



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS
MATERIAIS

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIETILENO
VERDE/ARGILA VERMICULITA PARA USO NA CONSTRUÇÃO CIVIL

Mestrando: Felipe Fabrício dos Santos Siqueira

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Renata Barbosa
Co-Orientadora: Prof^a. Dr^a. Joyce Batista Azevedo

Teresina – Piauí

2016

FELIPPE FABRÍCIO DOS SANTOS SIQUEIRA

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIETILENO
VERDE/ARGILA VERMICULITA PARA USO NA CONSTRUÇÃO CIVIL**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Piauí – UFPI, como requisito complementar à obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

ORIENTADORA: Prof^a. Dra. Renata Barbosa

CO-ORIENTADORA: Prof^a. Dra. Joyce Batista Azevedo

Teresina – Piauí

2016

FICHA CATALOGRÁFICA

Serviço de Processamento Técnico da Universidade Federal do Piauí
Biblioteca Comunitária Jornalista Carlos Castello Branco
Serviço de Processamento Técnico

S618a Siqueira, Felipe Fabricio dos Santos.
Avaliação das propriedades de nanocompósitos de polietileno verde/argila vermiculita para uso na construção civil / Felipe Fabricio dos Santos Siqueira – 2016.
161 f.

Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Piauí, 2016.
“Orientadora Profa. Dra. Renata Barbosa.”

1. Nanocompósitos. 2. Polietileno Verde. 3. Argila Vermiculita Organofílica. I. Título.

CDD 617.695

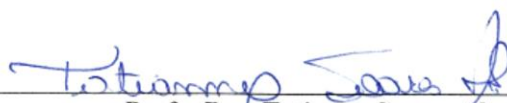
**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIETILENO
VERDE/ARGILA VERMICULITA PARA USO NA CONSTRUÇÃO CIVIL**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Piauí – UFPI, como requisito complementar à obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Aprovada em: 22/09/2016



Profa. Dra. Renata Barbosa
Universidade Federal do Piauí
Orientadora



Profa. Dra. Tatianny Soares Alves
Universidade Federal do Piauí
Examinadora Interna



Prof. Dr. Artemária Coêlho de Andrade
Universidade Estadual do Piauí
Examinador Externo

Teresina – Piauí

2016

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha mãe, a quem eu sou eternamente grato, por todos os esforços depositados em mim para que eu pudesse chegar até aqui. Este título também é seu!

AGRADECIMENTOS

A **Deus** por ter me colocado no caminho certo, por me conceder saúde para que eu possa seguir em frente, e simplesmente por me proporcionar a vida.

À minha mãe **Fátima**, primeiramente por ser a minha mãe, pelo amor, carinho, educação e pelos valores passados a mim que foram responsáveis por formar meu caráter e me tornar um homem de bem. À minha irmã **Fabricia** pelo carinho e torcida. À minha namorada, **Luana** pelo companheirismo, apoio, incentivo e compreensão nos momentos de ausência.

À professora **Dr^a. Renata Barbosa**, minha orientadora, a quem sou profundamente grato, pela confiança e por todo o suporte, ensinamentos, críticas, cobranças e dedicação durante toda a realização desta pesquisa, fundamentais para que eu pudesse chegar até aqui. Um exemplo de profissional a ser seguido.

À professora **Dr^a. Tatianny Soares Alves** pelas contribuições e constante apoio no decorrer da pesquisa.

Ao meu amigo **Renato** pela disponibilidade e constante ajuda durante toda a etapa experimental deste trabalho. Ao **Arquimedes, Thainá, Isaías e Raquel**, pela assistência prestada na execução de testes e experimentos. Ao **Kelson**, do PPGCM, por sempre se mostrar solícito nos momentos em que precisei.

Ao Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados – **LIMAV** e ao Laboratório de Polímeros e Materiais conjugados – **LAPCON** da UFPI, pelo espaço e equipamentos necessários para a realização da pesquisa.

Aos meus **amigos e familiares**, bem como a todos os meus **professores** que de alguma maneira contribuíram na minha formação.

À **CAPES** pelo suporte financeiro.

À **UFPI** por ser o berço do meu ensino acadêmico.

A todos, meu muito obrigado!

“A gente tem que sonhar, senão as
coisas não acontecem.”

Oscar Niemeyer

SUMÁRIO

pág.

LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE TABELAS	viii
LISTA DE EQUAÇÕES	ix
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	x
RESUMO	xiii
ABSTRACT	xv
INTRODUÇÃO.....	1
REFERÊNCIAS	3
CAPÍTULO I - NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS: UMA ALTERNATIVA AOS PLÁSTICOS UTILIZADOS NA CONSTRUÇÃO CIVIL.....	4
RESUMO	5
ABSTRACT	7
1. INTRODUÇÃO.....	9
2. NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS.....	11
2.1 Nacompósitos poliméricos reforçados com argila	12
3. POLIETILENO	15
3.1 Polietileno verde.....	16
4. ARGILAS.....	19
4.1 Argila vermiculita.....	20
4.2 Processo de organofilização de argilas	20
4.3 Compatibilização entre polímero-argila	21
5. DEGRADAÇÃO ABIÓTICA NOS POLÍMEROS	23
6. POLÍMEROS NA CONSTRUÇÃO CIVIL.....	27
7. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ESPECÍFICA	30
8. CONSIDERAÇÕES FINAIS	38

9. REFERÊNCIAS	39
CAPÍTULO II – DESEMPENHO TÉRMICO, MECÂNICO E DE INFLAMABILIDADE DE NANOCOMPÓSITOS DE POLÍMERO VERDE PARA USO NA CONSTRUÇÃO CIVIL.....	45
RESUMO	46
ABSTRACT	48
1. INTRODUÇÃO.....	50
2. PARTE EXPERIMENTAL.....	55
2.1 Materiais	55
2.1.1 Matriz Polimérica	55
2.1.2 Argila.....	55
2.1.3 Agente modificador da argila	55
2.1.4 Compatibilizante polar	55
2.2 Procedimento experimental	56
2.2.1 Beneficiamento e organofilização da argila	56
2.2.2 Formulação e processamento dos nanocompósitos	57
2.3 Testes e análises.....	59
2.3.1 Inspeção do processamento	59
2.3.2 Microscopias.....	59
2.3.2.1 Microscopia Óptica - MO.....	59
2.3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura - MEV	60
2.3.3 Ensaio de mecânico de tração.....	60
2.3.4 Teste de inflamabilidade - UL-94 HB	60
2.3.5 Análises térmicas	61
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
3.1 Inspeção do processamento e dos corpos de prova	63
3.2 Microscopias.....	65

3.2.1 Microscopia óptica – MO	65
3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura - MEV	67
3.3 Ensaio mecânico de tração	71
3.4 Teste de inflamabilidade - UL-94 HB	76
3.5 Análises térmicas	79
3.5.1 Análise termogravimétrica (TGA/DTG)	79
3.5.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	82
4. CONCLUSÃO	84
5. REFERÊNCIAS	86
CAPÍTULO III – AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO ABIÓTICA DE NANOCOMPÓSITOS DE POLÍMERO VERDE PARA USO NA CONSTRUÇÃO CIVIL	91
RESUMO	92
ABSTRACT	94
1. INTRODUÇÃO	96
2. PARTE EXPERIMENTAL	103
2.1 Materiais	103
2.1.1 Matriz Polimérica	103
2.1.2 Argila	103
2.1.3 Agente modificador da argila	103
2.1.4 Compatibilizante polar	103
2.2 Procedimento experimental	104
2.2.1 Beneficiamento e organofilização da argila	104
2.2.2 Formulação e processamento dos nanocompósitos	105
2.3 Exposição à degradação abiótica	106
2.3.1 Avaliação da degradação abiótica	109
2.3.1.1 Microscopia eletrônica de varredura - MEV	109

2.3.1.2 Ensaio de mecânico de tração.....	109
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	110
3.1 Condições climáticas durante a exposição à degradação abiótica.....	110
3.2 Acompanhamento da degradação abiótica por Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV	115
3.3 Acompanhamento da degradação abiótica por meio das propriedades mecânicas	119
4. CONCLUSÃO.....	125
5. REFERÊNCIAS	127
CONSIDERAÇÕES FINAIS	132
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	133
APÊNDICES	134
APÊNDICE A – Etapas do beneficiamento e organofilização da vermiculita.....	135
APÊNDICE B – Gráficos das propriedades mecânicas do PEVAD e seus nanocompósitos.136	
APÊNDICE C – Gráfico do teste de inflamabilidade do PEVAD e seus nanocompósitos. ..	138
APÊNDICE D – Curvas DSC do PEVAD e seus nanocompósitos.	139

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO I – NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS: UMA ALTERNATIVA AOS PLÁSTICOS UTILIZADOS NA CONSTRUÇÃO CIVIL

Figura 1.1 – Classificação da fase dispersa de acordo com a quantidade de suas dimensões que estejam em escala nanométrica: (a) isodimensional, (b) nanotubo, e (c) Argila ou cristais lamelares (camadas).	11
Figura 1.2 – Representação esquemática dos tipos de estruturas que podem ser formadas pelo sistema polímero/argila.....	14
Figura 1.3 – Representação esquemática da estrutura do polietileno.....	15
Figura 1.4 – Principais resinas plásticas consumidas no Brasil.	16
Figura 1.5 – Ciclo de vida do polietileno verde.	18
Figura 1.6 – Estrutura básica dos filossilicatos.	19
Figura 1.7 – Ilustração do processo de organofilização das argilas.	21
Figura 1.8 – Ilustração da degradação foto-oxidativa do PE.....	26
Figura 1.9 – Principais setores consumidores de plásticos no Brasil.	28

CAPÍTULO II – DESEMPENHO TÉRMICO, MECÂNICO E DE INFLAMABILIDADE DE NANOCOMPÓSITOS DE POLÍMERO VERDE PARA USO NA CONSTRUÇÃO CIVIL

Figura 2.1 – Extrusora utilizada no processamento dos nanocompósitos.....	58
Figura 2.2 – (a) molde para confecção de corpos de prova e (b) termoprensa hidráulica.....	58
Figura 2.3 – Corpos de prova para ensaio de tração moldados via compressão: (a) PEVAD, (b) PEVAD/3OVMT, (c) PEVAD/6OVMT, (d) PEVAD/8PEgMA/1OVMT, (e) PEVAD/6PEgMA/3OVMT.....	64
Figura 2.4 – Micrografias ópticas do PEVAD e de seus respectivos nanocompósitos.....	65

Figura 2.5 – Morfologia da argila vermiculita organofílica: (a) ampliação 500X e (b) ampliação 5000X.	68
Figura 2.6 – Micrografias por MEV do PEVAD e seus nanocompósitos na região da fatura.	69
Figura 2.7 – Representação esquemática do efeito do uso do compatibilizante em nanocompósitos poliméricos reforçados com argila no desempenho mecânico: (a) nanocompósito polimérico, (b) nanocompósito polimérico sem compatibilizante durante a aplicação de esforço mecânico, e (c) nanocompósito polimérico com compatibilizante durante a aplicação de esforço mecânico	73
Figura 2.8 – Ensaio de inflamabilidade: (a) queima do PEVAD e (b) detalhe da chama na combustão de um sistema contendo argila.	77
Figura 2.9 – Curvas (a) TGA e (b) DTG para o PEVAD e seus nanocompósitos.	80
 CAPÍTULO III – AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO ABIÓTICA DE NANOCOMPÓSITOS DE POLÍMERO VERDE PARA USO NA CONSTRUÇÃO CIVIL	
Figura 3.1 – Extrusora utilizada no processamento dos nanocompósitos.	106
Figura 3.2 – (a) molde para confecção de corpos de prova e (b) termoprensa hidráulica.	106
Figura 3.3 – Aparato com amostras dos sistemas fixadas e expostas ao envelhecimento natural.	107
Figura 3.4 – Condições climáticas para a cidade de Teresina durante o ensaio de degradação abiótica: (a) variação da temperatura do ar, (b) variação da umidade relativa do ar, e (c) variação dos níveis de precipitação.	110
Figura 3.5 – Valores de IUV máximo para a cidade de Teresina durante o ensaio de degradação abiótica.	113

Figura 3.6 – Variação do IUV ao longo do dia em Teresina nas seguintes datas: (a) 14/03/2016, (b) 13/04/2016, (c) 13/05/2016 e (d) 12/06/2016.....	114
Figura 3.7 – Micrografias por MEV do PEVAD e seus nanocompósitos na superfície de fratura antes e após exposição à degradação abiótica com ampliações de 5000X: I – Sem exposição, II – 30 dias de exposição, e III – 90 dias de exposição.....	116
Figura 3.8 – Módulo de elasticidade PEVAD e seus nanocompósitos, antes e após exposição ao envelhecimento natural.....	120
Figura 3.9 – Tensão de escoamento PEVAD e seus nanocompósitos, antes e após exposição ao envelhecimento natural.....	121
Figura 3.10 – LRT do PEVAD e seus nanocompósitos, antes e após exposição ao envelhecimento natural.....	123

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO II – DESEMPENHO TÉRMICO, MECÂNICO E DE INFLAMABILIDADE DE NANOCOMPÓSITOS DE POLÍMERO VERDE PARA USO NA CONSTRUÇÃO CIVIL

Tabela 2.1 - Algumas das principais propriedades do PEVAD.....	55
Tabela 2.2 - Algumas das principais propriedades do PEgMA.....	56
Tabela 2.3 - Formulação dos sistemas.....	57
Tabela 2.4 - Propriedades mecânicas do PEVAD e seus nanocompósitos.	72
Tabela 2.5 - Resultados de velocidade de queima do teste de inflamabilidade.....	76
Tabela 2.6 - Resultados da análise de DSC.	82

CAPÍTULO III – AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO ABIÓTICA DE NANOCOMPÓSITOS DE POLÍMERO VERDE PARA USO NA CONSTRUÇÃO CIVIL

Tabala 3.1 - Algumas das principais propriedades do PEVAD.	103
Tabala 3.2 - Algumas das principais propriedades do PEgMA.	104
Tabala 3.3 - Formulação dos sistemas.....	105
Tabala 3.4 - Classificação mundial do Índice Ultravioleta (IUV).	113
Tabala 3.5 - Propriedades mecânicas do PEVAD e seus nanocompósitos, antes e após exposição ao envelhecimento natural.	119

LISTA DE EQUAÇÕES

CAPÍTULO II – DESEMPENHO TÉRMICO, MECÂNICO E DE INFLAMABILIDADE DE NANOCOMPÓSITOS DE POLÍMERO VERDE PARA USO NA CONSTRUÇÃO CIVIL

Equação 2.1 – Taxa de queima das amostras mm/min..... 61

Equação 2.2 – Cálculo do grau de cristalinidade 62

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

Al - Alumínio

ASTM - American Standard for Testing and Methods

C=O - Carbonila

CO₂ - Dióxido de Carbono

CPTEC – Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos

DRX - Difração de Raios-X

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial

DTG - Termogravimetria Derivada

EDS - Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia

FTIR - Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

g - Gramas

g/10 min – Grama por 10 minutos

g/cm³ - Grama por centímetro cúbico

h – Hora

H₂O - Água

INMET – Instituto Nacional de Metrologia

INPE – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

J/g – Joule por grama

kg - Quilograma

KN – quilonewton

KV – Quilovolt

L/min - Litros por minuto

LAPCON - Laboratório de Polímeros e Materiais Conjugados

LIMAV – Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados

LRT – Limite de Resistência à Tração

MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

mg - Miligrama

mL - Mililitro

mm - Milímetro

mm/min – Milímetro por minuto

MO - Microscopia Óptica

MPa - Megapascal

N – Newton

N - Nitrogênio

O₂ - Oxigênio

°C - Graus Celsius

OH – Radical hidróxila

OVMT - vermiculita organofílica

PE - Polietileno

PEAD - Polietileno de Alta Densidade

PEBD - Polietileno de Baixa Densidade

PEBDL - Polietileno de Baixa Densidade Linear

PEgMA – Polietileno funcionalizado com anidrido maleico

PEVAD – Polietileno Verde de Alta Densidade

PP - Polipropileno

rpm – Rotação por minuto

T_f – Temperatura de fusão

TGA – Análise Termogravimetria

UV - Ultravioleta

VMT - vermiculita natural

X_c - Grau de cristalinidade

α – Fração em do polímero na matriz dos nanocompósitos

ΔH_f - Entalpia de fusão calculado

ΔH_f° - Entalpia de fusão teórico para um polímero totalmente cristalino

ηm - Nanômetro

μm - Micrometro

% - Porcentagem

RESUMO

O polietileno verde de alta densidade (PEVAD), compatibilizante polar e a argila vermiculita organofílica foram combinados para produzir nanocompósitos para potencial uso como material de construção civil. Os nanocompósitos foram processados, por meio da técnica de intercalação por fusão, em uma extrusora monorosca e moldados em uma termoprensa hidráulica. Para este trabalho, foram analisados o comportamento térmico, mecânico e de inflamabilidade, bem como os efeitos das condições climáticas da cidade de Teresina na degradação abiótica do PEVAD e seus nanocompósitos. Além disso, os materiais foram caracterizados por microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) com finalidade de averiguar suas morfologias. Os resultados encontrados mostraram que os nanocompósitos na presença do compatibilizante polar apresentaram um aumento no módulo de elasticidade em relação ao PE verde puro, porém os resultados não foram satisfatórios quando se analisou a tensão de escoamento e o limite de resistência à tração. O teste de inflamabilidade evidenciou o efeito catalítico da argila, uma vez que em todos os nanocompósitos avaliados, a resistência à propagação de chama foi inferior em relação ao PE verde puro. A análise termogravimétrica (TGA) demonstrou duas funções opostas da argila na estabilidade dos sistemas, uma na tendência de formação do efeito barreira que melhorou ligeiramente a estabilidade térmica dos nanocompósitos, e a outra pelo seu efeito catalítico na degradação da matriz polimérica. A avaliação dos resultados de calorimetria diferencial exploratória (DSC) do PEVAD e de seus nanocompósitos mostrou que a adição de argila na matriz polimérica teve pouco efeito na temperatura de fusão dos sistemas, entretanto a mesma atuou como agente nucleante, influenciando no aumento do grau de cristalinidade dos sistemas. Os resultados de degradação abiótica nas amostras evidenciaram uma morfologia caracterizada pela transição de um aspecto dúctil para uma aparência mais frágil da matriz polimérica, o aparecimento de vazios, fraturas internas e a formação de esferulitos de polietileno, os quais

são indícios de modificações físicas e químicas, causadas por degradações foto-oxidativas e hidrolíticas no material. Em virtude disso, o desempenho mecânico de todos os sistemas foi diretamente afetado.

Palavras-chave: nanocompósitos, polietileno verde, argila vermiculita organofílica, compatibilizante polar, propriedades mecânicas, desempenho térmico, inflamabilidade, degradação abiótica.

ABSTRACT

Green polyethylene, polar compatibilizer and organovermiculite were combined to produce nanocomposites for potential use as building material. The nanocomposites were processed by melt intercalation technique in a single screw extruder and molded by compression. For this work, the thermal, mechanical and flammability behavior were analyzed, as well as the effects of climate conditions of Teresina in the abiotic degradation of green polyethylene and its nanocomposites. In addition, the materials were characterized by optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM) with purpose to investigate their morphologies. The results showed that the nanocomposites with compatibilizer had an increase in elasticity modulus in relation to pure green PE, however the results were unsatisfactory when analyzing the yield stress and tensile strength. This was caused, mainly, by poor dispersion of clay in polymer matrix and insufficient adhesion between the two materials, seen from the microscopic analysis. The flammability test showed the catalytic effect of the clay, since in all evaluated nanocomposites the resistance to flame propagation was lower than the pure green PE. Thermogravimetric analysis (TGA) showed two opposite functions of the clay in the systems stability, the first one in the tendency to form the barrier effect that slightly improved the thermal stability of the nanocomposites, and the other by its catalytic effect on the degradation of the polymeric matrix. The evaluation of the results of differential scanning calorimetry (DSC) of PEVAD and its nanocomposites showed that the addition of clay in the polymeric matrix had little effect on the systems melting temperature, however one has acted as a nucleating agent, influencing the increase in the degree of crystallinity systems. The results demonstrated that the natural aging on the morphology of the materials was characterized by the transition of the polymeric matrix from a ductile aspect to a fragile one, the occurrence of voids, internal fractures, and formation of spherulites, which are evidence of chemical and

physical changes, caused by photo-oxidative degradation and hydrolytic degradation on the material. As a result, the mechanical performance of all systems was directly affected.

Keywords: nanocomposites, green polyethylene, organovermiculite, polar compatibilizer, mechanical, thermal and flammability properties, abiotic degradation.

INTRODUÇÃO

O uso crescente dos polímeros em aplicações variadas resulta em uma demanda contínua por melhores propriedades desses materiais como forma de suportar condições cada vez mais rigorosas (Kiliaris, & Papaspyrides, 2010).

Na construção civil esses materiais encontraram com êxito um caminho para uma gama de aplicações, incluindo tubos, conexões, telhas, revestimentos, esquadrias, isolantes térmicos e acústicos, revestimentos de cabos elétricos, etc (Halliwell, 2002; Köhler-Hammer, Knippers, & Hammer, 2016). Ainda assim, esse espaço dos polímeros nas construções só tenderá a crescer, devido, principalmente, às renovações no setor que vêm ocorrendo nos últimos anos (Halliwell, 2002; Flaga, K., 2000) e também pelos progressos no campo dos polímeros, que avançam muito mais rápido comparados com outros materiais de construção (Flaga, K., 2000).

Por outro lado, alguns problemas acabam restringindo a utilização dos plásticos como material de construção. As maiores desvantagens dos polímeros para esse tipo de aplicação são sua elevada inflamabilidade, alta deformabilidade e envelhecimento causado pela radiação ultravioleta (Flaga, K., 2000). Segundo Köhler-Hammer, Knippers, & Hammer (2016), um produto é viável como material de construção quando é mecanicamente resistente, estável por longos períodos e resistente à propagação de chama.

Uma possibilidade de superar esses problemas é por meio da adição de pequenos teores de argila na matriz polimérica para o desenvolvimento de nanocompósitos. Essa tecnologia surgiu como uma das áreas mais promissoras na criação de materiais inovadores com propriedades diferenciadas (Kotal, & Bhowmick, 2015; Paul, & Robeson, 2008; Ray, & Okamoto, 2003; Pavlidou, & Papaspyrides, 2008; Kiliaris, & Papaspyrides, 2010).

Diante desta problemática, o objetivo deste trabalho foi desenvolver nanocompósitos com potencial aplicação na construção civil. O estudo foi dividido em três capítulos, onde no primeiro foi feita uma abordagem sobre os principais conceitos e aspectos relacionados a esses materiais. No segundo foi analisado o desempenho das propriedades térmicas, mecânicas e de inflamabilidade de nanocompósitos de polímero/argila; e no terceiro capítulo foi avaliado o efeito da degradação abiótica nesses materiais.

REFERÊNCIAS

- Halliwell, S.M. (2002). Polymers in Building and Construction. *Rapra Review Reports*, 13, 10, 3-27.
- Paul, D. R., & Robeson, L. M. (2008). Polymer nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer*, 49, 3187 - 3204.
- Flaga, K. (2000). Advances in materials applied in civil engineering. *Journal of Materials Processing Technology*, 106, 173-183.
- Köhler-Hammer, C., Knippers, J., Hammer, M.R. (2016). Bio-based plastics for building facades. *Start-Up Creation*, 329 - 346.
- Kiliaris, P., & Papaspyrides, C. D. (2010). Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy. *Progress in Polymer Science*, 35, 902-958.
- Ray, S. S., & Okamoto, M. (2003). Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in polymer science*, 28, 1539 - 1641.
- Pavlidou, S., & Papaspyrides, C. D. (2008). A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Polymer degradation and stability*, 87, 183 - 11.
- Kotal, M. & Bhowmick, A. k. (2015). Polymer Nanocomposites from Modified Clays: Recent Advances and Challenges. *Progress in polymer science*, 51, 127 - 187.

CAPÍTULO I

NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS:

UMA ALTERNATIVA AOS PLÁSTICOS UTILIZADOS NA CONSTRUÇÃO CIVIL

NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS:

UMA ALTERNATIVA AOS PLÁSTICOS UTILIZADOS NA CONSTRUÇÃO CIVIL

Felippe Fabrício dos Santos Siqueira^{1*}, *Joyce Batista Azevedo*², *Renata Barbosa*³

¹ Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais/UFPI

² Faculdade SENAI-CIMATEC/BA

³ Curso Engenharia de Materiais e Programa de Pós-Graduação em Ciência dos
Materiais/UFPI

*f.fabricio@hotmail.com

RESUMO

Os polímeros se tornaram importantes materiais de engenharia e desempenham papel de grande relevância na sociedade contemporânea, sendo utilizados por diversos setores, incluindo a indústria da construção civil. Nesse seguimento, os polímeros ganharam grande aceitação, sendo aplicados em diversos fins. Entretanto, por apresentarem baixa resistência ao fogo e baixa instabilidade quando expostos ao ambiente externo, acabam tendo seu campo de aplicação reduzido como materiais de construção civil. Uma alternativa para superar esses problemas seria a adição de argila na matriz polimérica para produzir nanocompósitos. Esses materiais têm ganhado atenção nos últimos anos por promoverem propriedades notavelmente superiores quando comparadas com as do polímero puro ou compósitos convencionais, sendo caracterizados por possuírem partículas dispersas em escala nanométrica e em baixa concentração na matriz polimérica. Dentre os polímeros que podem ser utilizados como matriz polimérica destaca-se o polietileno, devido possuir combinação de boas propriedades, sendo, por isso o termoplástico mais produzido e utilizado no mundo. Os polietilenos podem ser de origem fóssil ou natural, sendo esse último conhecido como polietileno verde. Trata-se de um material de fonte renovável, proveniente do processamento da cana-de-açúcar, contendo as mesmas características de desempenho e processabilidade do polietileno de origem fóssil. A vermiculita, um silicato lamelar de estrutura 2:1, está entre as argilas com potencial de

utilização como reforço em nanocompósitos poliméricos, com a vantagem de contribuir para a sustentabilidade ambiental por ser natural, regional, abundante e de baixo custo.

Palavras-chave: nanocompósitos, polietileno verde, argila vermiculita, construção civil.

POLYMER NANOCOMPOSITES:

AN ALTERNATIVE TO PLASTICS USED IN CONSTRUCTIONS

Felippe Fabrício dos Santos Siqueira^{1*}, *Joyce Batista Azevedo*², *Renata Barbosa*³

¹ Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais/UFPI

² Faculdade SENAI-CIMATEC/BA

³ Curso Engenharia de Materiais e Programa de Pós-Graduação em Ciência dos
Materiais/UFPI

*f.fabricio@hotmail.com

ABSTRACT

Polymers have become important engineering materials and play very important role in contemporary society, being used by various sectors, including the construction industry. In this area, the polymers have gained wide acceptance, being applied to various purposes. However, due its low fire resistance and low instability when exposed to the external environment, they end up having a reduced application range. An alternative to overcome these problems would be the addition of clay in polymer matrix to produce nanocomposites. These materials have gained attention in recent years to promote remarkable superior properties when compared to the pure polymer or conventional composite being characterized by having particles dispersed in nanoscale and at low concentration in the polymer matrix. Among the polymers which can be used as polymer matrix, polyethylene can be highlight, mainly due the combination of good properties, being therefore the most produced and used thermoplastic in the world. Polyethylenes can be produced from fossil or natural fuels, the latter being known as green polyethylene. It is a renewable source of material from the processing of sugarcane, with the same performance characteristics and processability of fossil polyethylene. Vermiculite, a layered silicate structure 2:1, is among the clays with potential for use as reinforcement in

polymer nanocomposites, with the advantage of contributing to environmental sustainability for being natural, regional, plentiful and inexpensive.

Keywords: nanocomposites, polyethylene, vermiculite, construction.

1. INTRODUÇÃO

A arte de construir está presente na vida do homem desde o início da evolução da civilização, quando este deixa de ser nômade e passa a residir em local fixo. O desenvolvimento da construção civil ao longo dos séculos significava uma luta constante com a disponibilidade de materiais, vencimento de vãos e alturas, ação de carregamentos e as forças da natureza - água, fogo, vento, etc (Flaga, K., 2000).

As comunidades antigas tinham à sua disposição materiais naturais como pedra, madeira e fibras; e com o decorrer do tempo passaram a utilizar outros elementos (Flaga, K., 2000). Atualmente, os metais, as cerâmicas, juntamente com os materiais poliméricos representam os materiais essenciais utilizados na construção civil (Halliwell, 2002).

Os polímeros são mais recentes como material de construção, tendo rápido crescimento nas últimas décadas, sendo aplicados em diversos fins (Ammala, *et al.* 2011; Kiliaris, & Papaspyrides, 2010). No Brasil, a construção civil é a atividade que mais consome produtos à base de polímeros (Abiplast, 2015).

Entretanto, apesar dessa demanda, para algumas aplicações na construção civil, os materiais plásticos apresentam desvantagens como, por exemplo, elevada inflamabilidade, alta deformabilidade e envelhecimento causado pela radiação ultravioleta (Flaga, K., 2000).

Como a maioria dos produtos orgânicos, os polímeros são inflamáveis e durante o aquecimento há a liberação de pequenas moléculas que atuam como combustíveis na presença do fogo (Alves, *et al.*, 2014; Barbosa, *et al.*, 2013). Logo, o aumento na resistência à propagação de chamas desses materiais é de grande importância uma vez que os plásticos representam uma grande fração incendiária nos ambientes construídos (Kiliaris, & Papaspyrides, 2010).

A incidência de radiação ultravioleta nos materiais poliméricos pode provocar reações fotolíticas, foto-oxidativas e termo-oxidativas, resultando na degradação do material. Esse

fenômeno é especialmente interessante para a indústria da construção civil, devido os materiais de construção serem frequentemente utilizados em aplicações externas (Andrady, *et al.* 1998).

Tradicionalmente, a incorporação de aditivos químicos foto-estabilizantes, antioxidantes e retardantes de chama têm sido utilizados para controlar o envelhecimento natural e a retardância de chamas em materiais poliméricos (Lodi, *et al.* 2013; Andrady, *et al.* 1998; Kiliaris, & Papaspyrides, 2010). Entretanto, questionamentos relacionados a preocupações regulatórias sobre a contaminação humana e ambiental causados pelo uso desses aditivos, têm sido levantados (Kiliaris, & Papaspyrides, 2010).

