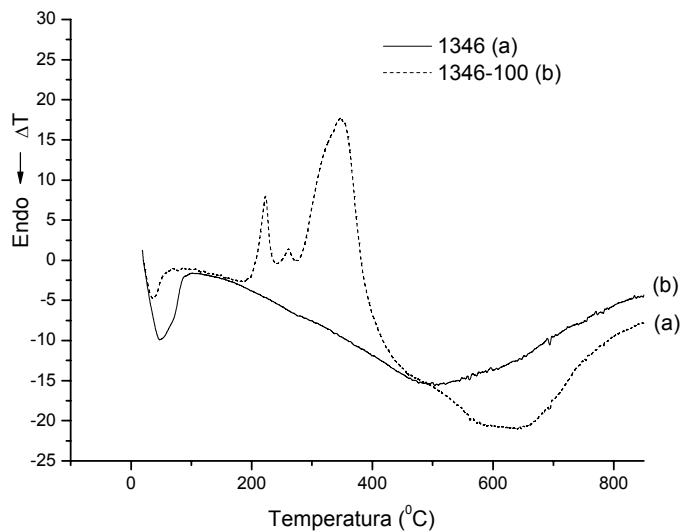


Figura 5.6: Curvas DTA das argilas 1346 (a) e 1346-100 (b)

### 5.2.7 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

O conhecimento do comportamento dinâmico molecular é muito importante para avaliar as propriedades e a interação entre os componentes. Este tipo de informação pode ser obtido por ressonância magnética nuclear no estado sólido. A RMN possui várias técnicas, e uma delas é a RMN de baixo campo, que pode ser usada para determinar o tempo de relaxação spin-rede ( $T_1H$ ), através da seqüência de pulso tradicional de inversão-recuperação e com estes resultados podem ser obtidas informações detalhadas da mobilidade em nível molecular.

A Tabela 5.6 apresenta os valores do tempo de relaxação  $T_1H$ , intensidade e número de domínios para a argila sem modificação e após organofilização com percentuais do sal PRA nas proporções de 100%, 125% e 150% da CTC da argila. Os menores valores de  $T_1H$  representam regiões de alta mobilidade, como é o caso da água. Já os valores medianos, representam regiões amorfas com maior liberdade e os valores mais altos são devidas às regiões de mobilidade mais restrita, que podem ser característicos de regiões amorfas rígidas (devido à formação de agregados) ou regiões cristalinas.

Os resultados mostrados na Tabela 5.6 revelam que houve alterações na mobilidade da argila com a adição do sal de amônio, devido os diferentes valores obtidos. Os maiores valores da intensidade que se encontram em negrito indicam que o respectivo tempo de relaxação faz parte do domínio que controla o processo de relaxação. Os valores encontrados para a amostra 1346 são diferentes para as amostras após organofilização com os percentuais de sais. O tempo que controla a relaxação das argilas organofilizadas é intermediário, enquanto para a argila sem modificação ( $T_1H = 0,3ms$ ) é o mais móvel. Pode-se ainda observar que para as amostras organofilizadas, o valor do  $T_1H$  dominante aumentou quando foi aumentado o percentual do sal quaternário de amônio. O tempo dominante da argila 1346-100 para a argila 1346-125 praticamente dobrou passando de 1,3ms para 2,5ms e triplicou para a amostra 1346-150 (3,9ms). Conseqüentemente, a mobilidade do domínio que controla a relaxação também mudou.

A argila 1346-125 possui maior mobilidade molecular em função dos menores valores do tempo de relaxação, além de possuir menos domínios, mostrando uma melhor dispersão do sal na argila em comparação com as outras argilas organofílicas. No geral, as argilas organofilizadas apresentaram valores de  $T_1H$

menores do que a argila sem modificação. Isso indica que houve aumento da mobilidade molecular entre as camadas da argila quando foi adicionado percentuais do sal PRA. Essas modificações foram causadas pelas interações criadas entre as lamelas da argila e o sal quaternário de amônio.

Tabela 5.6: Valores de  $T_1H$  obtidos por RMN de baixo campo para a argila 1346 com percentuais de sal PRA nas proporções de 100%, 125% e 150% da CTC da argila

<b>AMOSTRA</b>	<b><math>T_1H(ms)</math></b>	<b>Intensidade (%)</b>
	<b>0,3</b>	<b>89</b>
1346	5,5	10
	250	01
	0,2	28
1346-100	<b>1,3</b>	<b>53</b>
	4,4	18
	47,2	01
	0,2	30
1346-125	<b>2,5</b>	<b>64</b>
	13	06
	0,1	15
1346-150	0,8	27
	<b>3,9</b>	<b>53</b>
	20,0	05

### 5.3 Caracterizações dos Sistemas PE/argila/compatibilizante

Neste trabalho, o processamento dos nanocompósitos obtidos por meio da técnica de intercalação por fusão foi dividido em dois métodos: No método I, um concentrado (PEg/argila) foi preparado em um misturador interno. O concentrado após ser triturado foi incorporado à matriz de polietileno de alta densidade em uma extrusora de rosca dupla contrarrotacional e o material extrudado foi granulado e moldado por injeção. No método II, o concentrado obtido da mesma forma anterior foi incorporado ao polietileno de alta densidade em uma extrusora de rosca dupla, modular, interpenetrante, corrotacional e dois perfis de roscas foram empregados.

#### 5.3.1 Difração de raios-X (DRX)

Osman et al. (2005) avaliaram a influência de diferentes modificadores orgânicos para a organofilização das montmorilonitas e também uma variedade de argilas com capacidades de troca de cátions variadas. Os autores observaram valores de distâncias interplanar basal entre 18Å a 40Å para nanocompósitos de polietileno de alta densidade/argila organofílica. Os resultados de DRX e MET revelaram que estrutura esfoliada não foi encontrada. E no intuito de melhorar a tensão interfacial entre a matriz e a argila organofílica, um terceiro componente, tais como os polímeros funcionalizados, foram usados como agentes compatibilizantes para facilitar o mecanismo de intercalação. Acredita-se que o processo de dispersão dos silicatos acontece quando os polímeros funcionalizados são primeiramente intercalados dentro da argila organofílica durante o processo de intercalação por fusão, aumentando com isso a distância interplanar basal. Em seguida, quando a estrutura sofre desorganização através do processo de mistura e cisalhamento, os silicatos em camadas são finalmente esfoliados dentro da matriz polimérica.

Diante desses resultados e confirmados por outras pesquisas, o presente trabalho analisará sistemas de nanocompósitos de polietileno de alta densidade/argila organofílica (variando o teor de sal orgânico) e dois tipos de compatibilizantes polares (PE-g-MA e PE-g-AA). Para investigar a estrutura dos nanocompósitos produzidos foi utilizada a técnica de DRX, já que é uma ferramenta indispensável para avaliar a intercalação/esfoliação dos nanocompósitos.

A Figura 5.7(a) apresenta as curvas de DRX da argila 1346 após organofilização com os diferentes percentuais de sal orgânico. Os difratogramas da Figura 5.7(b) ilustram os nanocompósitos polietileno alta densidade/argila organofílica com diferentes teores de sal/PE-g-MA (PE 3009 100, PE 3009 125 e PE 3009 150). A Figura 5.8(a) refere-se aos difratogramas das argilas e a 5.8(b) os sistemas na presença do PE-g-AA (PE 1009 100, PE 1009 125 e PE 1009 150).

Observa-se para todos os sistemas de nanocompósitos com variações no percentual de sal aumentos na distância interplanar basal  $d_{001}$ , que corresponde à intercalação das moléculas de polietileno entre as camadas da argila organofílica e também a presença de dois ombros, provavelmente às distâncias basais  $d_{002}$  e  $d_{003}$ , respectivamente, que pode indicar que uma pequena parte das camadas da argila foi intercalada pelas moléculas do polímero. Essas estruturas também foram observadas por Paiva et al. (2006).

Os picos de segunda e terceira ordem também foram relatados por Lee e Goettler (2004). Segundo Souza Santos (1989), em cristalografia de raios-X não é necessário considerar a reflexão do plano (002) como segunda ordem de (001), uma vez que os planos (002) do retículo são univocamente identificados tal como qualquer outro plano (hkl). Contudo, é comum encontrarem-se referências à reflexão dos planos (002) e (003), como sendo, respectivamente, segunda e terceira ordens do plano (001). Essas mesmas observações foram vistas tanto para as argilas organofílicas quanto para os sistemas de nanocompósitos e o mesmo comportamento explicado na seção 5.2.4.

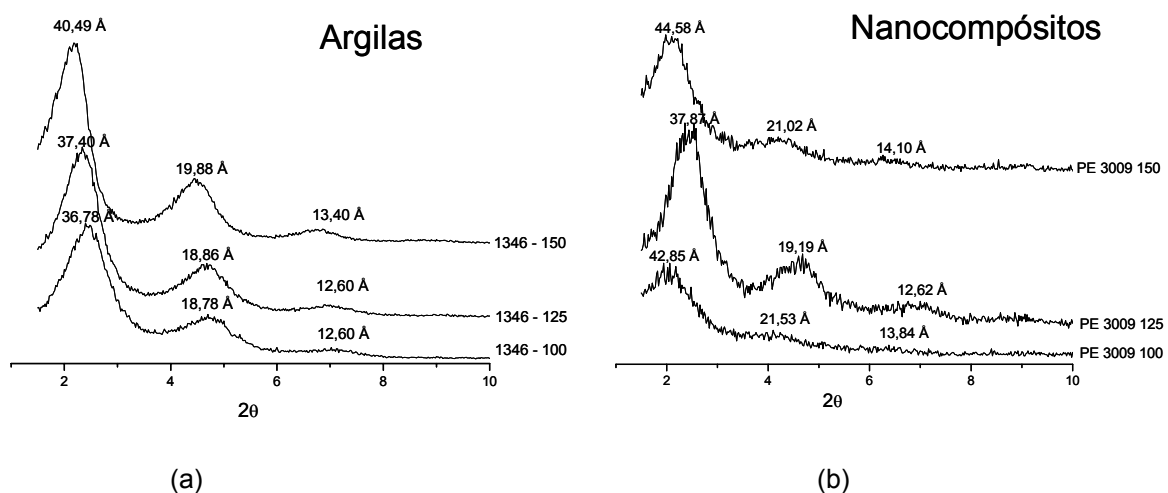


Figura 5.7: Difratogramas da argila 1346 após organofilização com variações nos percentuais de sal e dos sistemas de nanocompósitos na presença do PE-g-MA

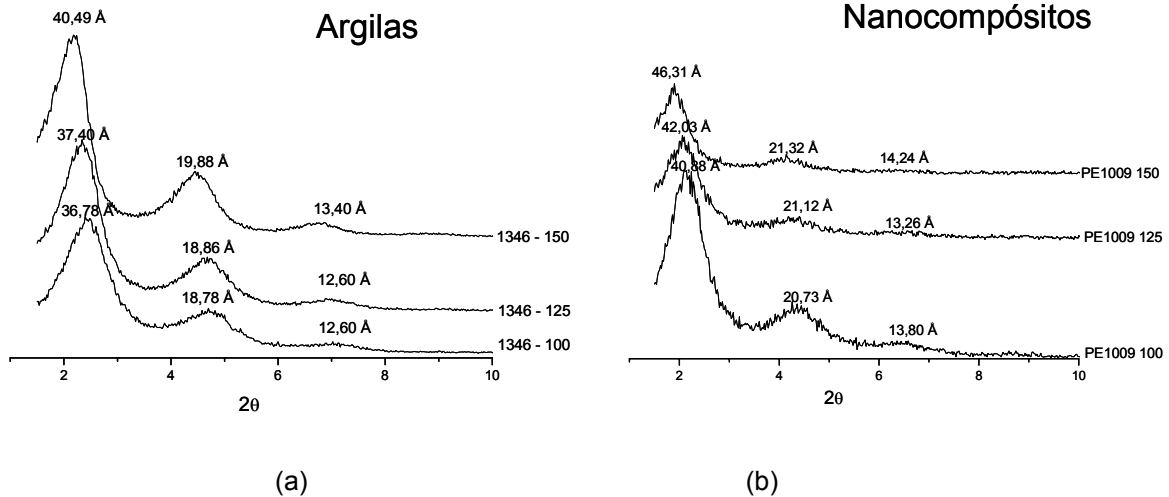


Figura 5.8: Difratomogramas da argila 1346 após organofilização com variações nos percentuais de sal e dos sistemas de nanocompósitos na presença do PE-g-AA

Os resultados da Tabela 5.7 são referentes aos sistemas com PE-g-MA. Observam-se aumentos dos espaçamentos  $d_{001}$  interlamelar para todos os nanocompósitos, indicando a formação de estruturas intercaladas. Verifica-se também que o sistema com 100% do teor de sal apresenta maior variação da  $d_{001}$  de aproximadamente  $6,07\text{Å}$ , indicando que provavelmente a capacidade de intercalação tem certo limite, não sendo necessário o emprego do surfactante acima de uma concentração ótima. Por meio desses resultados, fica evidente a expansão das camadas da argila e, conseqüentemente, isso influenciará na morfologia dos sistemas e nas propriedades finais dos nanocompósitos resultantes.

O sistema PE 3009 125 apresentou pequena variação da distância interplanar basal  $d_{001}$  em relação à distância  $d_{001}$  da argila organofílica, correspondendo a uma diferença de  $0,47\text{Å}$ . Esse comportamento deve ser atribuído a influências durante o processamento, pois foram mantidos constantes a argila, o tipo de sal quaternário de amônio e o compatibilizante polar.

Tabela 5.7: Valores das distâncias interplanar basal e variação desses valores dos sistemas PEAD/argila organofílica com os diferentes percentuais de sal orgânico/PE-g-MA

<b>Material</b>	<b>d<sub>001</sub> (Å)</b>	<b>Δd (Å)</b>
1346 -100	36,78	6,07
PE 3009 100	42,85	
1346 -125	37,40	0,47
PE 3009 125	37,87	
1346 -150	40,49	4,09
PE 3009 150	44,58	

Δd (Å)= variações das distâncias interplanar basal(sistema - argila)

A Tabela 5.8 apresenta as distâncias interplanar basal  $d_{001}$  e os sistemas com o PE-g-AA. Já para esses sistemas observa-se a ocorrência de um aumento gradual no grau de dispersão, indicando também a formação de morfologia intercalada.

Tabela 5.8: Valores das distâncias interplanar basal e variação desses valores dos sistemas PEAD/argila organofílica com os diferentes percentuais de sal orgânico/PE-g-AA

<b>Material</b>	<b>d<sub>001</sub> (Å)</b>	<b>Δd (Å)</b>
1346 -100	36,78	4,1
PE 1009 100	40,88	
1346 -125	37,40	4,63
PE 1009 125	42,03	
1346 -150	40,49	5,82
PE 1009 150	46,31	

Δd (Å)= variações das distâncias interplanar basal(sistema - argila)



É interessante verificar que o compatibilizante PE-g-MA contém 1% de funcionalidade, enquanto que o PE-g-AA contém 6% de funcionalidade, ou seja, o compatibilizante polar à base de ácido acrílico possui 6 vezes mais de funcionalidade. Mesmo assim, observa-se que o sistema PE 3009 100 apresenta maior diferença no valor da distância interplanar basal do que os demais.

Em contraste aos polímeros polares, como as poliamidas, que podem ser efetivamente esfoliadas por técnicas convencionais de processamento, para os polímeros não polares, PE e PP, a obtenção de sistemas esfoliados é dificultada. Todavia, o desenvolvimento de nanocompósitos poliolefinas/argilas têm tido um campo elevado de crescimento industrial, devido à melhoria no desempenho dessas matrizes. O caminho como resolver a diferença de polaridade entre poliolefinas e argilas é a preparação de nanocompósitos através das técnicas convencionais de processamento e o uso de compatibilizantes polares.

A estratégia mais promissora atualmente é a adição de poucas quantidades de poliolefinas funcionalizadas com anidrido maléico nos sistemas de nanocompósitos. Acredita-se que a característica polar do anidrido tem uma afinidade maior com a argila, ou seja, agindo como compatibilizante entre a matriz e a carga (HOTTA e PAUL, 2004; LU et al. 2005; MORAWIEC et al. 2005). Zhai et al. (2004) mostraram a formação de dois tipos de híbridos: sistema PE/argila organofílica e PE/argila organofílica/PE-g-MA. No primeiro sistema, a morfologia intercalada foi limitada e as partículas não foram bem dispersas. Porém, no segundo sistema a estrutura encontrada foi esfoliada como confirmada por DRX e MET.

A Figura 5.9 ilustra as curvas de DRX da argila organofílica modificada com 100% de solução do sal quaternário de amônio (1346 -100), dos sistemas processados através do método II utilizando os dois perfis de roscas, denominados 2KB90 e ROS (PE 2KB90 ORG e PE ROS ORG) e a curva do sistema de mesma composição processado através do método I (PE 3009 100).

A extrusora modular corrotacional (método II) foi utilizada para favorecer uma melhor dispersão e conseqüentemente a obtenção de estruturas esfoliadas. Porém, observa-se que esses sistemas apresentaram espaçamentos basais  $d_{001}$  inferiores à argila organofílica e ao sistema processado na extrusora rosca dupla contrarrotacional (método I), indicando que sua formação foi de um microcompósito. A Tabela 5.9 apresenta as distâncias interplanar basal  $d_{001}$  e as variações das distâncias.

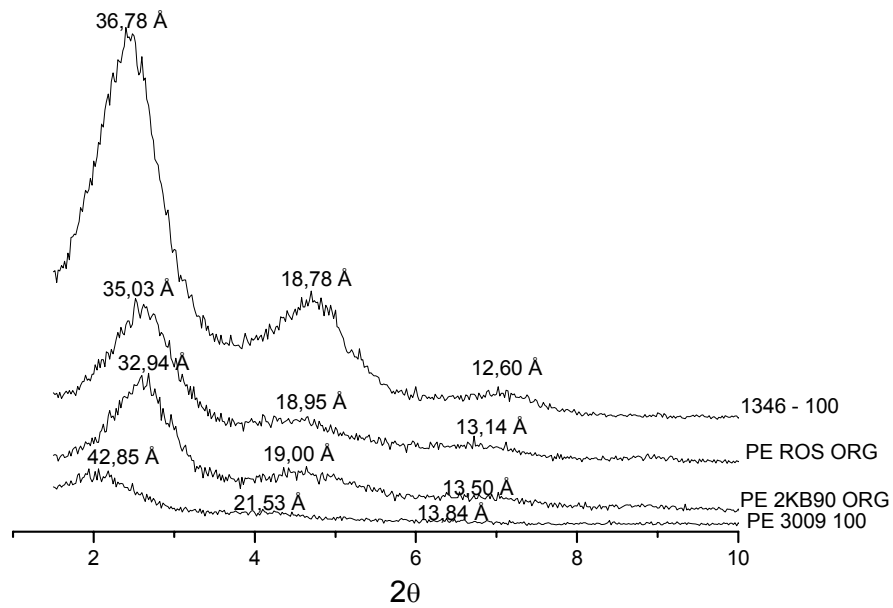


Figura 5.9: Difratogramas da argila 1346-100 e dos sistemas PE/argila/PE-g-MA processados nas duas extrusoras: modular corrotacional (2KB90 e ROS) e contrarrotacional (PE 3009 100)

Tabela 5.9: Valores das distâncias interplanar basal e variação desses valores dos sistemas processados nas duas extrusoras

Material	$d_{001}$ (Å)	$\Delta d$ (Å)
1346 -100	36,78	6,07
PE 3009 100	42,85	
1346 -100	36,78	↓3,84
PE 2KB90 ORG	32,94	
1346 -100	36,78	↓1,75
PE ROS ORG	35,03	

$\Delta d$  (Å) = variações das distâncias interplanar basal (sistema - argila)

A hipótese mais provável para esse comportamento é que pode ter ocorrido o escape do cátion orgânico das camadas de argila durante o processamento ou quebra de ligações entre a superfície dos silicatos da argila e o sal quaternário de amônio devido ao efeito de degradação térmica durante o processamento na extrusora modular, diminuindo assim o espaçamento basal entre as camadas da argila. Este comportamento também foi observado por Lee e Goettler (2004).

Em relação a variedades de estudos relacionados nas condições de processamento para obtenção de nanocompósitos, Dennis et al. (2001) prepararam um esquema simplificado para entender o processo de esfoliação ocorrido durante a intercalação por fusão. A Figura 5.10(a) é baseada na relação entre a compatibilidade química dos componentes envolvidos (tratamento da argila, agentes polares e matriz polimérica) e as condições de processamento. Três casos diferentes são mostrados: No caso 1, a dependência química dos componentes, ou seja, quando o tratamento químico da argila e da matriz é obtido com sucesso, pode-se observar a formação de nanocompósitos esfoliados. No caso 2, é obrigatória a compatibilidade da argila e da matriz polimérica e também a presença da otimização das condições de processamento para a formação de estrutura esfoliada. Finalmente no caso 3, não há aparentemente compatibilidade dos componentes e mesmo com a otimização do processamento a estrutura apresenta morfologia intercalada com a presença de tactóides.

Dennis et al. (2001) também apresentam possíveis caminhos de delaminação (5.10b), e que mesmo aumentando a intensidade de cisalhamento não é suficiente para atingir a esfoliação. A parte 2 mostra que as cadeias do polímero entram nas galerias da argila, aumentando o espaçamento basal. Este caminho não requer alta intensidade de cisalhamento, mas envolve a difusão do polímero para dentro das galerias (devido também à afinidade química e física do polímero com a superfície da argila).

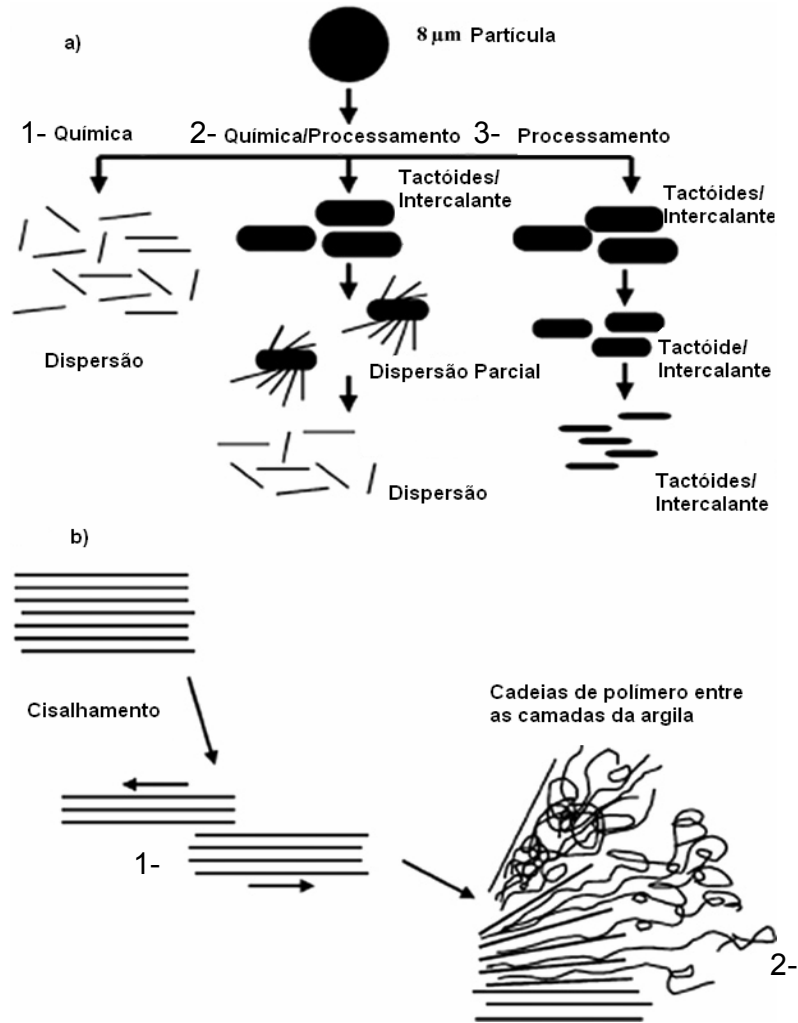


Figura 5.10: Mecanismo proposto para a dispersão das camadas de argila dentro das cadeias de polímero durante o processamento. Parte (a) ilustração dos três casos envolvendo as condições químicas e de processamento no processo de mistura. Parte (b) ação do cisalhamento no processamento (DENNIS et al. 2001).

### 5.3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As micrografias eletrônicas de transmissão apresentadas nesta seção são representativas dos sistemas de nanocompósitos observados neste trabalho. As fotomicrografias foram selecionadas através do aspecto geral encontrado para cada uma das amostras em algumas regiões. As imagens de MET têm o objetivo de mostrar as diferentes morfologias existentes nos nanocompósitos. Esta técnica permite correlacionar a morfologia dos nanocompósitos com as propriedades dos mesmos.

A Figura 5.11 apresenta fotomicrografias de MET dos sistemas polietileno/PE-g-MA/argila sem modificação (PE 3009 NA), processados através do método I. Observam-se grandes aglomerados de argila e praticamente ausência de estruturas intercaladas e esfoliadas. Este comportamento está relacionado à fraca afinidade da argila sem modificação com a matriz polimérica e/ou compatibilizante.

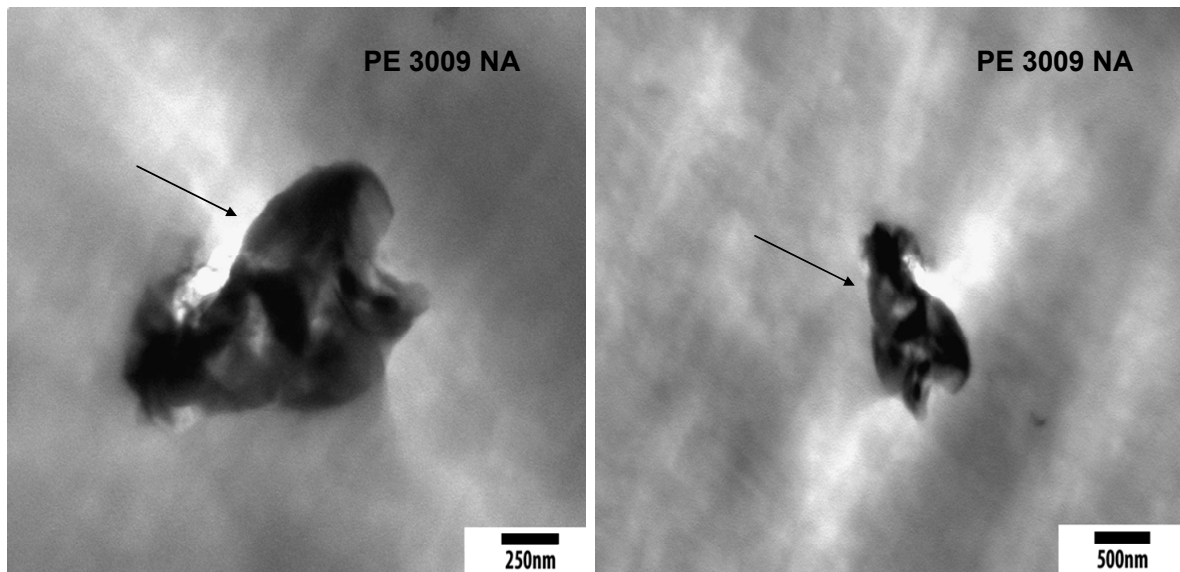


Figura 5.11: Fotomicrografias de MET dos sistemas PE 3009 NA: Regiões de agregados

As Figuras 5.12, 5.13 e 5.14 representam as fotomicrografias dos sistemas de polietileno de alta densidade/PE-g-MA/argilas modificadas com os diferentes percentuais de soluções de sal de amônio (100%, 125% e 150%). Os sistemas foram processados através do método I. Observa-se que o aumento do teor de sal e a presença do compatibilizante polar têm favorecido à dispersão da argila na matriz

polimérica, com a presença de regiões intercaladas e parcialmente esfoliadas, conforme também observado por DRX. Este comportamento tem corroborado com Wang et al. (2001) e Zhai et al. (2004), uma vez que a presença do PE-g-MA e da argila organofílica promoveu a esfoliação quando comparado ao sistema sem agente compatibilizante. A forte interação entre o PE-g-MA e as camadas de silicato pode ter causado uma melhor dispersão da argila na matriz de polietileno. Estes resultados corroboram com Minkova et al. (2009) e revelaram a importância do estudo das morfologias através de DRX e MET.

Os resultados observados por MET demonstram que a argila ficou bem dispersa na matriz e a presença de uma estrutura híbrida intercalada e parcialmente esfoliada pode contribuir para as propriedades gerais dos nanocompósitos obtidos.

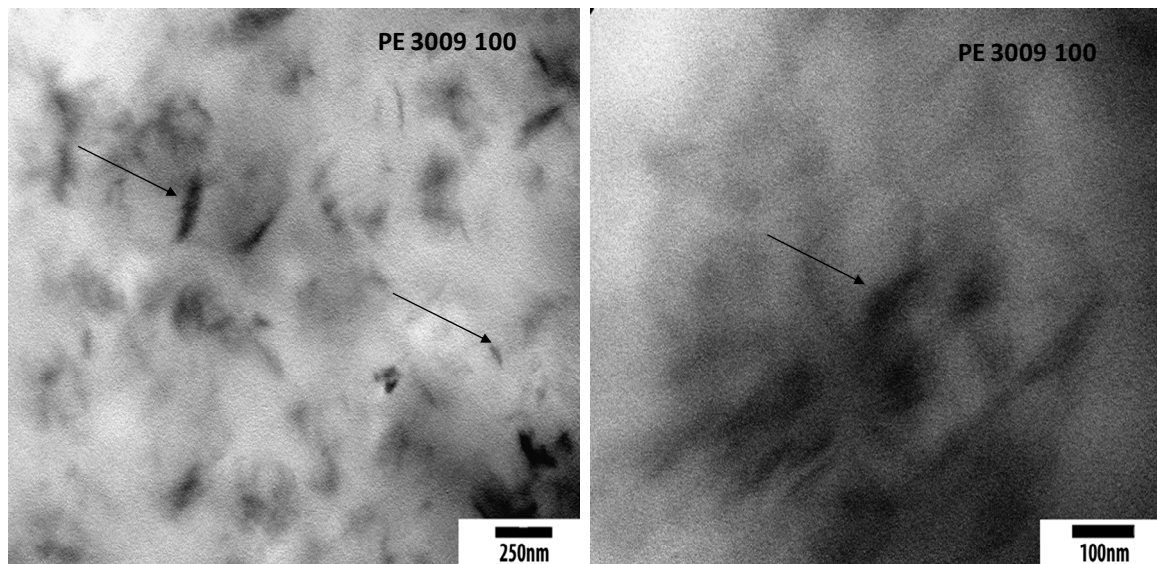


Figura 5.12: Fotomicrografias de MET dos sistemas PE 3009 100: Detalhe de pequenas partículas de regiões intercaladas e presença de regiões de esfoliação são mostrados por meio das setas

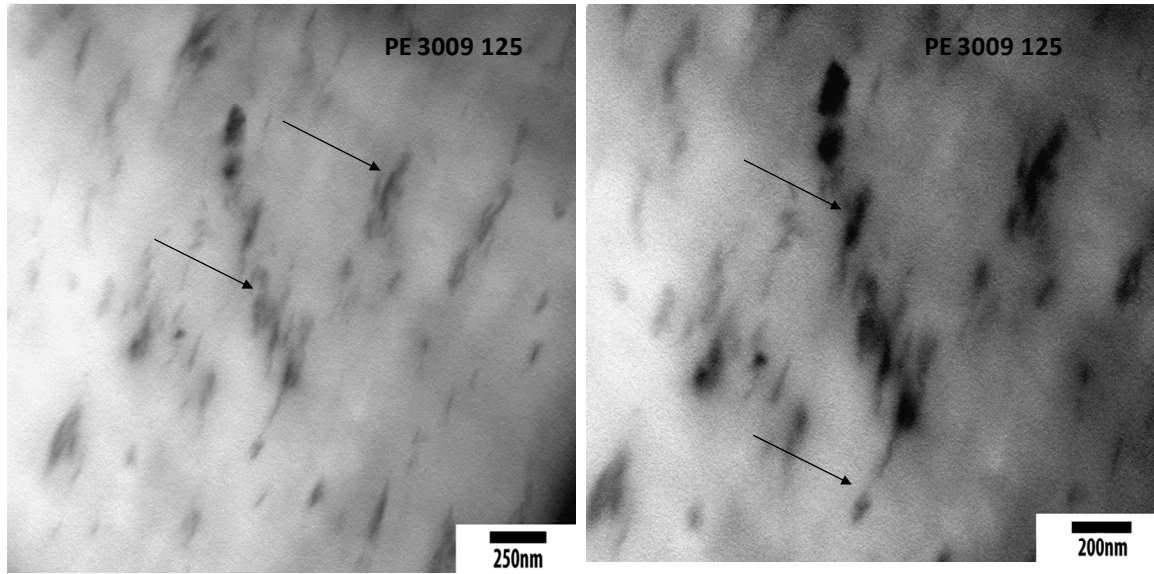


Figura 5.13: Fotomicrografias de MET dos sistemas PE 3009 125: Detalhe de pequenas partículas de regiões intercaladas e regiões de esfoliação são mostrados por meio das setas

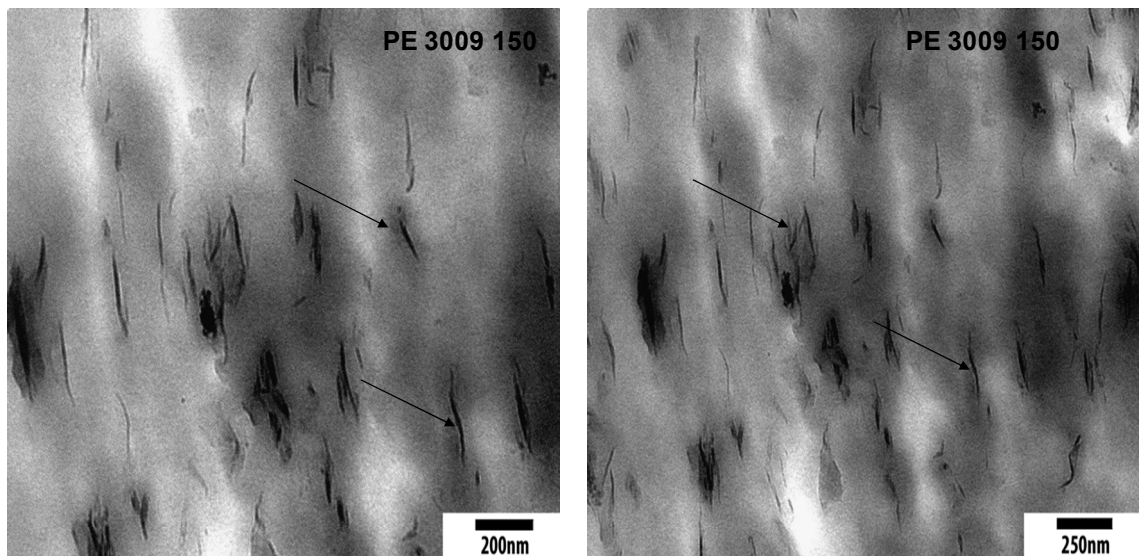


Figura 5.14: Fotomicrografias de MET dos sistemas PE 3009 150: As setas mostram regiões intercaladas e um maior número de partículas esfoliadas

A Figura 5.15 apresenta a fotomicrografia do sistema polietileno de alta densidade/PE-g-AA/argila sem modificação (PE 1009 NA). Verifica-se a presença de agregados de argila com comprimento de aproximadamente  $4 \times 1 \mu\text{m}$  (Lxd), mostrando também nenhuma afinidade entre a matriz polimérica e a argila sem modificação, conforme visto para o sistema PE 3009 NA.

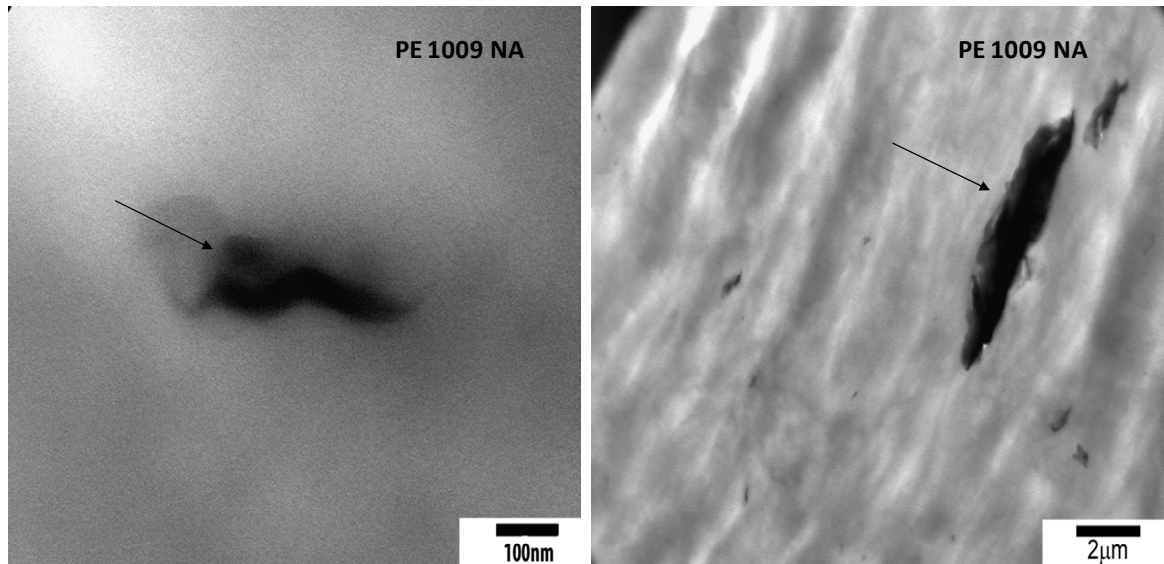


Figura 5.15: Fotomicrografias de MET dos sistemas PE 1009 NA: Regiões de agregados

As Figuras 5.16, 5.17 e 5.18 ilustram as fotomicrografias dos sistemas de polietileno de alta densidade/PE-g-AA/argilas modificadas com os diferentes percentuais de sal de amônio (100%, 125% e 150%). Os sistemas foram processados por meio do método I. De acordo com as fotomicrografias apresentadas pode-se notar a presença de tactóides quando se aumentou o percentual de sal de amônio. Verifica-se também, em algumas regiões a presença de poucas e pequenas partículas esfoliadas, quando comparada aos sistemas com a presença do PE-g-MA. Provavelmente, o tipo de agente compatibilizante polimérico influenciou a morfologia dos nanocompósitos.



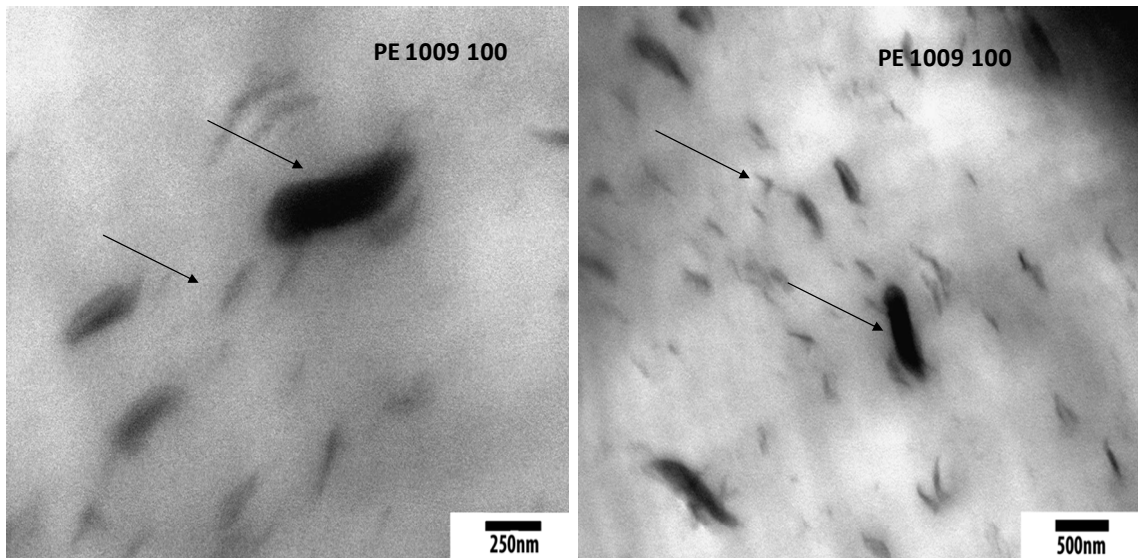


Figura 5.16: Fotomicrografias de MET dos sistemas PE 1009 100: As setas ilustram os agregados e as partículas intercaladas

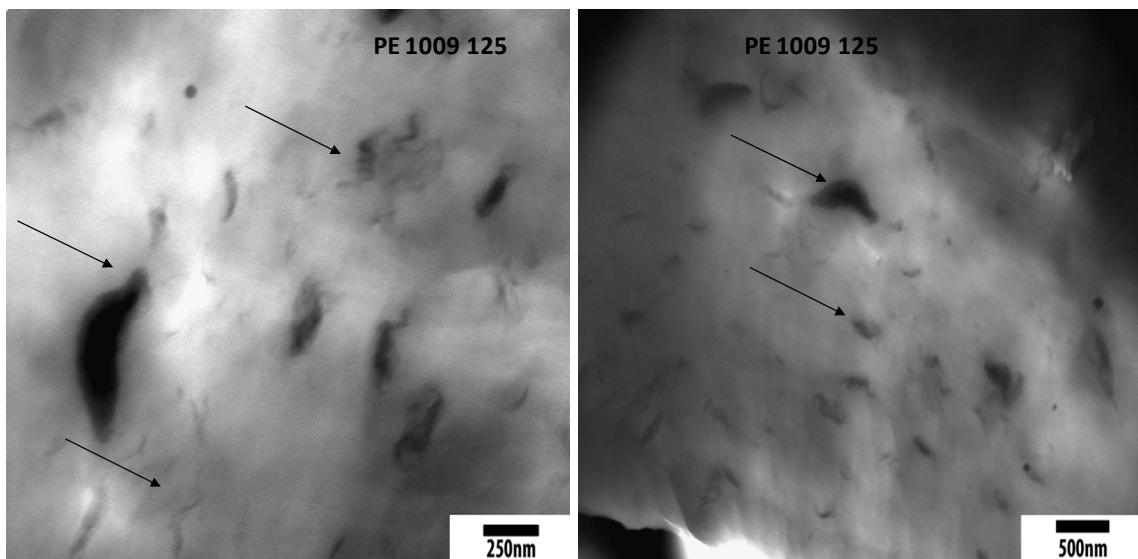


Figura 5.17: Fotomicrografias de MET dos sistemas PE 1009 125: As setas ilustram agregados e as partículas intercaladas

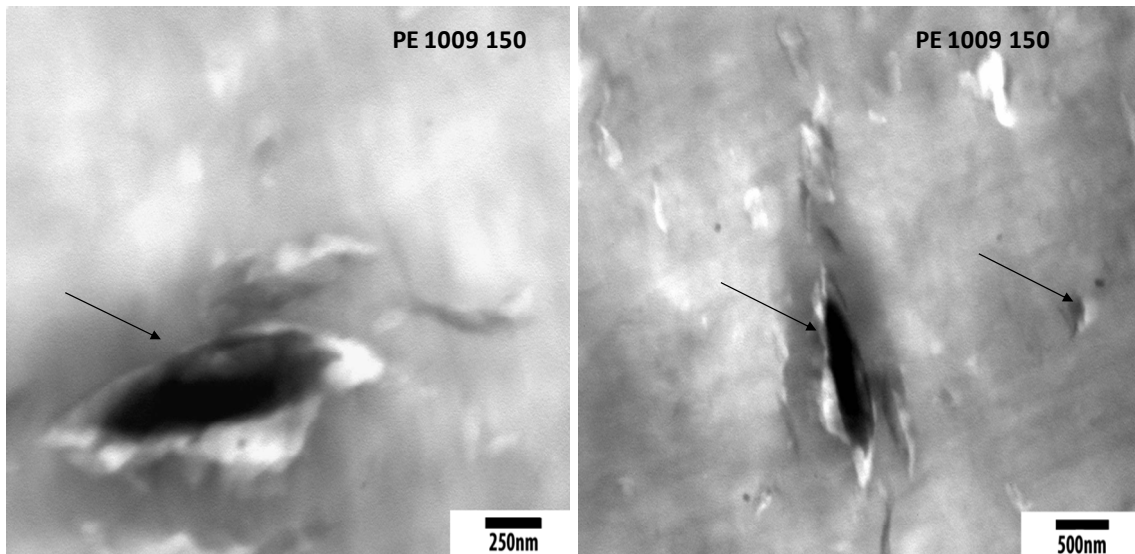


Figura 5.18: Fotomicrografias de MET dos sistemas PE 1009 150: A presença de agregados é vista por meio das setas

As Figuras 5.19 e 5.20 apresentam as fotomicrografias dos sistemas PE/PE-g-MA/argila sem modificação utilizando os perfis de roscas ROS (PE ROS NA) e 2KB90 (PE 2KB90 NA). As Figuras 5.21 e 5.22 ilustram as fotomicrografias dos sistemas PE/PE-g-MA/argilas modificadas com percentual de 100% de sal de amônio. Os sistemas também foram processados na extrusora modular por meio do método II, utilizando os perfis de roscas ROS (PE ROS ORG) e 2KB90 (PE 2KB90 ORG).

Observam-se por meio das fotomicrografias de MET para os sistemas processados pelo método II estruturas de um compósito convencional apresentando basicamente agregados de argila. Percebe-se que apenas o processamento não é suficiente para cisalhar e distribuir satisfatoriamente a carga na matriz polimérica mesmo com a presença da argila organofílica e dos agentes compatibilizantes. Estas informações corroboram com os resultados de DRX, verificando que não houve afinidade entre a matriz polimérica, a argila, os compatibilizantes polares e as condições de processamento, o que pode ser comprovado pela formação de aglomerados. As partículas de argila não se encontram bem dispersas na matriz polimérica, provavelmente devido à fraca adesão interfacial, indicados pelas setas na fotomicrografia. Devido essas roscas proporcionarem maiores efeitos de cisalhamento e maior tempo de residência durante o processamento, é possível que o sal quaternário de amônio sob estas condições mais severas, ter migrado do

interior das camadas da argila e/ou degradado e conseqüentemente provocando a redução da distância interplanar basal e por conseguinte formando agregados.

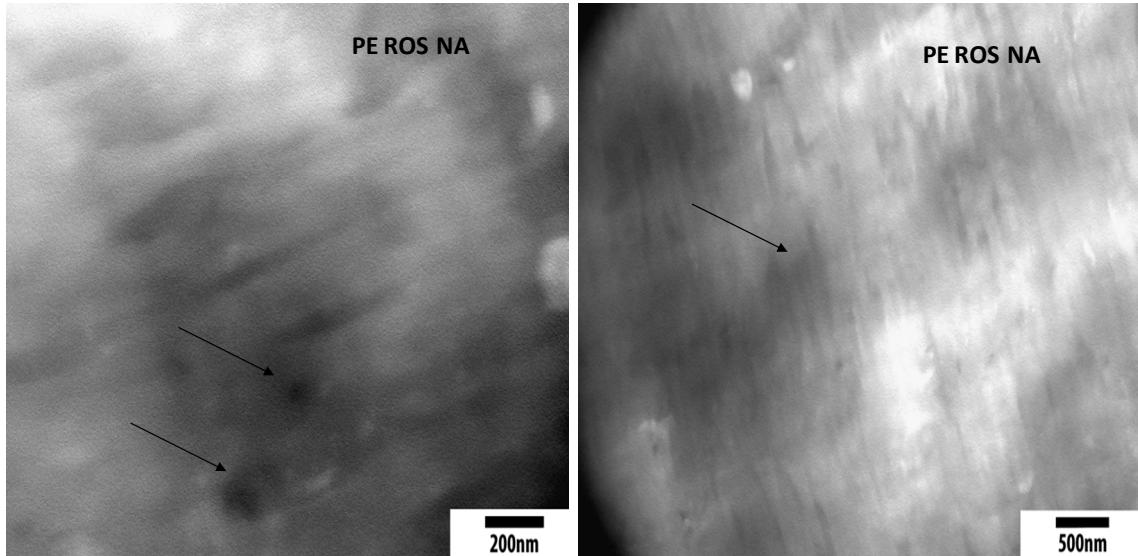


Figura 5.19: Fotomicrografias de MET dos sistemas PE ROS NA: A presença de pequenos agregados é vista por meio das setas

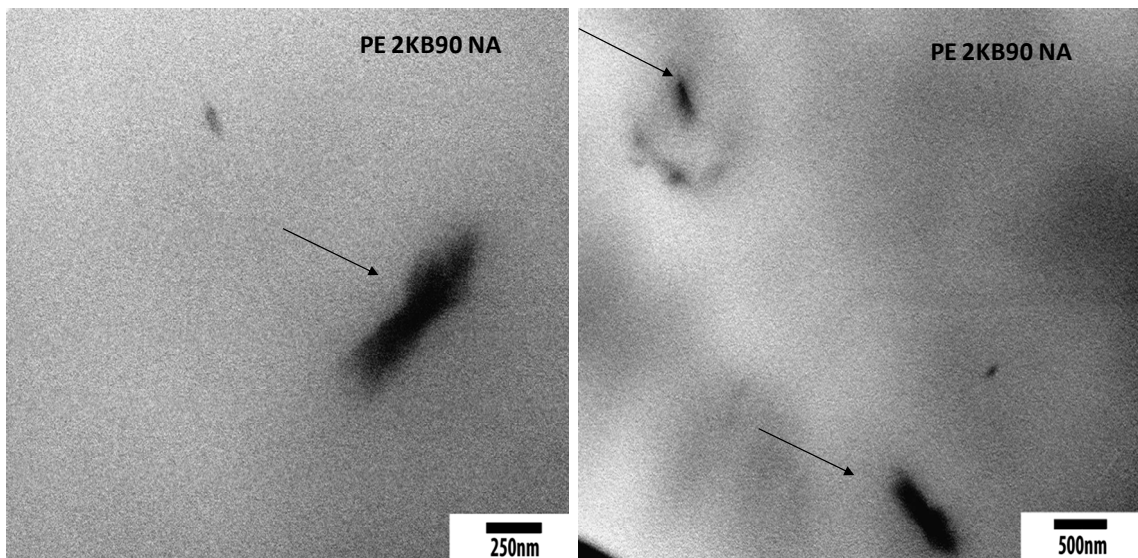


Figura 5.20: Fotomicrografias de MET dos sistemas PE 2KB90 NA: A presença de agregados é vista por meio das setas