Recentemente, os nanocompósitos poliméricos reforçados com argila têm recebido considerável atenção, tanto por parte dos pesquisadores quanto da indústria no campo dos polímeros. Essa nova família de materiais exhibe propriedades melhoradas por meio da adição de pequenas quantidades de argila na matriz polimérica, tais como: melhores propriedades mecânicas, estabilidade térmica, propriedades de barreira, retardância de chamas, entre outras (Qin, *et al.* 2003).

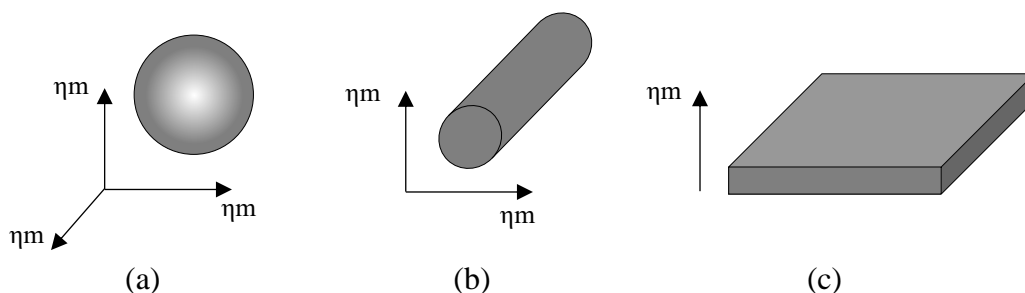
Nesse sentido, o uso de nanocompósitos pode ser uma solução para os problemas enfrentados pelos produtos plásticos utilizados na construção civil, uma vez que a incorporação de argila nesses sistemas poderia funcionar como um aditivo natural. Diante disso, o objetivo deste trabalho é fazer uma aborgem geral dos aspectos relacionados aos nanocompósitos de polímero/argila, bem como apontar a maneira de como esses materiais podem ser uma alternativa aos plásticos utilizados na construção civil.

2. NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Nanocompósitos são uma nova classe de materiais compósitos em que pelo menos uma das dimensões das partículas dispersas está em escala nanométrica e em baixa concentração na matriz polimérica, sendo muitas vezes relatado na literatura, teor abaixo de 10% em massa (Pavlidou, & Papaspyrides, 2008; Zhao, *et al.*, 2005, Barbosa, *et al.*, 2013).

A fase dispersa pode ser classificada de acordo com a quantidade de suas dimensões que estejam em escala nanométrica, podendo ser isodimensional, nanotubos e os cristais ou argilas (Fig. 1.1). As partículas são ditas isodimensionais quando suas três dimensões estão na ordem dos nanômetros. Já os nanotubos são cargas em que duas dimensões estão em escala nanométrica, formando estruturas alongadas. Por outro lado, as argilas ou cristais lamelares são partículas em forma de camadas, possuindo alguns nanômetros de espessura e chegando até a alguns micrometros de largura e comprimento (Pavlidou, & Papaspyrides, 2008).

Figura 1.1 – Classificação da fase dispersa de acordo com a quantidade de suas dimensões que estejam em escala nanométrica: (a) isodimensional, (b) nanotubo, e (c) argila ou cristais lamelares (camadas).



Fonte: Arquivo pessoal (2016).

2.1 Nanocompósitos poliméricos reforçados com argila

A incorporação de argilas em polímeros foi retratada pela primeira vez mais de 40 anos atrás, porém a exploração mais intensa dessa tecnologia só começou no início dos anos 90 quando o grupo Toyota desenvolveu nanocompósitos de Nylon-6/montmorilonita, com pequena adição do mineral, resultando em melhorias acentuadas nas propriedades térmicas e mecânicas do material (Ray, & Okamoto, 2003; Kiliaris, & Papaspyrides, 2010; Kotal, & Bhowmick, 2015). Desde então, os nanocompósitos poliméricos reforçados com argilas têm atraído grande interesse, tanto da indústria quanto da academia, devido às notáveis melhorias nas propriedades do material quando comparadas com o polímero puro ou compósitos convencionais (Ray, & Okamoto, 2003). Dentre os avanços podem-se incluir melhorias nas propriedades mecânicas, aumento na resistência ao calor, redução da permeabilidade de gás, melhor estabilidade dimensional, resistência à propagação de chamas, leveza e possível redução de custos (Ray, & Okamoto, 2003; Kiliaris, & Papaspyrides, 2010; Araújo, *et al.*, 2007).

Os métodos de fabricação de nanocompósitos podem ser divididos em três principais técnicas: intercalação por solução, polimerização *in situ* e intercalação por fusão (Ray, & Okamoto, 2003; Kiliaris, & Papaspyrides, 2010, Hundakova, *et al.*, 2015; Zhao, *et al.*, 2005; Barbosa, *et al.*, 2013).

O método de intercalação por solução compreende um processo de vários estágios, onde primeiramente a argila é dispersa utilizando-se um solvente, o qual a matriz polimérica é solúvel. O polímero é, por conseguinte adicionado na solução, absorvido e intercalado entre as camadas da argila. Após a remoção do solvente, a estrutura intercalada permanece, resultando na formação de nanocompósitos. Na técnica polimerização *in situ*, a argila é misturada na presença de um monômero líquido ou uma solução de monômero, de modo que a polimerização ocorra entre as camadas da argila, na presença de agentes catalisadores. Decorrido o tempo de polimerização, o nanocompósito é formado elevando o grau de dispersão de argila. Já na técnica

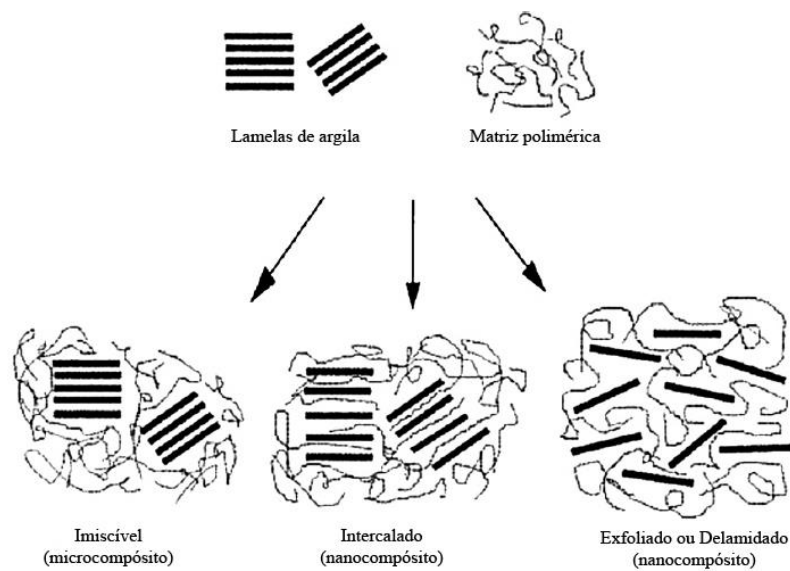
de intercalação por fusão, o polímero e a fase dispersa são combinados por meio do aquecimento da mistura em elevadas temperaturas, acima do ponto de amolecimento da matriz polimérica, utilizando-se para isso equipamentos convencionais como extrusoras, termoprensas, calandras e injetoras. Por esse aspecto, a intercalação por fusão se torna o método mais desejável, simples e economicamente favorável para aplicações industriais. Além disso, a ausência de solventes minimiza os danos ambientais, bem como as interações polímero-solvente, que em muitos casos limita a dispersão da argila (Kiliaris, & Papaspyrides, 2010; Zhao, *et al.*, 2005; Ray, & Okamoto, 2003). Nesse método, os parâmetros-chave são as condições de processamento (perfil de temperatura, velocidade rosca/rotor, tempo de mistura, etc.) e a natureza química dos componentes da mistura – polímero, argila, surfactante (Kiliaris, & Papaspyrides, 2010).

A formação de nanocompósitos requer que a argila seja bem dispersa no polímero (Zhang, & Wilkie, 2003). Dessa forma, dependendo da natureza dos componentes (matriz polimérica e argila) e das condições de processamento, as partículas de argila podem se apresentar em três configurações quando incorporadas na matriz polimérica: imiscíveis, intercaladas e exfoliadas ou delaminadas (Kiliaris, & Papaspyrides, 2010; Ray, & Okamoto, 2003; Zhang, & Wilkie, 2003), conforme pode ser observado na Figura 1.2.

Quando o polímero não é capaz de intercalar entre as camadas da argila, microcompósitos são formados, sendo caracterizados pela presença de aglomerados de argila devido à baixa interação entre a matriz polimérica e a fase dispersa, resultando em materiais com propriedades deficitárias (Kiliaris, & Papaspyrides, 2010; Ray, & Okamoto, 2003; Zhang, & Wilkie, 2003). Por outro lado, nanocompósitos intercalados são formados quando as macromoléculas do polímero se difundem entre as camadas da argila, sem que o ordamento das mesmas seja alterado (Kiliaris, & Papaspyrides, 2010; Zhang, & Wilkie, 2003). Nesse tipo de estrutura, camadas alternadas de polímero e argila são geradas com distância de repetição de alguns

nanômetros entre elas, proporcionando melhorias nas propriedades do nanocompósito. Apesar disso, mudanças mais significativas nas propriedades físicas só são observadas nos nanocompósitos exfoliados ou delaminados, onde as camadas de argila são separadas, desordenadas e uniformemente dispersas, maximizando, as interações polímero/argila (Kiliaris, & Papaspyrides, 2010; Ray, & Okamoto, 2003; Zhang, & Wilkie, 2003).

Figura 1.2 – Representação esquemática dos tipos de estruturas que podem ser formadas pelo sistema polímero/argila.

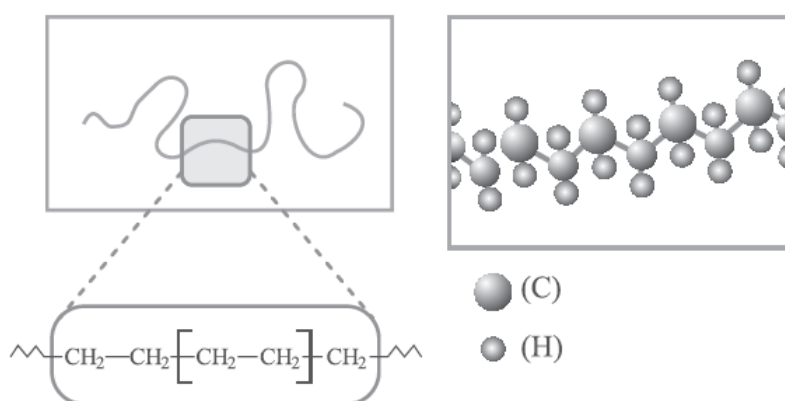


Fonte: Kiliaris, & Papaspyrides (2010).

3. POLIETILENO

Dentre os polímeros que são bastante utilizados como matriz polimérica para a produção de nanocompósitos, pode-se destacar o polietileno (PE), um material termoplástico apolar com a estrutura molecular mais simples do mercado (Fig. 1.3), composta apenas por átomos de carbono e hidrogênio em grandes cadeias (Barbosa, *et al.*, 2013). Trata-se de material semi-cristalino, flexível, cujas as propriedades são fortemente influenciadas pela relativa quantidade de fase amorfa e fase cristalina (Coutinho, Mello, & Santa Maria, 2003).

Figura 1.3 – Representação esquemática da estrutura do polietileno.

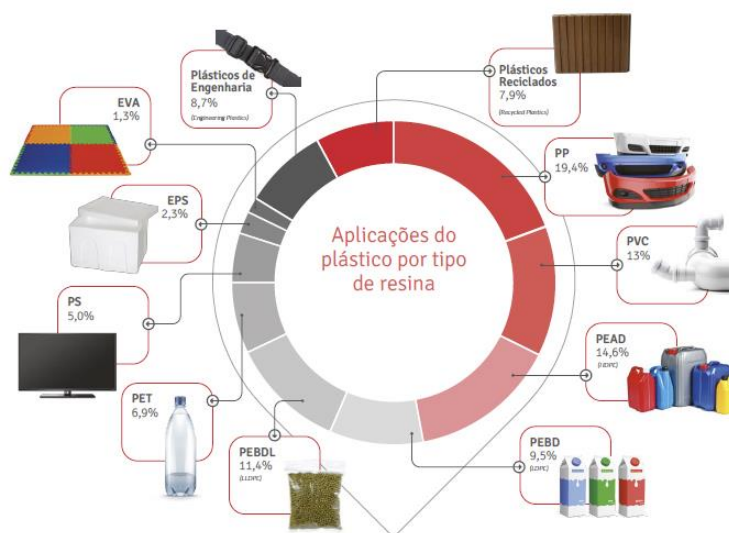


Fonte: Coutinho, Mello, & Santa Maria (2003).

Devido suas boas propriedades, o polietileno é utilizado em diversos setores da economia (Coutinho, Mello, & Santa Maria, 2003). Em condições normais, esses materiais são inertes à maioria dos produtos químicos comuns, além de possuírem boa processabilidade, boa resistência mecânica a baixas temperaturas, baixo peso, resistência à água, elevada estabilidade dimensional e baixo custo (Coutinho, Mello, & Santa Maria, 2003; Barbosa, *et al.*, 2007; Kumanayaka, Parthasarathy, & Jollands, 2010; Zhao, *et al.*, 2005). Entretanto por possuírem uma natureza química simples, possuem baixa rigidez e podem ser facilmente inflamáveis (Zhao, *et al.*, 2005).

Os polietilenos (de alta densidade - PEAD, baixa densidade - PEBD, baixa densidade linear - PEBDL, etc.) estão entre os materiais poliméricos mais produzidos e largamente utilizados no mundo (Yang, *et al.* 2005, Zhao, *et al.*, 2005). No mercado brasileiro, eles representam aproximadamente 36% da produção nacional de resinas plásticas, tornando-se a matriz polimérica mais consumida no país (Abiplast, 2015), conforme ilustrado na Figura 1.4.

Figura 1.4 – Principais resinas plásticas consumidas no Brasil.



Fonte: Abiplast (2015)

3.1 Polietileno verde

Um dos setores de materiais que mais tem crescido nos últimos anos são a pesquisa e produção de polímeros de fontes renováveis. O desenvolvimento desses materiais é impulsionado pelo potencial desses polímeros em substituir aqueles de origem fóssil, como petróleo e gás natural. As principais razões para isso são as limitadas reservas de petróleo, a volatilidade e altos preços dos combustíveis fósseis e principalmente devidos aos sérios problemas que os materiais de origem fóssil causam ao meio ambiente (Niaounakis, 2013).

Polímeros derivados de fonte renovável são conhecidos como biopolímeros e têm chamado atenção por serem favoráveis ao meio ambiente, podendo ou não serem biodegradáveis (Niaounakis, 2013; Castro, Rulovo-Filho, & Frollini, 2012).

Exemplo de biopolímero é o Polietileno verde desenvolvido e comercializado pela petroquímica Braskem. Trata-se de um material natural de fonte renovável, produzido industrialmente a partir do etileno, gerado pelo etanol proveniente dos processos de fermentação e destilação da cana-de açúcar (Oliveira, *et al.*, 2016; Castro, Rulovo-Filho, & Frollini, 2012). Além disso, mantém as mesmas propriedades, aparência, desempenho, processabilidade e aplicações do polietileno convencional de origem fóssil, bem como é 100% reciclável, garantindo, assim, sua assimilação instantânea pela cadeia produtiva do plástico (Kuciel, Jakubowska, & Kuzniar, 2014; Oliveira, *et al.*, 2016; Boronat, *et al.*, 2015).

A utilização desse tipo de material contribui para a sustentabilidade ambiental na medida em que se reduz a emissão de CO₂, responsável por poluir o meio ambiente e provocar o efeito estufa (Oliveira, *et al.*, 2016; Niaounakis, 2013). Isso acontece em virtude da captura e da fixação de dióxido de carbono da atmosfera durante o cultivo e crescimento da cana-de-açúcar, como parte natural do processo de fotossíntese (Niaounakis, 2013). Para efeito comparativo, a produção de 1 kg do PE de origem fóssil emite na atmosfera 2,1kg de CO₂, enquanto que para produzir 1kg do polietileno verde, 2,51 kg de CO₂ são capturados do meio ambiente, mostrando que a produção do PE verde é vantajosa em termos ambientais para a natureza (Oliveira, *et al.*, 2016). A Figura 1.5 exibe o ciclo de vida do polietileno verde.

Figura 1.5 – Ciclo de vida do polietileno verde.



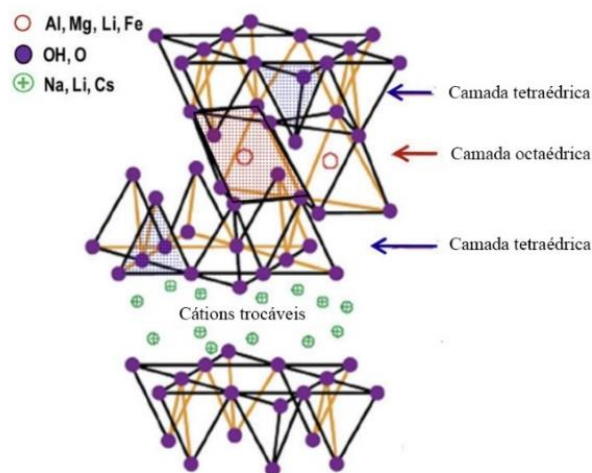
Fonte: Braskem, 2016.

4. ARGILAS

As argilas utilizadas na síntese de nanocompósitos poliméricos são minerais naturais ou sintéticos, formadas por lamelas finas de espessura nanométrica, geralmente ligadas entre si por íons interlamelares (Pavlidou, & Papaspyrides, 2008). Por serem materiais de baixo custo, são utilizadas em campos industriais, de engenharia e científicos (Kotal, & Bhowmick, 2015).

A estrutura básica das argilas é composta por camadas tetraédricas em que o silício é rodeado por quatro átomos de oxigênio e camadas octaédricas no qual um metal, como o alumínio, é cercado por oito átomos de oxigênio (Pavlidou, & Papaspyrides, 2008; Kotal, & Bhowmick, 2015). Dependendo da quantidade e da organização das camadas, as argilas podem se subdividir em dois grupos: as de estrutura lamelar diforme 1:1 em que uma folha tetraédrica é unida a uma folha octaédrica, compartilhando átomos de oxigênio; e as de estrutura lamelar triforme 2:1 (filossilicatos), que consistem em duas camadas tetraédricas unidas a uma camada central octaédrica, as quais compartilham os átomos de oxigênio (Pavlidou, & Papaspyrides, 2008; Kotal, & Bhowmick, 2015; Barbosa, *et al.*, 2013). A estrutura básica dos filossilicatos de estrutura 2:1 é mostrada na Figura 1.6.

Figura 1.6 – Estrutura básica dos filossilicatos.



Fonte: Pavlidou, & Papaspyrides (2008).

4.1 Argila vermiculita

A vermiculita, $(\text{Mg, Fe})_3 [(\text{Si, Al})_4 \text{O}_{10}] [\text{OH}]_2 4\text{H}_2\text{O}$, é um silicato hidratado de formato lamelar, contendo quantidades variáveis de ferro, magnésio, potássio e alumina (Ugarte, Sampaio, & França, 2008). Está entre as argilas que frequentemente são utilizadas como cargas em polímeros para o desenvolvimento de nanocompósitos (Hundakova, *et al.*, 2015), uma vez que proporciona melhores propriedades ao material formado, com a vantagem de contribuir com a sustentabilidade ambiental por ser natural, de fácil acesso, podendo ser encontrada em abundância em algumas regiões do Brasil e de baixo custo (Ugarte, Sampaio, & França, 2008, Araújo, *et al.*, 2015).

Trata-se de um material silicato pertencente à subclasse dos filossilicatos, de estrutura cristalina lamelar 2:1, com potencial de aplicação em diversos seguimentos, entre dentre eles, na construção civil (Pavlidou, & Papaspyrides, Kotal, & Bhowmick, 2015; Ugarte, Sampaio, & França, *et al.*, 2008), na qual é frequentemente empregada como agregado graúdo na confecção de estruturas e blocos de concreto para fins de isolamento térmico e acústico em edificações.

O Brasil detém 11% das reservas mundiais de vermiculitas e ocupa, atualmente, a quarta posição, com 6% da produção mundial. A produção nacional é da ordem de 35%, destacando o estado de Goiás como o maior produtor do mineral beneficiado, seguido pelos estados do Piauí, Bahia e Paraíba (Ugarte, Sampaio, & França, 2008).

4.2 Processo de organofilização de argilas

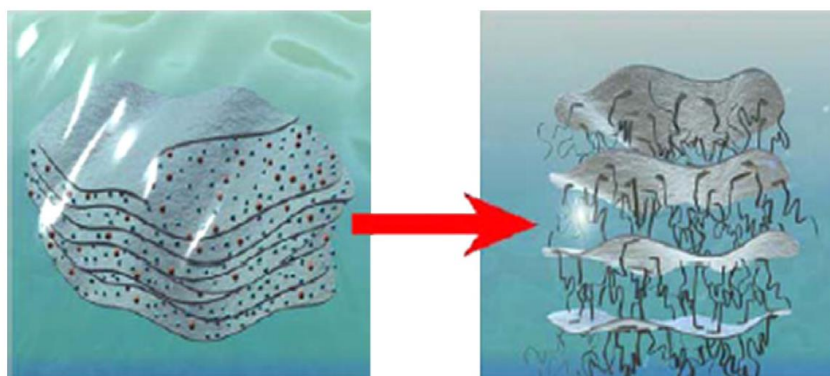
O grande desafio no uso das argilas como reforço em nanocompósitos está na sua baixa compatibilidade com polímeros apolares. Quando utilizadas para esse propósito, as argilas tendem a ser imiscíveis na matriz polimérica levando à formação de aglomerados, causando, conseqüentemente, redução nas propriedades dos nanocompósitos. A falta de afinidade entre

esses componentes é devido à natureza hidrofóbica dos polímeros frente à característica hidrofílica das argilas (Kotal, & Bhowmick, 2015; Mesquita, *et al.*, 2016). Diante disso, é necessário modificar a estrutura mineral da argila, por meio de um processo de organofilização, com o intuito de torná-la compatível com a matriz polimérica (Hundakova, *et al.*, 2015).

A mudança de hidrofiliicidade das argilas consiste em reações de troca-iônica dos cátions trocáveis presentes na superfície e no espaço interlamelar dos argilominerais por cátions orgânicos surfactantes presentes nos sais de amônio ou fosfônio (Kiliaris, & Papaspyrides, 2010; Hundakova, *et al.*, 2015). Durante a organofilização, ocorre o aumento do espaço interlamelar das argilas o que facilita a intercalação das cadeias poliméricas, proporcionando melhor dispersão do reforço na matriz polimérica (Hundakova, *et al.*, 2015). Após o processo, a argila passa a ser organofílica, compatível com a matriz polimérica (Barbosa, *et al.*, 2007).

A Figura 1.7 ilustra o processo de organofilização das argilas, onde é possível observar o efeito da troca catiônica no aumento do espaçamento interlamelar.

Figura 1.7 – Ilustração do processo de organofilização das argilas.



Fonte: Pavlidou, & Papaspyrides (2008).

4.3 Compatibilização entre polímero-argila

O desenvolvimento de nanocompósitos requer a completa dispersão da argila no polímero, bem como fortes interações interfaciais entre fase dispersa e a matriz polimérica

(Gopakumar, *et al.*, 2002). No entanto, as poliolefinas, como o polietileno, por não possuírem nenhum grupo polar em sua estrutura molecular, interagem fracamente com a superfície das argilas, mesmo quando estas são organicamente modificadas, tornando a síntese de nanocompósitos de polietileno mais dificultosa (Decker, *et al.* 2015; Gopakumar, *et al.*, 2002; Swain, & Isayev, 2007).

O método mais comumente utilizado para superar esse obstáculo é por meio da modificação química da estrutura do polímero por meio de um compatibilizante polar, como tentativa de torná-lo mais compatível com a superfície polar da argila, bem como melhorar a dispersão do mineral na matriz polimérica (Decker, *et al.* 2015). A literatura relata que a modificação química da estrutura do polietileno tem sido utilizada com sucesso para superar problemas associados com fraca adesão e interação entre sistemas polímero/argila (Gopakumar, *et al.*, 2002; Dintcheva, Al-Malaika, & Mantia, 2009).

5. DEGRADAÇÃO ABIÓTICA NOS POLÍMEROS

O maior obstáculo associado ao uso dos polímeros está na sua instabilidade em aplicações externas. Várias reações, provocadas pelos efeitos da exposição às condições climáticas, são responsáveis pelas limitações desses materiais, incluindo modificação da estrutura química, formação de produtos de oxidação, ramificação, reticulação e/ou quebra de cadeia, que acabam por reduzir a durabilidade dos produtos plásticos (Komatsu, *et al.* 1998; Andrady, *et al.* 1998). Em decorrência disso, o entendimento dos mecanismos de degradação abiótica nos polímeros se torna de grande importância para o desenvolvimento de produtos mais resistentes (Lucas, *et al.* 2008; Gulmine, *et al.* 2003), especialmente para os materiais poliméricos de construção civil, que rotineiramente são expostos ao envelhecimento natural (Andrady, *et al.* 1998; Köhler-Hammer, Knippers, & Hammer, 2016; Andrady, *et al.* 1998).

Na prática, perdas nas propriedades dos polímeros em virtude de fatores físicos (radiação solar UV, temperatura, tensões mecânicas), químicos (umidade/água, ácidos, oxigênio e outros gases presentes na atmosfera) e biológicos (microorganismos – fungos e bactérias), resultando em quebra de ligações e, conseqüentemente, transformações químicas nas cadeias do polímero, são categorizadas como degradações poliméricas (Zaidi, *et al.* 2010; Lucas, *et al.* 2008; Knippers, & Hammer, 2016; Valadez-González, & Veleza, 2004; Lucas, *et al.* 2008). Essas mudanças são processos químicos irreversíveis que podem variar desde uma simples descoloração superficial, afetando o aspecto estético de um produto, até uma extensa perda nas propriedades mecânicas, que severamente limita seu desempenho e funcionalidade (Zaidi, *et al.* 2010; Lucas, *et al.* 2008).

Os materiais orgânicos, tais quais os polímeros, se decompõem na natureza sinergicamente por meio de fatores bióticos e abióticos (Lucas, *et al.* 2008). O termo degradação biótica ou biodegradação, diz respeito à decomposição de matérias orgânicas pela

ação biológica de microorganismos (Montagna, *et al.* 2016; Lucas, *et al.* 2008). Já o entendimento de degradação abiótica refere-se aos processos de decomposição de materiais por fatores físicos e químicos (Montagna, *et al.* 2016).

A utilidade e durabilidade de um material polimérico dependem, em particular, das características do ambiente de uso, bem como, suas interações com os fatores ambientais (Zaidi, *et al.* 2010). Dessa forma, quando expostos ao intemperismo, os polímeros estão suscetíveis a vários processos de degradação abiótica, que podem agir isoladamente ou em conjunto, sendo classificados nos seguintes tipos: degradação mecânica, degradação térmica, fotodegradação e degradações químicas (Lucas, *et al.* 2008; Gulmine, *et al.* 2003).

Degradações mecânicas e térmicas estão relacionadas, respectivamente, às forças de compressão, tração e cisalhamento atuantes durante o uso do material, e às temperaturas de exposição as quais um polímero é submetido (Ammala, *et al.* 2011; Lucas, *et al.* 2008).

Fotodegradação é um processo de decomposição dos materiais na presença de radiação ultravioleta (UV), que é uma das principais fontes de danos provocados pelas condições ambientais nos polímeros (Zaidi, *et al.* 2010; Lucas, *et al.* 2008). A fotodegradação é iniciada com a formação de radicais devido à quebra de ligações químicas, que agem como catalisadores na degradação da matriz polimérica (Kumanayaka, Parthasarathy, & Jollands, 2010). A região UV é parte do espectro eletromagnético e pode ser dividida em três intervalos espectrais: UVA de 320-400 nm, UVB de 280-320 nm e UVC 100-280 nm (Brasil, 2016). Esse tipo de radiação é responsável pelo efeito destrutivo nos materiais quando expostos ao meio externo (Valadez-González, & Veleza, 2004; Andrady, *et al.* 1998; Jacques, 2000), sendo que quanto maior sua intensidade, maior o poder fotodegradativo nos polímeros (Andrady, *et al.* 1998).

As degradações químicas são outros importantes mecanismos de degradação abiótica (Lucas, *et al.* 2008). O ar atmosférico (degradação oxidativa), água (degradação hidrolítica) e

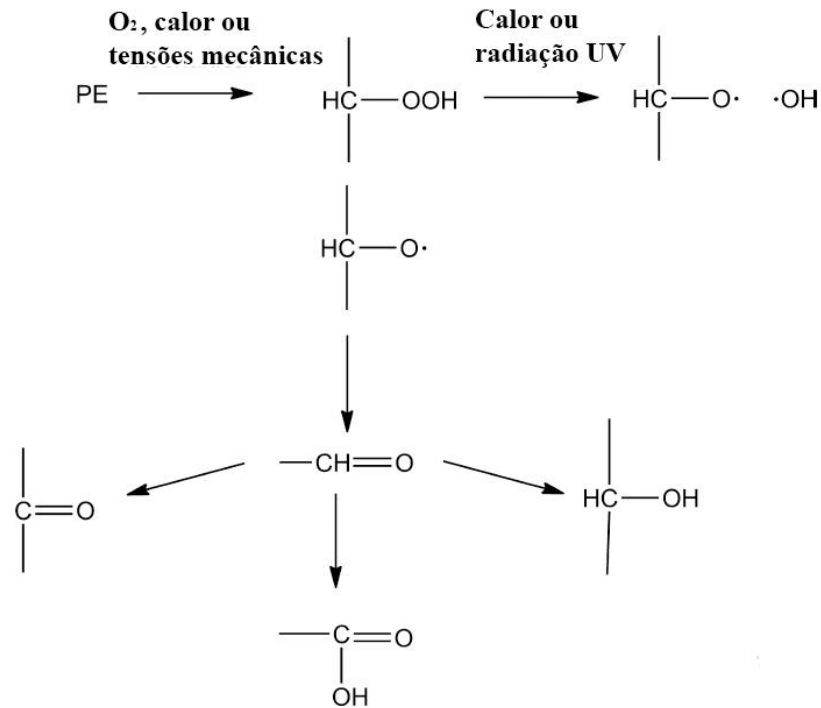
outros poluentes como os agrotóxicos interagem com os polímeros modificando suas propriedades macromoleculares. O oxigênio, entre os degradantes químicos, é o que tem maior poder em provocar a decomposição dos materiais poliméricos. Ele ataca as ligações covalentes dos polímeros, produzindo radicais livres (Lucas, *et al.* 2008). Fenômenos que envolvem a tendência natural da maioria dos polímeros de sofrerem reações com o oxigênio atmosférico na presença de luz e/ou calor são conhecidos como degradações foto-oxidativas e termo-oxidativas, respectivamente (Ammala, *et al.* 2011; Eleni, *et al.* 2011). São os principais meios de envelhecimento natural dos polímeros quando expostos ao intemperismo (Yakimets, Lai, & Guigon (2004).