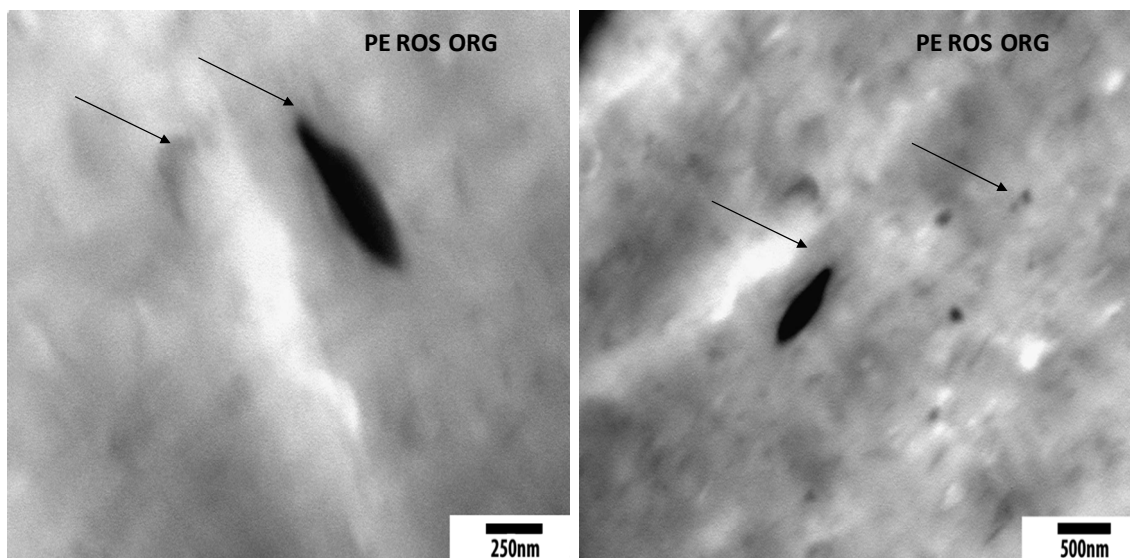


Figura 5.21: Fotomicrografias de MET dos sistemas PE ROS ORG: A presença de agregados é vista por meio das setas

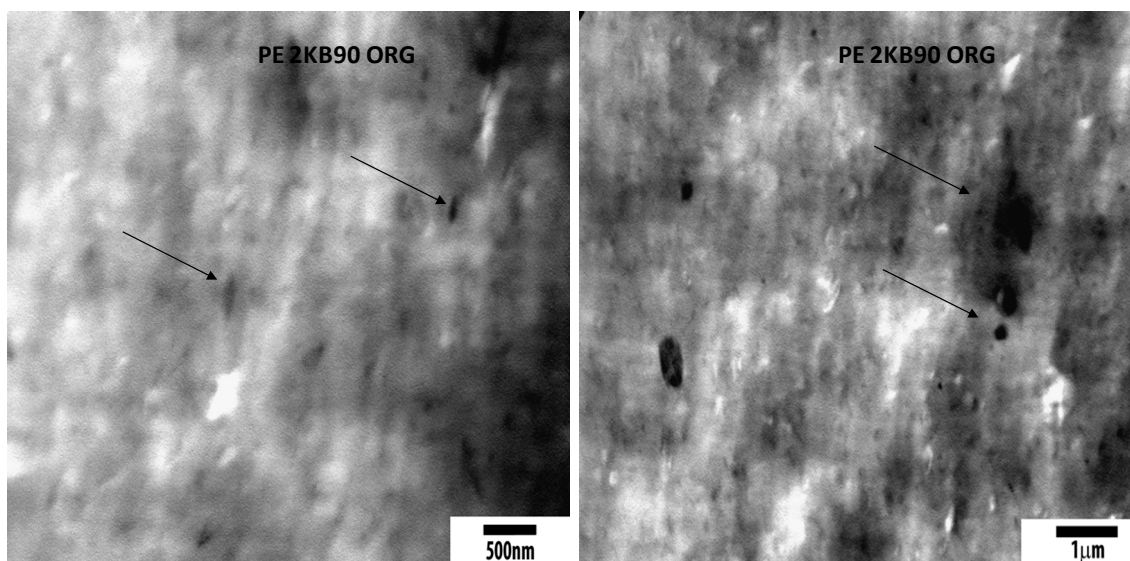


Figura 5.22: Fotomicrografias de MET dos sistemas PE 2KB90 ORG: A presença de agregados é vista por meio das setas

### 5.3.3 Termogravimetria (TG)

As nanopartículas podem inibir ou retardar a degradação da matriz polimérica (AJAYAN et al. 2003), 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 antioxidantes e isso torna a matriz mais suscetível à degradação (NOWICKI et al. 2007). De um modo geral, os nanocompósitos de argilas organofílicas apresentam uma faixa de temperatura de degradação conforme a Tabela 5.10 (LEWIN et al. 2006).

Zhao et al. (2003) 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 5.10: Faixa de temperatura de degradação dos nanocompósitos

<b>Faixa de Temperatura (°C)</b>	<b>Material Decomposto</b>
Ate 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

Fonte: (LEWIN et al. 2006)

A Figura 5.23 apresenta as curvas termogravimétricas da matriz de polietileno de alta densidade (PEAD) e dos sistemas de polietileno/argila sem modificação ou organofílica com diferentes quantidades de sal na organofilização/PE-g-MA (PE 3009 NA, PE 3009 100, PE 3009 125 e PE 3009 150). A Figura 5.24 refere-se às curvas termogravimétricas da matriz de polietileno de alta densidade (PEAD) e dos sistemas de polietileno/argila sem modificação ou organofílica com teores de sais na organofilização/PE-g-AA (PE 1009 NA, PE 1009 100, PE 1009 125 e PE 1009 150). A Tabela 5.11 apresenta os valores obtidos por TG das temperaturas a 10% e 50% de degradação ( $T_{10\%}$  e  $T_{50\%}$ ). Os sistemas foram processados segundo o método I.

Em princípio, pode-se notar que a presença da argila e dos compatibilizantes atuou no sentido de melhorar a estabilidade térmica dos materiais. Verifica-se que todos os nanocompósitos apresentaram maior estabilidade térmica inicial ( $T_{10\%}$ ) que o polietileno. Na  $T_{50\%}$ , eles apresentaram comportamento próximo à matriz polimérica e, todos os sistemas, com exceção daqueles com 125% do teor de sal apresentaram uma decomposição mais rápida. Isto se deve provavelmente a degradação do sal de amônio presente nas camadas da argila.

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% ( $T_{50\%}$ ) da massa ocorre praticamente para todos os materiais.

A adição dos agentes compatibilizantes polares melhorou sutilmente o processo de degradação da matriz de PE em alguns sistemas, ou seja, os compatibilizantes aumentaram a polaridade dos nanocompósitos melhorando a adesão argila-polímero e, com isso, tornando os sistemas mais estáveis termicamente. Observa-se também que os sistemas com a presença da argila com maior percentual de sal de amônio (PE 3009 150 e PE 1009 150) apresentaram menor estabilidade térmica que as demais. Estes resultados corroboram com as informações da seção 5.2.5, não sendo necessário aumentar o percentual de solução aquosa para organofilização das argilas, provavelmente porque ocorreu uma saturação entre suas camadas. Este fato também pode ser atribuído ao maior

número de unidades carbônicas do modificador da argila, que se degrada em temperaturas mais baixas que a matriz.

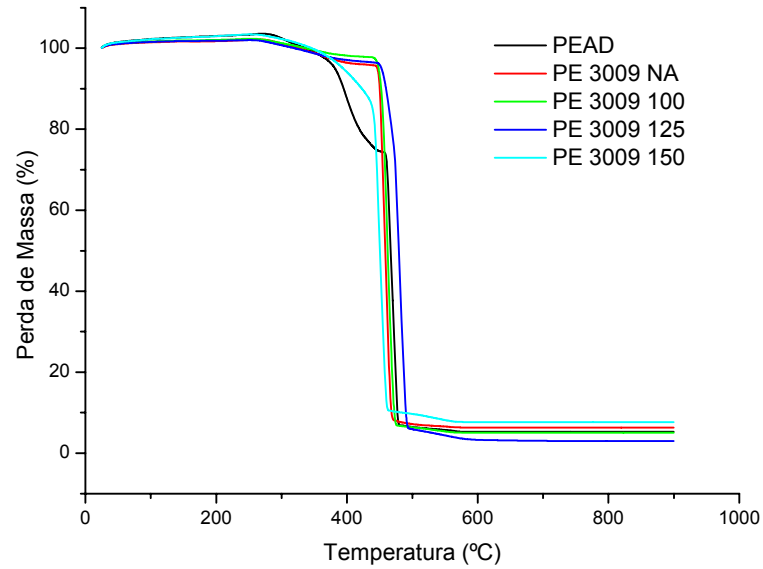


Figura 5.23: Curvas TG da matriz de PEAD e dos sistemas PE 3009, obtidos em extrusora contrarrotativa

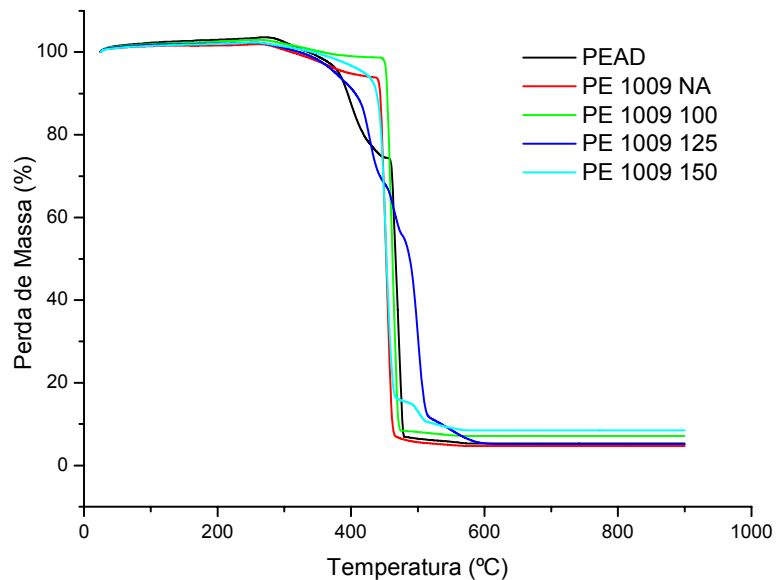


Figura 5.24: Curvas TG da matriz de PEAD e dos sistemas PE 1009, obtidos em extrusora contrarrotativa

Tabela 5.11: Valores obtidos por TG das temperaturas a 10% e 50% de degradação ( $T_{10\%}$  e  $T_{50\%}$ ) da matriz de PEAD e dos sistemas PE 3009 e PE 1009

<b>Sistema</b>	<b>T 10% (°C)</b>	<b>T 50% (°C)</b>
PEAD	396	469
PE 3009 NA	452	460
PE 3009 100	454	462
PE 3009 125	462	480
PE 3009 150	426	451
PE 1009 NA	443	454
PE 1009 100	454	462
PE 1009 125	410	490
PE 1009 150	436	454

A Figura 5.25 apresenta as curvas termogravimétricas da matriz de PE (PEAD 2KB90), do sistema polietileno/argila sem modificação/PE-g-MA (PE 2KB90 NA), do sistema polietileno/argila organofílica/PE-g-MA (PE 2KB90 ORG), todos processados por meio do método II quando da utilização da rosca 2KB90. A curva PE 3009 100, refere-se ao sistema polietileno/argila organofílica/PE-g-MA, por meio da utilização do método I. A Figura 5.26 corresponde às curvas termogravimétricas com a mesma analogia anterior, porém quando da utilização da rosca ROS.

A Tabela 5.12 apresenta os valores obtidos por TG das temperaturas a 10% e 50% de degradação ( $T_{10\%}$  e  $T_{50\%}$ ) dos sistemas. Observa-se que na  $T_{10\%}$  todos os sistemas na presença da argila apresentaram temperaturas superiores à matriz polimérica. Em relação a  $T_{50\%}$ , observa-se que os sistemas com a presença da argila organofílica (PE 2KB90 ORG e PE ROS ORG) apresentaram temperaturas superiores à matriz polimérica e ao sistema PE 3009 100, independente do tipo de rosca de mistura utilizado.

Este comportamento é verificado por meio das curvas termogravimétricas nas Figuras 5.25 e 5.26, onde a argila organofílica, provavelmente atuou como barreira, conferindo maior estabilidade térmica ao nanocompósito. A matriz polimérica é mais susceptível à ação do oxigênio com relação à degradação, quando comparada aos materiais que contêm argila.



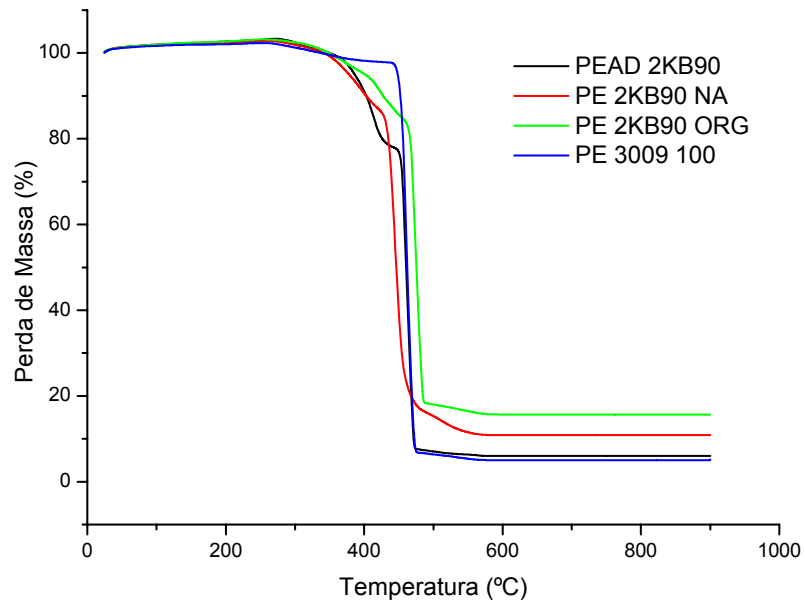


Figura 5.25: Curvas TG da matriz de PEAD e dos sistemas PE 2KB90, obtidos em extrusora corrotacional e do sistema PE 3009 100 por meio da extrusora contrarrotativa

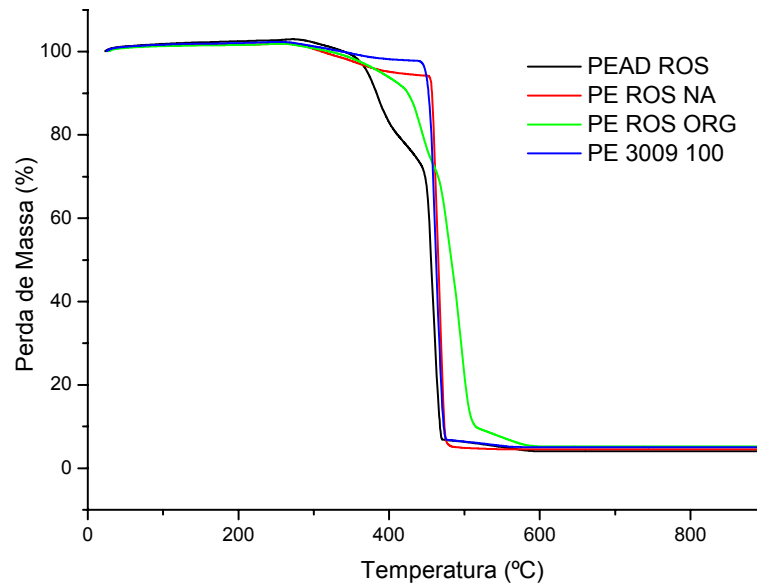


Figura 5.26: Curvas TG da matriz de PEAD e dos sistemas PE ROS, obtidos em extrusora corrotacional e do sistema PE 3009 100 por meio da extrusora contrarrotativa

Tabela 5.12: Valores obtidos por TG das temperaturas a 10% e 50% de degradação ( $T_{10\%}$  e  $T_{50\%}$ ) dos sistemas PE 2KB90, PE ROS e do sistema PE 3009 100

<b>Sistema</b>	<b>T 10% (°C)</b>	<b>T 50% (°C)</b>
PEAD 2KB90	404	460
PE 2KB90 NA	404	448
PE 2KB90 ORG	434	474
PEAD ROS	386	456
PE ROS NA	459	464
PE ROS ORG	429	480
PE 3009 100	454	462

No apêndice C encontram-se as curvas DTG dos sistemas comentados acima.

### 5.3.4 Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)

Este ensaio representa a temperatura na qual uma quantidade determinada de deflexão ocorre sob efeito de uma carga pré-escolhida. No teste, uma barra de seção transversal retangular é ensaiada como se fosse uma viga, no centro da qual é aplicada uma força. A temperatura de deflexão térmica é aquela em que o corpo de prova sofre uma deflexão de 0,25 mm.

A Figura 5.27 ilustra o comportamento de HDT do polietileno de alta densidade (PEAD), do sistema polietileno/argila sem modificação/PE-g-MA (PE 3009 NA), do sistema polietileno/argila com variação no percentual de sal de amônio/PE-g-MA (PE 3009 100, PE 3009 125 e PE 3009 150). A Figura 5.28 corresponde ao comportamento de HDT com a mesma analogia anterior, porém quando da utilização do compatibilizante polar PE-g-AA. A Tabela 5.13 apresenta os valores de HDT para todos os sistemas.

Observa-se através das Figuras e da Tabela 5.13 que a presença da argila organofílica com percentuais variados de sal amônio e do agente compatibilizante promoveu uma pequena diminuição da HDT da matriz polimérica. Provavelmente o sal de amônio e o compatibilizante polar diminuíram a estabilidade térmica dos nanocompósitos, facilitando sua degradação e diminuindo assim sua HDT. Verifica-se também que os valores de HDT para os sistemas contendo as variações de sal de amônio na argila organofílica ficaram bem próximos, mostrando que as variações nos percentuais de sal não influenciaram a propriedade estudada.

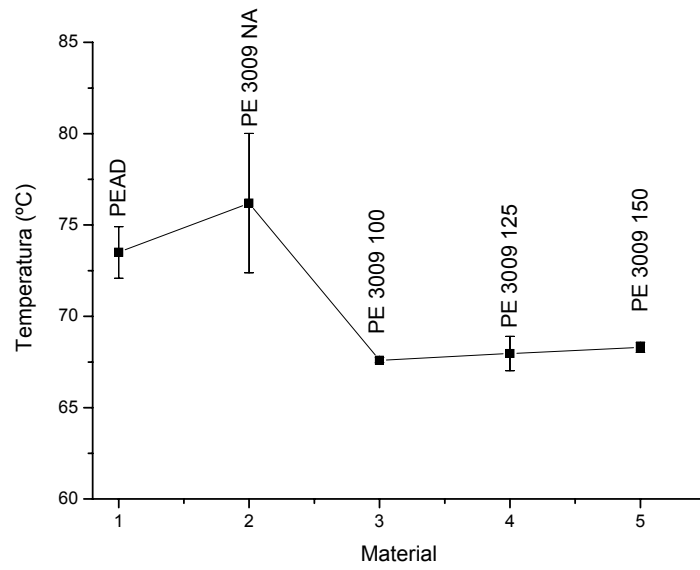


Figura 5.27: Temperaturas de deflexão térmica (HDT) do PEAD e dos sistemas PE 3009

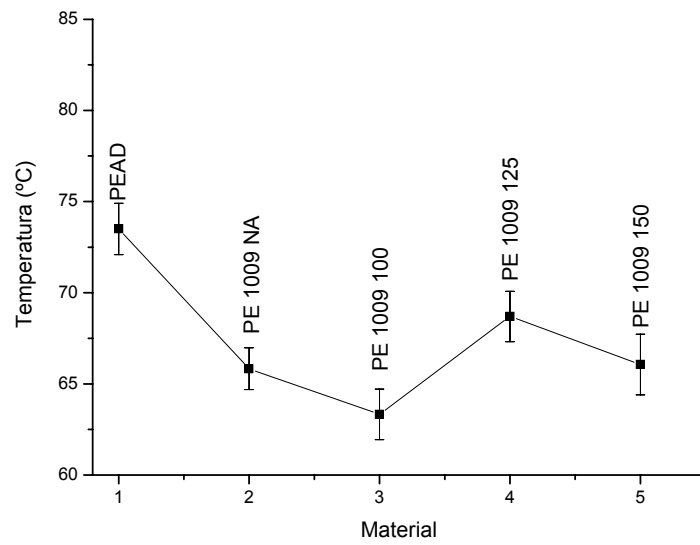


Figura 5.28: Temperaturas de deflexão térmica (HDT) do PEAD e dos sistemas PE 1009

As Figuras 5.29 e 5.30 apresentam o comportamento de HDT da matriz de PEAD, do sistema polietileno/argila sem modificação/PE-g-MA e do sistema polietileno/argila organofílica/PE-g-MA, processados por meio do método II quando da utilização da rosca 2KB90 e ROS. O valor de HDT de PE 3009 100 refere-se ao sistema polietileno/argila organofílica/PE-g-MA, obtido pelo método I.

Verifica-se que em geral, utilizando uma extrusora modular corrotacional e variando-se os perfis de roscas, temperaturas de HDT superiores à matriz polimérica não foram verificadas. Estes resultados corroboram com as informações sobre DRX e MET desses sistemas, onde foram observadas estruturas de um compósito convencional. Percebe-se novamente que apenas o processamento não é suficiente para cisalhar e distribuir satisfatoriamente a carga na matriz polimérica. Verifica-se que não houve uma boa afinidade entre a matriz polimérica x argila x compatibilizantes polares x condições de processamento, o que pode ser comprovado pela formação de aglomerados. As partículas de argila não se encontraram bem dispersas na matriz polimérica, comprometendo assim a adesão interfacial do sistema.

Estes resultados de HDT também corroboram com os resultados de termogravimetria na  $T_{10\%}$  de degradação, onde se verificou que os sistemas PE 2KB90 ORG e PE ROS ORG também apresentaram valores inferiores ao sistema PE 3009 100.

É interessante enfatizar que o aumento da temperatura de deflexão térmica (HDT), em geral, só acontece para nanocompósitos poliméricos quando ocorre a dispersão das camadas de argila, ou seja, formação de estruturas esfoliadas. É obrigatório afinidades químicas entre os componentes e otimização das condições de processamento, para que se encontrem partículas dispersas e, conseqüentemente, melhorias em suas propriedades (MANIAS. 2001 e RAY & OKAMOTO, 2003).

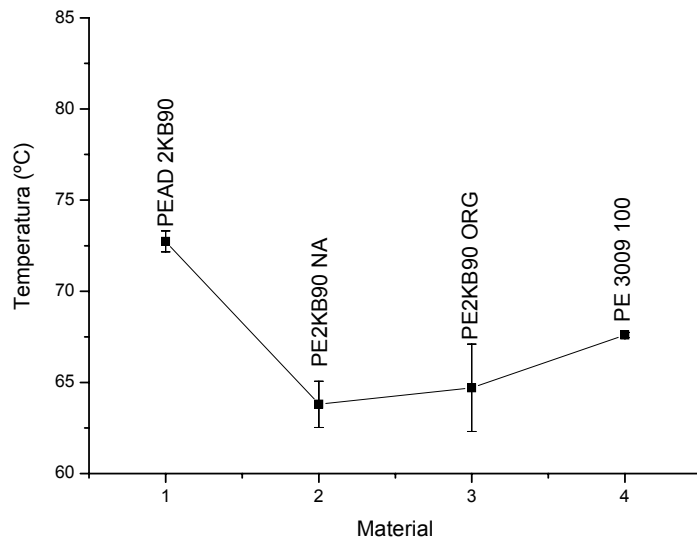


Figura 5.29: Temperaturas de deflexão térmica (HDT) da matriz de PEAD, dos sistemas PE 2KB90 e do sistema PE 3009 100

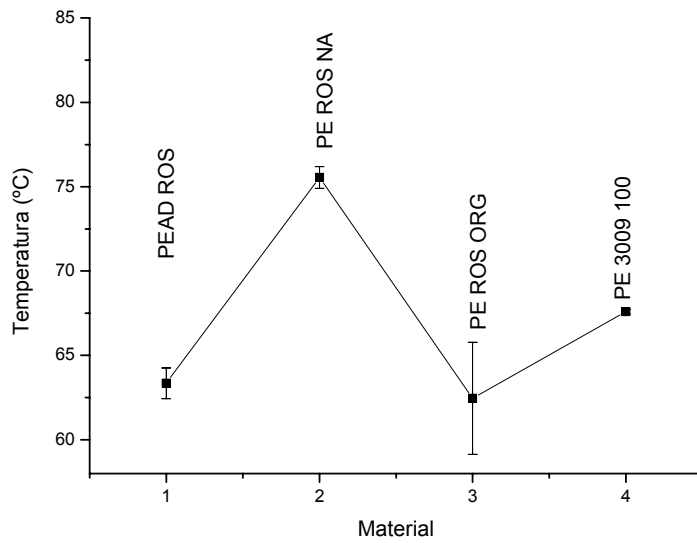


Figura 5.30: Temperaturas de deflexão térmica (HDT) da matriz de PEAD, dos sistemas PE ROS e do sistema PE 3009 100

Tabela 5.13: Temperaturas de deflexão térmica (HDT) do PEAD e de seus nanocompósitos

<b>Sistema</b>	<b>HDT (°C)</b>
PEAD	73,5 ± 1,4
PE 3009 NA	76,2 ± 3,8
PE 3009 100	67,6 ± 0,1
PE 3009 125	67,9 ± 0,9
PE 3009 150	68,3 ± 0,2
PE 1009 NA	65,8 ± 1,1
PE 1009 100	63,3 ± 1,3
PE 1009 125	68,7 ± 1,3
PE 1009 150	66,0 ± 1,6
PEAD 2KB90	72,7 ± 0,5
PE 2KB90 NA	63,8 ± 1,2
PE 2KB90 ORG	64,7 ± 2,4
PEAD ROS	63,3 ± 0,9
PE ROS NA	75,5 ± 0,6
PE ROS ORG	62,4 ± 3,3

### 5.3.5 Teste de Inflamabilidade Horizontal (UL94HB)

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

As velocidades de queima da matriz de PE e dos sistemas PE 3009 e PE 1009 estão apresentadas nas Figuras 5.31 e 5.32, respectivamente. A Tabela 5.14 apresenta os valores da taxa de queima para todos os sistemas estudados.

Observa-se que a maioria dos sistemas apresenta resultados de velocidade de queima superiores aos da matriz polimérica. E o aumento foi gradativo quando se aumentou a quantidade do teor de sal de amônio para a organofilização. Estes resultados corroboram com os resultados de termogravimetria na seção 5.3.3, podendo ser atribuído ao maior número de unidades carbônicas do modificador da argila, que degradam em temperaturas mais baixas que a da matriz. Logo, não provocando nenhum atraso no processo de queima dos corpos de prova e as argilas não apresentando atuação como isolante aos produtos voláteis de degradação. Por esta técnica de análise, esses sistemas apresentaram o comportamento observado por Zhao et al. (2003) em estudos com nanocompósitos PE/argila, concluindo que o efeito catalítico da argila pode provocar a degradação da matriz polimérica, diminuindo a estabilidade térmica.

Verificando os sistemas em relação aos compatibilizantes polares utilizados, nota-se que os sistemas com adição do PE-g-AA (1009) apresentaram valores superiores de velocidades de queima em relação aos sistemas contendo PE-g-MA (3009). Esta informação pode ser atribuída ao valor superior de funcionalidade presente no PE-g-AA (6%) em comparação ao presente no PE-g-MA (1%). Provavelmente, o teor de funcionalidade contribuiu para o aumento na taxa de queima dos sistemas. E a estratégia mais promissora atualmente é a adição de poucas quantidades de poliolefinas funcionalizadas com anidrido maléico nos sistemas de nanocompósitos. Acredita-se que a característica polar do anidrido tem uma afinidade superior com a argila, fazendo com que esse aditivo atue como



compatibilizante entre a matriz e a carga (HOTTA e PAUL, 2004; LU et al. 2005; MORAWIEC et al. 2005).

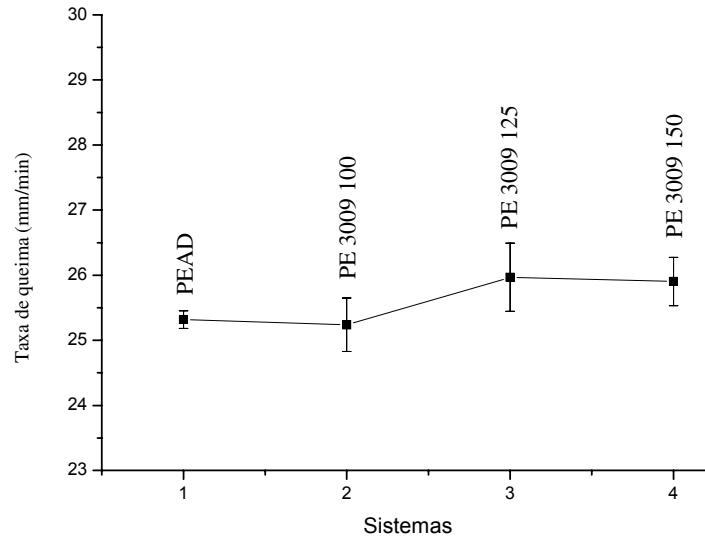


Figura 5.31: Taxa de Queima (mm/mim) da matriz de PE e dos sistemas PE 3009

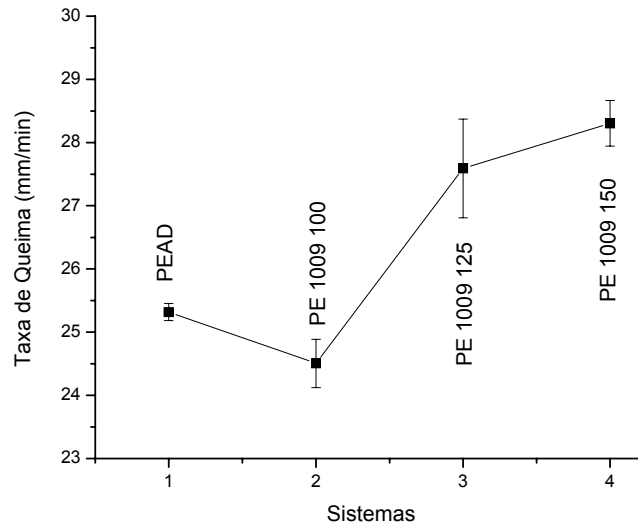


Figura 5.32: Taxa de Queima (mm/mim) da matriz de PE e dos sistemas PE 1009

Em relação aos efeitos de mistura ou de processamento para a obtenção dos nanocompósitos, as Figuras 5.33 e 5.34 apresentam as taxas de queima da matriz de polietileno de alta densidade, do sistema polietileno/argila organofílica/PE-g-MA, processados pelo método II, quando da utilização das roscas 2KB90 e ROS. A curva PE 3009 100, refere-se ao sistema polietileno/argila organofílica/PE-g-MA, obtido pelo método I.

Observa-se que utilizando o método II e a rosca de mistura 2KB90, o sistema na presença da argila organofílica (PE 2KB90 ORG) apresentou uma leve diminuição da velocidade de queima de aproximadamente 2% em relação a matriz polimérica. Quando se utilizou o método I, o sistema PE 3009 100 teve uma diminuição um pouco mais acentuada, de 9%. Estes resultados estão de acordo com os de termogravimetria e HDT para esse sistema (PE 3009 100), onde se verificou que mesmo utilizando uma extrusora modular corrotacional e a rosca 2KB90 não se conseguiram velocidades de queima inferiores ao sistema processado pelo método I. Novamente, faz-se necessário encontrar uma relação otimizada entre processamento x argila organofílica x compatibilizantes polares que promova propriedades expressivas.

Verifica-se na Figura 5.34 que o sistema com argila organofílica (PE ROS ORG) apresentou um aumento na velocidade de queima de 11% em relação à matriz polimérica. Esse perfil de rosca utilizado (ROS) é composto por uma barreira do fundido no início e por mais dois conjuntos de malaxagem. O primeiro é composto por elementos de mistura de passo direito e de passo reverso e, o segundo, é composto por elementos de turbina para melhorar a dispersão da segunda fase e um elemento de mistura de passo reverso. O perfil foi utilizado para fornecer dispersão aos sistemas e morfologias esfoliadas e, conseqüentemente, menores velocidades de queima. Porém, o contrário foi observado, exatamente pelo tipo de estrutura encontrada (compósito convencional), por meio dos resultados de DRX e MET.

E quando se utilizou o método o I, o sistema PE 3009 100 teve uma diminuição de aproximadamente 8% em relação ao polietileno puro. O entendimento é análogo aos comentários do outro tipo de rosca (2KB90) onde se verificou que o processamento sozinho não é capaz de dispersar e distribuir satisfatoriamente a carga na matriz polimérica, verificando que não houve afinidade entre os componentes dos sistemas.

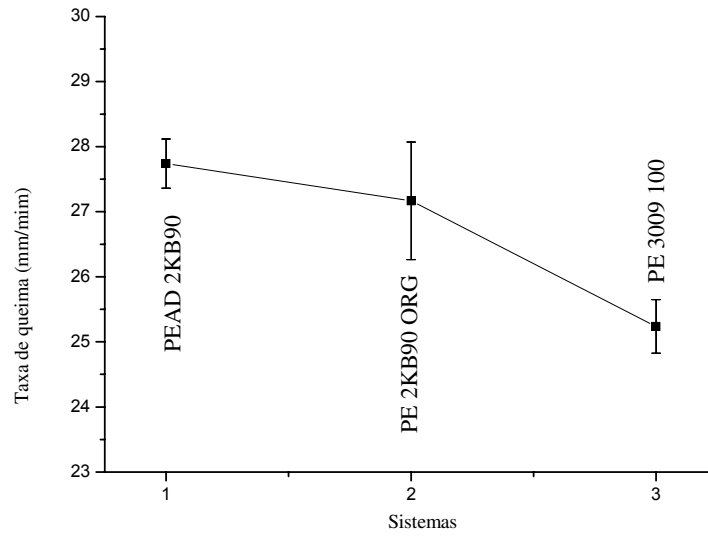


Figura 5.33: Taxa de Queima da matriz de PEAD 2KB90, do sistema PE 2KB90 ORG e do sistema PE 3009 100

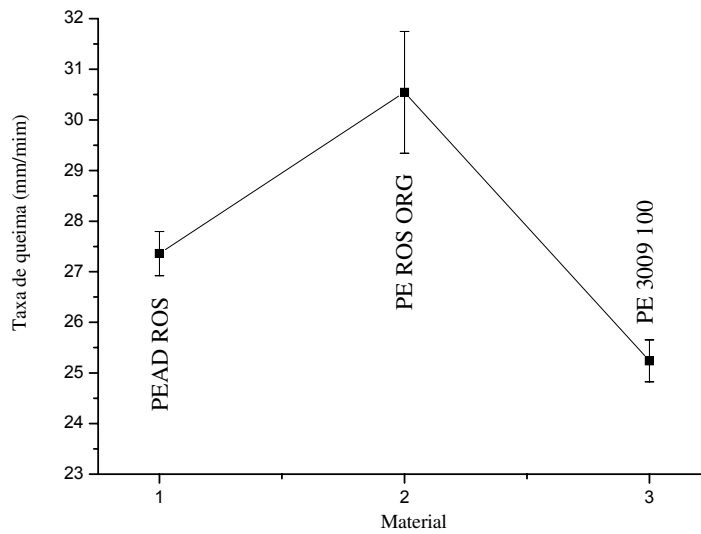


Figura 5.34: Taxa de Queima da matriz de PEAD ROS, do sistema PE ROS ORG e do sistema PE 3009 100

Tabela 5.14: Taxa de Queima do PEAD e de seus nanocompósitos

<b>Sistema</b>	<b>Taxa de Queima (mm/min)</b>
PEAD	25,3 ± 0,1
PE 3009 100	25,2 ± 0,4
PE 3009 125	25,9 ± 0,5
PE 3009 150	25,9 ± 0,3
PE 1009 100	24,5 ± 0,3
PE 1009 125	27,5 ± 0,7
PE 1009 150	28,3 ± 0,3
PEAD 2KB90	27,7 ± 0,3
PE 2KB90 ORG	27,1 ± 0,9
PEAD ROS	27,3 ± 0,4
PE ROS ORG	30,5 ± 1,2

### 5.3.6 Teste do Calorímetro de Cone

Os ensaios foram realizados segundo os critérios da norma ISO 5660/ ASTM 1354. Foi medida a taxa de liberação de calor (HRR), o pico de liberação de calor (pkHRR) e o tempo para ignição (TTI) para todos os sistemas estudados.

A Figura 5.35 apresenta as curvas da taxa de perda ao calor em função do tempo obtido pelo teste do calorímetro de cone para o polietileno de alta densidade (PEAD), o sistema polietileno/argila sem modificação/PE-g-MA (PE 3009 NA), o sistema polietileno/ argila com variação no teor de sal de amônio/ PE-g-MA (PE 3009 100, PE 3009 125 e PE 3009 150). A Figura 5.36 corresponde ao comportamento de queima obtido pelo teste do cone com a mesma analogia anterior, porém quando da utilização do compatibilizante polar PE-g-AA. A Tabela 5.15 apresenta os valores do pico da taxa de perda ao calor (pkHRR), tempo para ignição (TTI) e redução do valor de pkHRR (%) em relação a matriz de PEAD dos sistemas estudados.

Verifica-se que os sistemas PE 3009 e PE 1009 apresentaram redução significativa da taxa de perda ao calor em relação à matriz polimérica com exceção dos sistemas contendo argila sem modificação (PE 3009 NA e PE 1009 NA). Os sistemas com argila sem modificação apresentam tempo para ignição de 28 e 29 segundos, respectivamente; logo, entrando em ignição bem antes dos demais sistemas. Este fato está relacionado com estudos realizados por Song et al. (2007), onde eles estudaram propriedades de inflamabilidade em nanocompósitos de polipropileno/argilas sem modificação e organofílicas e chegaram a conclusão que apenas a incorporação de argilas organofílicas cria uma camada protetora carbonácea. Esta diferença é atribuída ao fato que os sítios ácidos apenas se formam na superfície da organofílica. Depois da decomposição da argila organofílica, a criação de sítios ácidos tem a função de catalisar a degradação térmica do PP via mecanismo catiônico, que leva a formação da camada carbonácea via transferência de hidrogênio ocorrido durante a combustão.

Observa-se também que com o aumento no percentual de sal de amônio para a organofilização, os valores do pico da taxa de queima ao calor (pkHRR) foram diminuídos gradualmente. A camada protetora e o comportamento das curvas obtidas pelo calorímetro de cone dependem do conteúdo dos sais de amônio: aumentando a quantidade do modificador orgânico, tem-se observado o maior efeito

catalítico e, conseqüentemente, a formação intensiva da camada protetora (SONG et al. 2007).

No geral, os sistemas com a presença do compatibilizante orgânico PE-g-MA (PE 3009) apresentaram valores de  $pkHRR$  inferiores aos sistemas com PE-g-AA (PE 1009), sendo portanto mais retardantes à chama. Estas informações concordam com o teste UL94 HB de avaliação de inflamabilidade vista na seção anterior (5.3.5), onde o anidrido maléico contribuiu para a redução na taxa de queima dos sistemas. Fortalece ainda mais que a característica polar do anidrido tem uma afinidade superior com a argila, ou seja, agindo como compatibilizante entre a matriz e a carga (HOTTA e PAUL, 2004; LU et al. 2005; MORAWIEC et al. 2005).

Por DRX e MET verificaram-se que esses sistemas apresentaram morfologias intercaladas a parcialmente esfoliadas. Geralmente, é visto na literatura que a formação de nanocompósitos intercalados ou esfoliados fornece boas propriedades de retardância à chama. Todavia, alguns outros estudos investigaram a importância da estrutura esfoliada como indicativo de melhorias na inflamabilidade. Também verificaram que simples estruturas intercaladas podem apresentar resultados similares ou até mesmo superiores do que nanocompósitos esfoliados (BOURBIGOT et al. 2006).

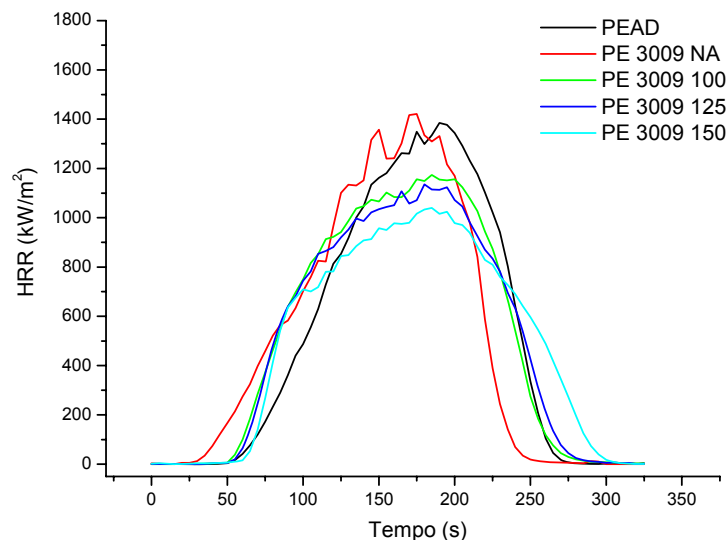


Figura 5.35: Curvas da taxa de perda ao calor (HRR) da matriz de PEAD e dos sistemas PE 3009

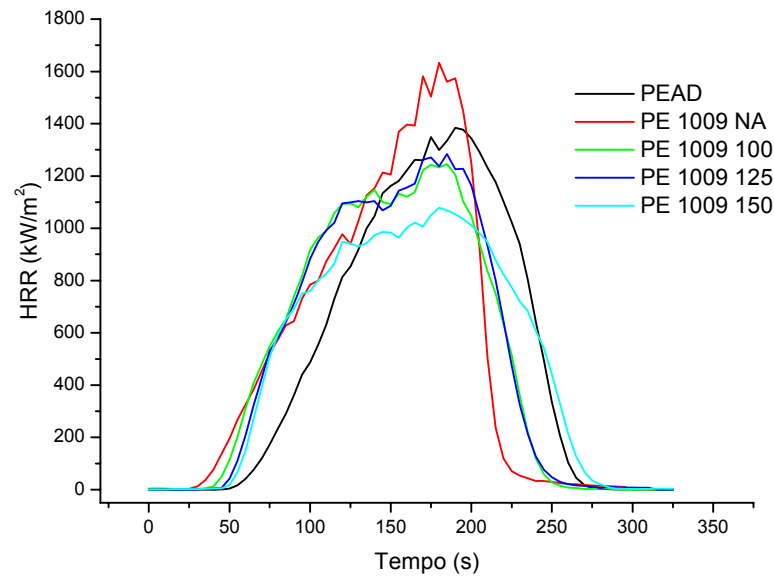


Figura 5.36: Curvas da taxa de perda ao calor (HRR) da matriz de PEAD e dos sistemas PE 1009

Foi observado também o comportamento de queima em função do tipo de mistura ou de processamento para obtenção dos nanocompósitos. As Figuras 5.37 e 5.38 ilustram as curvas da taxa de perda ao calor em função do tempo da matriz de polietileno de alta densidade, do sistema polietileno/argila sem modificação/PE-g-MA, do sistema polietileno/argila organofílica/PE-g-MA, processados pelo método II, quando da utilização das roscas 2KB90 e ROS. A curva PE 3009 100, refere-se ao sistema polietileno/argila organofílica/PE-g-MA, quando da utilização do método I.

Por meio dos resultados do calorímetro de cone (Tab 5.15) verificam-se que os sistemas PE 2KB90 ORG e PE ROS ORG apresentam valores próximos do pico da taxa de perda ao calor, 980 e 1003 kW/m<sup>2</sup>, respectivamente. Em relação à matriz polimérica representam uma redução de valores de 29,5 e 27,8 %, respectivamente.

Por esta técnica de avaliação, observam-se que os sistemas utilizando o método de processamento II e os perfis de roscas apresentaram redução significativa na taxa de perda ao calor em relação ao sistema processado pelo método I (PE 3009 100). Verificou-se que os sistemas com estruturas de um compósito convencional apresentaram maiores reduções da taxa de perda ao calor (HRR) em relação aos sistemas de nanocompósitos intercalados e/ou parcialmente esfoliados. Aparentemente, a formação da camada carbonácea que protege a matriz

polimérica retardando a combustão não é função expressa da morfologia do nanocompósito.

No geral, as composições estudadas neste trabalho apresentaram reduções significativas nos picos de HRR em relação à matriz polimérica (Tabela 5.15). Na literatura, observam-se reduções em nanocompósitos de polietileno argila organofílica de HRR entre 20 a 40%.

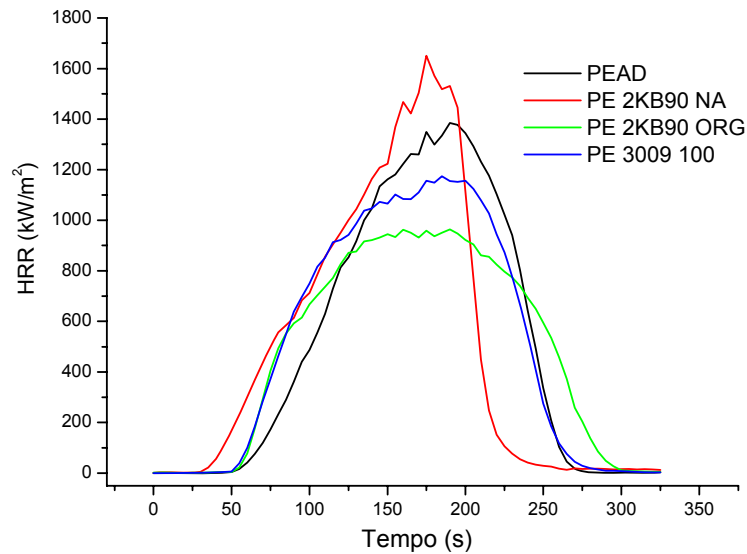


Figura 5.37: Curvas da taxa de perda ao calor (HRR) da matriz de PEAD, dos sistemas PE 2KB90 e do sistema PE 3009 100

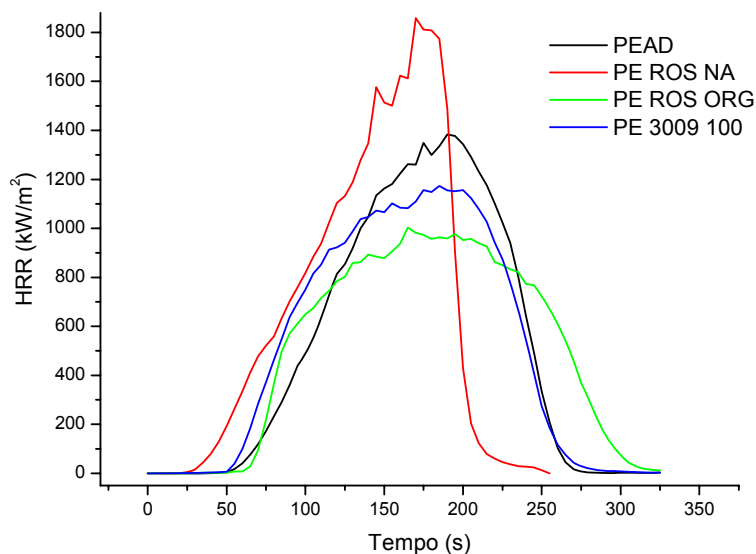


Figura 5.38: Curvas da taxa de perda ao calor (HRR) da matriz de PEAD, dos sistemas PE ROS e do sistema PE 3009 100



Tabela 5.15: Valores do pico de liberação de calor (pkHRR) e o tempo para ignição (TTI) para todos os sistemas obtidos por meio do calorímetro de cone

<b>Sistema</b>	<b>pkHRR (kW/m<sup>2</sup>)</b>	<b>TTI (s)</b>	<b>Redução pkHRR em relação a matriz de PEAD (%)</b>
PEAD	1389	51	----
PE 3009 NA	1420	28	----
PE 3009 100	1188	47	14,5
PE 3009 125	1155	50	16,9
PE 3009 150	1039	59	25,2
PE 1009 NA	1632	29	----
PE 1009 100	1268	36	8,7
PE 1009 125	1300	45	6,4
PE 1009 150	1089	47	21,5
PE 2KB90 NA	1650	29	----
PE 2KB90 ORG	980	52	29,5
PE ROS NA	1839	26	----
PE ROS ORG	1003	63	27,8

Estudos de degradação em nanocompósitos mostram que as camadas de argila podem funcionar como barreira diminuindo a taxa de difusão dos produtos de degradação do polímero, bem como auxiliam na difusão do oxigênio para alimentar a combustão. Além disso, muitos autores mostram que em geral, os nanocompósitos apresentam uma considerável redução no pico da taxa de perda ao calor (pkHRR), mudanças na estrutura final de materiais carbonizados com aumento da formação de cinzas e diminuição na taxa de perda de massa durante a combustão em ensaios do calorímetro de cone (ZHU e WILKIE. 2000; GILMAN et al. 2000; WANG et al. 2003; ZANETTI et al. 2002). Porém, quando avaliados outros testes como o índice limite de oxigênio (LOI), e o teste de queima vertical ou horizontal (UL94) os resultados apresentados na literatura por Zhu et al. (2005) e Trombini (2004)

demonstraram que os nanocompósitos não apresentaram melhorias em relação aos polímeros puros ou em relação aos polímeros com cargas. Em trabalhos realizados por Kashiwagi et al. (2004) e Lewin (2005), tem sido sugerido que o modo de ação dos nanocompósitos frente às situações de queima está baseado no princípio de migração das camadas de argila. Isto acontece, pois a modificação organofílica da argila sofre decomposição na faixa de 250°C, ou seja, mesmo antes da temperatura de pirólise e combustão da matriz. Desta forma, as camadas de argila ficam livres para migrar para a superfície. A migração é estimulada pela diferença de tensão superficial da argila em relação à matriz polimérica, pela temperatura, por gradientes de viscosidade e também por serem “empurradas” por bolhas, geradas na decomposição dos modificadores orgânicos da argila e também na decomposição da matriz polimérica, que se formam e estouram promovendo o deslocamento das camadas de argila. Quando na superfície, estas camadas de argila atuam como uma barreira contra a combustão, aumentando a proteção da matriz polimérica, o que é visto através da redução no pico de perda de calor (pkHRR).