Polímeros baseados em poliolefinas, como o polietileno, possuem pouca estabilidade foto-oxidativa (Kumanayaka, Parthasarathy, & Jollands, 2010; Dintcheva, Malaika, & Mantia, 2009). Esse fato é causado principalmente pela presença de resíduos e aditivos como hidroperóxidos, grupos carboxilas e insaturações formadas durante a polimerização e processamento do polietileno. Essas espécies atacam a matriz polimérica para formar radicais que reagem com o oxigênio, causando danos que limitam severamente a performance do material (Yang, *et al.* 2005). A radiação UV, quando age no polietileno, causa a produção de alguns grupos polares como C=, C=O, C-O-C, OH, COOH e como consequência ocorre a redução do peso molecular, acompanhada de rompimento, reticulação e/ou ramificação da cadeia polimérica (Yang, *et al.* 2005).

A Figura 1.8 ilustra alguns dos subprodutos formados durante a foto-oxidação do polietileno. O grupo hidroperóxido é o primeiro produto de oxidação formado, o qual é foto e termicamente instável. Este se decompõe em dois radicais que atuam nos processos de reação de cadeia polimérica. A presença de grupos carbonilas, presentes nas carboxilas ou ácidos carboxílicos, ésteres, aldeídos, entre outros, é um indicativo de degradação oxidativa, bem

como mostra que o material ainda está vulnerável a outras degradações, uma vez que esses grupos são altamente instáveis (Ammala, *et al.* 2011).

Figura 1.8 – Ilustração da degradação foto-oxidativa do PE.



Fonte: Ammala, *et al.* (2011).

Fatores de degradação abiótica limitam severamente a qualidade e a durabilidade dos polímeros quando expostos às condições externas, afetando esses materiais, principalmente, nos seguintes aspectos: descoloração, amarelamento, perda de brilho e opacidade dos produtos; perda de propriedades mecânicas como resistência à tração, impacto e extensibilidade; aumento da capacidade de absorver água; desenvolvimento de fragmentação e trincas internas no material; redução do peso molecular; entre outras modificações químicas (Lucas, *et al.* 2008; Andrady, *et al.* 1998; Yang, *et al.* 2005; Qin, *et al.* 2003).

6. POLÍMEROS NA CONSTRUÇÃO CIVIL

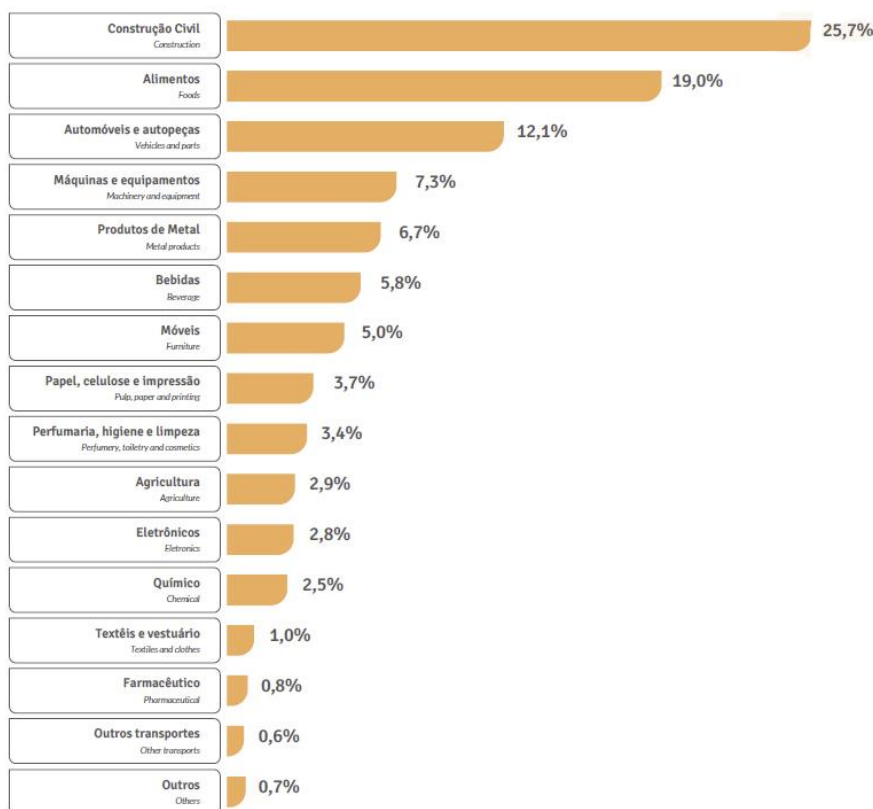
Os polímeros se tornaram importantes materiais de engenharia na sociedade contemporânea. Sua gama de propriedades é tão ampla quanto às das outras classes de materiais, permitindo a fabricação de produtos com ótimo custo benefício (Halliwell, 2002). Juntamente com os metais e as cerâmicas, representam os materiais essenciais para diversos setores da economia, entre eles, o da construção civil (Halliwell, 2002).

O rápido crescimento dos plásticos, como materiais de engenharia nas últimas quatro décadas, é devido aos seguintes fatores: disponibilidade de matérias primas para sua produção, como petróleo, madeira, agricultura e resíduos florestais; bom conjunto de propriedades técnicas, tais como baixo peso, estabilidade química, elasticidade e outros; bem como pelas suas técnicas de processamento que são fáceis, eficientes e acessíveis, como extrusão, injeção, termomoldagem, calandragem, entre outras (Halliwell, 2002).

Segundo Halliwell (2002), a indústria da construção civil passará por grandes desafios e renovações nas próximas décadas, onde os materiais poliméricos serão uma alternativa viável para fornecer soluções efetivas e de baixo custo para muitos desses aperfeiçoamentos. Os polímeros são utilizados na resolução de defeitos comuns nas construções como infiltrações, problemas de corrosão, dilatações e empenamentos; produção de materiais e componentes sustentáveis e energeticamente eficientes; redução de tempo e custo de construção; redução do peso das estruturas; diminuição nos resíduos de construção; da economia de água no setor construtivo; melhoramento do isolamento térmico e acústico das edificações, reforço de estruturas monumentais e históricas, etc (Halliwell, 2002; Köhler-Hammer, Knippers, & Hammer, 2016).

Atualmente, a indústria da construção civil é o setor da economia que mais consome plástico no país (Abiplast, 2015), onde são estimados que aproximadamente 25,7% desses materiais sejam utilizados para este fim, conforme pode ser observado na Figura 1.9.

Figura 1.9 – Principais setores consumidores de plásticos no Brasil.



Fonte: Abiplast (2015).

Devido à grande demanda do setor construtivo, os polímeros são utilizados em diversas formas de produtos, decorrente principalmente da resistência à corrosão, do design diferenciado, da versatilidade, da baixa condutividade térmica, do baixo peso, e da praticidade na execução do serviço, que esses materiais proporcionam (Halliwell, 2002; Köhler-Hammer, Knippers, & Hammer, 2016)

A indústria da construção civil, no entanto, é um setor no qual o comportamento de materiais expostos ao fogo é crucial, tanto para a segurança pessoal, quanto para as propriedades

dos materiais. Pelas crescentes exigências das normas de segurança, a inflamabilidade é uma das barreiras de utilização de alguns polímeros (Barbosa, *et al.* 2013; Alves, *et al.* 2013), por serem altamente inflamáveis (Zhao *et al.* (2005).

Outro grande obstáculo que prejudica o avanço da utilização dos plásticos na construção civil é a baixa resistência e durabilidade desses materiais em aplicações externas quando expostos às condições climáticas (Halliwell, 2002; Lucas, *et al.* 2008; Andrady, *et al.* 1998). Segundo Köhler-Hammer, Knippers, & Hammer (2016), materiais de construção devem ser estáveis por longos períodos de forma que sejam economicamente adequados. Nesse sentido, uma simples descoloração ou uma fratura no material de construção, resultado do envelhecimento natural sofrido por ele, pode indicar sua inviabilidade de produção, uma vez que os aspectos estéticos e funcionais são determinantes na indústria da construção civil (Andrady, *et al.* 1998).

Os nanocompósitos de matriz polimérica e reforço de argila podem representar um grande avanço e uma alternativa para melhorar esses problemas dos plásticos quando utilizados como materiais de construção, garantindo assim, sua usabilidade. De acordo com Kiliaris, & Papaspyrides (2010), muitas pesquisas indicam que esses materiais são um dos desenvolvimentos mais promissores na área de retardância de chamas. Além disso, essa tecnologia pode proporcionar significativas vantagens nas propriedades mecânicas (aumento da rigidez, por exemplo), como modificação de sistemas poliméricos (Paul, & Robeson, 2008). Por outro lado, poucos trabalhos tratam da durabilidade e estabilidade dos nanocompósitos quando expostos ao intemperismo, merecendo esses aspectos serem melhor estudados (Dintcheva, Al-Malaika, & La Mantia, 2009; Yang, *et al.* 2006; Yang, *et al.* 2005).

7. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ESPECÍFICA

Entre alguns dos importantes estudos que abordaram conteúdos fundamentais para a consolidação desta pesquisa, pode-se destatar os realizados por: Zhang, & Wilkie (2003); Zhao, *et al.* (2005); Araújo, *et al.* (2007); Dintcheva, Malaika, & Mantia (2009); Minkova, *et al.* (2009); Zaidi, *et al.* (2010); Kumanayaka, Parthasarathy, & Jollands (2010); Minkova, & Filippi (2011); Barbosa *et al.* (2013); Alves, *et al.* (2014), entre outros.

Zhang, & Wilkie (2003) avaliaram nanocompósitos de polietileno de baixa densidade (PEBD)/argila montmorilonita modificada, na presença e ausência de compatibilizante à base de anidrido maleico (AM). As argilas utilizadas foram Cloisite 6A, 20A, 25A, 30B e outras duas argilas VB16, Si18 (modificadas por sais de amônio), sendo fixado um teor de 3%, das mesmas, na confecção dos nanocompósitos. O processamento das amostras se deu via técnica de intercalação por fusão em um misturador Brabender, onde o PEBD e 3% de AM foram previamente misturados e processados sob a temperatura de 170°C, com velocidade de rosca a 60 rpm. O material resultante foi seco à temperatura ambiente, e o mesmo procedimento foi realizado para os sistemas na ausência de compatibilizante. A técnica de difração por raios-X (DRX) confirmou a formação de nanocompósitos, enquanto que as imagens por microscopia eletrônica de transmissão (MET) mostraram a tendência de maior intercalação nos sistemas de argilas e compatibilizante. Análises termogravimétricas revelaram que a degradação térmica dos nanocompósitos, para todas as argilas avaliadas, foi semelhante a do polietileno. Por outro lado, pela análise de calorímetro de cone, os autores observaram que os nanocompósitos tiveram uma redução no pico de taxa de liberação de calor (PHRR) entre 30 e 40%, bem como verificaram que a presença da argila não aumentou a emissão de fumaça.

Pelo processo de intercalação por fusão em uma extrusora dupla rosca, Zhao, *et al.* (2005) prepararam nanocompósitos de PE/montmorilonita organofílica, utilizando-se dois tipos de

tensoativos: um alquilamônio “comum” e o outro reativo. Difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET) revelaram a formação de nanocompósitos quando se tratou a argila com o agente reativo, por outro lado, microcompósitos foram formados quando a mesma foi processada com o agente comum. Testes mecânicos conduzidos segundo as normas ASTM D638, ASTM D790, ASTM D256, relacionando resistência a tração, flexão e impacto, respectivamente, mostraram que o incremento do teor de argila nos corpos de prova elevou a resistência a tração, o módulo de flexão, porém com diminuição na resistência ao impacto. Verificou também que tais análises foram superiores nos nanocompósitos em relação aos microcompósitos, em virtude da melhor dispersão do reforço na matriz. Análises térmicas evidenciaram um comportamento dual das argilas quanto a estabilidade térmica: um relativo à formação de efeito de barreira, e outro referente a um efeito catalítico na degradação da matriz polimérica. A adição de 2% em peso de argila modificada foi o suficiente para reduzir em 54% o pico da taxa de liberação de calor. A inflamabilidade dos nanocompósitos foi melhorada devido ao caráter de proteção da argila desenvolvido durante a combustão.

Araújo, *et al.* (2007) caracterizaram nanocompósitos de PEAD/montmorilonita organofílica (OMMT) com diferentes sais quaternários de amônio (Dodigen, Genamin, Praepagen, Cetremide). Os corpos de prova foram preparados na proporção de 97% de matriz polimérica e 3% de argila organofílica, processados em uma extrusora dupla rosca com perfis de temperatura variando de 170 a 200°C, e rotação de 60 rpm. Os corpos de prova foram então moldadas por injeção a 200°C. Técnicas de DRX, MET, teste de tração (ASTM D638), teste de impacto Izod (ASTM D256) e de inflamabilidade foram utilizados para avaliar o desempenho dos nanocompósitos formados. A técnica de DRX indicou que todos os sais quaternários de amônio foram intercalados entre dois planos basais, causando a expansão entre camadas, quando comparados com argila não tratadas pelos respectivos sais. As micrografias por MET das amostras, contendo PEAD/P-OMMT (montmorilonita modificada com Praepagen),

revelaram uma certa intercalação das camadas de argila, porém aglomerados de argila ainda estavam presentes na matriz polimérica. Por essas análises, os autores concluíram que apenas microcompósitos foram obtidos como consequência da forte natureza apolar do polietileno, mesmo após a organofilização da argila. No geral, observou-se que as propriedades mecânicas dos nanocompósitos não se diferenciaram tanto da matriz polimérica pura. Os autores atribuíram esses comportamentos dos compósitos à fraca interação entre o polímero e a argila, e observaram que o sistema em que a argila foi tratada com o sal Praepagen exibiu as melhores propriedades mecânicas. A estrutura do sal apresenta duas ramificações alquila que podem ter permitido o acesso do polietileno à superfície de silicato e por este motivo o sistema apresentou resistência e módulo de elasticidade mais elevado em relação aos outros sistemas. A estabilidade térmica dos nanocompósitos de PE/organoargila foi melhorada na presença de sal quaternário de amônio em atmosfera de inerte de nitrogênio. Foi garantido que a degradação não ocorreu durante o processamento, e que o PE puro se degradou mais rapidamente em relação aos nanocompósitos, evidenciando o efeito dominante de barreira com a adição de baixo teor de argila. No teste de inflamabilidade horizontal UL-HB, os nanocompósitos apresentaram velocidade de queima menores em relação a matriz pura. Verificou-se a redução de 17% na velocidade de queima para os nanocompósitos na presença de Praepagen. Além disso, todos os sistemas apresentaram menos gotejamento, menor emissão de fumaça e menor altura de chama.

Dintcheva, Malaika, & Mantia (2009) utilizaram polietileno de baixa densidade (PEBD) e argila montmorilonita (MMT) na preparação de nanocompósitos via intercalação por fusão em extrusora dupla rosca. O perfil de temperatura de 120, 140, 160 e 190°C na extrusora foi utilizado durante o processamento das amostras. O PEGMA foi utilizado como compatibilizante para melhorar a dispersão da montmorilonita natural (MMT), e de duas argilas montmorilonitas organofílicas (OMMT): Cloisite 15A (CL15) e nanofill SE 3000 (NF). As amostras utilizadas para análises estavam na forma de filmes moldados por compressão a 180°C. A dispersão da

argila e a morfologia das amostras dos nanocompósitos foram totalmente caracterizadas durante e após a foto-oxidação por técnicas analíticas complementares. Os efeitos do compatibilizante, do modificador da organoargila (sal quaternário de amônio) e das argilas, no comportamento dos nanocompósitos durante o processamento e sob condição de envelhecimento acelerado, foram investigados por DRX, MET, MEV, reometria e espectrometria de refletância atenuada. Os resultados mostraram que a estrutura obtida de nanocompósitos é dependente do tipo de argila utilizado, da presença ou ausência de compatibilizantes, do ambiente em que as amostras são expostas. Na presença do compatibilizante PEgMA foram geradas estruturas esfoliadas e intercaladas; enquanto, microcompósitos foram obtidos na ausência de compatibilizantes. As amostras contendo argila natural mostraram estruturas de argila encapsuladas com limitações de dispersão na matriz polimérica. O efeito do processamento na estabilidade térmica dos nanocompósitos contendo OMMT foi determinado pela medição da quantidade de insaturação do tipo vinila, formado devido à reação de eliminação de Hoffman, que se desenvolve nos surfactantes de alquilamônio da argila modificada quando expostos a elevadas temperaturas. Os autores confirmaram a instabilidade do surfactante de alquilamônio durante o processamento por fusão, que causa a deterioração da matriz polimérica, reduzindo a durabilidade dos polímeros. A fotoestabilidade dos nanocompósitos sob condições de envelhecimento acelerado foi monitorada e verificou-se que a taxa de foto-oxidação dos sistemas de nanocompósitos compatibilizados PE/PEgMA/OMMT foi muito mais elevada que as dos sistemas contendo PE/OMMT (sem a presença de PEgMA) e PE/MMT. Muitos fatores foram observados que podem explicar as diferenças de estabilidade foto-oxidativa de nanocompósitos de PE/argila. Entre eles pode-se evidenciar o efeito catalítico desempenhado dos produtos durante a decomposição térmica do surfactante de alquilamônio; a instabilidade do PEgMA na presença de radiação ultravioleta; interações desfavoráveis entre PEgMA e os produtos formados no polímero como consequência da degradação do surfactante na argila.

Com interesse de investigar o efeito de compatibilizantes no comportamento de nanocompósitos, Minkova, *et al.* (2009) avaliaram as características de inflamabilidade, a estabilidade térmica e a microdureza em nanocompósitos PEAD/argila. Os nanocompósitos foram compatibilizados com o copolímero de ácido acrílico-etileno (EEA), ácido acrílico (PEgAA) e anidrido maleico (PEgMA). A argila utilizada no estudo foi a montmorilonita modificada, Cloisite 15A. As amostras foram confeccionadas em um misturador pré-aquecido a 150°C, com aumento gradativo de velocidade do rotor de 30 a 60 rpm. Os resultados mostraram que estabilidade térmica, a redução da inflamabilidade e a microdureza de nanocompósitos PEAD/argila compatibilizados com PEgAA e PEgMA foram mais acentuadas que para nanocompósitos compatibilizados por EAA.

Zaidi *et al* (2010) investigaram a degradação de nanocompósitos de poli ácidoláctico (PLA)/Cloisite 30B, preparados por mistura no estado de fusão, sob condições de exposição natural das amostras. Filmes foram obtidos por compressão a 190°C, na pressão de 30 bar por 3 minutos. As amostras foram avaliadas em função da quantidade de carga de argila (1,3 e 5% em massa) por um período de 130 dias, de acordo com a ASTM D1435. Os corpos de prova foram expostos ao intemperismo em Bejada na costa leste da Argélia de maio a setembro, e após o período de exposição, foram analisados por técnicas de infravermelho (FTIR), cromatografia por exclusão de tamanho (SEC), calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termogravimétrica (TG) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), sendo o PLA puro utilizado para comparação com os nanocompósitos. Os resultados de FTIR mostraram que o mecanismo de foto-oxidação do PLA é independente da presença de Cloisite 30B e que a argila organofílica, apenas, acelerou o processo. A degradação por foto-oxidação do PLA permitiu a formação de insaturação de grupos vinila, carbonilas, anidridos e hidroperóxidos como resultado de várias reações químicas simultâneas. O decréscimo do peso molecular médio e do número do peso molecular médio associado com o aumento da polidispersão nas amostras

de nanocompósitos indicou que a cisão de cadeias foi o fenômeno mais proeminente da exposição natural. A degradação térmica do PLA foi mais rápida com a presença de argila. A mesma foi responsável pelo sutil aumento do módulo de elasticidade e da dureza, medidas por nanoindentação para PLA puro e para os nanocompósitos. Através das imagens de MEV, verificou-se que as amostras expostas ao envelhecimento exibiram a presença de vazios. Os autores concluíram que os efeitos mais pronunciados da exposição natural ocorreram nos nanocompósitos.

Kumanayaka, Parthasarathy, & Jollands (2010), investigaram o efeito da fotodegradação em nanocompósitos de polietileno/PEgMA/argila montmorilonita organofílica (Cloisite 15A) por meio de um equipamento de envelhecimento acelerado que reproduz os danos que os materiais sofrem quando expostos à radiação ultravioleta (UV). Na preparação dos nanocompósitos foram utilizados 5% em peso de argila como reforço na matriz polimérica, processados pela técnica de intercalação por fusão em extrusora dupla-rosca. As amostras na forma de filme foram preparadas para posteriormente serem submetidas aos ensaios. As avaliações dos efeitos da degradação nas amostras foram realizadas por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), cromatografia de permeação em gel (GPC) e análises de fluorescência de raios-X (FRX). Os resultados mostraram de modo geral que a taxa de degradação no polietileno aumentou com a adição de argila no sistema. As análises de FTIR e GPC revelaram que sob exposição de radiação UV, o polietileno sofre quebra de cadeia e redução em seu peso molecular. Constataram também que o efeito degradativo da argila é devido à presença do Fe (ferro) na montmorilonita. Além disso, foi verificado que a decomposição dos íons alquilamônios, presentes no sal utilizado na organofilização da argila, promove a criação de radicais livres instáveis que atuaram como catalisadores na degradação dos materiais poliméricos. Os autores observaram também que a dispersão da argila não tem nenhuma influência na degradação foto-oxidativa da matriz polimérica.

Minkova, & Filippi (2011) utilizaram-se de três diferentes técnicas (intercalação por fusão, intercalação por solução e recozimento estático) para preparação de nanocompósitos de PEAD funcionalizado com anidrido maleico (PEgMA) e organoargila Cloisite 20A. Os autores observaram que a técnica de intercalação por solução não foi bem sucedida na obtenção de compósitos intercalados. Uma pequena intercalação nos nanocompósitos foi adquirida quando estes foram processados por recozimento estático. Nanocompósitos preparados utilizando-se a técnica de intercalação por fusão foram os que obtiveram maiores níveis de esfoliação. Os resultados mostraram uma redução na inflamabilidade e na microdureza de nanocompósitos de PEgMA/20A preparados via fusão em relação aos preparados via mistura por solução. O efeito nucleante da argila na cristalização da matriz polimérica foi maior, quanto mais elevado eram os níveis de intercalação/esfoliação nos nanocompósitos.

Barbosa, *et al.* (2013) avaliaram o comportamento nanocompósitos de PEAD/PEgMA/argila betonítica organofílica, preparados por meio da técnica de intercalação por fusão em uma extrusora dupla rosca e moldados por injeção. A argila foi modificada utilizando-se diferentes porcentagens de sal quaternário de amônio, 100, 125, 150% baseado na capacidade de troca catiônica da argila. Amostras com e sem a presença de compatibilizante foram avaliadas. A técnica de difração de raios X (DRX) confirmou a intercalação das moléculas de PEAD na estrutura da argila, pela qual se observou que o acréscimo do conteúdo de sal na presença de compatibilizante, favoreceu a dispersão da argila na matriz polimérica na região de estruturas intercaladas. O compatibilizante PEgMA mostrou-se favorável à esfoliação da argila. As imagens por microscopia eletrônica de transmissão (MET) mostraram que a presença de uma estrutura híbrida intercalada ou parcialmente esfoliada. A análise termogravimétrica (TG) mostrou que a temperatura de início de degradação dos nanocompósitos é maior, quando comparada com o PEAD puro. Através da técnica de calorímetro de cone perceberam que o tempo de ignição para nanocompósitos com argila

modificada era menor. O teste de inflamabilidade, de acordo com a norma UL-94-HB, revelou uma taxa de queima maior dos nanocompósitos em relação ao polímero puro, a qual aumentava gradualmente com o acréscimo de sal na organofilização. Os autores concluíram que a presença de argila e compatibilizante polar melhorou a estabilidade térmica do material, com a formação de camadas de argila na superfície das amostras que agiram como barreira para combustão, aumentando a proteção da matriz e reduzindo o pico de perda de calor.

Alves, *et al.* (2014) estudaram o efeito do processamento dos nanocompósitos na velocidade de queima de sistemas polímero/argila, segundo recomendações da norma UL-94-HB. Para isso, produziram nanocompósitos de polipropileno (homo e copolímero), 5% de argila montmorilonita organofílica (Cloisite 20A), polipropileno funcionalizado com anidrido maleico (PPgMA) em teores de 5 e 15%, e cis-13-docosenamida (Eurucamida) em teores de 0,5% e 1%. As amostras foram processadas pela técnica de intercalação por fusão em uma extrusora dupla rosca corrotacional com diferentes configurações de rosca e velocidades. Durante o teste de inflamabilidade verificou-se que para todas as matrizes de polipropileno puro, em todas as condições de processamento, ocorreu um gotejamento contínuo, com formação de fios de material, maior emissão de fumaça e liberação de fuligem. Para os nanocompósitos, independente do teor e tipo de compatibilizante, velocidade de processamento ou tipo de matriz polimérica, houve um aumento considerável da taxa de queima em relação à matriz polimérica pura. Foi observado que nenhum dos nanocompósitos apresentou gotejamento, fato atribuído à formação de uma rica camada protetora de argila ao longo da faixa da amostra em contato com a chama, responsável por manter o conteúdo interno íntegro, como observado por MEV. Os autores constataram o efeito antagônico da argila, na medida em que ele atua na formação de um efeito barreira e ao mesmo tempo acelera a combustão da matriz polimérica.

8. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O uso crescente dos polímeros em aplicações cada vez mais variadas resulta em uma procura contínua da melhoria de suas propriedades, de modo a suportar situações cada vez mais rigorosas e aplicações até então pouco exploradas.

Na construção civil os plásticos já são muito utilizados, sendo este, inclusive, um dos setores que mais consomem esses materiais. Entretanto, para esse tipo de aplicação, os polímeros ainda apresentam algumas desvantagens como, por exemplo, a baixa resistência à propagação de chama e a insuficiente estabilidade em aplicações externas, corroborando para a redução da durabilidade dos produtos.

Pesquisas têm demonstrado que a incorporação de argilas em pequenas quantidades em matrizes poliméricas para a produção de nanocompósitos melhoram substancialmente as propriedades desses materiais se comparadas com as do polímero puro. Apesar dessa tecnologia ainda ser incipiente, ela pode ser uma alternativa para superar esses problemas de usabilidade dos polímeros na construção civil.

Em virtude dos problemas ambientais sofridos pelo planeta, é de grande importância que as pesquisas intensifiquem o uso de alternativas sustentáveis e ecologicamente corretas no desenvolvimento de novos materiais, de modo que estes substituam aqueles que de alguma forma provocam danos ao meio ambiente. Biopolímeros, como o polietileno verde, de fonte natural, renovável e 100% reciclável, juntamente com a argila vermiculita, material natural, regional e abundante, podem representar bem esse aspecto.

Nesse sentido, a utilização do polietileno verde e argila vermiculita na produção de nanocompósitos pode ser uma alternativa viável na substituição dos plásticos utilizados na construção civil, bem como podem contribuir para a sustentabilidade ambiental das edificações.

9. REFERÊNCIAS

Abiplast. (2015). Perfil 2015. Disponível em: < <http://www.abiplast.org.br/site/estatisticas> >.

Acesso em: 16 dez. 2015

Alves T. S., Barbosa, R., Carvalho, L. H., Canedo, E. C. (2014). Inflamabilidade de Nanocompósitos de Polipropileno/Argila Organofílica. *Polímeros*, 24, 3, 183 - 189.

Ammala, A., Bateman, S., Dean, K., Petinakis, E., Sangwan, P., Wong, S., Yuan, Q., Yu, L., Patrick, C., Leong, K.H. (2011). An overview of degradable and biodegradable polyolefins. *Polymer Degradation and Stability*, 36, 1015-1049.

Andrady, A. L., Hamid, S. H., Hu, X., Torikai, A. (1998). Effects of increased solar ultraviolet radiation on materials. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 46, 96-103.

Araújo, E. M., Barbosa, R., Rodrigues, A. W. B., Melo, T. J. A., Ito, E. N. (2007). Processing and characterization of polyethylene/Brazilian clay nanocomposites. *Materials Science & Engineering A*, 145-146, 141-147.

Araújo, R. J., Conceição I. D., Carvalho, L. H., Alves T. S., Barbosa, R. (2015). Influência da argila vermiculita brasileira na biodegradação de filmes de PHB. *Polímeros*, 25, 483 - 491.

Barbosa, R. Araújo, E. M., Melo, T. J. A., Ito, E. N. (2007). Preparação de Argilas Organofílicas e Desenvolvimento de Nanocompósitos de Polietileno. Parte 2: Comportamento de Inflamabilidade. *Polímeros: ciência e tecnologia*, 17, 2, 104-112.

Barbosa, R., Alves, S. T., Araújo, E. M., Melo, Camino, G., Fina, A., Ito, E. N. (2013). Flammability and morphology of HDPE/clay nanocomposites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 115, 627 - 634.

- Barbosa, R., Araújo, E. M., Melo, T. J. A., Ito, E. N. (2007). Comparison of flammability behavior of polyethylene/Brazilian clay nanocomposites and polyethylene/flame retardants. *Materials Letters*, 61, 2575 - 2578.
- Boronat, T., Fombuena, V., Garcia-Sanoguera, D., Sanchez-Nacher, L., Balart, R. (2015). Development of a biocomposite based on green polyethylene biopolymer and eggshell. *Materials and Design*, 68, 177 – 185.
- Castro, D. O., Rulovo-Filho, A., Frollini, E. (2012). Materials prepared from biopolyethylene and curaua fibers: Composites from biomass. *Polymer testing*, 31, 1 - 75.
- Coutinho, F. M. B., Mello, I. L. Santa Maria, L. C. (2003). Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. *Polímeros: ciência e tecnologia*, 13, 1, 1 - 13.
- Decker, J. J., Meyers, K. P., Paul, D. R., Schiraldi, D. A., Hiltner, A., Nazarenko, S. (2015). Polyethylene-based nanocomposites containing organoclay: A new approach to enhance gas barrier via multilayer coextrusion and interdiffusion. *Polymer*, 61, 42-54.
- Dintcheva, N. T., Al-Malaika, S., & La Mantia, F.P. (2009). Effect of extrusion and photo-oxidation on polyethylene/clay nanocomposites. *Polymer degradation and stability*, 94, 1571-1588.
- Eleni, P. N., Katsavou, I., Krokida, M. K., Polyzois, G. L., Gettleman, L. (2009). Mechanical behavior of facial prosthetic elastomers after outdoor weathering. *Dental Materials*, 25, 1493-1502.
- Gopakumar, T.G., Lee, L. A., Kontopoulou, M., Parent, J. S. (2002). Influence of clay exfoliation on the physical properties of montmorillonite/polyethylene composites. *Polymer*, 43, 5486-5491.