### 5.3.7 Propriedades Mecânicas

A Figura 5.39 apresenta o comportamento do módulo de elasticidade para o polietileno de alta densidade (PEAD), sistema polietileno/argila com variação no teor de sal de amônio/PE-g-MA (PE 3009 100, PE 3009 125 e PE 3009 150). O comportamento do módulo de elasticidade dos sistemas PE 1009 está ilustrado na Figura 5.40, com a mesma analogia anterior, porém quando da utilização do compatibilizante polar PE-g-AA. A Tabela 5.16 apresenta os valores do módulo de elasticidade e da resistência à tração da matriz de PEAD e dos sistemas estudados neste trabalho.

Observou-se que a adição dos compatibilizantes polares e a presença da argila organofílica nos nanocompósitos apresentaram valores próximos do módulo de elasticidade em relação à matriz polimérica, tanto para os sistemas que utilizaram PE-g-MA quanto os com PE-g-AA. Mesmo assim, essa adição promoveu a redução do número de aglomerados e/ou agregados da argila na matriz, melhorando sua distribuição e mantendo sua orientação, conforme observado por meio das análises de microscopia eletrônica de transmissão na seção 5.3.2. Fornes e Paul (2003) afirmam que o aumento do módulo dos nanocompósitos é atribuído a elevada razão de aspecto da montmorilonita. Porém, a intensidade deste aumento é influenciada pela concentração de argila, nível de dispersão da argila e sua interação com a matriz, além do alinhamento das lamelas em relação à sollicitação (FORNES e PAUL. 2003).

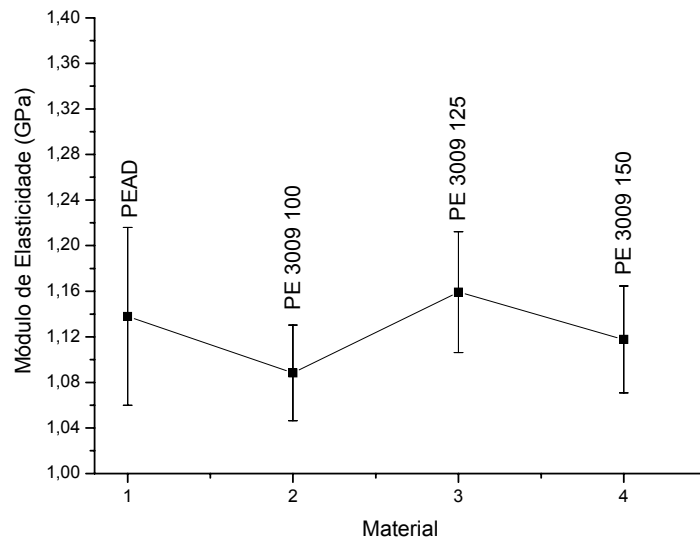


Figura 5.39: Módulo de elasticidade da matriz de PEAD e dos sistemas PE 3009

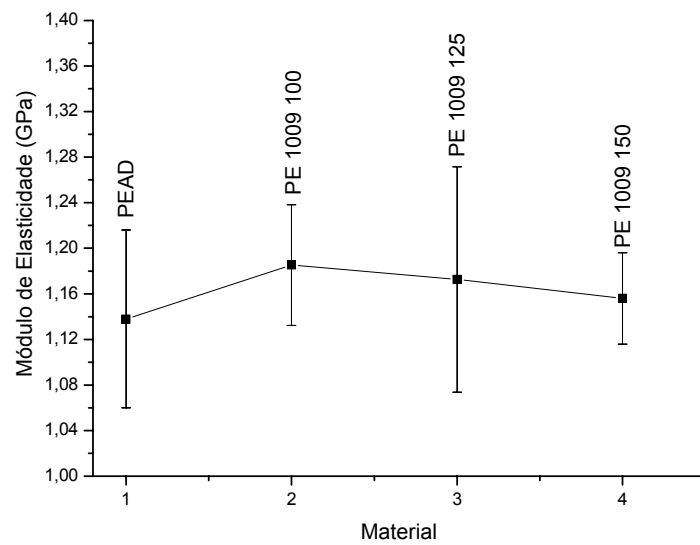


Figura 5.40: Módulo de elasticidade da matriz de PEAD e dos sistemas PE 1009

Em relação à resistência a tração, observa-se o pequeno aumento para os sistemas PE 3009 (Figura 5.41) e PE 1009 (Figura 5.42) em relação à matriz de PE. Este aumento de propriedade deve ter sido devido a uma maior dispersão da carga na matriz polimérica, proporcionando assim, uma interação maior entre as mesmas e com isso, melhores resultados.

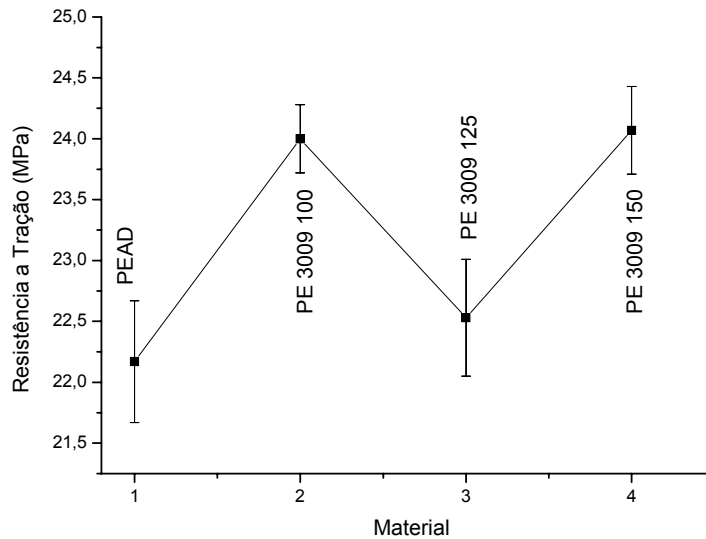


Figura 5.41: Resistência à tração da matriz de PEAD e dos sistemas PE 3009

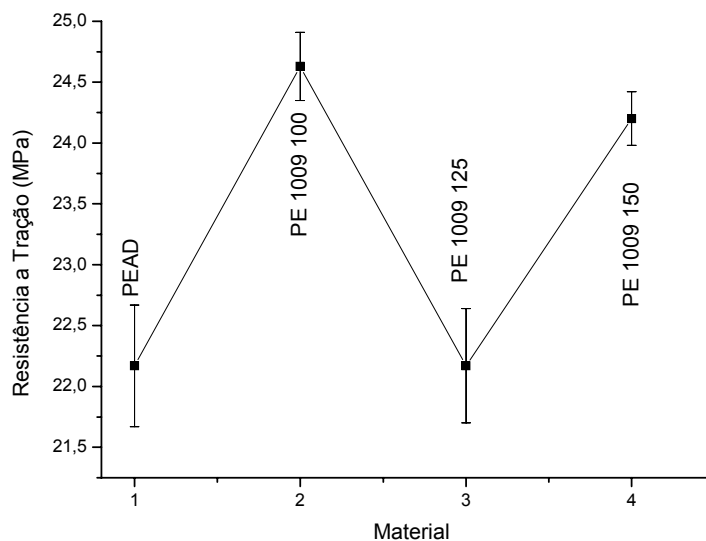


Figura 5.42: Resistência à tração da matriz de PEAD e dos sistemas PE 1009

Relacionando os efeitos de mistura ou de processamento para obtenção dos nanocompósitos, as Figuras 5.43 e 5.44 apresentam o comportamento do módulo de elasticidade da matriz de polietileno de alta densidade, do sistema polietileno/argila organofílica/PE-g-MA, processados pelo método II, quando da utilização das roscas 2KB90 e ROS. O ponto na curva PE 3009 100 refere-se ao sistema polietileno/argila organofílica/PE-g-MA, obtido pelo método I. As Figuras 5.45 e 5.46 ilustram a resistência a tração desses sistemas.

Observam-se comportamentos semelhantes quando da utilização de determinada rosca de mistura (2KB90 ou ROS). Ou seja, o módulo de elasticidade e a resistência à tração do sistema com argila organofílica (PE 2KB90 ORG ou PE ROS ORG) sofrem uma redução quando comparado à matriz de PE (PEAD 2KB90 ou PEAD ROS). Possivelmente, pelo fato de que a extrusora modular corrotacional (método II) foi utilizada para favorecer uma maior dispersão e, conseqüentemente, a obtenção de estruturas esfoliadas. Porém, percebe-se que o processamento não foi capaz de dispersar e distribuir satisfatoriamente a carga na matriz polimérica. E mesmo a presença da argila organofílica e dos agentes compatibilizantes também não foi suficiente para conseguir a esfoliação, reduzindo assim as propriedades mecânicas.

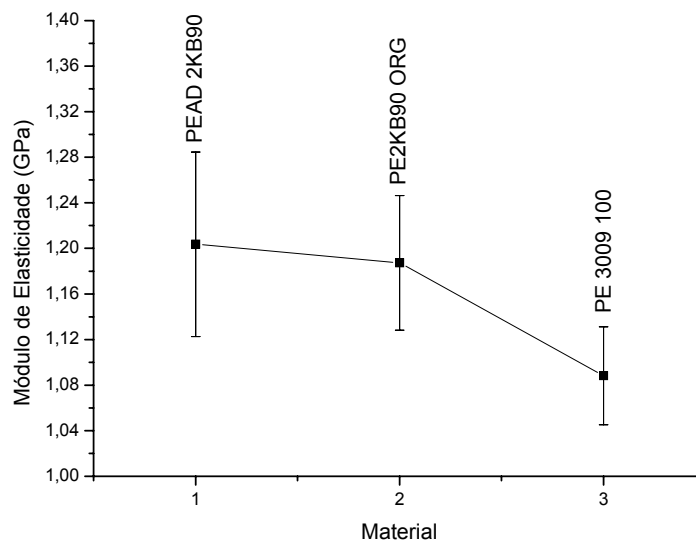


Figura 5.43: Módulo de elasticidade da matriz de PEAD 2KB90, PEAD 2KB90 ORG e do sistema PE 3009 100

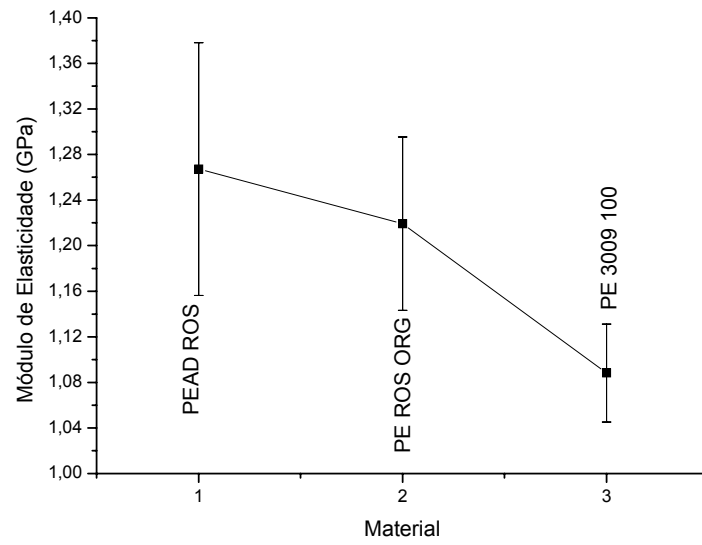


Figura 5.44: Módulo de elasticidade da matriz de PEAD ROS, PEAD 2KB90 ORG e do sistema PE 3009 100

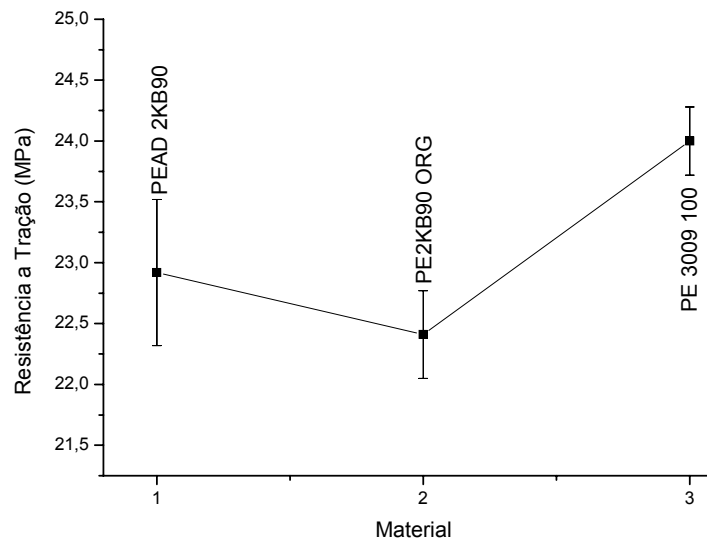


Figura 5.45: Resistência à tração da matriz de PEAD 2KB90, PEAD 2KB90 ORG e do sistema PE 3009 100

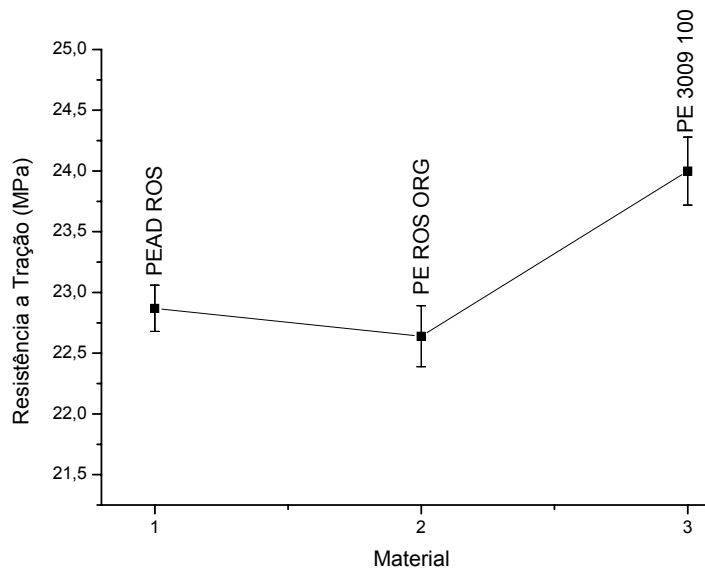


Figura 5.46: Resistência à tração da matriz de PEAD ROS, PEAD ROS ORG e do sistema PE 3009 100

Tabela 5.16: Propriedades Mecânicas sob tração do PEAD e de seus nanocompósitos

Sistema	Módulo Elasticidade (GPa)	Resistência à Tração (MPa)
PEAD	1,13 ± 0,07	22,1 ± 0,5
PE 3009 100	1,08 ± 0,04	24,0 ± 0,2
PE 3009 125	1,15 ± 0,05	22,5 ± 0,4
PE 3009 150	1,11 ± 0,04	24,0 ± 0,3
PE 1009 100	1,18 ± 0,05	24,6 ± 0,2
PE 1009 125	1,17 ± 0,09	22,1 ± 0,4
PE 1009 150	1,15 ± 0,04	24,2 ± 0,2
PEAD 2KB90	1,20 ± 0,08	22,9 ± 0,6
PE 2KB90 ORG	1,18 ± 0,05	22,4 ± 0,3
PEAD ROS	1,26 ± 0,11	22,8 ± 0,1
PE ROS ORG	1,21 ± 0,07	22,6 ± 0,2



A Tabela 5.17 reporta os resultados obtidos nos ensaios de resistência ao impacto Izod dos sistemas estudados.

A adição de reforços convencionais a polímeros frequentemente aumenta a rigidez do material, mas reduz sua resistência ao impacto. A razão para este comportamento é que o reforço atua como um concentrador de tensões e os defeitos iniciados em torno do reforço rapidamente geram trincas que causam a fratura ou falha do material. Em nanocompósitos têm se observado que esta propriedade pode não ser tão acentuada.

Verificam-se por meio dos resultados na Tabela 5.17 que o mesmo comportamento foi observado para todos os sistemas em relação à matriz polimérica, ou seja, a presença da argila organofílica e dos compatibilizantes polares reduziu a resistência ao impacto. Alguns fatores são responsáveis pela mudança nos valores de resistência ao impacto para materiais poliméricos. Entre eles, está a temperatura, que no caso deste trabalho foi mantida constante em torno de 23°C. Desta forma, no caso das amostras estudadas, os resultados podem ter sido influenciados pela quantidade e o tipo de compatibilizante, presença da argila e dispersão dela na matriz e adesão superficial argila organofílica/matriz.

Os sistemas processados pelo método I apresentaram uma queda de aproximadamente 30% e pelo método II uma diminuição de 37%. É interessante notar que a maior queda é obtida para a metodologia II, provavelmente porque esses sistemas apresentaram espaçamentos basais  $d_{001}$  inferiores à argila organofílica e ao sistema processado na extrusora rosca dupla contrarrotacional (método I), indicando que sua formação foi de um microcompósito, contribuindo para propriedades inferiores.

Tabela 5.17: Propriedades Mecânicas sob impacto do PEAD e de seus nanocompósitos

<b>Sistema</b>	<b>Resistência ao Impacto Izod (J/m)</b>
PEAD	49,2 ± 3,4
PE 3009 100	34,4 ± 1,4
PE 3009 125	34,5 ± 2,1
PE 3009 150	33,3 ± 1,2
PE 1009 100	31,0 ± 2,1
PE 1009 125	31,8 ± 1,5
PE 1009 150	32,7 ± 1,3
PEAD 2KB90	58,1 ± 1,7
PE 2KB90 ORG	37,4 ± 1,5
PEAD ROS	58,0 ± 1,9
PE ROS ORG	36,9 ± 1,4

As propriedades mecânicas dos materiais podem ser caracterizadas pela maneira que os materiais respondem a solicitações externas, tais como esforços de tração ou compressão ou flexão, etc, a que o material está sujeito. Usuki et al. (1993) foram pioneiros no desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos. Um dos materiais obtidos por estes pesquisadores foi o nanocompósito de PA6 com 4,2% de montmorilonita. Estes materiais apresentaram aumento de 55% na tensão máxima e 100% no módulo elástico quando comparados ao polímero puro, sem comprometer a resistência ao impacto. Além disso, este material apresentou temperatura de deflexão térmica (HDT) 87°C superior em relação à matriz. O incremento nas propriedades mecânicas de nanocompósitos de polietileno é mais modesto devido ao caráter apolar deste polímero.

**Em relação ao estudo dos sais quaternários de amônio:**

- Os resultados de DSC e TG indicaram que os sais à base do ânion cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) começam a se degradar em temperaturas similares, enquanto o sal à base do ânion brometo ( $\text{Br}^-$ ) se degrada em temperatura superior.
- O sal quaternário de amônio escolhido foi o PRA em função da sua estrutura química diferenciada em relação aos demais sais e das propriedades obtidas anteriormente em outros estudos onde se verificou boas propriedades finais dos nanocompósitos.

**Em relação ao estudo das argilas bentoníticas:**

- A evidência da incorporação dos sais quaternários de amônio na estrutura da argila foi verificada por fluorescência de raios-X.
- A argila 1346-100 é mais estável termicamente do que as demais argilas, não sendo necessário aumentar o percentual de sal para organofilização das argilas.
- Os resultados de difração de raios-X indicaram a intercalação dos íons de amônio do sal estudado dentro das camadas de silicato com a expansão do espaçamento basal  $d_{001}$ .
- Quando se aumentou a quantidade de sal, promoveu um maior grau de dispersão da argila, conduzindo em alguns casos à delaminação do argilomineral.

**Em relação ao estudo dos nanocompósitos PE/argila/compatibilizante:**

- Os nanocompósitos processados na extrusora corrotacional apresentaram espaçamentos basais  $d_{001}$  inferiores à argila organofílica e aos nanocompósitos processados na extrusora rosca dupla contrarrotacional.
- Observou-se por MET que o aumento do teor de sal e a presença do compatibilizante polar favoreceram a dispersão da argila na matriz polimérica, com a presença de regiões intercaladas e parcialmente esfoliadas.
- A presença da argila e dos compatibilizantes atuou no sentido de melhorar a estabilidade térmica dos materiais.
- Verifica-se que os sistemas PE 2KB90 ORG e PE ROS ORG apresentaram em relação à matriz polimérica redução da taxa de perda ao calor (HRR) de 29,5 e 27,8 %, respectivamente.
- A adição dos compatibilizantes polares e a presença da argila organofílica apresentaram valores próximos do módulo de elasticidade em relação à matriz polimérica.

Nesse trabalho, foram obtidos nanocompósitos de polietileno de alta densidade/argilas bentoníticas por meio da técnica de intercalação por fusão. Foi observado que a estrutura do sal quaternário de amônio, o percentual de sal para a organofiliação, o compatibilizante polar e as condições de processamento influenciaram na morfologia e nas propriedades dos sistemas. Em geral, os nanocompósitos processados na extrusora corrotacional apresentaram espaçamentos basais  $d_{001}$  inferiores à argila organofílica e aos nanocompósitos processados na extrusora rosca dupla contrarrotacional e, conseqüentemente, morfologias de um microcompósito. Melhores resultados de TG e de Inflamabilidade foram verificados para os nanocompósitos processados na extrusora rosca dupla corrotacional.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

---

As sugestões abaixo servem como ponto de partida para outras pesquisas:

- Utilizar outros tipos de sais quaternários de amônio com estabilidade térmica superior.
- Utilizar outras técnicas para a obtenção de argilas organofílicas.
- Examinar os efeitos da concentração de argila organofílica na estrutura de nanocompósitos PEAD obtida por intercalação por fusão.
- Comparar as propriedades de nanocompósitos obtidos a partir de argilas organofílicas comerciais com as de nanocompósitos desenvolvidos neste trabalho.
- Estudar o comportamento reológico dos nanocompósitos por reometria capilar e de torque e por índice de fluidez para compreender o fluxo do material.
- Caracterizar os nanocompósitos por outras técnicas de inflamabilidade e compreender o mecanismo de queima por todas.

## REFERÊNCIAS

---

- ABIQUIM, Associação Brasileira da Indústria Química, Produção–ABIQUIM-importação e exportação-sistema ALICE Jan/2006-MDIC, 2006.
- AJAYAN, M.; SCHADLER, L. S.; BRAUN, P. V. Nanocomposites Science and Technology . Wiley, VCH: **Verlag**, 2003.
- ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering**. v. 28, p. 1-36, 2000.
- AMORIM, L.V.; PEREIRA, E. Bentonita da Paraíba: a exaustão de uma riqueza brasileira. **ABAS Informa**. São Paulo, março, n. 147, p. 16-17, 2003.
- ANDRADE, D. L. A. C. S. **Desenvolvimento de nanocompósitos polipropileno/bentonita através da técnica de intercalação por fusão**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Brasil, 2003.
- ANTUNES, A. M. S. et al. Tendências tecnológicas de polipropileno e polietileno através da prospecção em documentos de Patente nos Estados Unidos e Europa. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10, n°1, p. 56-63, 2000.
- ARAÚJO, E. M; BARBOSA, R ; OLIVEIRA, A. D; MORAIS, C. R. S; SOUZA, A. G. and MELO, T. J. A. de. Thermal and mechanical properties of PE/organoclay nanocomposites . **J. Therm. Anal Cal**, vol 87, 811, 2007.
- ASTM D256 – 02: “Standard Test Methods Determining the Pendulum Impact of Notched Specimens of Plastics” - Annual Book of **ASTM** Standards, Philadelphia, 2002.
- ASTM – D638-02: “Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics”Annual Book of **ASTM** Standards, Philadelphia, 2002.
- ASTM – E1354-04a: Standard Test Method for Heat and Visible Smoke Release Rates for Materials and Products Using an Oxygen Consumption Calorimeter. Philadelphia, USA: American Society for Testing and Materials – **ASTM**, 2004.
- 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 de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Brasil, 2005.
- BABRAUSKAS, V. The cone calorimeter. In: Babrauskas V, Grayson SJ, editors. Heat release in fires. Barking, UK: **Elsevier Science Publishers Ltd**;. p. 61 e 91 [chapter 4], 1992.
- BABRAUSKAS, V., Specimen heat fluxes for bench-scale heat release rate testing. **Fire Materials**, 19, 243 - 252, 1995.

BARAÚNA, O. S. Argilas esmectíticas do nordeste brasileiro, **Anais do II Congresso Brasileiro de Engenharia de Minas**, 2, 667- 698, 1993.

BENSON, S.W.; NANGIA, P.S. Some unresolved problems in oxidation and combustion. **Acc Chem Res**, 12, 223 - 228, 1979.

BERTOLINO, M. K.; CANEVAROLO, S. V. In-line monitoring of PP/MMT nanocomposites formation during melt processing. In: 24° Annual Meeting of the Polymer Processing Society, Salerno, 2008. **Anais eletrônicos**, Salerno Junho, 2008.

BIKALES, N. M.; OVERBERGER, C. G.; MENGES, G. **Encyclopedia of polymer science and engineering**. New York: John Wiley & Sons, Nova Iorque, v.4, 1986.

BOESEL, L. F. **Nanocompósitos de Poli (tereftalato de etileno) e argila**. 89 páginas. Dissertação (Mestrado Em Ciência e Engenharia de Materiais)- UFSCar, São Carlos, 2001.

BORSCHIVER, S.; GUIMARÃES, M. J.O.C.; SANTOS, T.N.; SILVA, F. C.; BRUM, P.R. C. Patenteamento em Nanotecnologia: Estudo do Setor de Materiais Poliméricos Nanoestruturados, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 15, nº 4, 245-248, 2005.

BOTELHO, K. T. **Síntese de argilas organofílicas e sua incorporação em polimerização *in situ* para a obtenção de nanocompósitos antichamas de poliestireno**, Dissertação de mestrado, Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.

BOURBIGOT, S.; DUQUESNE, S.; JAMA, C. Polymer Nanocomposites: How to Reach Low Flammability? **Macromol. Symp**, 233, 180, 2006.

BRASKEM. Disponível em <http://www.braskem.com.br>. Acessado em: junho, 2007.

BRYDSON, J. A. **Plastics materials**, 4. ed.London: Butterwork Scientific, 1982.

CARTER, L. W.; HENDRICKS, L. G.; BOLLEY, D. S. **United States Patent N° 2531396** . Assigned to National Lead Co, 1950.

CERVANTES-Uc JM, CAUICH-RODRIGUEZ JV, VAZQUEZ-TORRES H, GARFIAS-MESIAS LF, PAUL DR. Modification of montmorillonite with cationic surfactants. Thermal and chemical analysis including CEC determination. **Thermochemica Acta**, 457(1–2):92–102, 2007.

CHO, J. W.; PAUL, D. R. Nylon 6 nanocomposites by melt compound. Elsevier, **Polymer** 42, p. 1083-1094, 2000.

CUI, L.; KHRAMOV. D. M.; BIELAWSKI, C. W.; HUNTER, D. L .; YOON, P. J.; PAUL, D. R. Effect of organoclay purity and degradation on nanocomposite performance, Part 1: Surfactant degradation. **Polymer**, 49 3751–3761, 2008.

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

DAVIS R. D, GILMAN J. W, SUTTO T. E, CALLAHAN J. H, TRULOVE P. C, De LONG H. C. Improved Thermal Stability of Organically Modified Layered Silicates. **Clays and Clay Minerals**. 52(2):171–9, 2004.

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

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

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

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

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

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

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

DNPM. Departamento Nacional de Produção Mineral, **Bentonita**, Sumário Mineral Brasileiro 2007.

DREIBLAT, A.; EISE, K. Intermeshing corotating twin-screw extruders. In: RAUWENDALL, C. (Ed). **Mixing in polymer processing**. New York: Marcel Dekker, 241-265, 1991.

FELISBERTI, M. I e SILVA, M. A. Apostila: Processamento de Polímeros, **CAP XIII-Extrusão em Dupla Rosca**, 2007.

FERREIRA, H. C; CHEN, T; ZANDONADI, A. R; SOUZA SANTOS, P. Correlações Lineares entre Áreas Específicas de Caulins Determinadas por Diversos Métodos- Aplicação a Alguns Caulins do Nordeste Brasileiro (Estados da Paraíba e Rio Grande do Norte), **Cerâmica** 18 (71) 333, 1972.



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

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

FORNES, T. D.; YOON P. J.; KESKKULA H.; PAUL, D. R. Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight. **Polymer**, 42, 9929 – 40, 2001.

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

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

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

FREITAS, C. A and DEMARQUETTE, N. R. Characterization of PBT/Brazilian clay nanocomposites using quaternary ammonium and phosphonium salts. In: The Polymer Processing Society 24 th Annual Meeting – PPS., Salerno, Itália. PPS, 2008.

FTT. Disponível em [www.fire-testing.com](http://www.fire-testing.com). Acessado em: fevereiro, 2008. GRIM, R. E. & NUVEN, N. Bentonites: Geology, Mineralogy, Properties and Uses, **Elsevier Scientific Publishing Company**, Amsterdam, 1978.

GILMAN, J.W.; KASHIWAGI, T.; LICHTENHAN, J.D. Nanocomposites: a revolutionary new flame retardant approach. In: 42nd International SAMPE Symposium, 1997.

GILMAN, J.W et al. Flammability properties of polymer-layered- silicate nanocomposites. Polypropylene and polystyrene nanocomposites. **Chemistry of Materials**, v. 12, p. 1866 - 1873, 2000.

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

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

QIN, H.; ZHAO, C.; ZHANG, S.; CHEN, G.; YANG, M.; Photo-oxidative Degradation of polyethylene/montmorillonite Nanocomposite, **Polymer Degradation and Stability**, v. 81, pp. 497-500, 2003.

Instituto Inovação. **Da pedra lascada aos nanomateriais**. Disponível em: <<http://www.institutoinovacao.com.br/estudos/estudomateriais.pdf>>. Acesso em junho 2007.

ISAAC, C. S. **Influência das variáveis do processo de mistura na morfologia e propriedades finais de filmes tubulares de nanocompósitos de polietileno de alta densidade**. Dissertação de mestrado PPG-CEM , UFSCar, São Carlos, 2006.

ISO 5660-1:2002 - Reaction –to-fire tests – Heat release, smoke production and mass loss rate – Part 1: Heat release rate (cone calorimeter method), 2002.

ISO 5660-2:2002 – Reaction-to-fire tests – Heat release, smoke production and mass loss rate – Part 2: Smoke production rate (dynamic measurement), 2002.

JORDAN, J. W. Organophilic bentonites I: swelling in organic liquids. **Jornal of Physical Chemistry**, v.53, p,294-306, 1949.

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

KARLSSON, B. Performance-based test methods for material flammability. In: Horrocks AR, Price D, editors. **Fire retardant materials**. Cambridge, UK: Woodhead Publishing Limited;. p. 355e77 [chapter 12], 2001.

KASHIWAGI, T et al. Flame retardant mechanism of polyamide 6 - clay nanocomposites. **Polymer**, v. 45, p. 881, 2004.

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

LABA, D. **Rheological Properties of Cosmetics and Toiletries**, Marcel Dekker: New York, 1993.

LAGALY, G. Layer charge heterogeneity in vermiculites. **Clays and Clay Minerals**, 30, 215, 1982.

LAGALY, G.; OGAWA, M.; DÉRKÁNY, I. Em Handbook of Clay Science; Bergaya, F.; Theng, B. K. G.; Lagaly, G., eds.; **Elsevier**: Amsterdam, p. 309-378, 2006.

LEE, S. Y.; KIM, S. J. Preparation of organovermiculites using HDTMA: Structure and sorptive properties using naphthalene. **Journal of Colloid and Interf. Sci.** 248, 231, 2002.

LEE, K. Y.; GOETLLER, L. A. Structure-property relationships in polymer blend nanocomposite. **Polym. Eng. And Sci.**, v. 44, nº 6, p. 1103-1111, 2004.

LEITE, I. F. **Preparação de nanocompósitos de poli(tereftalato de etileno)/bentonita**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, 2005.

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

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

LEWIN, M. Unsolved problems and unanswered questions in flame retardance of polymers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 88, p. 13 - 19, 2005.

LEWIN, M.; PEARCE, M. E.; LEVON, K.; MEY- MARON, A.; ZAMMARANO, M.; WILKIE, C. A.; JANG, B. N. Nanocomposites at elevated temperatures: migration and structural changes. **Polym. Adv. Technol.** 17, 226 - 234, 2006.

LOTTI, C.; ISSAC, C. S.; BRANCIFORT, M. C.; ALVES, R. V. M.; LIBERMAN, S.; BRETAS, R. E. S. Rheological, mechanical and transport properties of blown films of high density polyethylene nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 44, p. 1346 - 1357, 2008.

LU, H.; HU, Y.; XIAO J.; KONG Q.; CHEN, Z.; FAN, W. The influence of irradiation on morphology evolution and flammability properties of maleated polyethylene/clay nanocomposite. **Mater Lett** ; 59(6):648 – 51, 2005.

MALUCELLI, G.; RONCHETTI, S.; LAK, N.; PRIOLA, A.; DINTCHEVA, N. T.; MANTIA, F. P. L. Intercalation effects in LDPE/o- montmorillonites nanocomposites, **European Polymer Journal**, 2007.

MANIAS. E. Origins of the materials properties enhancements in polymer/ clay nanocomposites, <http://raman.plmsc.psu.edu/~manias/pdfs/nano2001b.pdf>; 2001.

MARINI, J. **Desenvolvimento e Caracterização de filmes tubulares de nanocompósitos de PEAD/EVA/Argila organofílica**. Dissertação de Mestrado PPG-CEM, UFSCar, 2008.

MARTINS, A. B. **Obtenção de argilas organofílicas purificadas para uso em fluidos de perfuração base óleo**. Relatório ANP/PRH-25, 2007.

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

**MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA**. Disponível em: <<http://www.mct.gov.br/Temas/Nano/default.asp>>. Acesso em junho 2007.

MINKOVA, L.; PENEVA, Y.; TASHEV, E.; FILIPPI, S.; PRACELLA, M.; MAGAGNINI, P. Thermal properties and microhardness of HDPE/clay nanocomposites compatibilized by different functionalized polyethylenes. **Polymer Testing**. Article in Press, 2009.

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

NAM, P. H. et al. A hierarchical structure and properties of intercalated polypropylene/ clay nanocomposites. **Polymer**, v. 42, p. 9633-9640, 2001.

NOGUEIRA, R. F.; TAVARES, M. I. B.; GIL, RASS.; SILVA N. M. Solid stat NMR investigation of polypropylene/Brazilian clay blending process. **Polymer Testing**, 24:358-362, 2005.

NOWICKI, A.; PRZYBYTNIAK, G.; KORNACKA, E.; MIRKOWSKI, K.; ZIMEK, Z.; Radiation-induced modification of montmorillonite used as a filler in PP composite. **Radiation Physics and Chemistry**, 76, 893-900, 2007.

ODOM, I.E Smectite clay minerals: properties and uses, in: **Phil. Trans. R. Sac. Lond.** V. 311, p.391-400, 1984.

OLIVEIRA Jr, A. R. Obtenção e Caracterização de Nanocompósitos Polipropileno-Argila. In: NANOTEC EXPO, ITM Expo, São Paulo, 2005.

**OMNEXUS**. Disponível em [www.omnexus.com](http://www.omnexus.com). Acessado em: junho, 2007.

OSMAN, M. A.; RUPP, J. E. P.; SUTER, U. W. Gas permeation properties of polyethylene-layered silicate nanocompósitos. **J. Mater Chem.**, 15, 1298, 2005.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; GUIMARÃES, T. R. Propriedades Mecânicas de Nanocompósitos de Polipropileno e Montmorilonita Organofílica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 16, nº 2, p. 136-140, 2006.

PANDEY, J. K.; REDDY, K. R.; KUMAR, A. P.; SINGH, R. P. An overview on the degradability of polymer nanocompósitos. **Polymer Degradation and Stability**, 88, 234-250, 2005.

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

PAZ, RENÊ ANÍSIO DA. **Efeito do peso molecular da poliamida 6 no Desenvolvimento de nanocompósitos**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2008

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

PEREIRA, K. R. O. **Ativação ácida e preparação de argilas organofílicas partindo-se de argila esmectítica proveniente do Estado da Paraíba**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Brasil, 2003.

PEREIRA, K. R. O.; RODRIGUES, M. G. F.; DIAZ, V. F. R. Síntese e caracterização de argilas organofílicas: comparação no uso de dois métodos. **REMAP**, V.2.2, 01-08, 2007.

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

QUARMLEY, J. Em **Industrial Clays**; Keegan, N., ed.; 3rd ed., Industrial Minerals Information: Surrey, 2000, p. 4-12.

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

RABELLO, M. **Aditivação de Polímeros**, Artliber Editora Ltda, São Paulo, 242p, 2000.

RAMOS FILHO, F. G. **Preparação de Nanocompósitos Polipropileno/Bentonita: Avaliação das Propriedades Mecânicas e Estabilidade Térmica**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Brasil, 2004.

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

RODRIGUES, A. W. B. **Influência do tratamento da argila bentonita e de compatibilizante no desenvolvimento de nanocompósitos de polipropileno**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, 2006.

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

SAKAI, T. Compounding technology focused on polymer nano-composites. In: The Polymer Processing Society 24 th Annual Meeting – PPS, 2008, Salerno, Itália. Program and Proceedings PPS, 2008.

SHAH, R. K.; KIM, D. H.; PAUL, D.R. Morphology and properties of nanocomposites formed from ethylene/methacrylic acid copolymers and organoclay. **Polymer**, 48, 1047-1057, 2007.

SHAH, R. K.; PAUL, D. R. Organoclay degradation in melt processed polyethylene nanocomposites. **Polymer**, 47, 4075-4084, 2006.

SHENGPEI, S.; WILKIE, C. A. The thermal degradation of nanocomposites that contain an oligomeric ammonium cation on the clay, **Polymer Degradation and Stability**, 83, 347-362, 2004.

SILVA, A. A.; DÍAZ, V. F. R.; MARTINS, G. S. V.; RODRIGUES, M. G. F. **Preparação de argilas organofílicas usando diferentes concentrações de sal quaternário de amônio**. *Cerâmica*, 53, 417- 422, 2007.

SONG, R.; WANG, Z.; MENG, B.; ZHANG, T. Influences of catalysis and dispersion of organically modified montmorillonite on flame retardancy of polypropylene nanocomposites. **J. Appl. Polym Sci.** 106, 3488, 2007.

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

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

TADMOR, Z.; GOGOS, C. G. **Principles of polymer processing**. New York: John Wiley and Sons, 2 nd, 2006.

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

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

USUKI, A.; KOJIMA, Y.; KAWASUMI, M.; OKADA, A.; FUKUSHIMA, Y.; KURAUCHI, T.; KAMIGAITO, O. Synthesis of nylon 6-clay hybrid. **Journal of Materials Research**, 8, 1179, 1993.

VANDERHART DL, ASANO A, GILMAN JW. NMR measurements related to clay dispersion quality and organic-modifier stability in nylon 6/clay nanocomposites. **Macromolecules**, 3819 – 22, 2001.

WANG, K. H et al. Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clay nanocomposites. **Polymer**, v. 42, p. 9819 - 9826, 2001.

WANG, S.F. et al. Flammability and phase-transition studies of nylon 6/montmorillonite nanocomposites. **Colloids Polymer Science**. V. 281, p. 951-956, 2003.

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

WEISS, A.; Mica-type layer silicates with alkylammonium ions. **Clays and Clay Miner.** 10, 191, 1963.

WHITE, J. L. **Twin screw extrusion: technology and principles**. New York: Hanser Publishers, 1991.

XIE W, GAO Z, PAN W-P, HUNTER D.L, SINGH A, VAIA R. Thermal degradation chemistry of alkyl quaternary ammonium montmorillonite. **Chemistry of Materials**; 13:2979 – 90, 2001.

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

ZANETTI, M.; KASHIWAGI, T.; FALQUI, L.; CAMINO, G. Cone calorimeter combustion and gasification studies of polymer layered silicate nanocomposites. **Chemistry of Materials**, 14, 881- 887, 2002.

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

ZHAI, H.; XU, W.; GUO, H.; ZHOU, Z.; SHEN, S.; SONG, Q. Preparation and characterization of PE and PE-g-MAH/montmorillonite nanocomposites. **Eur Polym J** ;40:2539–45, 2004.

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

ZHU, J and WILKIE, C. A. Thermal and fire studies on polystyrene-clay nanocomposites. **Polymer International**, v.49, p. 1158-1163, 2000.

ZHU, J.; UHL, F. M.; WILKIE, C. A. In **Fire & Polymers: Materials and solution for hazard evaluation**. Oxford: Oxford University, 2005.

ZHU, L and XANTHOS, M. Effects of processing conditions and mixing protocols on structure of extruded polypropylene nanocomposite. **J. Appl. Polym. Sci.**, 93, 1891, 2004.

**Anexo A:**

Fichas técnicas dos sais quaternários de amônio.

**923 BROMETO DE CETIL TRIMETIL AMÔNIO (CETREMIDE)**

HEXADECYL TRIMETHYLAMMONIUM BROMIDE

HEXADECILTRIMETILAMONIO BROMURO

C19H42BrN

PM:364,45

**BOLETIM DE GARANTIA**

Teor	Mín. 98%
Perda na secagem	Máx. 0,5%
Cinzas Sulfatadas	Máx. 0,2%

ONU:3077 CLASSE: 9 CAS: [57-09-0] PT.FUSÃO: 237-243°C PT.EBULIÇÃO: ND°  
 PT.FULGOR:ND°C IND REFRAÇÃO: ND COD IMDG: 9/III IATA/CAO: 9/III NCM:  
 29239090

S: 22  
 R: 22-36

923.06  
 923.08  
 923.EG

FR 100 GR  
 FR 500 GR  
 BARRICA 25 KG

**VETEC QUÍMICA FINA LTDA**

Rua Pastor Manoel Avelino de Souza n° 1021, Xerém, CEP 25250-000 - Duque de Caxias - Rio de Janeiro

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



Functional Chemicals Division



## Dodigen 1611<sup>®</sup>

Surfactante para a indústria de domissanitários

### Denominação Química

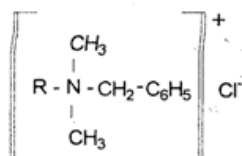
Cloreto de alquil dimetil benzil amônio.

### INCI Name

Benzalkonium Chloride

CAS Number 8001-54-5

### Fórmula Molecular

R = C<sub>12</sub> / C<sub>14</sub>

### Dados Físico-Químicos \*

Aspecto	Líquido
Matéria Ativa	aprox. 50 %

### Características

**Dodigen 1611** é um tensoativo catiônico, compatível com tensoativos anfóteros e não iônicos; podendo também ser combinado com as seguintes substâncias: óleos de pinho e eucalipto, sulfato de sódio, carbonato de sódio, acetato de sódio, lactossilicato de sódio, pirofosfato de sódio, tripolifosfato de sódio, tetraborato de sódio, HEC e uréia.

**Dodigen 1611** é indicado para o uso em formulações de desinfetante doméstico e industrial.

**Dodigen 1611** pode ser utilizado em qualquer faixa de pH, mas não deve ser utilizado em conjunto com agentes oxidantes, tais como: hipoclorito de sódio, ácido nítrico ou percloratos.

**Dodigen 1611** possui excelente atividade bactericida em bactérias gram-positivas. Os microorganismos gram-negativos são também eliminados pelo ingrediente ativo do produto em várias diluições. O efeito desodorizante é alcançado simplesmente, pela inibição do crescimento microbiológico, o qual, por sua vez, previne a formação de produtos metabólicos malcheirosos.

A eficácia microbiológica do **Dodigen 1611** é influenciada por vários fatores: é incrementada pelo aumento da temperatura, pH e por longos períodos de exposição, e ainda pode ser reduzida em alguma extensão na presença de água dura.

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

Functional Chemicals Division



## Praepagen WB<sup>®</sup>

Surfactante para a indústria de domissanitários

### Denominação Química

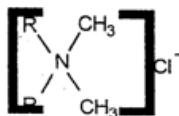
Cloreto de estearil dimetil amônio

### INCI Name

Quaternium 18

CAS Number 61789-80-8

### Fórmula Molecular

R = C<sub>16</sub> / C<sub>18</sub>

### Dados Físico-Químicos \*

Aspecto	Líquido
Matéria Ativa	aprox.75 %

### Características

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

**Praepagen WB** é compatível com tensoativos anfóteros e não iônicos. Apresenta elevada substantividade, efeito anti-estático pronunciado, excelentes propriedades no tratamento de roupas, que conferem aos tecidos maciez e toque agradável. Utilizando **Praepagen WB** em amaciantes, a viscosidade do produto final será influenciada por fatores como : concentração de matéria ativa, temperatura de processo, essência, ajuste de pH e a presença de eletrólitos. Para uma eventual redução de viscosidade, recomendamos a adição de sais (ex: sulfato de magnésio). O processo de fabricação deve ser realizado totalmente a quente ou parcialmente a quente (60% água quente/40% água temperatura ambiente); as demais condições de processo, como : tempo de agitação, tipo de haste e velocidade são fatores importantes também, para definir a estabilidade do produto final.

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

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

Functional Chemicals Division



## Genamin CTAC-50 ET<sup>®</sup>

Surfactante para a indústria de cosméticos

### Denominação Química

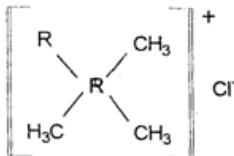
Cloro de Cetil trimetil amônio

### INCI Name

Cetrimonium Chloride

CAS Number 112-02-7

### Fórmula Molecular

R=predominante C<sub>16</sub>

### Dados Físico-Químicos \*

Aspecto	Líquido
Matéria Ativa	~ 50 %

### Características

Genamin CTAC-50 ET é solúvel em água e álcoois inferiores em qualquer proporção, podendo apresentar à baixas temperaturas, ligeira turvação ou floculação que é plenamente revertida com agitação e ligeiro aquecimento.

Genamin CTAC-50 ET devido à sua carga catiônica, é substantivo ao cabelo. Essa característica associada à sua excelente propriedade umectante e emulsificante, bem como a sua pronunciada ação antiestática e moderada ação bactericida, torna-o um importante produto aplicado na indústria cosmética.

Genamin CTAC-50 ET é compatível com todas as matérias primas não iônicas e anfóteras. Não foram constatados fenômenos de incompatibilidade em misturas do produto com agentes formadores de filme, como por exemplo: Polivinil Pirrolidona.

Genamin CTAC-50 ET em pH ácido é perfeitamente compatível com derivados protéicos. Na qualidade de sal quaternário de amônio, possui excelente estabilidade em uma ampla faixa de pH.

Genamin CTAC-50 ET possui pronunciado efeito antiestático sobre o cabelo, quando aplicado em soluções aquosas e alcóolicas. Em combinação com agentes doadores de consistência e formadores de filme, proporciona um efeito antiestático no cabelo.

Genamin CTAC-50 ET em combinação com as matérias primas usuais para pós-tratamento, melhora sensivelmente a penteabilidade a úmido e a seco.

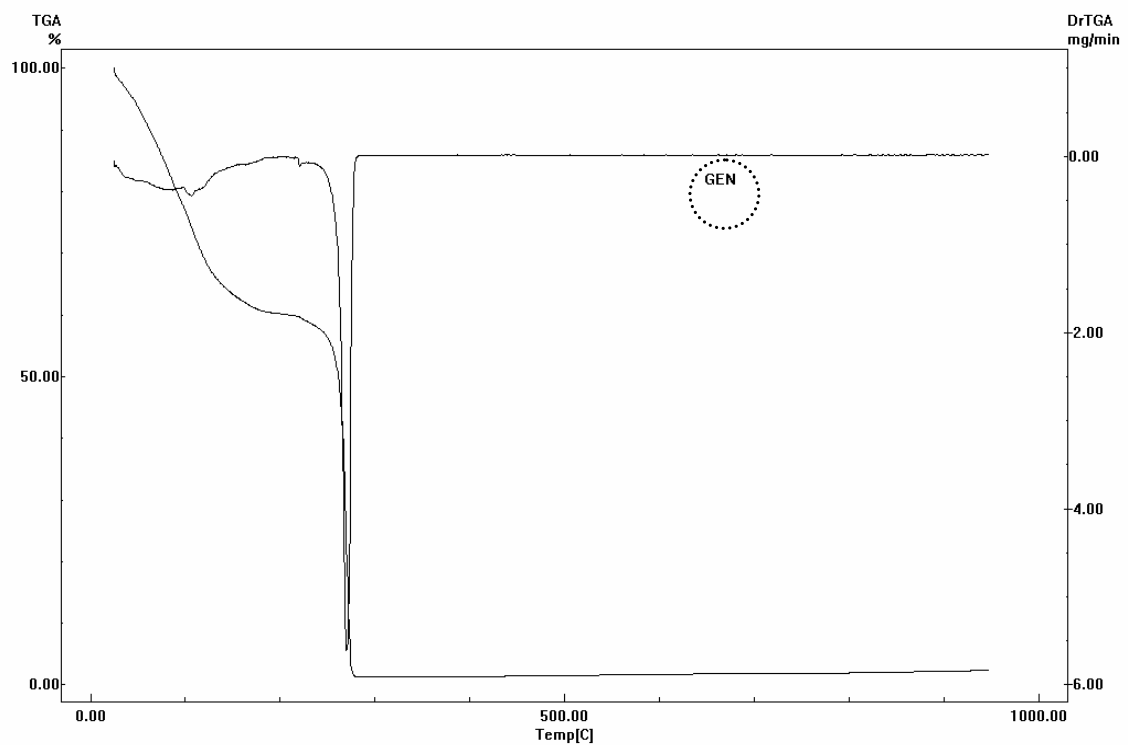
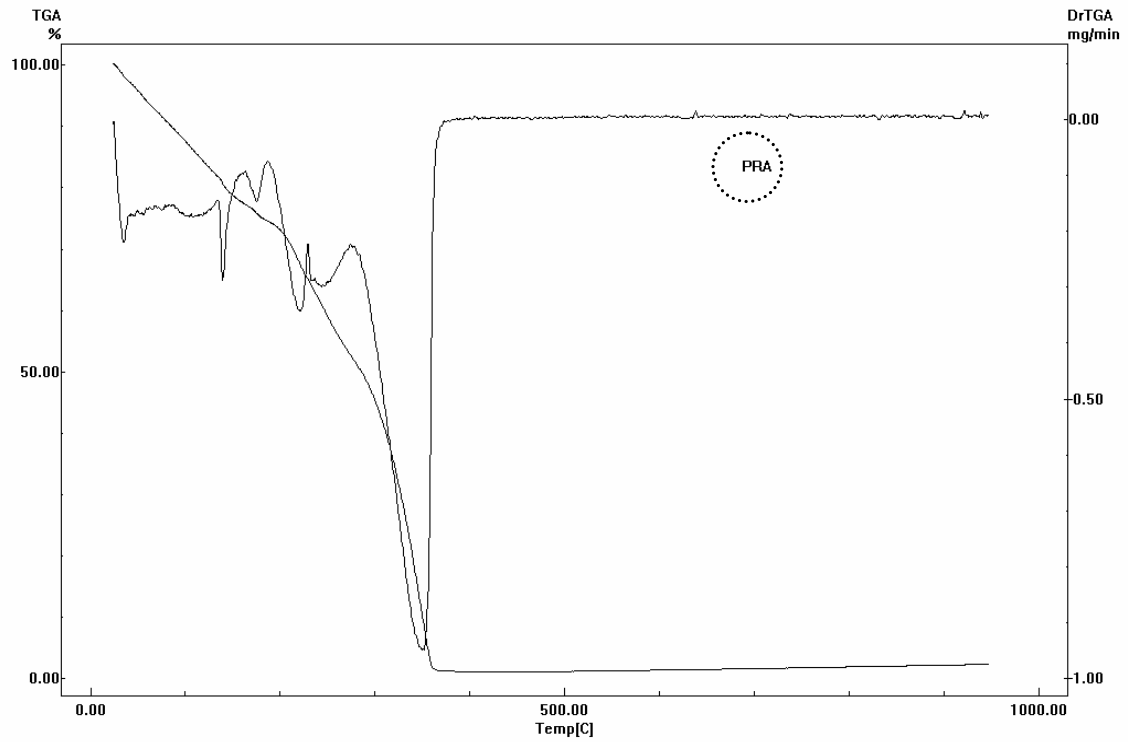
Genamin CTAC-50 ET foi testado por via epicutânea na pele de coelhos. Nestes ensaios, constatou-se que soluções a 0,01% foram toleradas sem qualquer reação.