- Gulmine, J. V., Janissek, P. R., Heise, H. M., Akcelrud, L. (2003). Degradation profile of polyethylene after artificial accelerated weathering. *Polymer Degradation and Stability*, 79, 385-397.
- Halliwell, S.M. (2002). Polymers in Building and Construction. *Rapra Review Reports*, 13, 10, 3-27.
- Hundakova, M., Tokarsy, J., Valaskova, M., Slobondian, P., Pazdziora, E., Kimmer, D. (2015). Structure and antibacterial properties of polyethylene/organovermiculite composites. *Solid State Sciences*, 48, 197-204.
- Kiliaris, P., & Papaspyrides, C. D. (2010). Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy. *Progress in Polymer Science*, 35, 902-958.
- Köhler-Hammer, C., Knippers, J., Hammer, M.R. (2016). Bio-based plastics for building facades. *Start-Up Creation*, 329 - 346.
- Komatsu, L. G. H., Parra, D. F., Oliveira, M. J. A., Lugao, A. B. (2012). Study of the natural aging of high melt strength polypropylene (HMSPP) with addition of cloisite 20A, 2012, Natal. Anais... Natal: Brazilian Conference on Composite Materials - BCCM. 5 p.
- Kotal, M. & Bhowmick, A. k. (2015). Polymer Nanocomposites from Modified Clays: Recent Advances and Challenges. *Progress in polymer science*, 51, 127 - 187.
- Kuciel, S., Jakubowska, P., Kuzniar, P. (2014). A study on the mechanical properties and the influence of water uptake and temperature on biocomposites based on polyethylene from renewable sources. *Composites: part B*, 64, 72 – 77.

Kumanayaka, T. O., Parthasarathy, R., & Jollands, M. (2010). Accelerating effect of montmorillonite on oxidative degradation of polyethylene nanocomposites. *Polymer degradation and stability*, 95, 672-676.

Lucas, N., Bienaime, C., Belloy, C., Queneudec, M., Silvestre, F., Nava-Saucedo, J. (2008). Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques. *Chemosphere*, 73, 429-442.

Mesquita, P. J. P., Araújo, R. J., Carvalho, L. H., Alves T. S., Barbosa, R. (2016). Thermal evaluation of PHB/PP-g-MA blends and PHB/PP-g-MA/vermiculite bionanocomposites after biodegradation test. *Polymer engineering and science*, 56, 555 – 560.

Minkova, L., Filippi, S. (2011). Characterization of HDPE-g-MA/clay nanocomposites prepared by different preparation procedures: Effect of the filler dimension on crystallization, microhardness and flammability. *Polymer testing*, 30, 1-7.

Minkova, L., Peneva, Y., Tashev, E., Filippi, S., Pracella, M., Magagnini, P. (2009). Thermal properties and microhardness of HDPE/clay nanocomposites compatibilized by different functionalized polyethylenes. *Polymer testing*, 28, 528-533.

Montagna, L. S., Catto, A. L., Forte, M. M. C., Santana, R. M. C. (2016). Biodegradation of PP films modified with organic pro-degradant: Natural ageing and biodegradation in soil in respirometric test. *Polyolefins Journal*, 3, 1, 59-68.

Niaounakis, M. (2013). Introduction to Biopolymers. *Biopolymers Reuse, Recycling, and Disposal*, 1 - 75.

Oliveira, A. G., Silva, A. L. N., Sousa, A. M. F., Leite, M. C. A. M., Jandorno, J. C. Escócio, V. A. (2016). Composites based on green high-density polyethylene, polylactide and nanosized

calcium carbonate: Effect of the processing parameter and blend composition. *Materials Chemistry and Physics*, 1 – 8.

Pavlidou, S., & Papaspyrides, C. D. (2008). A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Polymer degradation and stability*, 87, 183 - 11.

Paul, D. R., & Robeson, L. M. (2008). Polymer nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer*, 49, 3187 - 3204.

Qin, H., Zhao, C., Zhang, S., Chen., Yang, M. (2003). Photo-oxidative degradation of polyethylene/montmorillonite nanocomposite. *Polymer Degradation and Stability*, 81, 497-500.

Ray, S. S., & Okamoto, M. (2003). Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in polymer science*, 28, 1539 - 1641.

Swain, S. K., & Isayev, A. I. (2007). Effect of ultrasound on HDPE/clay nanocomposites: *Rheology, structure and properties*. *Polymer*, 48, 281 - 289.

Ugarte, J. F. O; Sampaio, J. A; França, S. C. A. (2008). Vermiculita. In: Luz, A. B; Lins, F. A. F. (Eds), *Rochas e minerais industriais: usos e especificações* (pp. 865-867). (2 ed.). Rio de Janeiro: CETEM/MCT, (Cap. 38).

Yakimets, I., Lai, D., & Guigon, M. (2004). Effect of photo-oxidation cracks on behaviour of thick polypropylene samples. *Polymer Degradation and Stability*, 86, 59-67.

Yang, R., Yu, J., Liu, Y., Wang, K. (2005). Effects of inorganic fillers on the natural photo-oxidation. *Polymer Degradation and Stability*, 88, 333-340.

Yang, R., Yu, J., Liu, Y., Wang, K. (2005). Effects of inorganic fillers on the natural photo-oxidation. *Polymer Degradation and Stability*, 88, 333-340.

Zaidi, L., Kaci, M., Bruzard, S., Bourmaud, A., Grohens, Y. (2010). Effect of natural weather on the structure and properties of polylactide/Cloisite 30B nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 95, 1751-1758.

Zhang, J., & Wilkie, C. A. (2003). Preparation and flammability properties of polyethylene–clay nanocomposites. *Polymer degradation and stability*, 80, 163-169.

Zhao, C., Qin, H., Gong, F., Feng, M., Zhang, S., Yang, M. (2005). Mechanical, thermal and flammability properties of polyethylene/clay nanocomposites. *Polymer degradation and stability*, 87, 183 - 189.

CAPÍTULO II

DESEMPENHO TÉRMICO, MECÂNICO E DE INFLAMABILIDADE DE NANOCOMPÓSITOS DE POLÍMERO VERDE PARA USO NA CONSTRUÇÃO CIVIL

DESEMPENHO TÉRMICO, MECÂNICO E DE INFLAMABILIDADE DE NANOCOMPÓSITOS DE POLÍMERO VERDE PARA USO NA CONSTRUÇÃO CIVIL

Felippe Fabrício dos Santos Siqueira^{1*}, *Joyce Batista Azevedo*², *Renata Barbosa*³

¹ Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais/UFPI

² Faculdade SENAI-CIMATEC/BA

³ Curso Engenharia de Materiais e Programa de Pós-Graduação em Ciência dos
Materiais/UFPI

*f.fabricio@hotmail.com

RESUMO

Nanocompósitos de polietileno verde, compatibilizante polar e argila vermiculita organofílica foram desenvolvidos por meio da técnica de intercalação por fusão com o objetivo de investigar seu potencial como material de construção civil. Os nanocompósitos foram processados em uma extrusora monorosca e moldados em uma termoprensa hidráulica. Para este trabalho, foram analisados o comportamento térmico e mecânico, bem como o desempenho quanto a resistência à propagação de chama do PEVAD e seus nanocompósitos. Além disso, os materiais foram caracterizados por microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) com finalidade de averiguar suas morfologias. Os resultados encontrados mostraram que os nanocompósitos com PEgMA apresentaram um aumento no módulo de elasticidade em relação ao PE verde puro, porém os resultados não foram satisfatórios quando se analisou a tensão de escoamento e o limite de resistência à tração. Isso foi causado, principalmente, pela má dispersão da argila na matriz polimérica e pela insuficiente adesão entre os dois materiais, vistos a partir das análises microscópicas. O teste de inflamabilidade evidenciou o efeito catalítico da argila, uma vez que para todos os nanocompósitos avaliados, a resistência à propagação de chama foi inferior em relação ao PE verde puro. A análise termogravimétrica (TGA) evidenciou duas funções opostas da argila na estabilidade dos sistemas, uma na tendência de formação do

efeito barreira que melhorou ligeiramente a estabilidade térmica dos nanocompósitos, e a outra pelo seu efeito catalítico na degradação da matriz polimérica. A avaliação dos resultados de calorimetria diferencial exploratória (DSC) do PEVAD e de seus nanocompósitos mostraram que a adição de argila na matriz polimérica teve pouco efeito na temperatura de fusão dos sistemas, entretanto a mesma atuou como agente nucleante, influenciando no aumento do grau de cristalinidade dos sistemas. Além disso, foi visto que a argila provocou um elevação na energia absorvida durante a fusão dos nanocompósitos, devido ao aumento nas entalpias de fusão dos sistemas.

Palavras-chave: nanocompósitos, polietileno verde, argila vermiculita organofílica, compatibilizante polar, propriedades mecânicas, desempenho térmico e inflamabilidade.

THERMAL, MECHANICAL AND FLAMMABILITY PERFORMANCE OF GREEN POLYMER NANOCOMPOSITES FOR USE IN CIVIL CONSTRUCTION

Felippe Fabrício dos Santos Siqueira^{1*}, *Joyce Batista Azevedo*², *Renata Barbosa*³

¹ Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais/UFPI

² Faculdade SENAI-CIMATEC/BA

³ Curso Engenharia de Materiais e Programa de Pós-Graduação em Ciência dos
Materiais/UFPI

*f.fabricio@hotmail.com

ABSTRACT

Nanocomposites of green polyethylene, polar compatibilizer and organovermiculite were developed by melt intercalation method in order to investigate their potential as building material. The nanocomposites were processed in a single screw extruder and molded by compression. For this work, thermal and mechanical, and flammability performance the green PE and its nanocomposites were analyzed. In addition, the materials were characterized by optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM) in order to examine their morphologies. The results showed that the nanocomposites that contained PEgMA had an increase in elasticity modulus in relation to the pure green PE, however the results were not satisfactory when analyzing the yield stress and tensile strength. This was caused, mainly, by poor dispersion of clay in polymer matrix and insufficient adhesion between the two materials, viewed from the microscopic analysis. The flammability test revealed the catalytic effect of the clay, since in all evaluated nanocomposites the resistance to flame propagation was lower than the pure green PE. Thermogravimetric analysis (TGA) showed two opposite functions of the clay in the systems stability, the first one in the tendency to form the barrier effect that slightly improved the thermal stability of the nanocomposites, and the other by its catalytic effect on the degradation of the polymeric matrix. The evaluation of the results of differential scanning calorimetry (DSC) of PEVAD and its nanocomposites showed that the addition of clay in the

polymeric matrix had little effect on the systems melting temperature, however one has acted as a nucleating agent, influencing the increase in the degree of crystallinity systems. Moreover, it was seen that the clay has caused an increase in the energy absorbed during melting of the nanocomposites due to the increase in the enthalpy of fusion of the systems.

Keywords: nanocomposites, green polyethylene, organovermiculite, polar compatibilizer, mechanical, thermal and flammability properties.

1. INTRODUÇÃO

O domínio da tecnologia de nanocompósitos tem sido considerado um grande avanço e uma importante via para a criação de materiais inovadores com propriedades diferenciadas, com finalidade de atender à demanda das indústrias, principalmente as de transformação de plástico (Kotal, & Bhowmick, 2015). Os nanocompósitos são definidos como materiais em que pelo menos uma das dimensões da carga ou reforço esteja em escala nanométrica e dispersa na matriz em pequenas quantidades (Pavlidou, & Papaspyrides, 2008; Zhao, *et al.*, 2005, Barbosa, *et al.*, 2013).

As nanocargas são classificadas em três categorias distintas, dependendo das dimensões das partículas dispersas: isodimensional, nanotubos e as argilas. As partículas nanométricas isodimensionais são aquelas que possuem as três dimensões estão em escala nanométrica. Os nanotubos são estruturas alongadas, onde duas dimensões estão na ordem de nanômetros e a terceira dimensão relativamente bem maior, na ordem de micrometros. Já as argilas são encontradas em forma de lamelas de alguns nanômetros de espessura e alguns micrometros de largura e comprimento (Pavlidou, & Papaspyrides, 2008).

Nanocompósitos com matriz polimérica reforçados por meio de argila em baixa concentração têm despertado atenção nos últimos anos e como consequência estão sendo estudados e desenvolvidos, principalmente, por promoverem propriedades superiores quando comparados com polímeros puros e/ou compósitos convencionais com outros tipos de cargas (Swain, & Isayev, 2007). Essas propriedades incluem elevada estabilidade dimensional, melhores propriedades físicas, boas propriedades de barreira, melhoria na retardância a chamas, aumento do desempenho mecânico e possível redução do custo final do produto (Kotal, & Bhowmick, 2015; Swain, & Isayev, 2007; Pavlidou, & Papaspyrides, 2008), fazendo com que

estes materiais sejam competitivos para aplicações específicas (Kotal, & Bhowmick, 2015), como, por exemplo, na construção civil.

Os polímeros sintéticos, que são utilizados como matriz nos nanocompósitos, se tornaram importantes materiais de engenharia e desempenham um papel de grande relevância na sociedade contemporânea, sendo produzidos em larga escala para atender à grande demanda em vários setores da economia (Halliwell, 2002). Atualmente, a indústria da construção civil é o setor que mais consome plástico no país, onde são estimados que cerca de 25,7% desses materiais sejam utilizados em obras (Abiplast, 2015), aplicados nos mais diversos fins como cabos e componentes elétricos, forros, tubulações e conexões, esquadrias, isolantes termoacústicos, tintas, vernizes, impermeabilizantes, pisos e revestimentos (Halliwell, 2002; Köhler-Hammer, Knippers, & Hammer, 2016). Essa demanda do uso do plástico na construção civil acontece principalmente em virtude da sua resistência à corrosão, do design diferenciado que os produtos podem adquirir, da versatilidade, da baixa condutividade térmica, da redução de custos e tempo de obra, da diminuição nos resíduos de construção, do baixo peso próprio desses materiais, da economia de água no setor construtivo e da praticidade na execução do serviço (Köhler-Hammer, Knippers, & Hammer, 2016).

Dentre as matrizes poliméricas existentes, o polietileno (PE) é o plástico com a estrutura polimérica mais simples do mercado, formado pela polimerização de átomos de carbono e hidrogênio em grandes cadeias (Barbosa, *et al.*, 2013). Além disso, é o termoplástico mais largamente utilizado nas indústrias transformadoras (Coutinho, Mello, & Santa Maria, 2003; Swain, & Isayev, 2007, Zhao, *et al.*, 2005), possuindo boa combinação de propriedades úteis, tais como leveza, baixo custo, alta resistência química, atóxico e boa processabilidade (Coutinho, Mello, & Santa Maria, 2003; Zhao, *et al.*, 2005). Entretanto, devido à sua natureza química simples, apresenta baixa rigidez e é altamente inflamável (Zhao, *et al.*, 2005).

Diante dos problemas que os produtos derivados de fonte fóssil causam ao meio ambiente e dos altos custos de produção, tem existido recentemente uma tendência em pesquisa, desenvolvimento e aplicação dos chamados biopolímeros que são plásticos oriundos de fonte renovável, podendo ser ou não biodegradáveis (Niaounakis, 2013). Um exemplo desse material é o polietileno verde (PE verde), desenvolvido e produzido pela petroquímica Braskem, à base de etileno gerado pelo etanol proveniente do processamento da cana de açúcar, uma fonte natural e renovável (Castro, Rulovo-Filho, & Frollini, 2012). Além disso, ele apresenta as mesmas propriedades e condições de processamento do polietileno convencional, bem como é 100% reciclável (Kuciel, Jakubowska, & Kuzniar, 2014; Oliveira, *et al.*, 2016; Boronat, *et al.*, 2015). A utilização desse tipo de material contribui para reduzir a poluição ambiental na medida em que se diminui substancialmente a emissão de gases que provocam o efeito estufa (Oliveira, *et al.*, 2016; Niaounakis, 2013). Como comparativo, para produzir 1 tonelada de PE de origem fóssil são emitidos 2,1 toneladas de CO₂ para o meio ambiente, enquanto que para produzir 1 tonelada do PE verde são capturados da atmosfera 2,51 toneladas de CO₂ (Oliveira, *et al.*, 2016). Isso acontece porque as plantas absorvem o dióxido de carbono durante seu cultivo e crescimento, como parte natural do processo de fotossíntese (Niaounakis, 2013).

As argilas utilizadas em nanocompósitos podem ser naturais ou sintéticas, formadas por finas camadas ligadas entre si. A estrutura básica desses minerais são camadas tetraédricas em que o silício é rodeado por átomos de oxigênio e camadas octaédricas onde um metal como alumínio é cercado por átomos de oxigênio. A quantidade e a organização das camadas se dividem em dois grupos: estrutura lamelar 1:1, em que uma folha tetraédrica é unida a uma folha octaédrica, e a estrutura lamelar 2:1 (filossilicatos), na qual uma camada central octaédrica é unida a duas camadas externas tetraédricas (Pavlidou, & Papaspyrides, 2008; Kotal, & Bhowmick, 2015; Barbosa, *et al.*, 2013).

Dentre as argilas que podem ser utilizadas como reforço em nanocompósitos poliméricos, pode-se evidenciar a argila vermiculita, $(\text{Mg, Fe})_3 [(\text{Si, Al})_4 \text{O}_{10}] [\text{OH}]_2 4\text{H}_2\text{O}$ (Ugarte, Sampaio, & França, 2008), que vem sendo estudada para este fim, pois fomenta melhores propriedades ao nanocompósito formado, com as vantagens de contribuir para a sustentabilidade ambiental por ser natural, regional, de fácil acesso e baixo custo. Trata-se de um material pertencente à subclasse dos filossilicatos, de estrutura cristalina lamelar 2:1, com potencial de aplicação em diversos segmentos, dentre eles, na construção civil (Pavlidou, & Papaspyrides, Kotal, & Bhowmick, 2015; Ugarte, Sampaio, & França, *et al.*, 2008).

O grande desafio no uso de argilas como reforço em nanocompósitos é sua baixa compatibilidade, ou seja, pouca adesão em matrizes poliméricas dada sua estrutura ser hidrofílica, levando à necessidade de organofilização para ser compatível com a matriz polimérica que é hidrofóbica (Brito, *et al.*, 2008; Mesquita, *et al.*, 2016; Araújo, *et al.*, 2015). O processo de organofilização da argila consiste no preparo de dispersões contendo concentrações de água destilada, argila e um sal quaternário de amônio ou fosfônio. Nesse processo, acontecerá uma reação de troca-iônica dos cátions trocáveis, presentes na superfície e no espaço interlamelar dos argilominerais, por cátions surfactantes presentes no sal quaternário de amônio (Kotal, & Bhowmick, 2015; Barbosa, *et al.*, 2007; Brito, *et al.* 2008; Araújo, *et al.*, 2007). Testes realizados comprovam que quando as argilas organofílicas são incorporadas ao polímero, o caráter de reforço das partículas da argila melhora significativamente e conseqüentemente, ocorre a melhoria nas propriedades dos nanocompósitos (Brito, *et al.* 2008; Araújo, *et al.* 2006; Barbosa, *et al.*, 2007).

Alguns polímeros, como o polietileno, possuem forte natureza apolar, fazendo com que eles apresentem poucas interações com a superfície polar das cargas minerais como as argilas, mesmo quando estas são organicamente modificadas. Em virtude disso, faz-se necessário modificação da estrutura do polietileno por meio da adição de um compatibilizante polar, como

tentativa de torná-lo mais compatível com a superfície da argila, bem como melhorar a dispersão do reforço dentro da matriz polimérica (Swain, & Isayev, 2007; Decker, *et al.* 2015).

A crescente demanda dos polímeros para as mais diversas aplicações tem resultado na busca por melhores propriedades mecânicas, térmicas, físicas e resistência ao envelhecimento como forma de suportar condições cada vez mais rigorosas e aplicações até então inexploradas (Kiliaris, & Papaspyrides, 2010; Flaga, K., 2000). Materiais de construção, por exemplo, devem ser estáveis por longos períodos de forma que sejam economicamente viáveis (Köhler-Hammer, Knippers, & Hammer, 2016). Logo a questão relativa ao desenvolvimento de nanocompósitos de matriz polimérica de fonte renovável e reforço de argila é de como esses materiais poderão ser utilizados na indústria da construção civil (Köhler-Hammer, Knippers, & Hammer, 2016), pois para um material ser viável como material de construção, a sua resistência mecânica e a estabilidade devem ser garantidas, bem como a boa resistência à propagação de chama (Köhler-Hammer, Knippers, & Hammer, 2016).

Nesse sentido, este trabalho busca analisar as propriedades mecânicas e o desempenho quanto à retardância de chamas de nanocompósitos de polietileno verde (PE verde)/compatibilizante polar e argila vermiculita organofílica para potencial uso como material de construção civil. Além disso, é objetivo desta pesquisa visa caracterizar os materiais formados por microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), termogravimetria (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiais

2.1.1 Matriz Polimérica

Na busca por perfil mais sustentável, essa pesquisa foi desenvolvida utilizando o polietileno verde de alta densidade (PEVAD), de *grade* SHA7260 da Braskem, como matriz polimérica. Na Tabela 2.1 estão descritas algumas propriedades do polietileno verde de alta densidade (PEVAD).

Tabela 2.1 - Algumas das principais propriedades do PEVAD.

Propriedade	PEVAD
Densidade (g/cm ³)	0,956
Índice de fluidez (g/10 min)	20

Fonte: Braskem, 2016.

2.1.2 Argila

Como forma de estimular e intensificar o uso materiais regionais, foi utilizada a argila vermiculita fornecida pela Mineração Pedra Lavrada da Paraíba/Brasil como reforço em escala nanométrica e em teores menores que 10% para a produção dos nanocompósitos.

2.1.3 Agente modificador da argila

O composto utilizado para modificar quimicamente a argila vermiculita foi o sal quaternário de amônio com nome comercial Praepagen WB[®] (cloreto de estearil dimetil amônio), com aspecto de gel e fabricado pela Clariant do Brasil.

2.1.4 Compatibilizante polar

O compatibilizante utilizado foi o PE-g-MA, polietileno de alta densidade funcionalizado com anidrido maleico, conhecido comercialmente por Orevac[®] 18507 e adquirido da Arkema

Innovative Chemistry. Neste trabalho foi adotada a nomenclatura PEgMA para o compatibilizante polar e suas propriedades estão descritas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 - Algumas das principais propriedades do PEgMA.

Propriedade	Orevac® 18507
T _f (°C)	128
Densidade (g/cm ³)	0,954
Índice de fluidez (g/10min)	5

Fonte: Arkema Innovative Chemistry, 2016.

2.2 Procedimento experimental

2.2.1 Beneficiamento e organofilização da argila

Inicialmente a argila passou por um beneficiamento, onde esta foi moída utilizando-se um moinho mecânico IKA A11 e passada na peneira ABNT nº 200 com abertura de 74 µm.

Em seguida, a argila foi organofilizada e o procedimento utilizado para sua modificação química foi o mesmo adotado por Mesquita, et al. (2016).

Primeiramente foram preparadas dispersões com 768ml de água e 32g de argila em um recipiente. A argila foi adicionada aos poucos na água durante agitação mecânica, mantida por 20 minutos. Em seguida, foi adicionado à mistura o sal de amônio dissolvido em água e a dispersão foi agitada por mais 20 minutos. Passado esse tempo, o recipiente foi fechado e mantido em repouso à temperatura ambiente durante 24h para que a reação de troca iônica entre o sal e cátions da argila fosse mais intensa e eficiente. Decorrido o referido intervalo, a suspensão foi filtrada utilizando-se um funil de Buchner e um balão Kitassato acoplado a uma bomba centrífuga a vácuo para ser retirado o excesso de sal. Esse processo foi facilitado por meio de lavagem do material utilizando-se 2000 ml de água destilada. O aglomerado retido no filtro foi coletado e seco em estufa a 60°C por 48h. Após a secagem, a argila já organofilizada foi novamente triturada em um moinho mecânico e passada em peneira ABNT nº 200.

2.2.2 Formulação e processamento dos nanocompósitos

O processamento dos nanocompósitos foi realizado por meio da técnica de intercalação por fusão que consiste em misturar o polímero, a argila organofílica e o compatibilizante por meio de equipamentos de mistura. Esse é considerado o método mais viável para polímeros termoplásticos, devido à sua praticidade por utilizar técnicas de processamento convencionais (Zhao, et al., 2005; Barbosa, et al., 2013).

O polietileno verde de alta densidade (PEVAD), a argila vermiculita organofílica (OVMT) e o compatibilizante polar (PEgMA) foram previamente misturados por um processo chamado tamboreamento utilizando-se uma sacola plástica, em diferentes proporções dos materiais conforme descrito na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Formulação dos sistemas.

Sistemas	PEVAD (%)	PEgMA (%)	OVMT (%)
PEVAD	100	0	0
PEVAD/3OVMT	97	0	3
PEVAD/6OVMT	94	0	6
PEVAD/8PEgMA/1OVMT	91	8	1
PEVAD/6PEgMA/3OVMT	91	6	3

Fonte: Arquivo pessoal (2016).

Depois de definidas as proporções, as concentrações foram fundidas e homogeneizadas em uma extrusora monorosca modelo AX-16 da AX Plásticos (Fig. 2.1), com perfil de temperatura das zonas de aquecimento variando de 170 °C, 190 °C e 190 °C, respectivamente, para as zonas 1, 2 e 3 do equipamento, com rotação da rosca mantida em 50 rpm. Em seguida, os nanocompósitos foram resfriados em água, peletizados e secos em estufa por 4h a 60°C para posterior confecção dos corpos de prova.

Figura 2.1 – Extrusora utilizada no processamento dos nanocompósitos.



Fonte: Arquivo pessoal (2016).

Os corpos de prova foram confeccionados segundo as dimensões das normas ASTM D638 e UL-94 HB por meio de compressão utilizando-se uma termoprensa hidráulica modelo MH-08-MN da MH Equipamentos Ltda (Fig. 2.2). Os sistemas foram moldados sob as seguintes condições: prensagem inicial de 1 tonelada a 180°C durante 2 minutos, seguida de uma descompressão por 1 minuto à mesma temperatura e por último, uma prensagem de 3 toneladas a 180°C durante 3 minutos.

Figura 2.2 – (a) molde para confecção de corpos de prova e (b) termoprensa hidráulica



(a)



(b)

Fonte: Arquivo pessoal (2016).

2.3 Testes e análises

2.3.1 Inspeção do processamento

Neste trabalho foi feita a inspeção do processamento dos nanocompósitos e também a inspeção visual dos corpos de prova formados. Durante o processamento, foram averiguadas e anotadas quaisquer irregularidades na má formação do material, seja durante a extrusão ou durante a prensagem do mesmo.

Também foram analisados os corpos de prova quanto à qualidade superficial, onde buscou-se verificar a presença de rugosidades e bolhas, bem como a distribuição de cor nas amostras.

A qualidade do processamento, como a utilização de técnicas corretas e equipamentos adequados, apresenta importância fundamental e influencia diretamente na qualidade e nas propriedades do material formado (Paul, & Robeson, 2008; Ray, & Okamoto, 2003; Pavlidou, & Papaspyrides, 2008).

A partir dessa análise, foi possível ter uma previsão das características morfológicas do material e de como as amostras iriam se comportar em alguns testes e ensaios.

2.3.2 Microscopias

2.3.2.1 Microscopia Óptica - MO

A microscopia óptica foi utilizada com o intuito de caracterizar a morfologia dos nanocompósitos formados. As análises foram feitas no Laboratório de Polímeros e Materiais Conjugados (LAPCON) da UFPI utilizando-se o microscópio óptico Leica Microsystems MD500 com câmera de captura ICC 50E. Foram feitas imagens com ampliação de 40X (500 μ m) no modo reflexão tanto na superfície, quanto na região de fratura dos corpos de prova após ensaio de resistência à tração.

2.3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura - MEV

A caracterização por MEV foi conduzida para averiguar a morfologia da argila organofílica e também para avaliar a sua dispersão e adesão na matriz polimérica. Conjuntamente foi realizada a análise elementar por espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDS) com o intuito de confirmar a natureza da argila.

As análises foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados – LIMAV da UFPI por meio do equipamento FEI Quanta FEG 250 acoplado com EDS Apollo X-SDD, sob tensão de 10 KV. As imagens foram feitas em várias ampliações para amostras oriundas de corpos de prova fraturados após o ensaio mecânico de tração, fixadas sobre os stubs com fita de carbono e revestidas previamente por uma fina camada de ouro por meio da metalizadora Quorum Q150R.

2.3.3 Ensaio de mecânico de tração

O ensaio de tração foi realizado no Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados – LIMAV da UFPI utilizando-se a máquina de ensaio universal EMIC DL 30000N de acordo com os parâmetros definidos pela norma ASTM D638-10. O teste foi executado com seis corpos de prova para cada sistema, à temperatura ambiente e velocidade de tração de 50 mm/min, utilizando-se uma célula de carga de 5kN. O comportamento mecânico das amostras foi analisado por meio das seguintes propriedades: módulo de elasticidade, tensão de escoamento e limite de resistência à tração.

2.3.4 Teste de inflamabilidade - UL-94 HB

Para analisar a resistência à chama, a taxa de queima e o desprendimento de material durante a queima das amostras, foi realizado o teste de inflamabilidade horizontal em corpos de prova normatizados pela Underwriters Laboratories (Norma UL 94). O teste foi conduzido

em cinco corpos de prova, tanto para os nanocompósitos com diferentes concentrações de argila e compatibilizante quanto para o polímero verde puro.

A taxa de queima das amostras pode ser calculada por meio da equação 2.1:

$$V = \frac{60L}{t} \quad (2.1)$$

onde V é a velocidade de queima em mm/min, L é o comprimento consumido pela chama (75mm) e t é o tempo necessário para que 75mm do corpo de prova seja consumido pela chama. As dimensões dos corpos de prova exigidos pela norma são: 125 ± 5 mm de comprimento, $13 \pm 0,5$ mm de largura e $3,0 \pm 0,2$ mm de espessura.

2.3.5 Análises térmicas

Nesta pesquisa foram realizadas as análises dos sistemas por termogravimetria (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

A análise termogravimétrica é um ensaio destrutivo no qual se é analisado a variação de massa da amostra de um material em função da temperatura. Para esta pesquisa foram investigadas como ocorre a degradação dos nanocompósitos em estudo, bem como foram averiguadas a atuação da argila como barreira ao calor, uma vez que estudos relatam que esta pode apresentar efeitos catalíticos ao acarretar a degradação da matriz polimérica, comprometendo a estabilidade térmica, ou melhorando a estabilidade térmica do compósito, dependendo do tipo e teor de argila utilizada (Araújo, *et al.*, 2007).

Também foram analisadas as temperaturas que correspondem ao início e ao fim dos processos de degradação dos constituintes das amostras, bem como a temperatura em que a velocidade de reação é máxima, também chamada de temperatura de pico. Essas informações foram ratificadas por meio da termogravimetria derivada (DTG) registradas a partir das curvas TGA.

A análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi conduzida para se avaliar os eventos térmicos presentes nas amostras quando aquecidas, bem como foram investigadas suas entalpias de mudança de fase (ΔH_f), grau de cristalinidade (X_c) e temperatura de fusão (T_f).

De acordo com Essabir, *et al.* (2016), o grau de cristalinidade das amostras pode ser determinado a partir da entalpia de fusão para cada sistema por meio da equação 2.2:

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\alpha \Delta H_f^\circ} \quad (2.2)$$

onde ΔH_f é a entalpia das amostras (J/g), ΔH_f° é o valor de entalpia teórico para o polietileno de alta densidade totalmente cristalino cujo valor é 293,6 J/g, e α é a fração em peso do polímero na matriz dos nanocompósitos.

O comportamento térmico das mostras foi investigado utilizando-se o equipamento Q600 SDT da TA Instruments com sensibilidade de detecção na variação de massa de 0,1 μ g e 0,001°C de temperatura, sendo a precisão de $\pm 2\%$. Aproximadamente 15mg de amostra de cada sistema foram aquecidas da temperatura ambiente até 650°C em atmosfera inerte de argônio com fluxo de gás de 50 ml/min, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Inspeção do processamento e dos corpos de prova

A extrusão do material foi iniciada com os sistemas PEVAD, PEVAD/3OVMT e PEVAD/6OVMT. Durante esta etapa, verificou-se que o extrudado oriundo do sistema PEVAD apresentou um aspecto brilhoso, homogêneo e com bom acabamento superficial. Entretanto, para os sistemas PEVAD/3OVMT e PEVAD/6OVMT, os extrudados apresentavam forte odor, característico do sal de amônio utilizado na modificação da argila, bem como elevada porosidade. Ficou evidente uma grande dificuldade na homogeneização do material quanto maior o teor de argila no sistema.

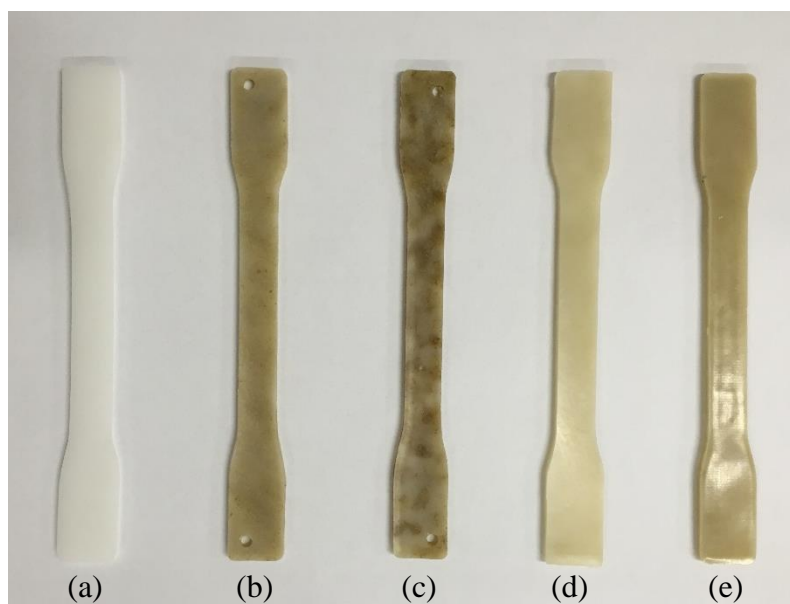
Por não ter nenhum grupo polar em sua estrutura química, o polietileno apresenta dificuldades na interação com a superfície polar das argilas mesmo quando estas são organicamente modificadas (Swain, & Isayev, 2007; Decker, *et al.* 2015). Entretanto, a adição de um compatibilizante na formulação dos nanocompósitos possibilita melhorar a dispersão da argila na matriz polimérica (Swain, & Isayev, 2007).

Diante dessas informações e com base na literatura, foram processados mais dois sistemas, com redução no teor de argila e adição de compatibilizante polar (PE-g-MA) – PEVAD/8PEgMA/1OVMT e PEVAD/6PEgMA/3OVMT. Durante a extrusão desses sistemas, notou-se uma significativa melhoria do material processado, sem presença de porosidade, mais homogêneo, superfície brilhosa, mas ainda permanecendo com um pouco do odor do sal de amônio.

Durante a moldagem dos corpos de prova, observou-se que as amostras apresentaram um bom acabamento superficial e sem rugosidade, porém com a presença de aglomerados de argila nos sistemas PEVAD/3OVMT e PEVAD/6OVMT, corroborando com os aspectos observados

durante a etapa de extrusão. Na Figura 2.3 é possível comparar as amostras de cada um dos sistemas.

Figura 2.3 – Corpos de prova para ensaio de tração moldados via compressão: (a) PEVAD, (b) PEVAD/3OVMT, (c) PEVAD/6OVMT, (d) PEVAD/8PEgMA/1OVMT, (e) PEVAD/6PEgMA/3OVMT.



Fonte: Arquivo pessoal (2016).

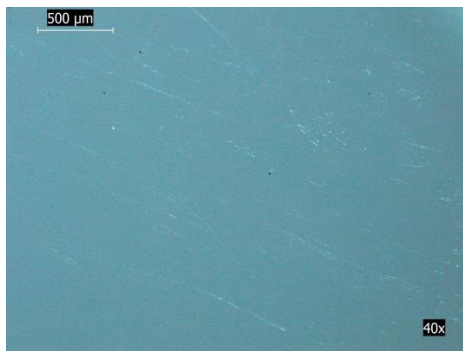
A partir das imagens dos corpos de prova, fica evidente que a incorporação do compatibilizante teve uma importante influência na melhoria da adesão e da dispersão da argila na matriz de PEVAD. É possível observar aglomerados da argila vermiculita nas imagens 4b e 4c e a redução dos mesmos nas amostras 4d e 4e. Este fato pode ser explicado pela característica apolar das poliolefinas como o polietileno que dificulta sua interação com argila modificada organicamente. Logo, a introdução de um compatibilizante polar provoca uma ação efetiva em dispersar a argila na matriz polimérica (Paul, & Robeson, 2008; Pavlidou, & Papaspyrides, 2008).

3.2 Microscopias

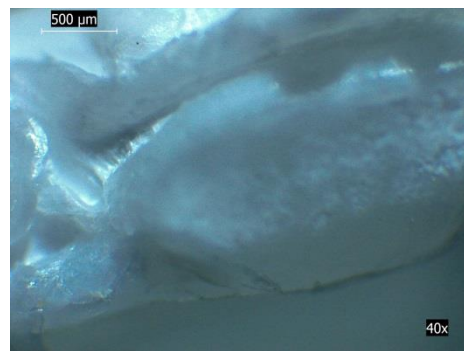
3.2.1 Microscopia óptica – MO

As microscopias ópticas, da superfície e da região fraturada dos corpos de prova, para o PEVAD e seus respectivos nanocompósitos estão apresentadas na Figura 2.4.

Figura 2.4 – Micrografias ópticas do PEVAD e de seus respectivos nanocompósitos.



Superfície PEVAD



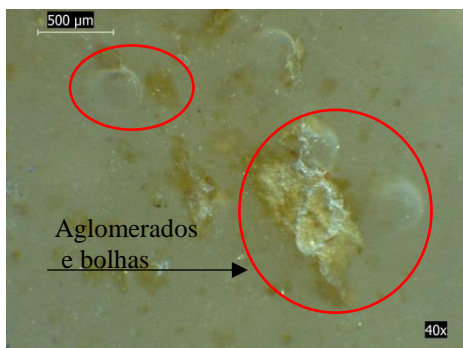
Fratura PEVAD



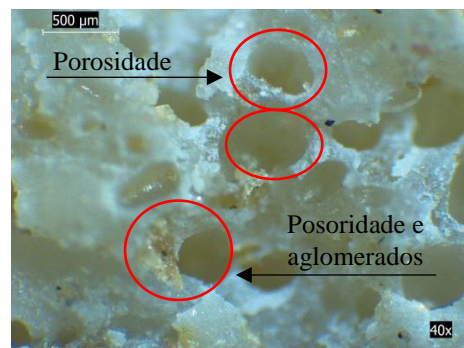
Superfície PEVAD/3OVMT



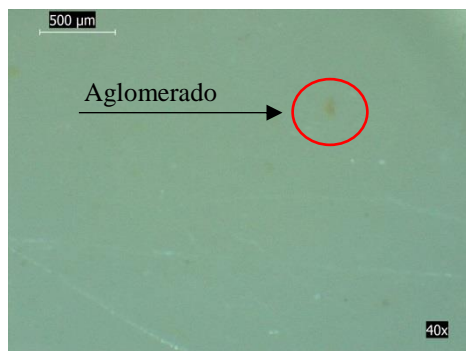
Fratura PEVAD/3OVMT



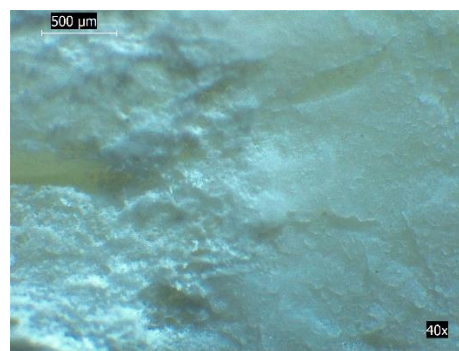
Superfície PEVAD/6OVMT



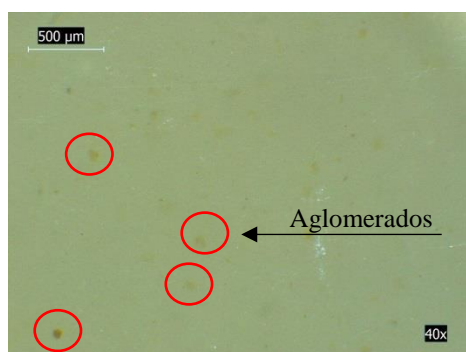
Fratura PEVAD/6OVMT



Superfície PEVAD/8PEgMA/1OVMT



Fratura PEVAD/8PEgMA/1OVMT



Superfície PEVAD/6PEgMA/3OVMT



Fratura PEVAD/6PEgMA/3OVMT

Fonte: Arquivo pessoal (2016).

Os aspectos discutidos na inspeção do processamento foram confirmados nas micrografias ópticas dos sistemas.

O PEVAD apresentou uma boa qualidade superficial e quando sob fratura, observou-se que o material está isento de bolhas ou porosidade. Por outro lado, os nanocompósitos sem PEgMA apresentaram várias regiões com grandes concentrações de argila, porosidades e bolhas, sendo a situação mais crítica para o sistema PEVAD/6OVMT.

Ficou confirmada também a boa atuação do compatibilizante na melhoria da dispersão da argila na matriz polimérica, uma vez que para os nanocompósitos com PEgMA, houve a diminuição das regiões de aglomerados de argila. Pequenas regiões de aglomerados de argila estavam presentes nas superfícies das amostras para os dois sistemas com compatibilizante, bem como na região fraturada do sistema PEVAD/6PEgMA/3OVMT. Porém, não foi detectada

a presença de porosidade e nem de bolhas, mostrando a ação efetiva do compatibilizante nesse aspecto.

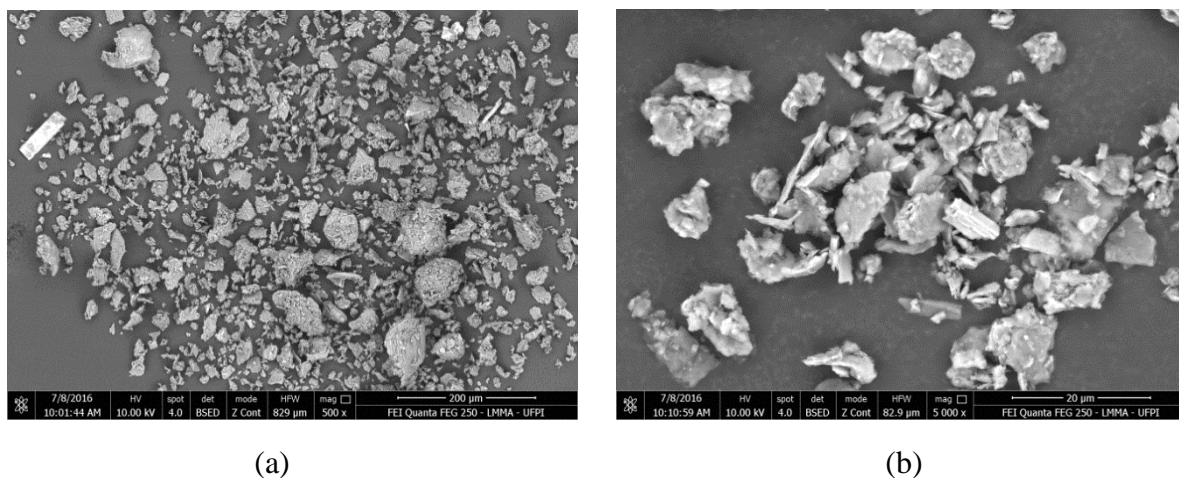
Mesmo com a modificação química da argila e a utilização de compatibilizante polar nos sistemas, foram observadas dificuldades na dispersão da argila na matriz polimérica nos sistemas PEVAD/PEgMA/OVMT. Pode-se atribuir isso ao tipo de equipamento utilizado durante o processamento dos mesmos. As condições que são adotadas para o processamento dos nanocompósitos têm importância fundamental para se conseguir elevados graus de dispersão da argila na matriz polimérica (Pavlidou, & Papaspyrides, 2008; Qaiss, Bouhfid, & Essabir, 2015), onde tal fato só é conseguido com o auxílio de grandes forças cisalhantes (Pavlidou, & Papaspyrides, 2008). Diante disso, as extrusoras dupla rosca têm provado serem mais efetivas na dispersão das argilas, uma vez que proporcionam maiores esforços cisalhantes que as extrusoras monoroscas (Pavlidou, & Papaspyrides, 2008).

Além disso, técnicas como moldagem por compressão não proporcionam boa distribuição das partículas de argila, fazendo com que amostras tenham performances reduzidas (Paul, & Robeson, 2008).

3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura - MEV

Para se investigar a morfologia da argila vermiculita organofílica, foram feitas imagens por MEV que podem ser observadas na Figura 2.5.

Figura 2.5 – Morfologia da argila vermiculita organofílica: (a) ampliação 500X e (b) ampliação 5000X.



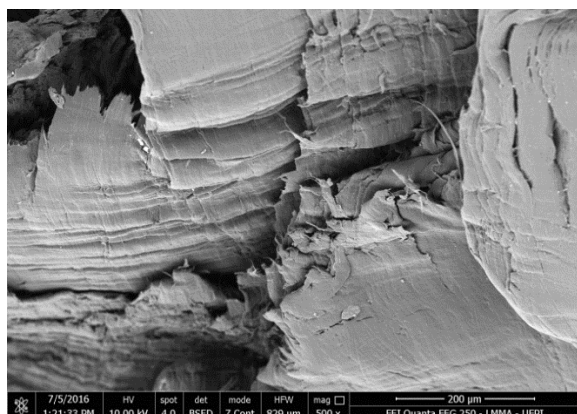
Fonte: Arquivo pessoal (2016).

Pode ser observado que a vermiculita organofílica se apresenta em diferentes formatos, de forma irregular e com partículas em dimensões variadas, sendo portanto, caracterizada pela elevada heterogeneidade, mesmo após seu beneficiamento onde a mesma foi moída e passada em peneira malha 200.

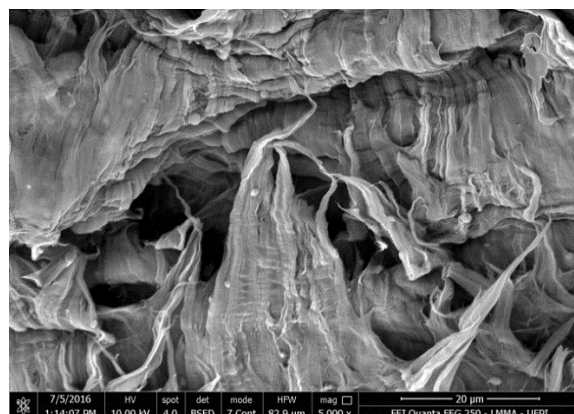
A análise elementar por EDS da argila vermiculita organofílica foi feita em três pontos distintos do material. Os elementos encontrados estão de acordo com Ugarte, Sampaio, & França (2008), onde os autores apresentam a composição química de argilas vermiculita *in natura* oriundas de diversas localidades, inclusive a da utilizada neste trabalho, que foi proveniente de uma jazida localizada no município de Santa Luzia no estado da Paraíba. Elementos diferentes dos mostrados pelos autores supracitados, como o cloro (Cl) e o nitrogênio (N), são atribuídos à presença do sal quaternário de amônio utilizado durante o processo de organofilização.

Para analisar de forma mais aprofundada a morfologia do PEVAD e seus nanocompósitos, foram feitas imagens por MEV para cada um dos sistemas. A morfologia do PEVAD e dos seus respectivos nanocompósitos é apresentada na Figura 2.6.

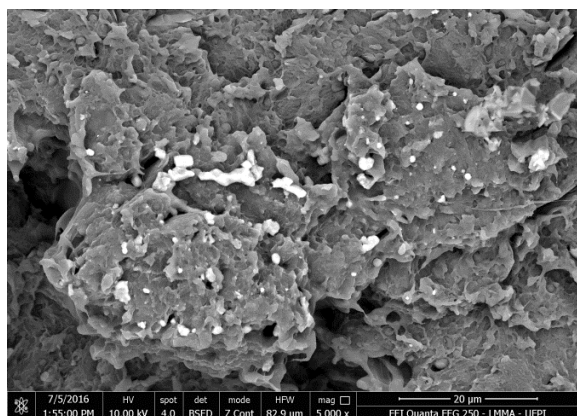
Figura 2.6 – Micrografias por MEV do PEVAD e seus nanocompósitos na região da fatura.



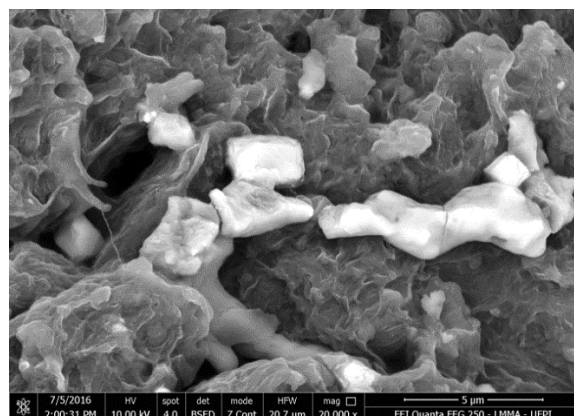
PEVAD (500X)



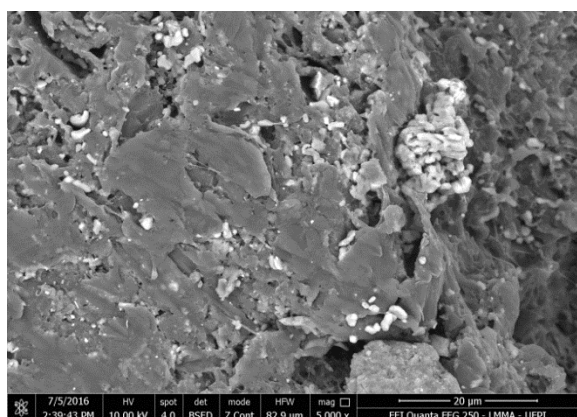
PEVAD (5000X)



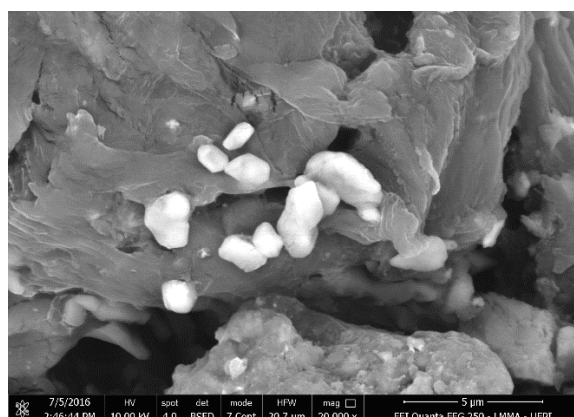
PEVAD/3OVMT (5000X)



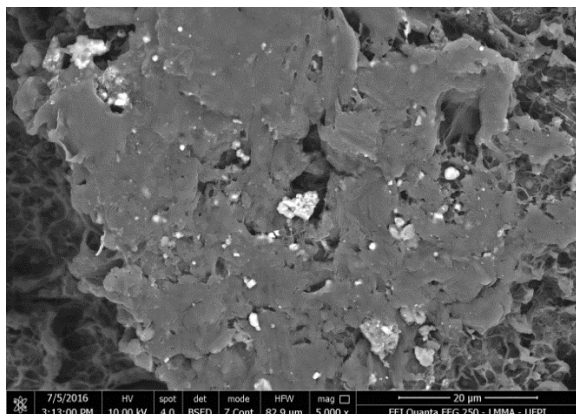
PEVAD/3OVMT (20000X)



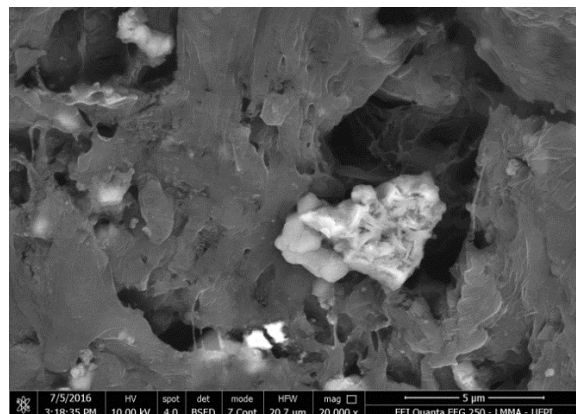
PEVAD/6OVMT (5000X)



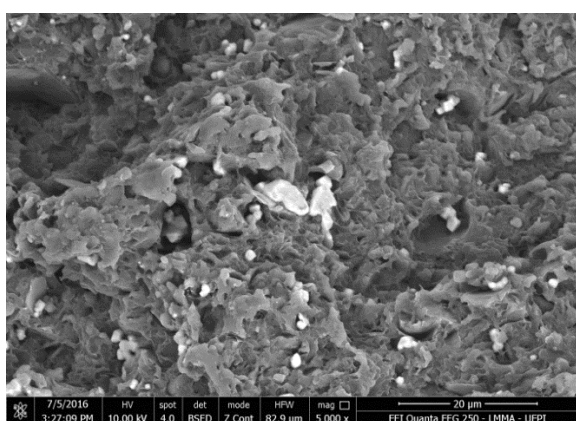
PEVAD/6OVMT (20000X)



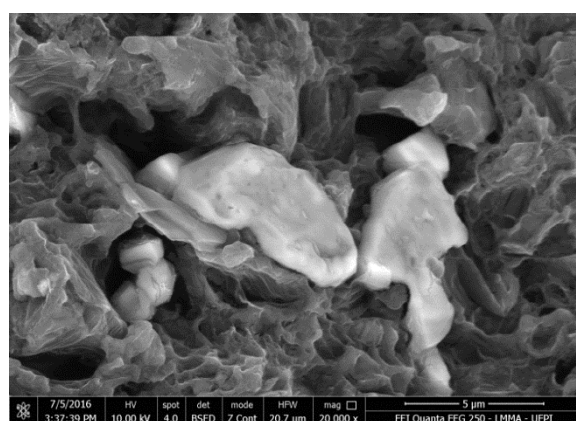
PEVAD/8PEgMA/1OVMT



PEVAD/8PEgMA/1OVMT



PEVAD/6PEgMA/3OVMT



PEVAD/6PEgMA/3OVMT (20000X)

Fonte: Arquivo pessoal (2016).

A partir da análise morfológica dos sistemas, pôde-se perceber a característica dúctil da fratura do PEVAD por meio do aspecto tracionado e a presença de várias microfibrilas do polímero depois de ser rompido por tração. Também foi notado o aspecto frágil da fratura nos nanocompósitos, tanto aqueles sem compatibilizante quanto os que continham PEgMA.

Pelas imagens foi possível confirmar as observações anteriores, com todos os sistemas de nanocompósitos apresentando regiões de aglomerados de argila e problemas de adesão entre os seus componentes. Também foi possível ver o caráter heterogêneo da vermiculita, distribuída no PE verde em diversas dimensões e formatos.

A presença de cavidades na matriz polimérica e vazios ao redor das partículas de argila vermiculita, vistas a partir das micrografias dos nanocompósitos, é indício da fraca interação entre os constituintes do material.

A formação de aglomerados causa o aumento do contato argila-argila, o que pode resultar em materiais com propriedades mecânicas inferiores (Essabir, *et al.*, 2016). Isso acontece porque o mecanismo de transferência de esforço entre a argila e o polímero fica comprometido (Boronat, *et al.*, 2015).

Boronat, *et al.* (2015) avaliaram a morfologia por MEV de biocompósitos formados por polietileno verde reforçados com partículas de casca de ovo e observaram a falta de interação entre os dois materiais, mesmo com o uso de agentes de acoplamento. A partir das micrografias, os autores verificaram espaços vazios ao redor das partículas de reforço, indicando descontinuidade no material causada pela adesão deficiente entre os componentes. Foi relatado que esses defeitos podem agir como concentradores de tensão, tornando o material mais frágil.

Decker, *et al.* (2015) analisaram a morfologia de nanocompósitos de PE/compatibilizante polar/Montmorilonita organofílica por microscopia eletrônica de transmissão e verificaram uma boa dispersão da argila na matriz polimérica, que foi atribuída ao processamento utilizado por meio de fusão direta dos componentes em uma extrusora dupla rosca em condições apropriadas.

Araújo, *et al.* (2006) avaliaram a morfologia da fratura do polietileno puro e de seus nanocompósitos contendo argila betonítica com e sem tratamento químico com sal quaternário de amônio. Na avaliação das micrografias do polímero puro os autores verificaram o aspecto plástico da fratura desse material, e para os nanocompósitos com 3% e 5% de argila, *in natura* e organofílica, observaram presença de vazios atribuídos, possivelmente, à formação de bolhas durante a moldagem por compressão dos sistemas.

3.3 Ensaio mecânico de tração

As propriedades mecânicas nos nanocompósitos dependem de alguns fatores, entre eles o grau de dispersão do reforço na matriz e a adesão entre os constituintes (Boronat, *et al.*, 2015;

Zhao, *et al.*, 2005). Os resultados das propriedades mecânicas obtidas do ensaio de tração estão descritos na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 - Propriedades mecânicas do PEVAD e seus nanocompósitos.

Sistemas	Módulo de Elasticidade (MPa)	Tensão de Escoamento (MPa)	Limite de Resistência à Tração – LRT (MPa)
PEVAD	468,08 ± 38,00	15,12 ± 1,05	26,59 ± 0,62
PEVAD/3OVMT	390,90 ± 20,98	14,80 ± 0,58	22,65 ± 0,85
PEVAD /6OVMT	393,37 ± 32,17	11,82 ± 0,36	18,72 ± 1,37
PEVAD/8PEgMA/1OVMT	503,15 ± 8,19	13,02 ± 0,31	25,57 ± 0,42
PEVAD/6PEgMA/3OVMT	517,05 ± 10,10	13,25 ± 0,52	23,96 ± 1,35

Fonte: Arquivo pessoal (2016).

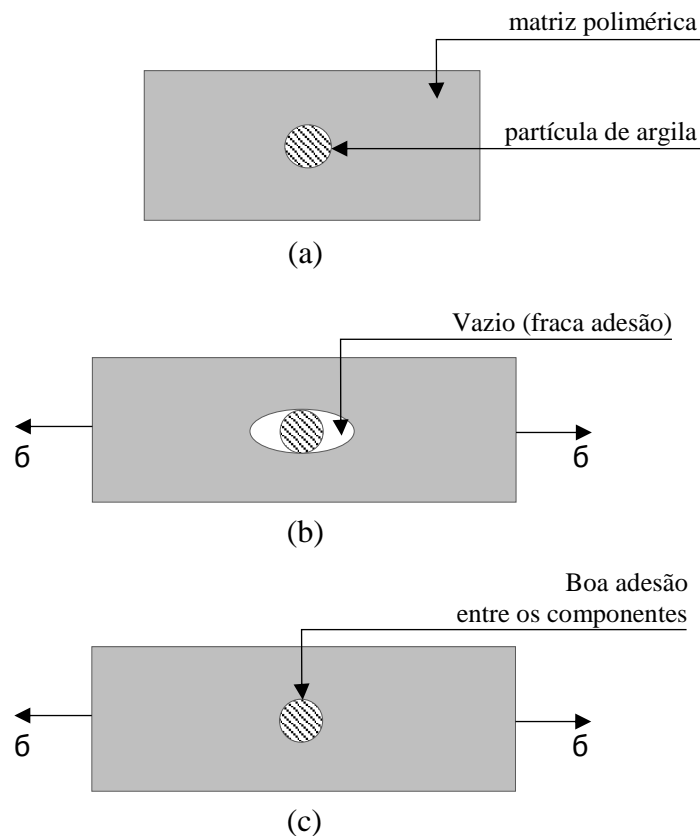
De maneira geral observa-se que a argila organofílica e o PEgMA tiveram influência significativa nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos.

De acordo com a teoria clássica da mecânica, os carregamentos aplicados nos materiais compostos são transferidos da matriz para as cargas ao longo do contato reforço/matriz, fazendo com que compósitos/nanocompósitos que tenham boa adesão entre seus constituintes, apresentem melhores propriedades mecânicas (Essabir, *et al.*, 2016). No caso das amostras em estudo, essa adesão foi melhor adquirida nos sistemas PEVAD/8PEgMA/1OVMT e PEVAD/6PEgMA/3OVMT, logo tiveram melhores propriedades mecânicas.