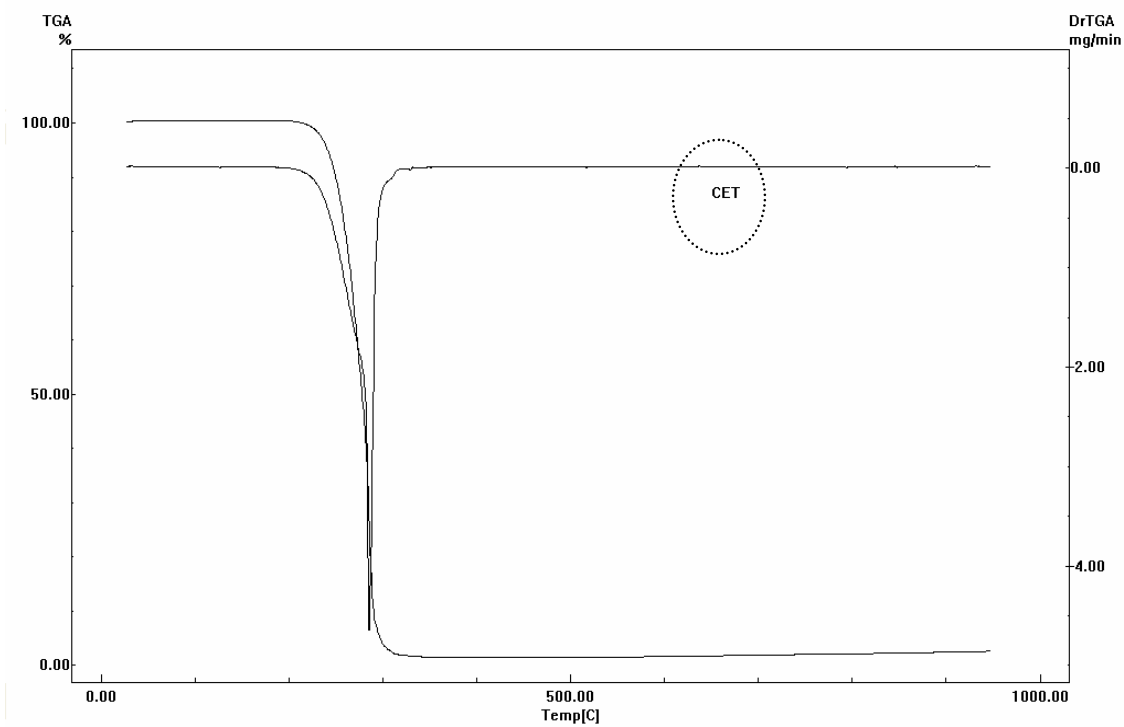
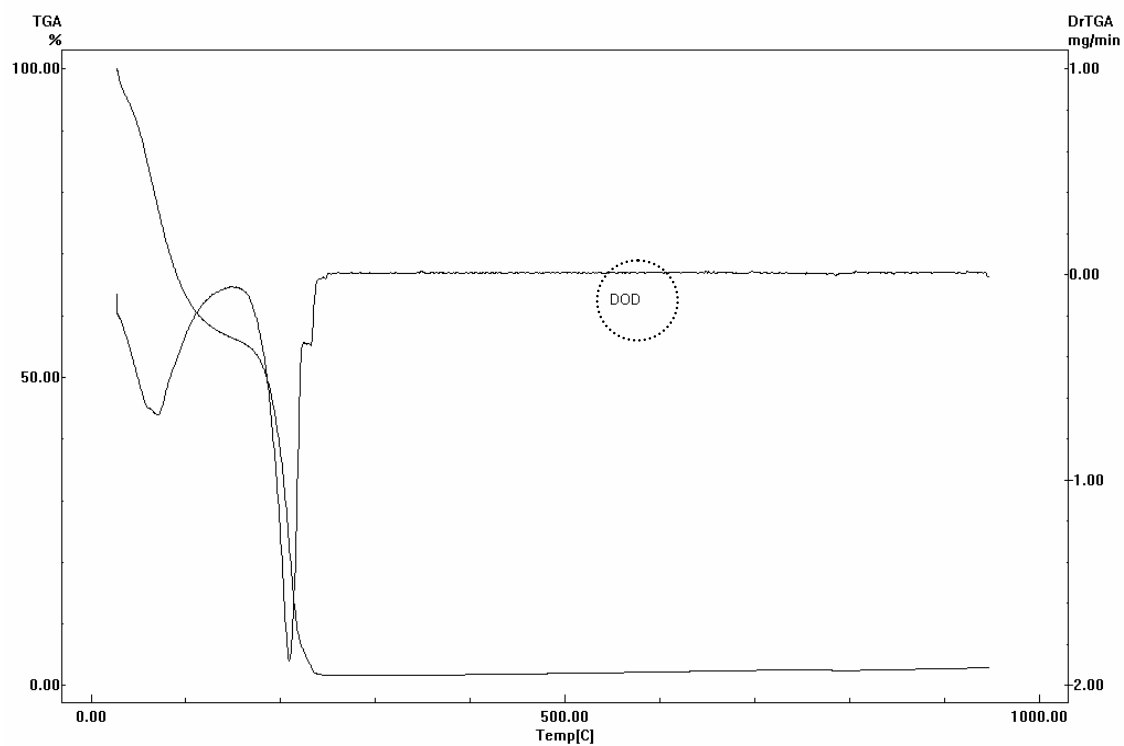
\* Estas informações correspondem aos nossos conhecimentos mais recentes e tem como objetivo apresentar os nossos produtos e as suas possibilidades de aplicação. Não se pretende, portanto, garantir com estas informações propriedades específicas dos produtos ou a sua aptidão para uma determinada finalidade.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

## APÊNDICES

**Apêndice A:**

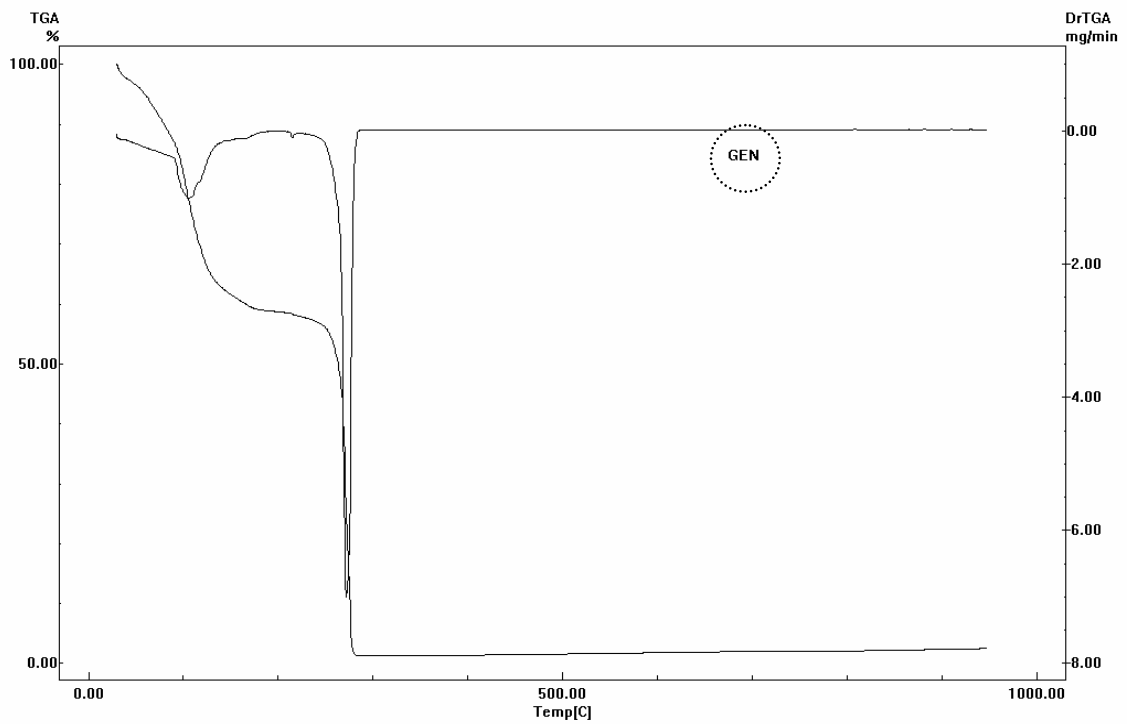
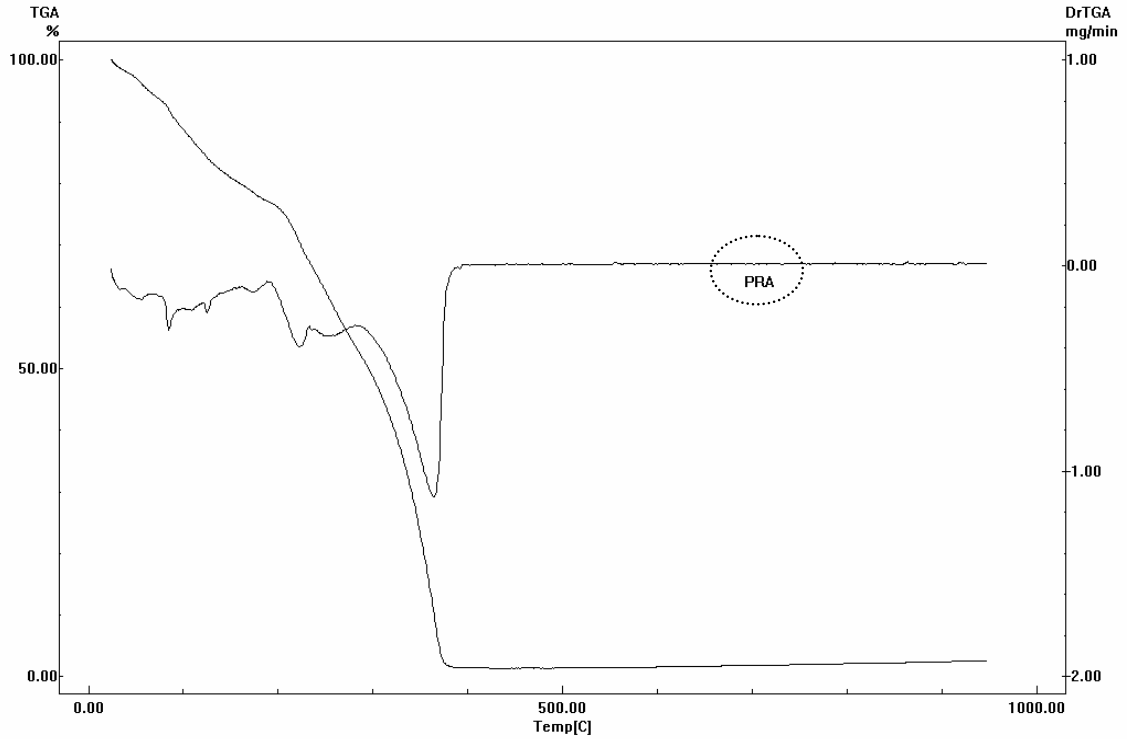
Curvas TG e DTG dos sais em atmosfera de nitrogênio na taxa de 10 °C/min.

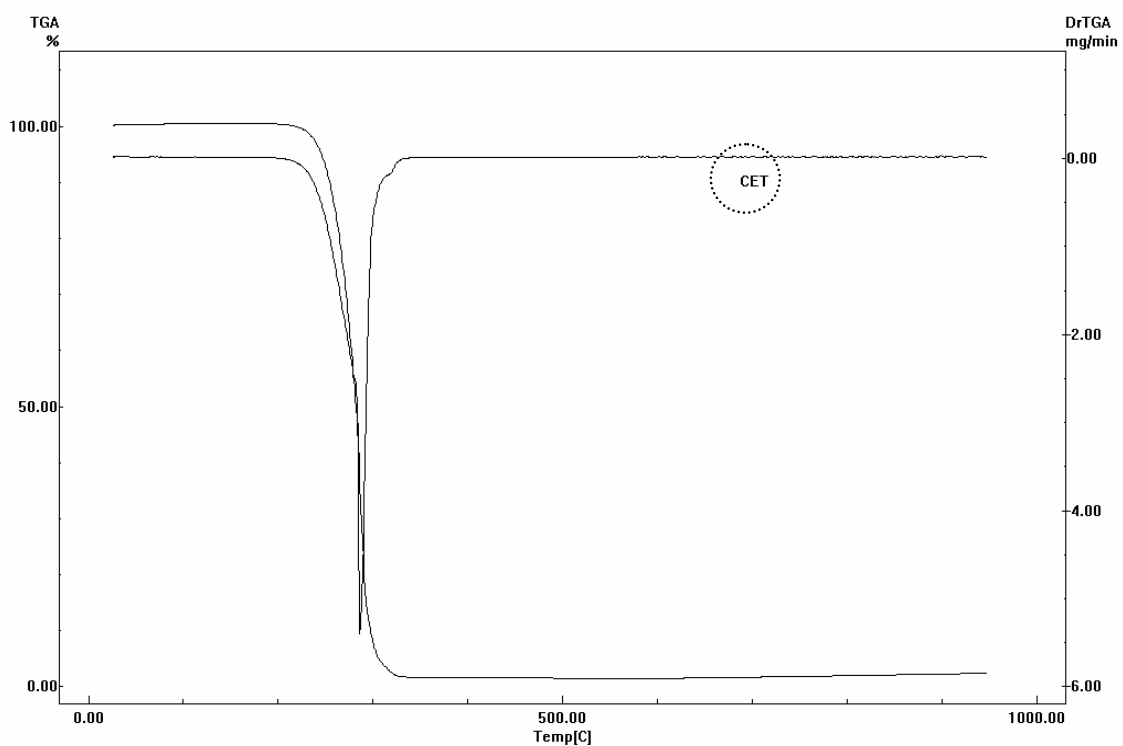
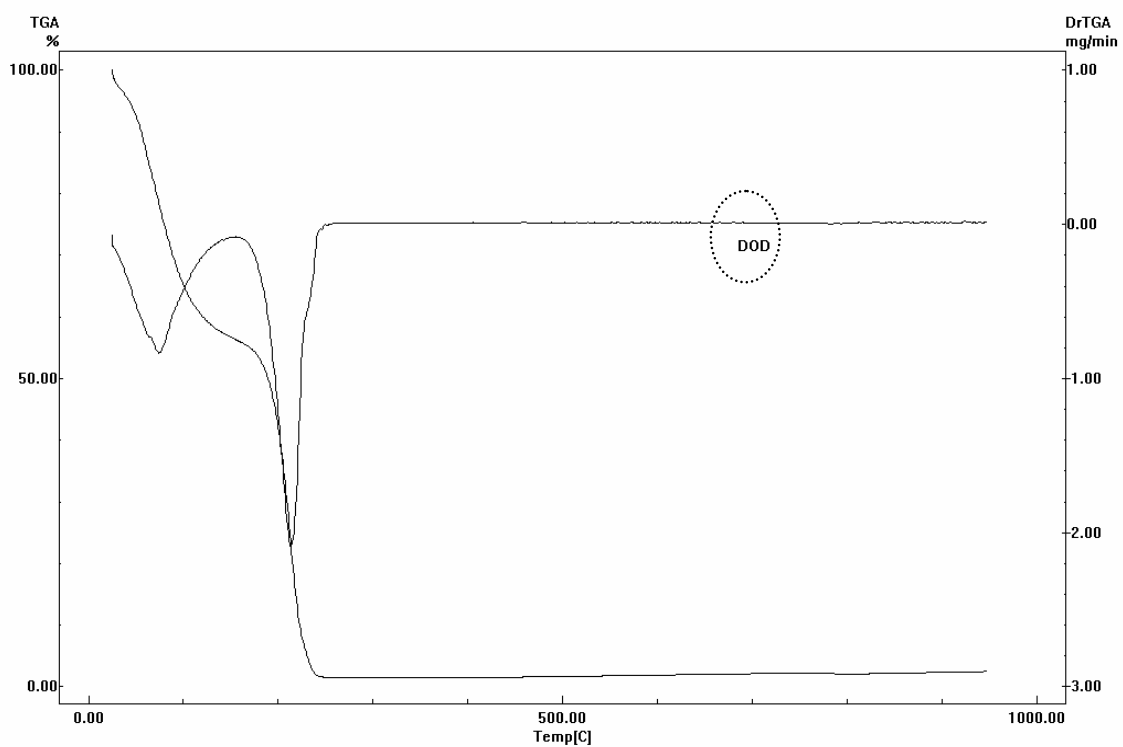




**Apêndice A:**

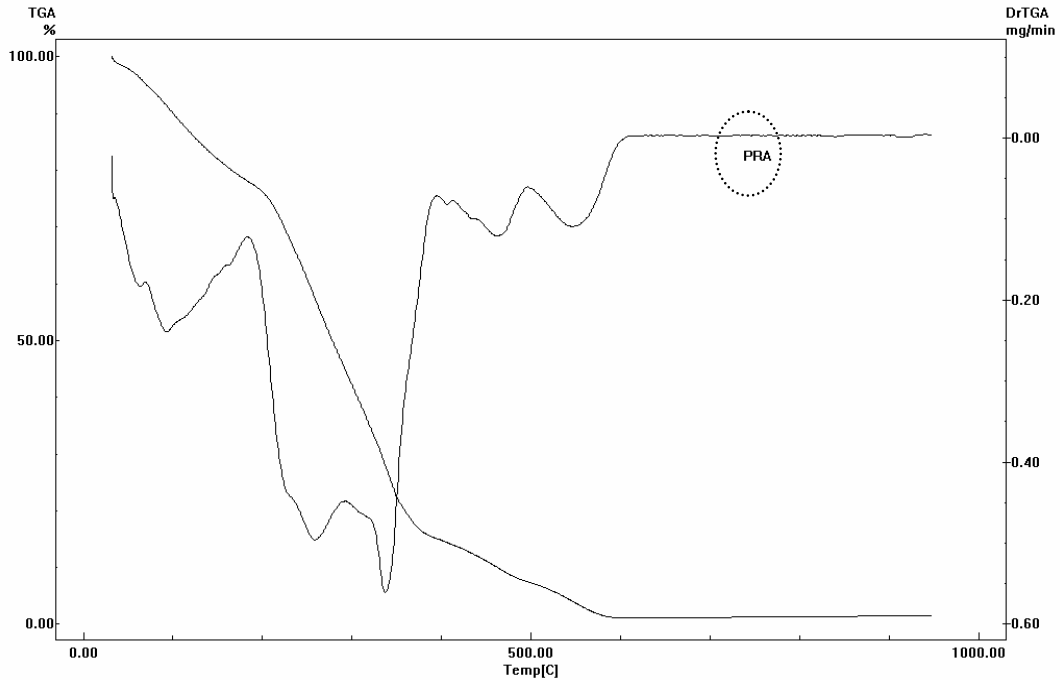
Curvas TG e DTG dos sais em atmosfera de nitrogênio na taxa de 12,5 °C/min.



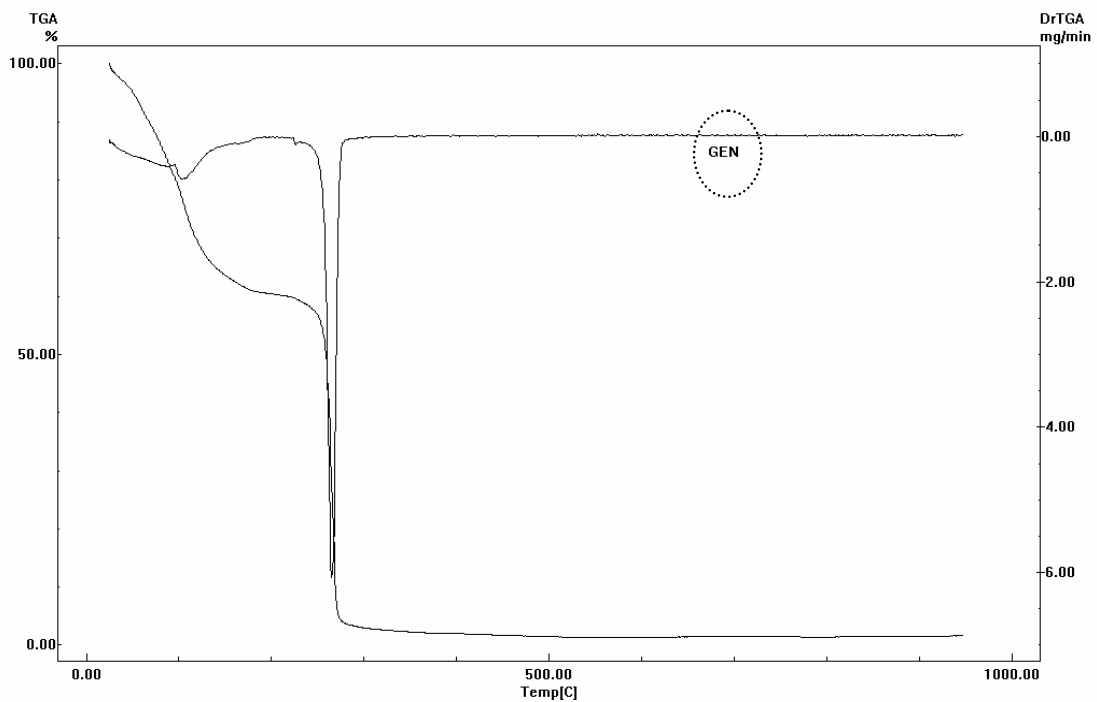


**Apêndice A:**

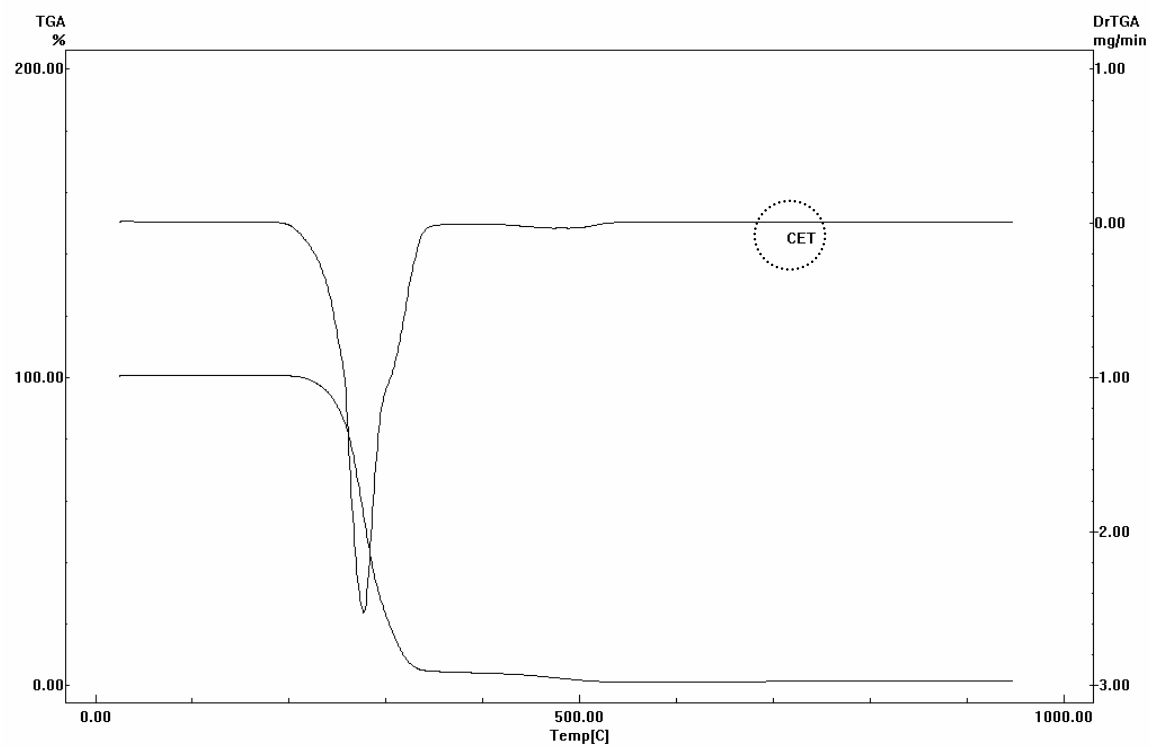
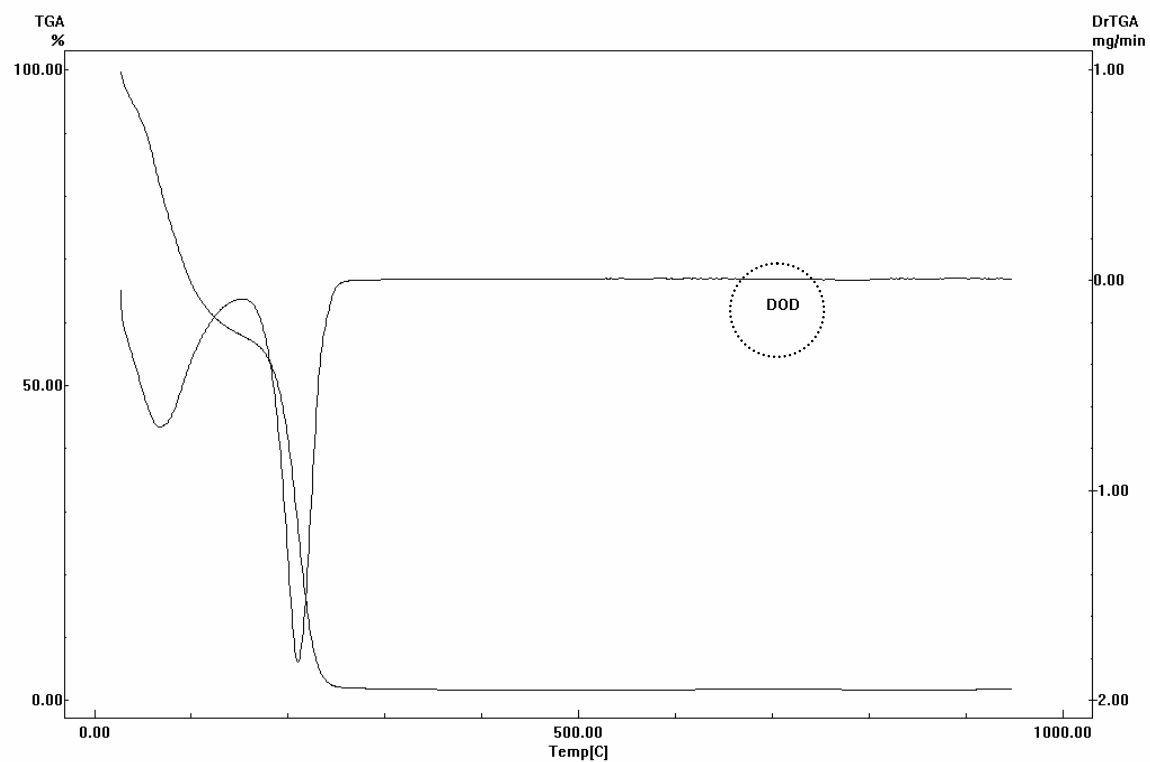
Curvas TG e DTG dos sais em atmosfera de ar na taxa de 12,5 °C/min.