A ausência do PEgMA nos sistemas PEVAD/3OVMT e PEVAD/6OVMT comprometeu a dispersão e a adesão da argila na matriz polimérica, bem como a qualidade dos corpos de prova que apresentaram elevada porosidade interna, fazendo com que estes atuassem como concentradores de tensão, reduzindo as propriedades mecânicas e levando à fratura precoce das amostras (Boronat, *et al.*, 2015).

Na ausência do compatibilizante, durante a aplicação de esforços mecânicos nos nanocompósito, as partículas de argila tendem a se desagregar da matriz polimérica em virtude da fraca interação entre os mesmos. Isso intensifica a formação de vazios ao redor da argila que corroboraram para a redução do desempenho mecânico do material. A representação esquemática desse processo pode ser observada na Figura 2.7.

Figura 2.7 – Representação esquemática do efeito do uso do compatibilizante em nanocompósitos poliméricos reforçados com argila no desempenho mecânico: (a) nanocompósito polimérico, (b) nanocompósito polimérico sem compatibilizante durante a aplicação de esforço mecânico, e (c) nanocompósito polimérico com compatibilizante durante a aplicação de esforço mecânico



Fonte: Arquivo pessoal (2016).

O módulo de elasticidade para os sistemas PEVAD/3OVMT e PEVAD/6OVMT, sem compatibilizante, apresenta valores inferiores aos da matriz polimérica, sendo que a redução na

rigidez foi de 16,53% para o PEVAD/3OVMT e 16,04% para o PEVAD/6OVMT. Quando o compatibilizante foi adicionado na formulação dos sistemas, verifica-se que o módulo elástico teve um aumento de 7,44% para o sistema PEVAD/8PEgMA/1OVMT e de 10,41% para o PEVAD/6PEgMA/3OVMT, com relação à matriz polimérica pura. O PEgMA foi fundamental para a melhoria da rigidez dos nanocompósitos. Como comparativo, sistema PEVAD/6PEgMA/3OVMT apresentou valor de módulo de elasticidade cerca de 32% superior ao sistema PEVAD/3OVMT, que não possui compatibilizante em sua composição.

Essabir, *et al.* (2016) encontraram resultados similares aos sistemas PEVAD/PEgMA/OVMT e mostraram que quando argila e compatibilizante polar são adicionados à matriz de polietileno de alta densidade, o módulo elástico do material formado aumenta quando comparado ao da matriz polimérica pura, sendo atribuído isso à maior rigidez da carga inorgânica.

Gopakumar, *et al.* (2002) investigaram as propriedades mecânicas de nanocompósitos formados por PE/PEgMA/Montmorilonita e observaram que a adição de até 10% de argila aumentava substancialmente o módulo de elasticidade dos nanocompósitos. Isso foi atribuído ao fato de ter sido obtida uma estrutura esfoliada que é caracterizada por boa dispersão da argila na matriz polimérica. Argilas propriamente dispersas têm provado serem efetivas em elevar a rigidez dos sistemas (Paul, & Robeson, 2008).

Os resultados apontam que a tensão de escoamento do PE verde puro é maior que o observado para todos os nanocompósitos. Quando se analisa os sistemas sem PEgMA, verifica-se que o sistema PEVAD/6OVMT teve uma queda acentuada na sua tensão de escoamento de aproximadamente 22%, quando comparado ao PEVAD. Para os sistemas com compatibilizante, foi observada uma redução de aproximadamente 13%. Essa redução na tensão de escoamento nos nanocompósitos acontece devido a utilização de argila como reforço na matriz polimérica, o material se torna mais rígido e sua capacidade de se deformar elasticamente fica

comprometida. Por isso, os nanocompósitos formados possuem valores de tensão de escoamento intermediários ao do polietileno verde puro, que é dúctil, e à da argila vermiculita, que é rígida (Essabir, *et al.* 2016).

Devido aos problemas de adesão pela falta do compatibilizante, porosidade interna e à existência de aglomerados de argila, já mencionados em outras análises, era de se esperar que os sistemas PEVAD/3OVMT e PEVAD/6OVMT apresentassem a resistência à tração inferior ao PEVAD e aos sistemas PEVAD/8PEgMA/1OVMT e PEVAD/6PEgMA/3OVMT. Para as amostras PEVAD/6OVMT, a redução do LRT em relação à matriz polimérica pura foi de aproximadamente 30%. Já os nanocompósitos que continham PEgMA, também apresentaram LRT inferior ao PE verde puro pelos mesmos problemas discutidos anteriormente, exceto a presença de porosidade. As reduções foram de aproximadamente 4% para o sistema PEVAD/8PEgMA/1OVMT e em torno de 11% para o PEVAD/6PEgMA/3OVMT.

A resistência à tração está intimamente relacionada à adesão da argila na matriz polimérica, quanto melhor a eficiência dessa adesão, maior a eficiência na transferência de tensões entre os dois materiais (Essabir, *et al.*, 2015; Boronat, *et al.*, 2015).

Zhao, *et al.* (2005) mediram a resistência à tração de nanocompósitos formados por polietileno e montmorilonita organofílica e observaram que o polímero puro apresentou resistência à tração inferior a todas as composições dos nanocompósitos. Eles atribuíram isso ao elevado grau de dispersão da argila e a sua boa adesão na matriz polimérica.

Araújo, *et al.* (2006) avaliaram o LRT de nanocompósitos de polietileno reforçados com 3% e 5% de argila betonítica na presença de quatro diferentes tipos de sais quaternários de amônio. Os resultados mostraram que os tratamentos utilizados com os diferentes tipos de sais não tiveram influência no LRT dos nanocompósitos. Além disso foi observado que os nanocompósitos com 3% de argila obtiveram melhor resistência à tração quando comparados com o PE puro e com os sistemas contendo 5% de argila. Os autores relataram que o aumento

no teor de carga proporciona aglomeração que contribui em reduzir o desempenho mecânico dos nanocompósitos.

3.4 Teste de inflamabilidade - UL-94 HB

Os dados da Tabela 2.5 apresentam os resultados de velocidade de queima para a matriz polimérica pura e para os nanocompósitos.

Os valores obtidos no teste mostraram que o aumento do teor de argila organofílica nos sistemas teve uma tendência em aumentar a velocidade de queima quando se compara os nanocompósitos com o PEVAD.

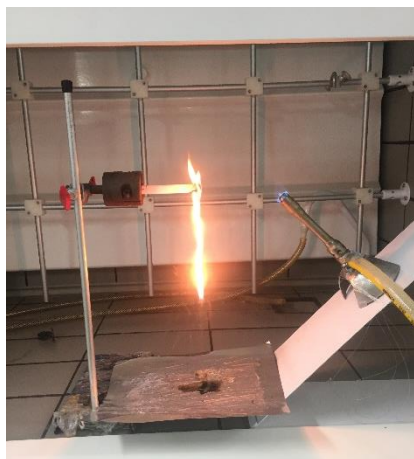
Tabela 2.5 - Resultados de velocidade de queima do teste de inflamabilidade.

Sistemas	Velocidade de Queima (mm/min)
PEVAD	24,83 ± 0,76
PEVAD/3OVMT	31,23 ± 1,53
PEVAD/6OVMT	40,83 ± 1,02
PEVAD/8PEgMA/1OVMT	26,39 ± 0,30
PEVAD/6PEgMA/3OVMT	32,14 ± 0,33

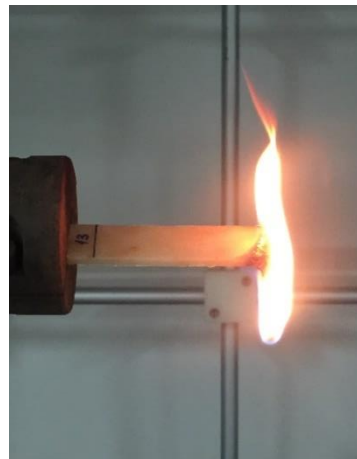
Fonte: Arquivo pessoal (2016).

Durante a execução do ensaio (Fig. 2.8) verificou-se a baixa emissão de fumaça e chama relativamente alta durante a queima de todas as amostras. O desprendimento de material foi contínuo durante a combustão do PEVAD, ocorrendo o consumo de toda a amostra. Para os sistemas compostos por argila o desprendimento de material ocorreu lentamente, em forma de gotas intermitentes. Essa mudança na forma de como o material se desprendia foi atribuída à formação de uma camada rica em argila que atua como barreira e tenta inibir o gotejamento contínuo do material. Comportamento semelhante foi observado por Alves, *et al.* (2014) em nanocompósitos de polipropileno/argila montmorilonita organofílica.

Figura 2.8 – Ensaio de inflamabilidade: (a) queima do PEVAD e (b) detalhe da chama na combustão de um sistema contendo argila.



(a)



(b)

Fonte: Arquivo pessoal (2016).

Para uso em construção civil, o ideal seria que os materiais apresentassem característica auto extingüível. De acordo com Alves, *et al.* (2014), esse aspecto pode ser explicado pela baixa velocidade de queima quando em contato com o fogo e suspensão da chama após a remoção da fonte de calor. No entanto, os resultados indicaram que todos os sistemas que continham argila apresentaram taxa de queima superiores ao sistema PEVAD, sendo a maior velocidade de queima registrada para o sistema PEVAD/6OVMT, o qual a mesma foi 64,44% superior ao valor registrado para o PE verde puro.

Também foi observado que o compatibilizante teve pouco ou nenhum efeito na inflamabilidade das amostras, uma vez que os sistemas PEVAD/3OVMT e PEVAD/6PEgMA/3OVMT, que tinham o mesmo teor de argila, apresentaram velocidade de queima praticamente iguais. Resultado semelhante foi encontrado por Zhang, & Wilkie (2003), ao avaliarem a inflamabilidade de nanocompósitos de PEBD/anidrido maleico/argila montmorilonita.

Kiliaris, & Papaspyrides, (2010) relataram que apesar de ser muito explorado o fato de que os nanocompósitos poliméricos reforçados com argila possam melhorar as propriedades de resistência à chama quando comparado com a matriz polimérica pura, muitos artigos não trazem o impacto que, em grande parte das vezes, o sal de amônio provoca nas argilas modificadas, pois o mesmo causa a combustão mais rápida da matriz polimérica comprometendo as propriedades de resistência à chama do material formado. O mesmo foi observado por Zhao, *et al.* (2005) em que o sal de amônio, rico em matéria orgânica, utilizado no processo de organofilização, pode atuar como um catalisador e acelerar a degradação da matriz polimérica.

Zhao, *et al.* (2005) obtiveram resultados satisfatórios ao analisar a inflamabilidade de nanocompósitos produzidos com polietileno e argila montmorilonita organofílica, onde ao se adicionar 3% de argila na matriz polimérica, a velocidade de queima foi reduzida em 17%. Entretanto, quando a incorporação de argila foi de 1%, a taxa de queima se elevou em torno de 30%.

Barbosa, *et al.* (2013), analisaram a taxa de queima de nanocompósitos de PEAD/PEgMA/argila betonítica organofílica, variando a quantidade de sal de amônio no processo de organofilização para a formação dos sistemas. Foi observado que na maioria dos sistemas com argila modificada, a velocidade de queima foi maior quando comparada com o polímero puro. Verificou-se ainda que quanto maior era quantidade de sal de amônio utilizado na organofilização da argila, menor era a resistência à propagação do fogo dos sistemas. Tal fato foi atribuído ao grande número de unidades carbonáceas presentes no sal de amônio, fazendo com que a argila não atuasse como um retardante de chama, e sim como um agente catalisador.

Alves, *et al.* (2014), observaram a inflamabilidade de nanocompósitos de polipropileno/PPgMA/argila montmorilonita organofílica e constataram que independente da

composição dos nanocompósitos, houve um aumento significativo da taxa de queima, até 100% maior, com relação ao polipropileno puro. A conclusão relatada foi de que a argila acelerou a combustão da matriz polimérica devido o efeito catalítico da argila organofílica.

Outro fator que deve ter contribuído para a baixa resistência à propagação de chama dos nanocompósitos em questão, foi o fato já discutido da baixa dispersão da argila nos sistemas formados. Segundo Barbosa, *et al.* (2013), a formação de nanocompósitos intercalados e esfoliados, característicos de uma boa dispersão de argila na matriz polimérica, proporciona boas propriedades de retardância de chama. Isso acontece porque quando a argila é bem dispersa, o efeito barreira é predominante (Zhao, *et al.*, 2005), diminuindo a difusão do oxigênio para o interior dos nanocompósitos, bem como impedindo que produtos voláteis gerados durante a combustão desses materiais escapem e alimentem a chama, uma vez que esses gases servem como combustíveis (Alves, *et al.* 2014).

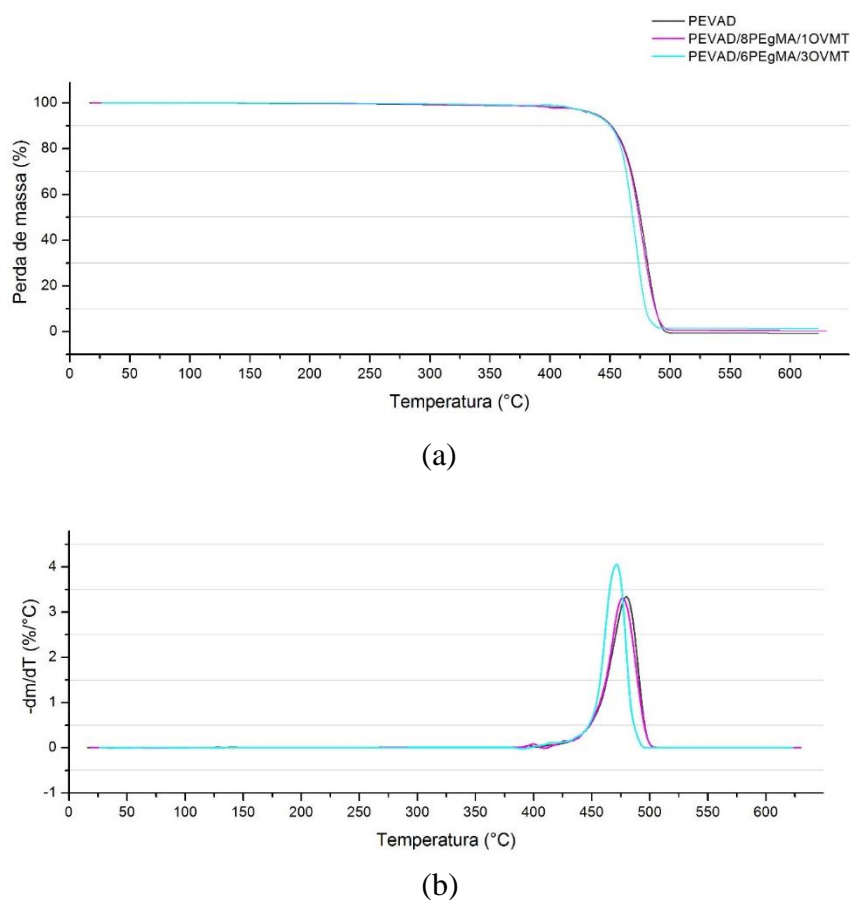
3.5 Análises térmicas

As análises térmicas foram conduzidas apenas para as amostras dos sistemas PEVAD, PEVAD/8PEgMA/1OVMT e PEVAD/6PEgMA/3OVMT.

3.5.1 Análise termogravimétrica (TGA/DTG)

As curvas termogravimétricas TGA e DTG dos sistemas analisados são ilustradas nas Figuras 2.9a e 2.9b. De maneira geral, a estabilidade térmica não foi comprometida pela diferença na composição dos sistemas.

Figura 2.9 – Curvas (a) TGA e (b) DTG para o PEVAD e seus nanocompósitos.



Fonte: Arquivo pessoal (2016).

De acordo com os dados obtidos, é possível observar que a degradação térmica das amostras ocorreu em apenas um estágio de decomposição, visto pela presença de um único pico nas curvas DTG (Fig. 2.9b), de cada um dos sistemas. Comportamento semelhante foi observado por Minknova, *et al.* (2009), Zhao *et al.* (2005) e Zanetti, Bracco, & Costa (2004) em nanocompósitos de PE/Montmorilonita organofílica.

O processo de decomposição térmica tem início em 388 °C, 394 °C e 403 °C, respectivamente, para os sistemas PEVAD, PEVAD/8PEgMA/1OVMT e PEVAD/6PEgMA/3OVMT. As temperaturas de início de degradação evidenciam uma estabilidade ligeiramente superior do sistema PEVAD/6PEgMA/3OVMT, até aproximadamente 400°C. Nessa temperatura, o valor residual de massa em cada sistema foi de,

aproximadamente, 98,5% para o PEVAD, 98,4% para o PEVAD/8PEgMA/1OVMT e 99,0 % para o PEVAD/6PEgMA/3OVMT. De acordo com Zanetti, Bracco, & Costa (2004), Zhao *et al.* (2005) e Barbosa *et al.* (2013), essa pequena estabilidade inicial nos nanocompósitos é decorrente da tendência de formação de uma barreira protetora de argila na matriz polimérica, aspecto também observado no teste de inflamabilidade dos sistemas.

Em temperaturas superiores a 400 °C, o nanocompósito PEVAD/6PEgMA/3OVMT passa a ser o sistema menos instável termicamente. Esse aspecto pode ser comprovado a partir da temperatura de pico (T_p) dos sistemas, que corresponde ao ponto em que a taxa de variação de massa das amostras é máxima, facilmente observada pelos picos nas curvas DTG. Os sistemas PEVAD e PEVAD/8PEgMA/1OVMT, que apresentaram curvas bastante semelhantes, obtiveram T_p de aproximadamente 479 °C e 476 °C, respectivamente, frente a 471 °C do sistema PEVAD/6PEgMA/3OVMT. Corroborando com os resultados do teste de inflamabilidade, essa instabilidade observada nos nanocompósitos pode ser atribuída à decomposição dos cátions alquilamônio, presentes no sal quaternário de amônio utilizado na organofilização da vermiculita, onde os produtos de reação formados podem atuar como catalizadores da degradação da matriz polimérica (Dintcheva, Al-Malaika, & La Mantia, 2009; Zhao *et al.* 2005; Zanetti, *et al.* 2004)

Ao final do processo de decomposição das amostras que ocorreu em, aproximadamente, 495 °C, 494 °C e 485 °C, nessa ordem, para os sistemas PEVAD, PEVAD/8PEgMA/1OVMT e PEVAD/6PEgMA/3OVMT, foi observado que o polímero puro se desintegrou totalmente, enquanto que nanocompósitos com 1% e 3% de argila, apresentaram valor residual de massa de 0,7% e 1,65%, respectivamente.

3.5.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As curvas DSC (apêndice D) evidenciaram a presença de dois eventos térmicos endotérmicos característicos: um de mudança de fase e outro referente à decomposição das amostras dos sistemas. As entalpias de mudança de fase (ΔH_f), o grau de cristalinidade (X_c) e a temperatura de fusão (T_f) dos sistemas obtidos a partir da análise das curvas DSC foram apresentados na Tabela 2.6.

Tabela 2.6 - Resultados da análise de DSC.

Sistemas	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	X_c (%)
PEVAD	140,12	131,10	44,65
PEVAD/8PEgMA/1OVMT	141,45	134,00	46,10
PEVAD/6PEgMA/3OVMT	141,03	142,20	49,93

Fonte: Arquivo pessoal.

Os dados apresentados mostraram que a adição de argila organofílica na matriz polimérica teve pouco efeito sobre temperatura de fusão dos sistemas, onde para os nanocompósitos os valores encontrados foram levemente superiores (141,45 °C e 141,03 °C) quando comparados com a T_f do polímero puro que foi de 140,12 °C. Minknova, *et al.* (2009), também analisaram a temperatura de fusão por DSC de nanocompósitos de PEAD/Montmorilonita organofílica e observaram que a argila teve uma influência insignificante nas temperaturas de mudança de fase das amostras.

De modo geral, a cristalinidade em compósitos/nanocompósitos está relacionada com a dispersão dos reforços, em baixas concentrações, que podem atuar como agentes nucleantes, induzindo o crescimento dos esferulitos na matriz polimérica (Essabir *et al.* 2016). As cadeias poliméricas podem cristalizar por elas mesmas por meio da auto-nucleação, conhecida por nucleação homogênea, ou pela introdução de agentes nucleantes como as argilas, conhecida por nucleação heterogênea (Essabir *et al.* 2016). Dessa forma, observou-se que a argila vermiculita

teve discreta influência em aumentar o grau de cristalinidade dos sistemas, com maior valor para o nanocompósito PEVAD/6PEgMA/3OVMT, com grau de cristalinidade de 49,3%, quando comparado com a cristalinidade da matriz polimérica pura que foi de 44,65%.

Os resultados mostraram também que a argila provocou um aumento na energia absorvida durante a fusão dos nanocompósitos. Os sistemas PEVAD/8PEgMA/1OVMT e PEVAD/6PEgMA/3OVMT apresentaram maiores entalpias de fusão (134,00 e 142,20 J/g, respectivamente) quando comparados com valor encontrado para o PEVAD, que foi 131,10 J/g. Segundo Minkova *et al.* (2009) e Wang, *et al.* (2005), o grau de cristalinidade de um polímero é diretamente proporcional à entalpia de fusão sob mesmas condições de DSC. Logo quanto maior o grau de cristalinidade de uma amostra, maior será a energia necessária para fundir o material, corroborando com os resultados encontrados para o PEVAD e seus nanocompósitos.

4. CONCLUSÃO

Neste trabalho foram desenvolvidos nanocompósitos com finalidade de serem utilizados como material de construção civil a partir de polietileno verde como matriz polimérica, do PEGMA como compatibilizante polar e da argila vermiculita organofílica como material de reforço. Para isso, a técnica de intercalação por fusão foi adotada para o processamento, utilizando-se uma extrusora monorosca para mistura e homogeneização dos materiais e uma termoprensa hidráulica para moldagem dos corpos de prova, via compressão.

Diante dos resultados observados foi possível inferir que o compatibilizante melhorou substancialmente a dispersão da argila nos corpos de prova de acordo com as caracterizações morfológicas por MO e MEV. Entretanto, a partir dessas análises foi também possível verificar que mesmo com a modificação química da argila e o uso do PEGMA não foram suficientes para garantir uma adesão adequada dos componentes, com presença de concentrações de tensão que corroboraram para a redução da qualidade do material formado.

Durante o processamento dos nanocompósitos, os equipamentos utilizados não asseguraram a total dispersão da argila na matriz polimérica, que favoreceram o aparecimento de regiões de aglomerados de argila nas amostras, mesmo nas amostras com PEGMA.

Em virtude disso, as propriedades mecânicas foram em grande parte afetadas. O módulo de elasticidade aumentou para os nanocompósitos com PEGMA quando seus resultados foram comparados com polietileno verde puro. Por outro lado, o LRT, que está intimamente relacionado com a qualidade da adesão e a boa dispersão da argila, e a tensão de escoamento foram inferiores para todos os sistemas de nanocompósitos em relação à matriz polimérica pura.

Os resultados do teste de inflamabilidade indicaram o efeito catalítico dos nanocompósitos dada a presença do sal de amônio que é rico em matéria orgânica, uma vez que em todos os sistemas que continham argila, a capacidade de resistência à chama foi inferior à

do polietileno puro. Além disso, a dispersão deficiente da argila na matriz polimérica dificultou a formação completa do efeito barreira que atuaria como inibidor de chama. Por meio do teste, inferiu-se que o compatibilizante não teve influência sobre a inflamabilidade, pois não causou modificações consideráveis neste parâmetro.

A análise termogravimétrica (TGA) confirmou os aspectos observados no teste de inflamabilidade ao mostrar que a argila vermiculita organofílica apresentou duas funções opostas na estabilidade dos nanocompósitos PEVAD/PEgMA/OVMT. Uma foi a tendência de formação do efeito barreira que melhorou ligeiramente a estabilidade térmica dos nanocompósitos, especialmente para o sistema PEVAD/6PEgMA/3OVMT, em temperaturas inferiores a 400 °C. E a outra foi seu efeito catalítico na degradação da matriz polimérica, diminuindo a instabilidade térmica dos nanocompósitos em temperaturas superiores a 400 °C.

A avaliação dos resultados de calorimetria diferencial exploratória (DSC) do PEVAD e de seus nanocompósitos com PEgMA mostraram que a adição de argila na matriz polimérica teve pouco efeito na temperatura de fusão dos sistemas PEVAD/PEgMA/OVMT quando comparados com o polímero puro. Por outro lado, observou-se que a argila vermiculita atuou com um agente nucleante, influenciando no aumento do grau de cristalinidade dos sistemas, com maior valor para o nanocompósito PEVAD/6PEgMA/3OVMT. Além disso, foi visto que a argila provocou um aumento na energia absorvida durante a fusão dos nanocompósitos, devido ao aumento nas entalpias de fusão dos nanocompósitos, provocado pela maior cristalinidade desses sistemas.

5. REFERÊNCIAS

Abiplast. (2015). Perfil 2015. Disponível em: < <http://www.abiplast.org.br/site/estatisticas> >.

Acesso em: 16 dez. 2015

Alves T. S., Barbosa, R., Carvalho, L. H., Canedo, E. C. (2014). Inflamabilidade de Nanocompósitos de Polipropileno/Argila Organofílica. *Polímeros*, 24, 3, 183 - 189.

American Society for Testing Materials. (2014). ASTM D638: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. ASTM Standards.

Araújo, E. M., Barbosa, R., Rodrigues, A. W. B., Melo, T. J. A., Ito, E. N. (2007). Processing and characterization of polyethylene/Brazilian clay nanocomposites. *Materials Science & Engineering A*, 145-146, 141-147.

Araújo, E. M., Melo, T. J. A., Oliveira, A. D., Araújo, H. L. D., Araújo, K. D., Barbosa, R. (2006). Preparação de Argilas Organofílicas e Desenvolvimento de Nanocompósitos com Matrizes Poliméricas de Polietileno e Nylon6. Parte 1: Comportamento Mecânico. *Polímeros: ciência e tecnologia*, 16, 1, 38-45.

Araújo, R. J., Conceição I. D., Carvalho, L. H., Alves T. S., Barbosa, R. (2015). Influência da argila vermiculita brasileira na biodegradação de filmes de PHB. *Polímeros*, 25, 483 - 491.

Barbosa, R. Araújo, E. M., Melo, T. J. A., Ito, E. N. (2007). Preparação de Argilas Organofílicas e Desenvolvimento de Nanocompósitos de Polietileno. Parte 2: Comportamento de Inflamabilidade. *Polímeros: ciência e tecnologia*, 17, 2, 104-112.

Barbosa, R., Alves, S. T., Araújo, E. M., Melo, Camino, G., Fina, A., Ito, E. N. (2013). Flammability and morphology of HDPE/clay nanocomposites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 115, 627 - 634.

- Barbosa, R., Araújo, E. M., Melo, T. J. A., Ito, E. N. (2007). Comparison of flammability behavior of polyethylene/Brazilian clay nanocomposites and polyethylene/flame retardants. *Materials Letters*, 61, 2575 - 2578.
- Boronat, T., Fombuena, V., Garcia-Sanoguera, D., Sanchez-Nacher, L., Balart, R. (2015). Development of a biocomposite based on green polyethylene biopolymer and eggshell. *Materials and Design*, 68, 177 – 185.
- Brito, G. F., Oliveira, A. D., Araújo, E. M., Melo, T. J. A., Barbosa, R., Ito, N. E. (2008). Nanocompósitos de Polietileno/Argila Bentonita Nacional: Influência da Argila e do Agente Compatibilizante PE-g-MA nas Propriedades Mecânicas e de Inflamabilidade. *Polímeros: ciência e tecnologia*, 18, 170 - 177.
- Castro, D. O., Rulovo-Filho, A., Frollini, E. (2012). Materials prepared from biopolyethylene and curaua fibers: Composites from biomass. *Polymer testing*, 31, 1 - 75.
- Coutinho, F. M. B., Mello, I. L. Santa Maria, L. C. (2003). Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. *Polímeros: ciência e tecnologia*, 13, 1, 1 - 13.
- Decker, J. J., Meyers, K. P., Paul, D. R., Schiraldi, D. A., Hiltner, A., Nazarenko, S. (2015). Polyethylene-based nanocomposites containing organoclay: A new approach to enhance gas barrier via multilayer coextrusion and interdiffusion. *Polymer*, 61, 42-54.
- Dintcheva, N. T., Al-Malaika, S., & La Mantia, F.P. (2009). Effect of extrusion and photo-oxidation on polyethylene/clay nanocomposites. *Polymer degradation and stability*, 94, 1571-1588.

- Essabir, H., Achaby, M. E., Hilali, E. M., O., Bouhfid, R., Qaiss, A. K. (2015). Morphological, structural, thermal and tensile properties of high density polyethylene composites reinforced with treated argan nut shell particles. *Journal of Bionic Engineering*, 12, 129–141.
- Essabir, H., Boujmal, R., Bensalah, M. O., Rodrigue, D., Bouhfid, R., Qaiss, A. K. (2016). Mechanical and thermal properties of hybrid composites: Oil-palm fiber/clay reinforced high density polyethylene. *Mechanics of Materials*, 98, 36–43.
- Flaga, K. (2000). Advances in materials applied in civil engineering. *Journal of Materials Processing Technology*, 106, 173-183.
- Gopakumar, T.G., Lee, L. A., Kontopoulou, M., Parent, J. S. (2002). Influence of clay exfoliation on the physical properties of montmorillonite/polyethylene composites. *Polymer*, 43, 5486-5491.
- Halliwell, S.M. (2002). Polymers in Building and Construction. *Rapra Review Reports*, 13, 10, 3-27.
- Kiliaris, P., & Papaspyrides, C. D. (2010). Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy. *Progress in Polymer Science*, 35, 902-958.
- Köhler-Hammer, C., Knippers, J., Hammer, M.R. (2016). Bio-based plastics for building facades. *Start-Up Creation*, 329 - 346.
- Kotal, M. & Bhowmick, A. k. (2015). Polymer Nanocomposites from Modified Clays: Recent Advances and Challenges. *Progress in polymer science*, 51, 127 - 187.
- Kuciel, S., Jakubowska, P., Kuzniar, P. (2014). A study on the mechanical properties and the influence of water uptake and temperature on biocomposites based on polyethylene from renewable sources. *Composites: part B*, 64, 72 – 77.

Mesquita, P. J. P., Araújo, R. J., Carvalho, L. H., Alves T. S., Barbosa, R. (2016). Thermal evaluation of PHB/PP-g-MA blends and PHB/PP-g-MA/vermiculite bionanocomposites after biodegradation test. *Polymer engineering and science*, 56, 555 – 560.

Minkova, L., Peneva, Y., Tashev, E., Filipi, S., Pracella, M., Magagnini, P. (2009). Thermal properties and microhardness of HDPE/clay nanocomposites compatibilized by different functionalized polyethylenes. *Polymer testing*, 28, 528-533.

Niaounakis, M. (2013). Introduction to Biopolymers. *Biopolymers Reuse, Recycling, and Disposal*, 1 - 75.

Oliveira, A. G., Silva, A. L. N., Sousa, A. M. F., Leite, M. C. A. M., Jandorno, J. C. Escócio, V. A. (2016). Composites based on green high-density polyethylene, polylactide and nanosized calcium carbonate: Effect of the processing parameter and blend composition. *Materials Chemistry and Physics*, 1 – 8.

Paul, D. R., & Robeson, L. M. (2008). Polymer nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer*, 49, 3187 - 3204.

Pavlidou, S., & Papaspyrides, C. D. (2008). A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Polymer degradation and stability*, 87, 183 - 11.

Qaiss, A., Bouhfid, R., & Essabir, H. (2015). Effect of processing conditions on the mechanical and morphological properties of composites reinforced by natural fibres. *Manufacturing of natural fibre reinforced polymer composites*, 177 - 197.

Ray, S. S., & Okamoto, M. (2003). Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in polymer science*, 28, 1539 - 1641.

Swain, S. K., & Isayev, A. I. (2007). Effect of ultrasound on HDPE/clay nanocomposites: *Rheology, structure and properties*. *Polymer*, 48, 281 - 289.

Thermal properties and microhardness of HDPE/clay nanocomposites compatibilized by different functionalized polyethylenes

Ugarte, J. F. O; Sampaio, J. A; França, S. C. A. (2008). Vermiculita. In: Luz, A. B; Lins, F. A. F. (Eds), *Rochas e minerais industriais: usos e especificações* (pp. 865-867). (2 ed.). Rio de Janeiro: CETEM/MCT, (Cap. 38).

Underwriters Laboratories. (2001). UL-94: Test for flammability of plastic materials for parts in devices and appliances. Underwriters Laboratories Inc. (UL).

Zanetti, M., Bracco, P., & Costa, L. (2004). Thermal degradation behavior of PE/clay nanocomposites. *Polymer degradation and stability*, 85, 657-665.

Zhang, J., & Wilkie, C. A. (2003). Preparation and flammability properties of polyethylene-clay nanocomposites. *Polymer degradation and stability*, 80, 163-169.

Zhao, C., Qin, H., Gong, F., Feng, M., Zhang, S., Yang, M. (2005). Mechanical, thermal and flammability properties of polyethylene/clay nanocomposites. *Polymer degradation and stability*, 87, 183 - 189.

Wang, S., Song, C., Chen, G., Guo, T., Liu, J., Zhang, B. Takeuchi, S. (2005). Characteristics and biodegradation properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/organophilic montmorillonite (PHBV/OMMT) nanocomposite. *Polymer Degradation and Stability*, 87, 69-76.

CAPÍTULO III

AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO ABIÓTICA DE NANOCOMPÓSITOS DE POLÍMERO VERDE PARA USO NA CONSTRUÇÃO CIVIL

AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO ABIÓTICA DE NANOCOMPÓSITOS DE POLÍMERO VERDE PARA USO NA CONSTRUÇÃO CIVIL

Felippe Fabrício dos Santos Siqueira^{1*}, *Joyce Batista Azevedo*², *Renata Barbosa*³

¹ Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais/UFPI

² Faculdade SENAI-CIMATEC/BA

³ Curso Engenharia de Materiais e Programa de Pós-Graduação em Ciência dos
Materiais/UFPI

*f.fabricio@hotmail.com

RESUMO

O polietileno verde, compatibilizante polar e a argila vermiculita organofílica foram combinados para produzir nanocompósitos para possíveis aplicações externas como material de construção civil, por meio da técnica de intercalação por fusão. Os materiais foram processados em uma extrusora monorosca e moldados em termoprensa. Amostras foram expostas à ensaio de degradação abiótica durante 90 dias como forma de avaliar os efeitos das condições climáticas na morfologia e propriedades mecânicas do material. Durante o ensaio foram monitoradas as temperaturas diárias (°C), a umidade relativa do ar (%), os níveis de precipitação (mm) e o Índice de Radiação Ultravioleta (IUV) da cidade de Teresina, capital do estado do Píauí. O acompanhamento dos efeitos da degradação abiótica foi feito por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por ensaio mecânico de tração. Os resultados mostraram que o envelhecimento natural na morfologia dos materiais foi caracterizado pela transição da matriz polimérica de um aspecto dúctil para uma aparência mais frágil, o aparecimento de vazios, fraturas internas e a formação de esferulitas de PEVAD, os quais são indícios de modificações físicas e químicas, causadas por degradações foto-oxidativas e hidrolíticas no material. Em virtude disso, o desempenho mecânico dos sistemas foi diretamente afetado. O módulo de elasticidade sofreu redução em seu valor, causada por degradações foto-oxidativas que tornaram o material mais frágil e quebradiço. Reduções na tensão de escoamento

também foram visualizadas, porém com maiores efeitos no PEVAD. O LRT foi a propriedade mecânica mais afetada pelas ações do intemperismo, resultado de diversos tipos de degradação abiótica (foto-oxidativa, térmica, hidrolítica e entre outras) sofrida pelas amostras, que corroboraram para os danos causados nas propriedades mecânicas dos sistemas.

Palavras-chave: nanocompósitos, polietileno verde, argila vermiculita organofílica, compatibilizante polar, degradação abiótica, intemperismo e propriedades mecânicas.

**EVALUATION OF ABIOTIC DEGRADATION OF GREEN POLYMER
NANOCOMPOSITES FOR USE IN CIVIL CONSTRUCTION**

Felippe Fabrício dos Santos Siqueira^{1*}, *Joyce Batista Azevedo*², *Renata Barbosa*³

¹ Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais/UFPI

² Faculdade SENAI-CIMATEC/BA

³ Curso Engenharia de Materiais e Programa de Pós-Graduação em Ciência dos
Materiais/UFPI

*f.fabricio@hotmail.com

ABSTRACT

Green polyethylene, polar compatibilizer, and organovermiculite were combined to produce nanocomposites for possible external applications as construction material, by melt intercalation method. The materials were processed on a single screw extruder and molded compression. Samples were exposed to abiotic degradation test for 90 days, as a way to assess the effects of the weathering on the morphology and mechanical properties of the material. During the test, daily temperatures (°C), relative humidity (%), precipitation levels (mm) and Ultraviolet Radiation Index (UVI) were noted. The monitoring of abiotic degradation was done by scanning electron microscopy (SEM) and mechanical tensile test. The results demonstrated that the natural aging on the morphology of the materials was characterized by the transition of the polymeric matrix from a ductile aspect to a fragile one, the occurrence of voids, internal fractures, and formation of spherulites, which are evidence of chemical and physical changes, caused by photo-oxidative degradation and hydrolytic degradation on the material. As a result, the mechanical performance of the systems was directly affected. The elasticity modulus suffered reductions in value mainly caused by photo-oxidative degradation, making it more brittle. Reduction in the yield strength were also observed, but with greater effects on PEVAD. The tensile strength was the mechanical properties most affected by weathering actions, result

of several types of abiotic degradation (photo-oxidative, thermal, hydrolytic and others) that have occurred in the samples.

Keywords: nanocomposites, green polyethylene, organovermiculite, polar compatibilizer, abiotic degradation, weathering, and mechanical properties.

1. INTRODUÇÃO

A combinação de polímeros com cargas inorgânicas, como argilas, para o desenvolvimento de nanocompósitos tem se tornado uma importante rota para a criação de materiais com propriedades melhoradas quando comparadas com àquelas do polímero puro. Estudos com nanocompósitos poliméricos têm evidenciado melhorias no desempenho das propriedades mecânicas, estabilidade térmica e dimensional, retardância de chamas e efeito barreira por meio da adição de pequenos teores, em massa, de argila (Passador, *et al.* 2013; Bikiaris, 2013).

Os polímeros se tornaram importantes materiais de engenharia e desempenham papel de grande relevância na sociedade moderna, onde juntamente com as cerâmicas e os metais, representam os materiais essenciais para utilização em diversos setores da economia como, por exemplo, na indústria da construção civil (Halliwell, 2002).

A durabilidade dos plásticos e sua resistência ao intemperismo são uns dos maiores entraves para uso como material de construção, principalmente para aplicações externas. O calor, a radiação solar ultravioleta, o oxigênio atmosférico, a umidade e o tipo de ambiente químico são fatores primordiais que influenciam no processo de degradação dos plásticos quando expostos ao envelhecimento natural (Halliwell, 2002; Lucas, *et al.* 2008; Andrady, *et al.* 1998).

A degradação polimérica é um fenômeno químico irreversível que afeta a performance dos plásticos levando-os à perda de funcionalidade, podendo ser causada por ações de agentes físicos (radiação solar UV, temperatura, tensões mecânicas), químicos (umidade/água, ácidos, oxigênio e outros gases presentes na atmosfera) e/ou biológicos (microorganismos – fungos e bactérias), resultando em cisões e transformações químicas na cadeia polimérica (Zaidi, *et al.* 2010; Köhler-Hammer, Knippers, & Hammer, 2016; Valadez-González, & Veleza, 2004;

Lucas, *et al.* 2008). O estudo da degradação e estabilização de polímeros se torna extremamente importante sob o ponto de vista científico e industrial, pois o entendimento dos mecanismos de degradação desses materiais garantem maior vida útil aos produtos formados (Zaidi, *et al.* 2010; Lv, *et al.* 2015). Para a indústria da construção civil esse fenômeno é de especial interesse, uma vez que os materiais de construção, que são frequentemente expostos às intempéries, devem ser estáveis por longos períodos, de forma que sejam economicamente adequados (Köhler-Hammer, Knippers, & Hammer, 2016; Andradý, *et al.* 1998).

As reações de degradação nos polímeros acontecem na natureza conjuntamente por meio de fatores bióticos e abióticos. Entende-se por degradação biótica ou biodegradação, a decomposição de substâncias pela ação biológica de microorganismos (Montagna, *et al.* 2016; Lucas, *et al.* 2008). Por sua vez, o termo degradação abiótica refere-se à decomposição de materiais por fatores físicos e químicos (Montagna, *et al.* 2016).

Os processos de degradação abiótica nos polímeros podem ser dos seguintes tipos: degradação mecânica, degradação térmica, fotodegradação e degradações químicas (Lucas, *et al.* 2008).

Degradação mecânica ocorre devido à forças de compressão, tração e cisalhamento que podem atuar em conjunto ou isoladamente. São várias as causas dessas forças, que ocorrem principalmente em virtude de carregamentos durante o uso do material (Lucas, *et al.* 2008). A aplicação de tensões pode acelerar os processos de degradação dos polímeros por causarem modificações na morfologia do material (Ammala, *et al.* 2011). É por esse motivo que frequentemente esses danos não são visíveis a nível macroscópico, entretando a nível molecular a degradação pode começar. Nos polímeros, esse tipo de degradação, que se desenvolve por fatores mecânicos, agem em paralelo com outros parâmetros abióticos (temperatura, radiação solar, químicos) quando expostos ao meio externo (Lucas, *et al.* 2008).

Degradação térmica nos termoplásticos ocorre a partir da temperatura de fusão quando o polímero sai de um estado sólido para um estado líquido (Lucas, *et al.* 2008) e está diretamente relacionada com o grau de agitação térmica das moléculas, onde maiores valores de degradação são atingidos quanto maior for a temperatura (Ammala, *et al.* 2011). Geralmente esse tipo de degradação se desenvolve em altas temperaturas, uma vez que a temperatura ambiente é menor que o ponto de fusão da maioria dos termoplásticos (Lucas, *et al.* 2008). Por outro lado, a temperatura também pode influenciar a organização da estrutura macromolecular por meio de mudanças na temperatura de transição vítrea (T_g), onde ocorrem modificações na mobilidade e no volume livre de cadeias poliméricas. Acima da T_g , a desorganização nas cadeias poliméricas facilita a existência de degradação química e biológica (Lucas, *et al.* 2008).

Degradações térmicas e mecânicas são frequentemente observadas durante o processamento dos polímeros, uma vez que a grande maioria dos produtos plásticos são fabricados por meio de processos de extrusão e moldagem por injeção ou compressão. Os equipamentos utilizados no processamento operam por meio de altas temperaturas e elevadas tensões cisalhantes que acabam induzindo a produção de impurezas e produtos reativos altamente instáveis, suscetíveis à posterior fotodegradação (Andrady, *et al.* 1998).

Fotodegradação é o processo de decomposição do material pela ação da luz, considerada um dos primeiros e mais importantes meios de degradação dos materiais poliméricos quando expostos às condições ambientais (Zaidi, *et al.* 2010; Lucas, *et al.* 2008). Esse fenômeno envolve a tendência natural da maioria dos polímeros sofrerem reações com o oxigênio atmosférico na presença de luz e calor (Ammala, *et al.* 2011; Eleni, *et al.* 2011). O mecanismo de fotodegradação engloba um processo de absorção de luz ultravioleta, levando à geração de radicais livres sensíveis à presença de oxigênio, seguido de um processo de auto-oxidação, que causa a desintegração dos plásticos (Ammala, *et al.* 2011; Yakimets, Lai, & Guigon, 2004).

A radiação ultravioleta (UV), responsável pelo efeito destrutivo nos materiais quando expostos ao meio externo (Valadez-González, & Veleva, 2004; Andrady, *et al.* 1998; Jacques, 2000), é parte do espectro eletromagnético e refere-se aos baixos comprimentos de onda (λ) entre 100 e 400 nm (Zaidi, *et al.* 2010; Brasil, 2016). A região UV pode ser dividida em três intervalos espectrais: UVA de 320-400 nm, UVB de 280-320 nm e UVC 100-280 nm, que é totalmente absorvida pela camada de ozônio, portanto, não atingindo a superfície da Terra (Brasil, 2016). Elevados níveis de radiação UV podem acarretar em sérios danos e diminuição da vida útil de produtos poliméricos (Andrady, *et al.* 1998). A energia desse tipo de radiação é conduzida por fótons que podem criar estados instáveis em várias moléculas, por meio da quebra de ligações químicas (Lucas, *et al.* 2008, Valadez-González, & Veleva, 2004; Jacques, 2000).

Para que um material sofra degradação fóptica, é necessário que este seja capaz de absorver radiação UV (Jacques, 2000). Entretanto, alguns polímeros como o polietileno, são relativamente resistentes à radiação ultravioleta por absorverem esta radiação em baixos comprimentos de onda, abaixo de 290 nm. Dessa forma, o que faz o polietileno ser atingido pela radiação UV é a absorção que ocorre por meio de aditivos ou impurezas como grupos hidroperóxidos, grupos carbonilas e ligações duplas, formados durante a fabricação e processamento do material (Catto, *et al.* 2014; Andrady, *et al.* 1998; Ammala, *et al.* 2011; Jacques, 2000).

As transformações químicas são outros importantes parâmetros de degradação abiótica (Lucas, *et al.* 2008). Dentre os elementos químicos que provocam a degradação dos materiais, o oxigênio é o mais poderoso (Lucas, *et al.* 2008). Na sua forma atmosférica, seja como gás oxigênio (O₂) ou ozônio (O₃), ataca as ligações covalentes dos polímeros em concomitância com fenômenos fotodegradativos, produzindo radicais livres altamente reativos que causam

grande influência nas propriedades físicas e mecânicas, limitando severamente a performance desses materiais (Yakimets, Lai, & Guigon, 2004; Lucas, *et al.* 2008). Efeitos degradativos que envolvem a difusão de oxigênio na presença de luz e/ou calor podem ser chamados também de degradação foto-oxidativa e termo-oxidativa, respectivamente.

A incorporação de oxigênio dentro da cadeia de carbono do polímero resulta na formação de grupos funcionais como carboxilas ou ácidos carboxílicos, ésteres, aldeídos e álcoois (Yang, *et al.* 2016; Ammala, *et al.* 2011), consequência da degradação oxidativa, levando ao desenvolvimento de reações de reticulação (*crosslinking*) e/ou cisões de cadeia (Andrady, *et al.* 1998; Lucas, *et al.* 2008). Com isso, por exemplo, o polímero modifica seu comportamento de hidrofóbico para hidrofílico, aumentando sua capacidade de absorver água devido à presença desses grupos funcionais (Ammala, *et al.* 2011).

Hidrólise é outra maneira de como os polímeros podem sofrer degradação química. Para ser degradada por água, a matriz polimérica deve conter ligações covalentes hidrolisáveis como grupos ésteres, éteres, anidridos, amidas, carbamidas (ureia), ésteres-amidas (uretano), entre outros com características hidrofílicas (Lucas, *et al.* 2008). Esse tipo de degradação é dependente de parâmetros como a ação da água, nível de temperatura, pH do ambiente e tempo de exposição (Lucas, *et al.* 2008). Em condições de umidade, as moléculas de água absorvidas pelo polímero atacam as ligações de hidrogênio intermoleculares por meio de hidrólise, enfraquecendo as ligações e adesões entre as cadeias poliméricas (Ridzuan, *et al.* 2016).

Degradações oxidativas e hidrolíticas estão diretamente relacionadas com o tipo de estrutura polimérica. Estruturas moleculares bem organizadas (domínios cristalinos) previnem a difusão e permeabilidade de O₂ e H₂O, limitando assim, a degradação química. Esses tipos de degradações são mais fáceis de ocorrerem dentro de regiões moleculares desorganizadas - domínios amorfos (Ammala, *et al.* 2011; Lucas, *et al.* 2008; Yang *et al.* (2005).

Além do oxigênio e da água, outros compostos como ácidos, solventes, agrotóxicos e poluentes atmosféricos podem interagir com os polímeros mudando as propriedades macromoleculares (Lucas, *et al.* 2008).

São muitos os danos da degradação abiótica nos materiais poliméricos, dentre eles podem ser citados: descoloração, amarelamento, perda de brilho e opacidade dos produtos; perda de propriedades mecânicas como resistência à tração, impacto e extensibilidade; aumento da capacidade de absorver água; desenvolvimento de fragmentação, rachaduras e trincas internas no material; redução do peso molecular; entre outras modificações químicas (Lucas, *et al.* 2008; Andrady, *et al.* 1998; Yang, *et al.* 2005; Qin, *et al.* 2003).

A tendência em aumentar o uso dos plásticos em aplicações externas, como na construção civil, tem resultado no desenvolvimento de pesquisas para a concepção de materiais com a requerida estabilidade em suas propriedades quando expostos à degradação abiótica (Andrady, *et al.* 1998). A maioria dos polímeros utilizados para essa finalidade possuem aditivos foto-estabilizadores e antioxidante para controlar o envelhecimento e assegurar tempo de vida útil aceitável desses materiais (Lodi, *et al.* 2013; Andrady, *et al.* 1998).

A literatura relacionada aos nanocompósitos tem focado principalmente no processamento, nos aspectos morfológicos e nas propriedades desses materiais. Entretanto, poucos estudos evidenciam a durabilidade e estabilidade dos nanocompósitos poliméricos reforçados com cargas minerais, como as argilas, quando expostos ao envelhecimento natural, bem como ainda não está totalmente esclarecido o efeito dessas cargas na foto-oxidação de matrizes poliméricas (Dintcheva, Al-Malaika, & La Mantia, 2009; Yang, *et al.* 2006; Yang, *et al.* 2005)

Neste sentido, este trabalho busca avaliar os efeitos da degradação abiótica de nanocompósitos de polietileno verde (PE verde)/compatibilizante polar e argila organofílica para potencial uso como material de construção civil, por meio do acompanhamento de caracterizações mecânicas e morfológicas.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiais

2.1.1 Matriz Polimérica

Na busca por perfil mais sustentável, essa pesquisa foi desenvolvida utilizando o polietileno verde de alta densidade (PEVAD), de *grade* SHA7260 da Braskem, como matriz polimérica. Na Tabela 3.1 estão descritas algumas propriedades do polietileno verde de alta densidade (PEVAD).

Tabela 3.1 - Algumas das principais propriedades do PEVAD.

Propriedade	PEVAD
Densidade (g/cm ³)	0,956
Índice de fluidez (g/10 min)	20

Fonte: Braskem, 2016.

2.1.2 Argila

Como forma de estimular e intensificar o uso de materiais regionais, foi utilizada a argila vermiculita fornecida pela Mineração Pedra Lavrada da Paraíba/Brasil como reforço em escala nanométrica e em teores menores que 10% para a produção dos nanocompósitos.

2.1.3 Agente modificador da argila

O composto utilizado para modificar quimicamente a argila vermiculita foi o sal quaternário de amônio com nome comercial Praepagen WB[®] (cloreto de estearil dimetil amônio), com aspecto de gel e fabricado pela Clariant do Brasil.

2.1.4 Compatibilizante polar

O compatibilizante utilizado foi o PE-g-MA, polietileno de alta densidade funcionalizado com anidrido maleico, conhecido comercialmente por Orevac[®] 18507 e adquirido da Arkema Innovative Chemistry. Neste trabalho foi adotada a nomenclatura PEgMA para o compatibilizante polar e suas propriedades estão descritas na Tabela 3.2.

Tabala 3.2 - Algumas das principais propriedades do PEgMA.

Propriedade	Orevac® 18507
T _f (°C)	128
Densidade (g/cm ³)	0,954
Índice de fluidez (g/10min)	5

Fonte: Arkema Innovative Chemistry, 2016.

2.2 Procedimento experimental

2.2.1 Beneficiamento e organofilização da argila

Inicialmente a argila passou por um beneficiamento, onde esta foi moída utilizando-se um moinho mecânico IKA A11 e passada em peneira ABNT nº 200 com abertura de 74 µm.

Em seguida, a argila foi organofilizada e o procedimento utilizado para sua modificação química foi o mesmo adotado por Mesquita, et al. (2016).

Primeiramente foram preparadas dispersões com 768ml de água e 32g de argila em um recipiente. A argila foi adicionada aos poucos na água durante agitação mecânica, mantida por 20 minutos. Em seguida, foi adicionado à mistura o sal de amônio dissolvido em água e a dispersão foi agitada por mais 20 minutos. Passado esse tempo, o recipiente foi fechado e mantido em repouso à temperatura ambiente durante 24h para que a reação de troca iônica entre o sal e cátions da argila fosse mais intensa e eficiente. Decorrido o referido intervalo, a suspensão foi filtrada utilizando-se um funil de Buchner e um balão Kitassato acoplado a uma bomba centrífuga a vácuo para ser retirado o excesso de sal. Esse processo foi facilitado por meio de lavagem do material utilizando-se 2000 ml de água destilada. O aglomerado retido no filtro foi coletado e seco em estufa a 60°C por 48h. Após a secagem, a argila já organofilizada foi novamente triturada em um moinho mecânico e passada em peneira ABNT nº 200.

2.2.2 Formulação e processamento dos nanocompósitos

O processamento dos nanocompósitos foi realizado por meio da técnica de intercalação por fusão que consiste em misturar o polímero, a argila organofílica e o compatibilizante por meio de equipamentos de mistura. Esse é considerado o método mais viável para polímeros termoplásticos, devido à sua praticidade por utilizar técnicas de processamento convencionais (Zhao, et al., 2005; Barbosa, et al., 2013).

O polietileno verde de alta densidade (PEVAD), a argila vermiculita organofílica (OVMT) e o compatibilizante polar (PEgMA) foram previamente misturados por um processo chamado tamboreamento utilizando-se uma sacola plástica, em diferentes proporções dos materiais conforme descrito na Tabela 3.3.

Tabala 3.3 - Formulação dos sistemas.

Sistemas	PEVAD (%)	PEgMA (%)	OVMT (%)
PEVAD	100	0	0
PEVAD/8PEgMA/1OVMT	91	8	1
PEVAD/6PEgMA/3OVMT	91	6	3

Fonte: Arquivo pessoal (2016).

Depois de definidas as proporções, as concentrações foram fundidas e homogeneizadas em uma extrusora monorosca modelo AX-16 da AX Plásticos (Fig. 3.1), com perfil de temperatura das zonas de aquecimento variando de 170 °C, 190 °C e 190 °C, respectivamente, para as zonas 1, 2 e 3 do equipamento, com rotação da rosca mantida em 50 rpm. Em seguida, os nanocompósitos foram resfriados em água, peletizados e secos em estufa por 4h a 60°C para posterior confecção dos corpos de prova.

Figura 3.1 – Extrusora utilizada no processamento dos nanocompósitos.



Fonte: Arquivo pessoal (2016).

Os corpos de prova foram confeccionados segundo as dimensões das normas ASTM D638 e UL-94 HB por meio de compressão utilizando-se uma termoprensa hidráulica modelo MH-08-MN da MH Equipamentos Ltda (Fig. 3.2). Os sistemas foram moldados sob as seguintes condições: prensagem inicial de 1 tonelada a 180°C durante 2 minutos, seguida de uma descompressão por 1 minuto à mesma temperatura e por último, uma prensagem de 3 toneladas a 180°C durante 3 minutos.

Figura 3.2 – (a) molde para confecção de corpos de prova e (b) termoprensa hidráulica.



(a)



(b)

Fonte: Arquivo pessoal (2016).

2.3 Exposição à degradação abiótica

As amostras confeccionadas foram fixadas e expostas ao envelhecimento natural sobre um rack de apoio com inclinação de 5° em relação ao solo (Fig. 3.3), conforme as normas

ASTM D5272-08 e ASTM D1435-13, com finalidade de se verificar a estabilidade e a durabilidade do PEVAD e de seus nanocompósitos quando submetidos à exposição ambiental.

O ensaio foi conduzido na cidade de Teresina, dentro do campus da Universidade Federal do Piauí (UFPI) nas limitações do Centro de Tecnologia (CT), por um período de durante 90 dias, entre 14/03/2016 e 12/06/2016.

Figura 3.3 – Aparato com amostras dos sistemas fixadas e expostas ao envelhecimento natural.



Fonte: Arquivo pessoal (2016).

A cidade de Teresina, capital do estado do Piauí, está localizada a 05° 05' de latitude sul e 42° 43' de longitude a oeste de Greenwich, aproximadamente a 70 metros acima do nível do mar. Possui um clima, classificado de acordo com Köppen como megatérmico e subúmido (Aw), com inverno seco e verão chuvoso, correspondendo ao clima tropical continental, por se localizar afastada da faixa litorânea (Santos, & Silveira, 2009 e 2011). O clima da cidade é marcado pelo forte contraste entre a estação seca, no inverno, e as precipitações concentradas no verão, com temperaturas médias anuais elevadas, variando entre 26 e 28°C e umidade relativa média anual do ar em torno de 70% (Santos, & Silveira, 2009 e 2011). Segundo Santos,

& Silveira (2011), durante o primeiro semestre o clima é quente e úmido, com a média das temperaturas máximas entre 30 a 32°C e umidade relativa média entre 75 a 85%. As chuvas são concentradas neste período, nos meses de dezembro a maio. No segundo semestre, praticamente não há precipitações, onde o clima é quente e seco, com temperaturas médias máximas entre 33 e 36°C e umidade relativa do ar entre 55 a 65%. Teresina é tida como uma das cidades mais quentes do Brasil, chegando a apresentar algumas vezes temperaturas superiores a 40 °C no período mais quente do ano conhecido popularmente como “B-R-O bró” que caracterizam os meses terminados em “BRO” – setembro, outubro, novembro e dezembro. Os ventos na cidade são fracos e de baixa intensidade com velocidade média aproximada de 1,4 m/s, com vários períodos de calmarias, cerca de 40% das horas do ano, além de baixa nebulosidade, o que contribui para a elevada incidência de radiação solar durante todo o ano (Santos, & Silveira, 2009 e 2011).

Devido as condições climáticas serem distintas em cada localização geográfica, é de extrema importância o conhecimento desses parâmetros para se compreender o efeito dos mesmos na degradação das amostras (Jacques, 2000; Andrady, *et al.* 1998). Diante disso, durante a exposição das amostras à degradação abiótica foram monitoradas as temperaturas diárias (°C), a umidade relativa do ar (%) e os níveis de precipitação (mm) da região de exposição utilizando-se os dados coletados a cada hora pela estação meteorológica A312 localizada em Teresina/PI, pertencente ao Instituto Nacional de Meteorologia (INMET). Também foi monitorado o índice de radiação ultravioleta (IUV), com dados fornecidos pelo Centro de Previsão de Tempos e Estudos Climáticos (CPTEC) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE).

2.3.1 Avaliação da degradação abiótica

A fim de observar os efeitos da degradação abiótica nos sistemas foram realizadas caracterizações morfológicas e mecânicas das amostras antes e após a exposição ao envelhecimento natural.

2.3.1.1 Microscopia eletrônica de varredura - MEV

A caracterização por MEV foi conduzida para avaliar a dispersão e adesão da argila na matriz polimérica, bem como para se averiguar os efeitos da degradação abiótica nos sistemas após cada retirada.

As análises foram feitas no Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados – LIMAV da UFPI por meio do equipamento FEI Quanta FEG 250, sob tensão de 10 KV. As imagens foram feitas em várias ampliações para amostras oriundas de corpos de prova fraturados após o ensaio mecânico de tração, fixadas sobre os stubs com fita de carbono e revestidas, previamente, por uma fina camada de ouro por meio da metalizadora Quorum Q150R.

2.3.1.2 Ensaio de mecânico de tração

O ensaio de tração foi realizado no Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados – LIMAV da UFPI utilizando-se a máquina de ensaio universal EMIC DL 30000N de acordo com os parâmetros definidos pela norma ASTM D638-10. O teste foi executado com seis corpos de prova para cada sistema antes da exposição ao intemperismo e repetido para as mesmas composições após serem submetidos ao envelhecimento natural em cada uma das retiradas, com finalidade de se investigar e comparar o comportamento mecânico quando submetidos à degradação abiótica. O ensaio foi conduzido à temperatura ambiente e velocidade de tração de 50 mm/min, utilizando-se uma célula de carga de 5kN. O comportamento mecânico das amostras foi analisado por meio das seguintes propriedades: módulo de elasticidade, tensão de escoamento e limite de resistência à tração.