Algumas oscilações na DTG são verificadas em atmosfera de ar para o sal quaternário de amônio PRA, essas variações são observadas possivelmente porque em atmosfera oxidante (ar) acelera a degradação térmica e conseqüentemente são mais visíveis as modificações existentes e com percentuais de perdas mais significativos.

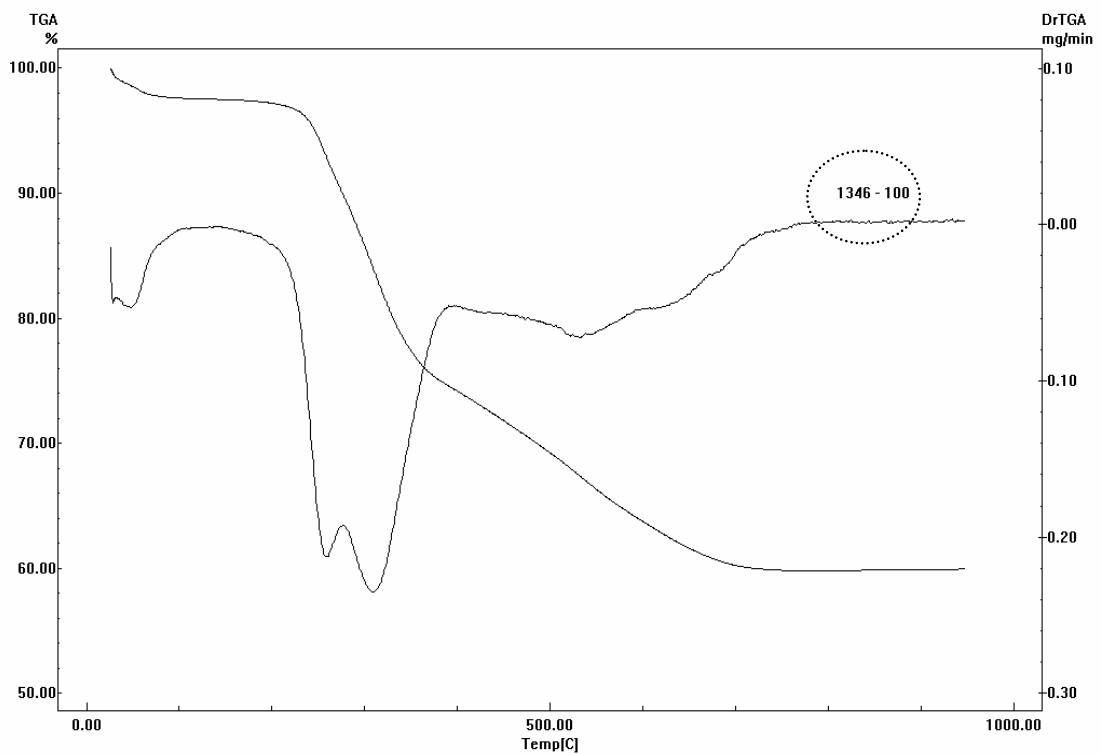
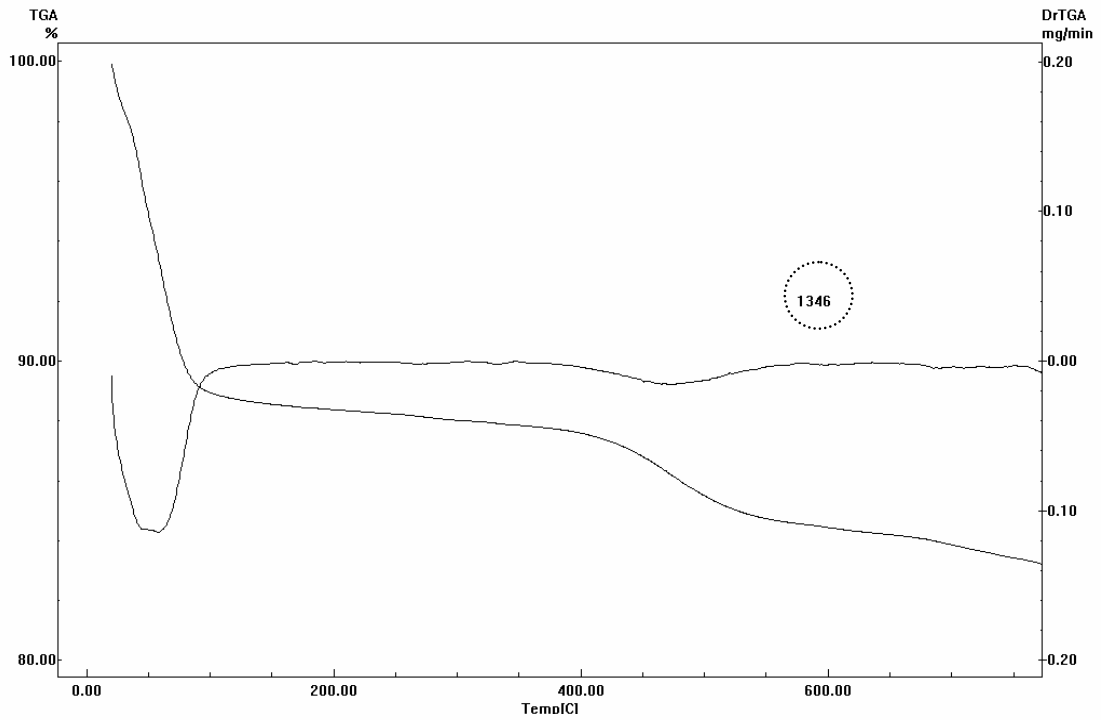


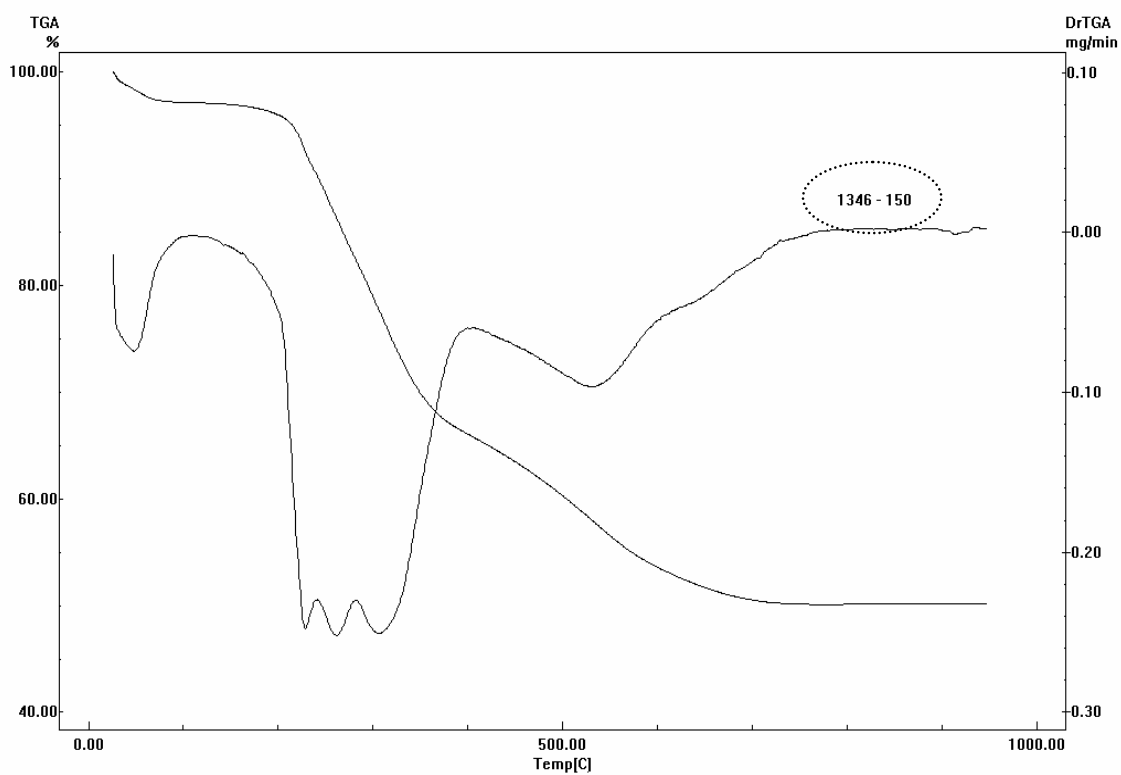
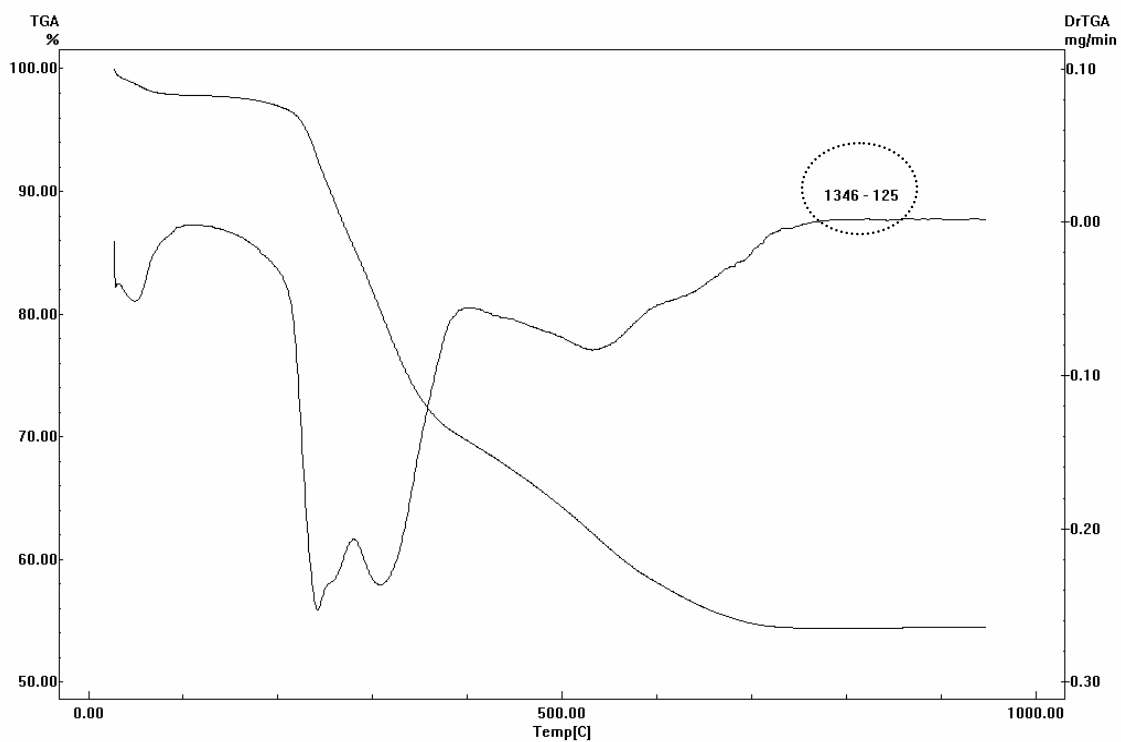




**Apêndice B:**

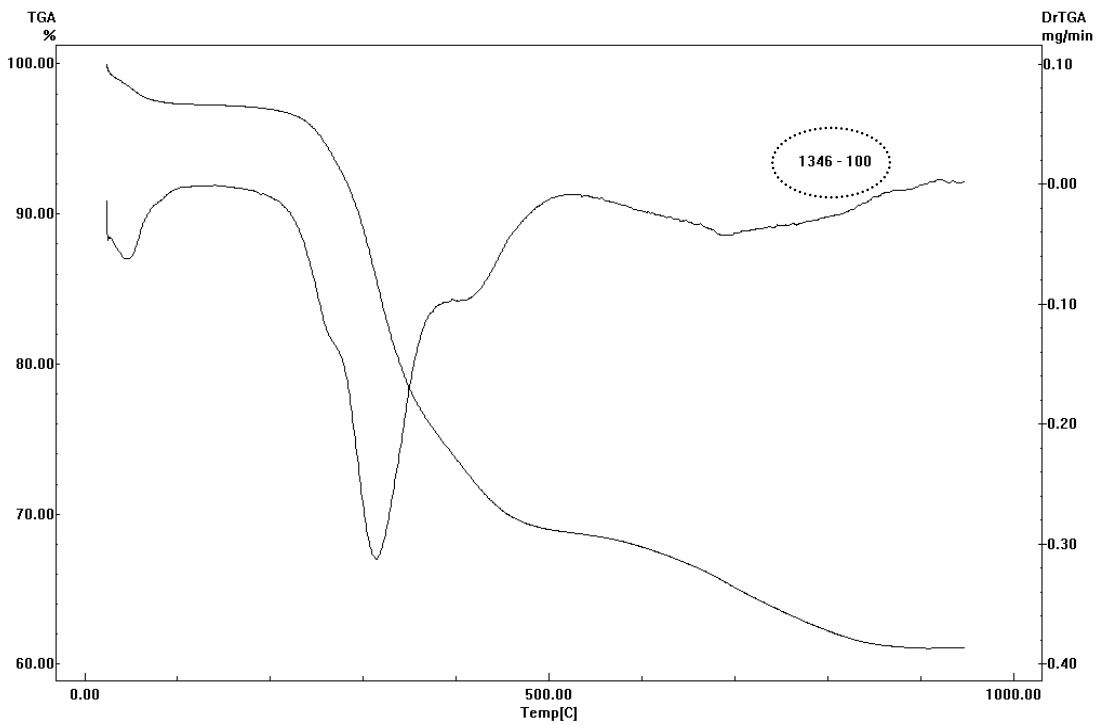
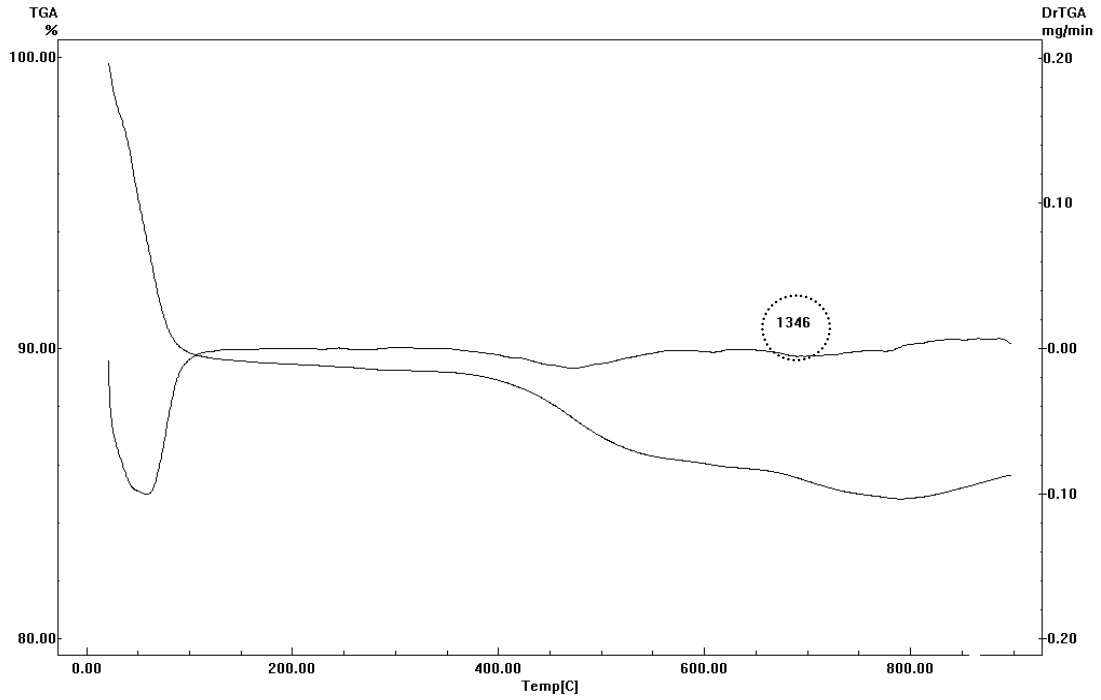
Curvas TG e DTG da argila 1346 sem modificação e após organofilização com percentuais de soluções aquosas do sal PRA nas proporções de 100%, 125% e 150% da CTC da argila em atmosfera de ar.

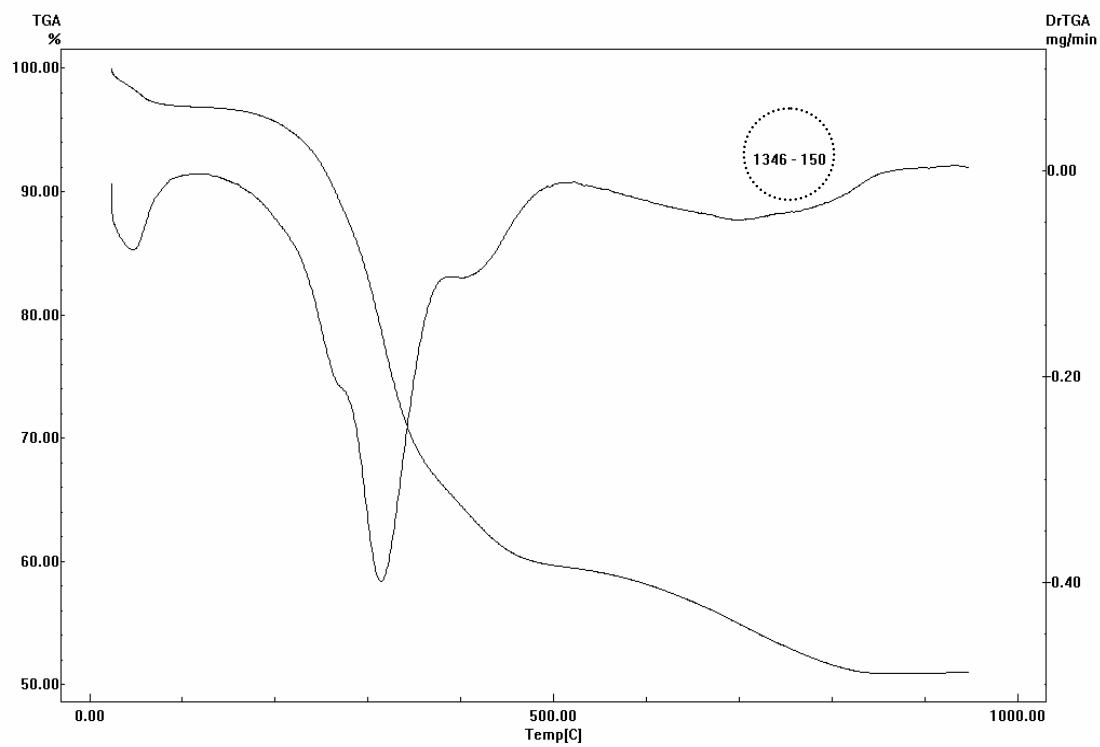
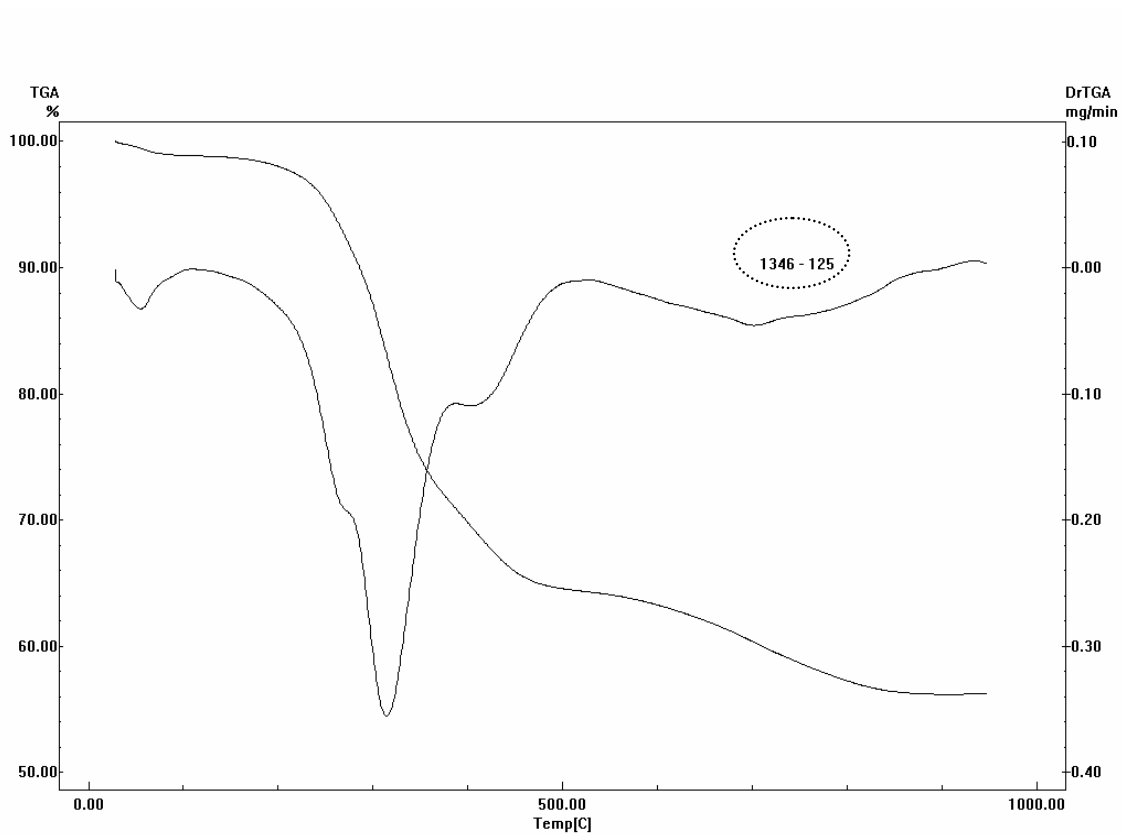




**Apêndice B:**

Curvas TG e DTG da argila 1346 sem modificação e após organofilização com percentuais de soluções aquosas do sal PRA nas proporções de 100%, 125% e 150% da CTC da argila em atmosfera de nitrogênio.





**Apêndice C:**

Curvas DTG dos nanocompósitos.