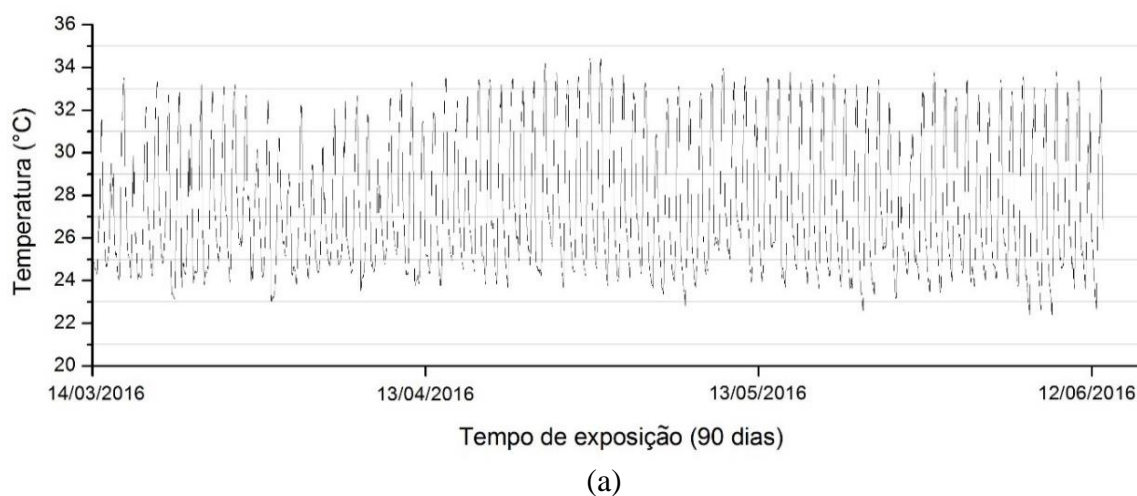
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

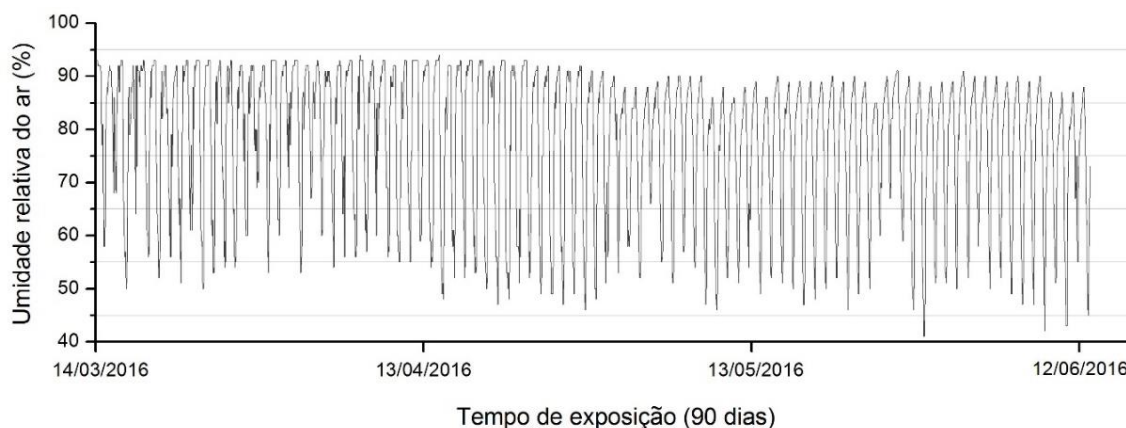
3.1 Condições climáticas durante a exposição à degradação abiótica

Em 14/03/2016 foi iniciado o ensaio de degradação abiótica das amostras dos sistemas. No decorrer do teste foram feitas duas retiradas para análises, sendo a primeira após 30 dias, em 13/04/2016 e a segunda após 90 dias, em 12/06/2016.

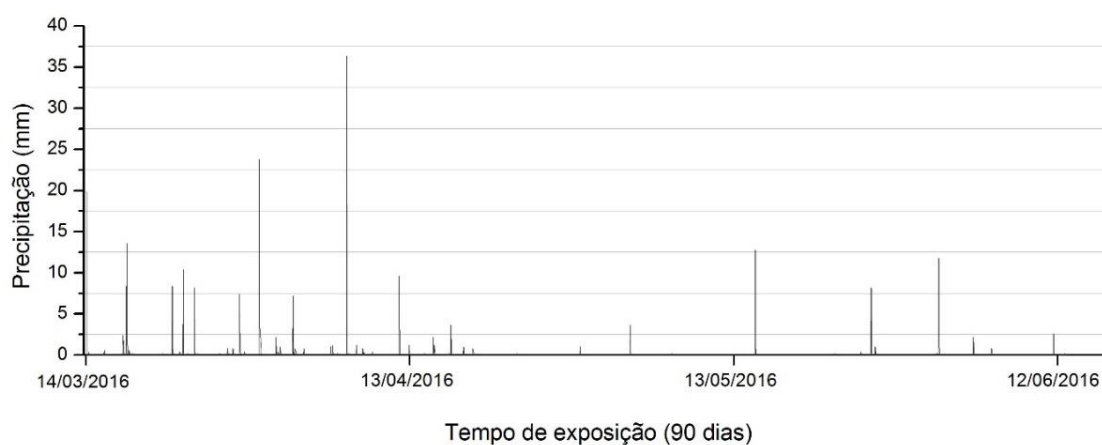
A Figura 3.4 apresenta os parâmetros climáticos monitorados durante os 90 dias de exposição das amostras ao envelhecimento natural.

Figura 3.4 – Condições climáticas para a cidade de Teresina durante o ensaio de degradação abiótica: (a) variação da temperatura do ar, (b) variação da umidade relativa do ar, e (c) variação dos níveis de precipitação.





(b)



(c)

Fonte: Arquivo pessoal (2016).

O ensaio foi conduzido no primeiro semestre do ano, dentro do período quente e úmido da cidade Teresina, e de acordo com os dados coletados, foi caracterizado pelas elevadas temperaturas (Fig. 3.4a), que segundo Yang, *et al.* (2005) e Andrady, *et al.* (1998), são responsáveis por intensificar a degradação e a redução da durabilidade dos produtos plásticos, bem como por influenciar na velocidade das reações foto-oxidativas (Valadez-González, & Veleza, 2004).

A temperatura máxima alcançada foi de 34,6°C no dia 28/04/2016, dentro do período de exposição da avaliação abiótica. No final da tarde foi observado que as temperaturas começam a diminuir, atingindo o menor valor de 22,3°C nos dias 06/06/2016 e 08/06/2016. Durante os primeiros 30 dias, equivalente ao tempo de exposição da primeira retirada, a temperatura média

para o período foi de 28,3°C. Para os 90 dias, correspondente à segunda retirada, a temperatura média registrada foi de 27,5°C.

A presença de água no ambiente também pode ser responsável pela ocorrência de degradações em um material, seja por processos físicos ou químicos. A água pode chegar à superfície das amostras expostas ao intemperismo de diversas maneiras: em forma de precipitação, pela umidade relativa do ar, ou pela água formada na superfície do material como orvalho ou condensação (Jacques, 2000).

A umidade relativa do ar varia bastante no decorrer ano, sendo o primeiro semestre do ano caracterizado por maiores valores de umidades e o segundo semestre mais seco. Analisando a variação da umidade relativa do ar durante a exposição à degradação abiótica das amostras (Fig. 3.4b), observou-se que o período foi bastante úmido com média de 77,4% nos 90 dias de ensaio, sendo que em vários dias esse valor atingiu valores acima de 90% de umidade.

Na cidade de Teresina o período chuvoso é concentrado no verão, que corresponde ao período de 21 de dezembro a 19 de março, podendo se estender até maio. Os resultados dos níveis precipitação (Fig. 3.4c) evidenciaram um maior acúmulo de chuvas no mês de março e na primeira metade do mês de abril, chegando a atingir 36,4mm de chuva no dia 07/04/2016, em contraste com o restante do período que foi menos chuvoso. Nos primeiros 30 dias de ensaio de degradação abiótica, o acumulado foi de 212,2 mm de chuva e para os 90 dias, o acumulado foi 272,4mm de chuva. Isso indica que após a primeira retirada das amostras, a ocorrência de chuvas diminuiu bastante na região.

Por estar localizada entre os trópicos e por ser caracterizada pela baixa nebulosidade, Teresina é atingida diariamente por elevadas intensidades de radiação solar. Uma forma de avaliar esse aspecto é por meio do Índice Ultravioleta (IUV), que é uma medida da intensidade de radiação ultravioleta (UV) incidente sobre a superfície da Terra.

A radiação ultravioleta é responsável pela iniciação dos processos de degradação abiótica nos materiais poliméricos, devido seu potencial de quebrar ligações químicas como C-C, C-H, C-O, O-H, entre outras presentes nesses materiais (Jacques, 2000; Montagna, & Santana, 2012).

O IUV é agrupado em categorias de intensidade conforme mostrado na Tabela 3.4.

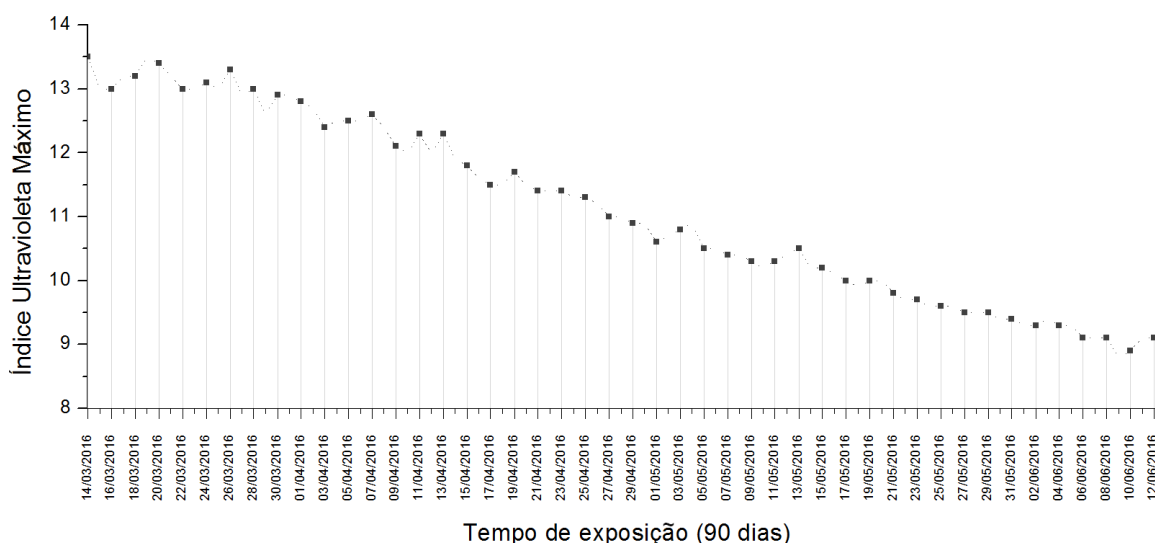
Tabala 3.4 - Classificação mundial do Índice Ultravioleta (IUV).

Categoria	IUV
Baixo	<2
Moderado	3 a 5
Alto	6 a 7
Muito alto	8 a 10
Extremo	>11

Fonte: CPTEC-INPE (2016).

A radiação solar pode variar de intensidade de acordo com as estações do ano, horas do dia, localização e efeitos atmosféricos como poluentes (Jacques, 2000). Durante o ensaio de degradação abiótica, foram monitorados os índices ultravioleta máximos para a cidade de Teresina em cada um dos 90 dias de exposição, conforme apresentados na Figura 3.5.

Figura 3.5 – Valores de IUV máximo para a cidade de Teresina durante o ensaio de degradação abiótica.

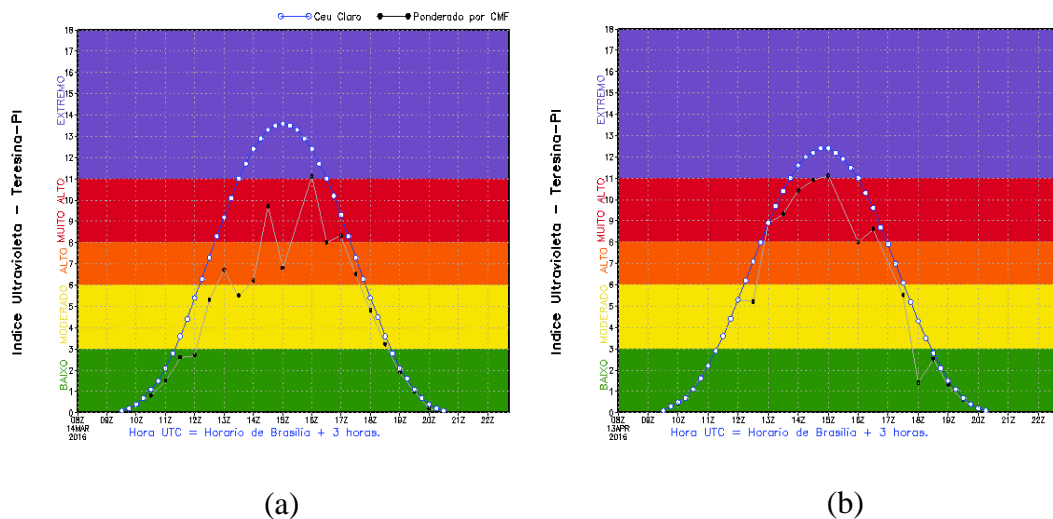


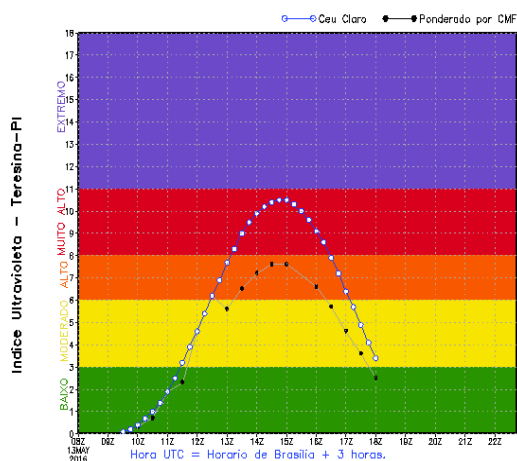
Fonte: Arquivo pessoal (2016).

A partir da análise do gráfico, pode-se observar que as amostras sofreram uma grande incidência de radiação UV, alcançando classificação muito alta, de acordo com a tabela 3.4, em todos os dias de exposição. Além disso, observou-se que o IUV atingiu níveis extremos, acima de 11, durante os primeiros 46 dias de exposição. Foi possível perceber também uma queda contínua na intensidade de radiação UV, isso pode ser atribuído à transição das estações do ano, pela passagem do verão (solstício de verão), que se estende de 21/12 a 19/03, para o outono (equinócio de outono), que vai de 20/03 a 19/06, fazendo com que a radiação solar incida com menor intensidade na região.

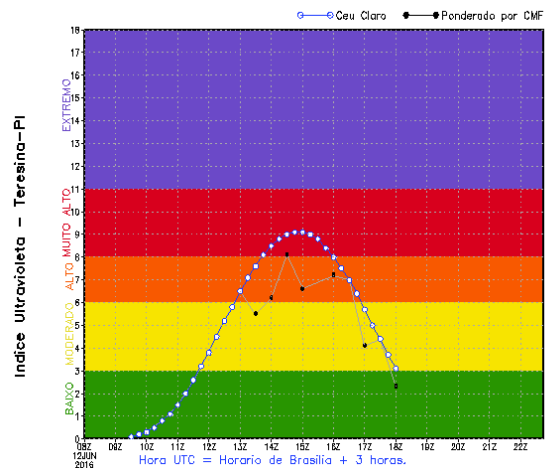
A Figura 3.6 apresenta a variação do Índice Ultravioleta (IUV) no decorrer do dia em quatro ocasiões durante o ensaio de degradação abiótica: no dia 14/03/2016, quando as amostras foram expostas ao envelhecimento natural, e a cada 30 dias de ensaio, nos dias 13/04/2016, 13/05/2016 e 12/06/2016, respectivamente.

Figura 3.6 – Variação do IUV ao longo do dia em Teresina nas seguintes datas: (a) 14/03/2016, (b) 13/04/2016, (c) 13/05/2016 e (d) 12/06/2016.





(c)



(d)

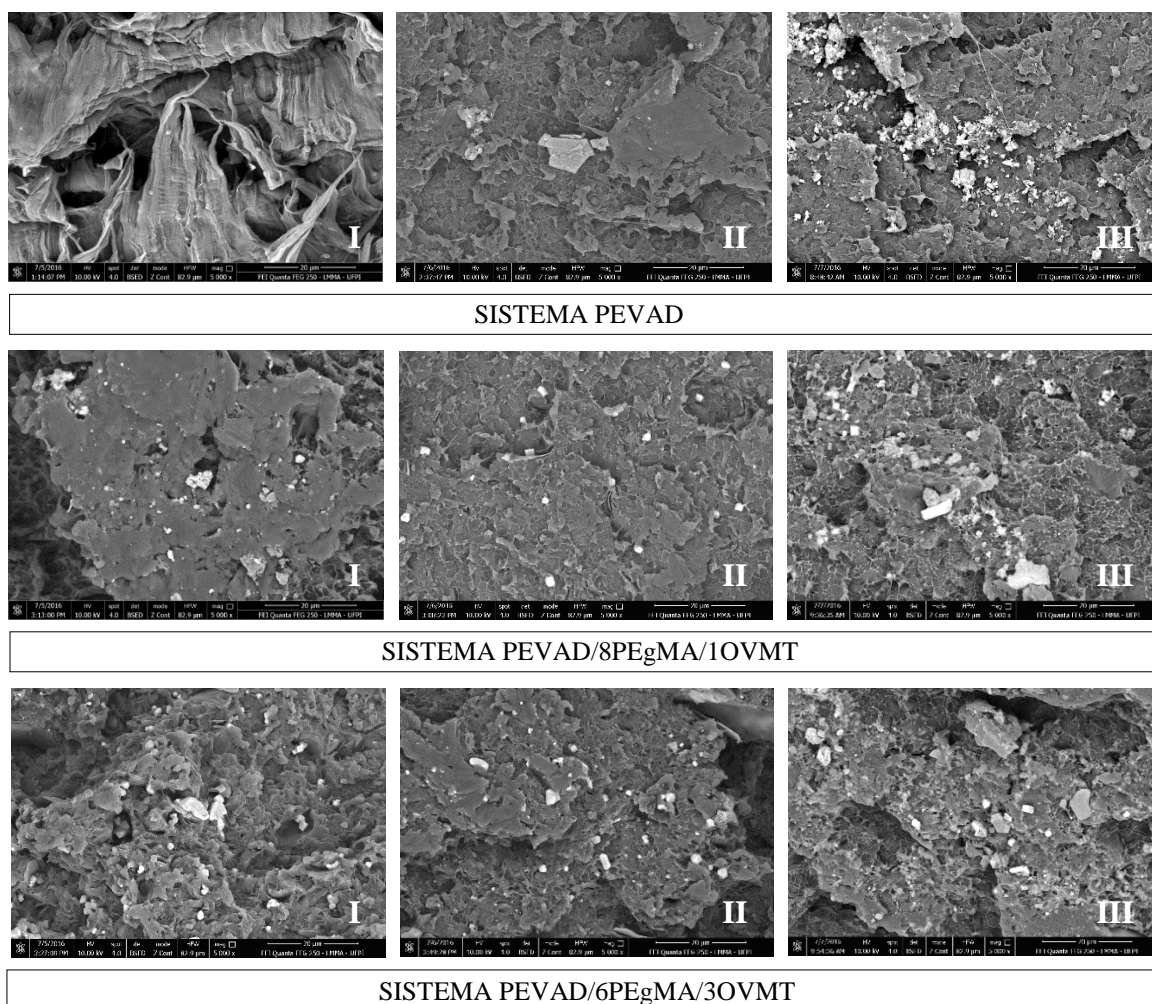
Fonte: CPTEC-INPE, 2016.

Foi possível observar que a severidade da radiação solar ao longo dos dias selecionados, atingiu valores mais altos de IUV entre 12h e 17h. Além disso, verificou-se que as amostras foram submetidas a níveis extremos de IUV (>11) entre 13:30 e 16:30h, nos dias 14/03/2016 e 13/04/2016. Isso mostra que a agressividade da radiação UV é mais intensa em determinados horários do dia e períodos do ano.

3.2 Acompanhamento da degradação abiótica por Microscopia Eletrônica de Varredura-MEV

Para se analisar as mudanças morfológicas devido aos efeitos da exposição à degradação abiótica nos sistemas, foram feitas imagens por MEV na superfície de fratura de amostras, como observadas na Figura 3.7.

Figura 3.7 – Micrografias por MEV do PEVAD e seus nanocompósitos na superfície de fratura antes e após exposição à degradação abiótica com ampliações de 5000X: I – Sem exposição, II – 30 dias de exposição, e III – 90 dias de exposição.



Fonte: Arquivo pessoal (2016).

De um modo geral, constatou-se, a partir das microscopias, que a exposição ao intemperismo natural teve grande influência na morfologia dos sistemas, devido aos efeitos da degradação sofrida pelas amostras.

Pelas imagens observou-se que houve uma mudança considerável na morfologia do PEVAD com apenas 30 dias de exposição às ações climáticas, quando comparado com a morfologia do polímero puro sem envelhecimento. A fratura passou de uma característica

dúctil, caracterizada pelo aspecto tracionado e pela presença de microfibrilas no polímero, para um aspecto frágil, evidenciado por uma superfície claramente degradada em virtude de sua aparência rugosa e o aparecimento de cavidades, sugerindo ali a existência de fraturas internas. Além disso, foi observado na superfície o aparecimento de partículas e regiões esbranquiçadas na matriz polimérica, em menor quantidade após 30 dias de exposição, e mais numerosas após os 90 dias de ensaio.

Yakimets, Lai, & Guigon (2004) ao avaliarem a influencia da degradação foto-oxidativa na morfologia do polipropileno, observaram que o material passou bruscamente de uma característica dúctil, para um aspecto frágil, quando exposto aos efeitos da radiação UV.

Antes de serem submetidos ao envelhecimento natural, os nanocompósitos PEVAD/8PEgMA/1OVMT e PEVAD/6PEgMA/3OVMT exibiram um aspecto rugoso, com aglomerados de argila visíveis e heterogeneamente dispersas na matriz polimérica, bem como apresentaram algumas cavidades decorrentes da fraca interação entre os constituintes. Após 30 dias de exposição às intempéries, não houve mudança significativa na morfologia dos nanocompósitos. Com 90 dias de exposição, foi percebido um aumento na rugosidade da superfície da fratura, bem como o aparecimento de partículas e regiões esbranquiçadas, vistas também nas micrografias do polímero puro, sendo mais evidentes no sistema PEVAD/8PEgMA/1OVMT.

Segundo Yang, *et al.* (2005), essas partículas e regiões esbranquiçadas também foram observadas pelos autores quando analisaram compósitos de PEAD reforçados com diferentes cargas inorgânicas. Eles atribuíram que essas partículas eram referentes aos esferulitos de PEVAD, formadas na região amorfa do polímero e expostas na superfície de fratura.

Degradações foto-oxidativas nas matrizes poliméricas se iniciam preferencialmente na região amorfa do material, uma vez que a região cristalina possui maior densidade, prevenindo

a difusão de O₂. Em virtude disso, degradações em regiões amorfas tornam partículas de esferulitos expostas na superfície do polímero (Yang, *et al.* 2005).

Os vazios observados nas imagens morfológicas dos sistemas envelhecidos podem ser resultado da perda de fragmentos oriundos de cisões, ramificações e/ou reticulações (crosslinking) de cadeia, como consequência de degradações foto-oxidativas (Yang, *et al.* 2005), ou pelas cisões hidrolíticas nessas cadeias causadas pela penetração de moléculas de água decorrentes das precipitações ocorridas.

De acordo com Zaidi, *et al.* (2010) e Montagna, & Santana (2012) essas mudanças observadas na morfologia das amostras podem ser atribuídas às reações termo e foto-oxidativas que levaram à formação de radicais altamente reativos como ligações duplas vinílicas, grupos carbonilas, anidridos e hidroperóxidos. Esses foto-produtos são resultados de diversos mecanismos químicos oriundos de quebra, ramificação e/ou reticulação de cadeias moleculares da matriz polimérica (Yang, *et al.* 2005).

As severas condições climáticas na cidade de Teresina impostas às amostras durante o ensaio, foram decisivas em atuaram como efeito catalítico dessas reações. A partir das micrografias por MEV foi possível perceber substanciais mudanças morfológicas no PEVAD e seus nanocompósitos, em virtude dos efeitos da degradação abiótica. Entretanto, não foi possível mensurar com exatidão em que sistemas esses efeitos foram mais proeminentes ou como a argila influenciou nos processos foto-degradativos. Esses aspectos podem ser confirmados através da análise das propriedades mecânicas dos sistemas, antes e após a exposição das amostras ao intemperismo natural.

3.3 Acompanhamento da degradação abiótica por meio das propriedades mecânicas

Os resultados das propriedades mecânicas obtidas pelo ensaio de tração dos sistemas, antes e após a exposição ao envelhecimento natural, estão apresentados na Tabela 3.5.

Tabala 3.5 - Propriedades mecânicas do PEVAD e seus nanocompósitos, antes e após exposição ao envelhecimento natural.

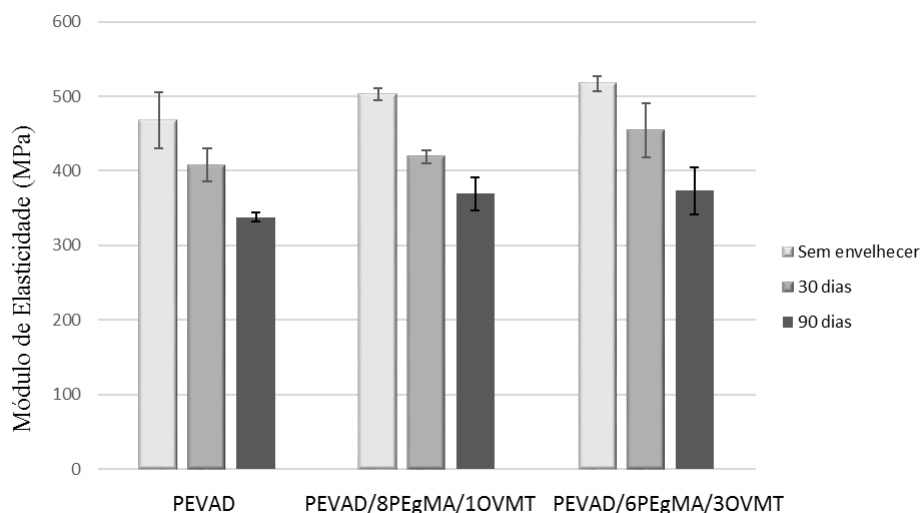
Sistemas	Tempo de exposição (dias)	Módulo de Elasticidade (Mpa)	Tensão de Escoamento (Mpa)	Limite de Resistência à Tração - LRT (Mpa)
PEVAD	0	468,08 ± 38,00	15,12 ± 1,05	26,59 ± 0,62
	30	408,02 ± 22,14	12,23 ± 0,28	23,24 ± 0,36
	90	337,73 ± 6,06	10,60 ± 1,18	14,89 ± 0,31
PEVAD/8PEgMA/10VMT	0	503,15 ± 8,19	13,02 ± 0,31	25,57 ± 0,42
	30	419,20 ± 8,57	11,83 ± 0,52	20,01 ± 0,41
	90	369,42 ± 22,06	11,52 ± 0,54	12,57 ± 0,59
PEVAD/6PEgMA/30VMT	0	517,05 ± 10,10	13,25 ± 0,52	23,96 ± 1,35
	30	454,15 ± 36,62	10,98 ± 0,55	19,31 ± 0,62
	90	373,26 ± 31,80	10,80 ± 2,95	13,61 ± 0,95

Fonte: Arquivo pessoal (2016).

As condições climáticas afetaram diretamente o desempenho mecânico dos sistemas. Segundo Yakimets, Lai, & Guigon (2004), longas exposições ao intemperismo natural provocam abruptas modificações na tensão de escoamento, resistência à tração, no módulo elástico, na viscosidade e na alongação de materiais poliméricos. De uma maneira geral, os resultados obtidos confirmaram esse efeito ao apontarem uma significativa redução nas propriedades mecânicas dos sistemas após exposição das amostras ao intemperismo natural.

A Figura 3.8 apresenta os resultados para o módulo de elasticidade PEVAD e seus nanocompósitos, antes e após exposição ao envelhecimento natural.

Figura 3.8 – Módulo de elasticidade PEVAD e seus nanocompósitos, antes e após exposição ao envelhecimento natural.



Fonte: Arquivo pessoal (2016).

Antes de serem expostos ao intemperismo, os nanocompósitos apresentaram módulo de elasticidade superiores ao do sistema PEVAD. Decorridos os períodos de exposição à degradação abiótica (30 e 90 dias), observou-se uma redução significativa no módulo elástico nos três sistemas analisados.

O PEVAD teve sua rigidez reduzida em aproximadamente 13%, após 30 dias sob envelhecimento natural, e em aproximadamente 28%, após 90 dias de exposição. Percebeu-se que a redução na rigidez sofrida pelo polímero puro nos primeiros 30 dias de ensaio foram mais intensas, chegando a mais de 50% do total da rigidez perdida nos três meses de ensaio.

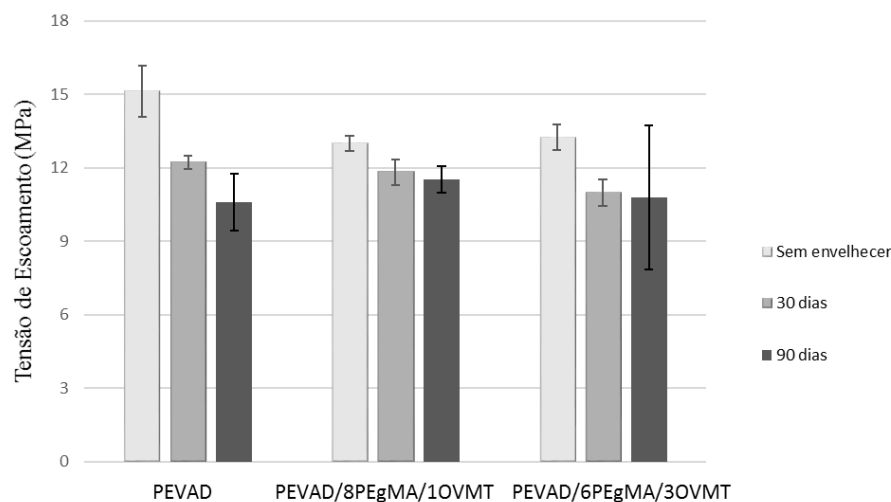
Os sistemas PEVAD/8PEgMA/10VMT e PEVAD/6PEgMA/30VMT obtiveram desempenhos semelhantes aos observados para o PEVAD, uma vez que foi verificado que os nanocompósitos também sofreram redução no módulo de elasticidade em torno de 28% após 90 dias de exposição, quando comparados com as amostras não expostas ao envelhecimento natural. A partir dessas informações, foi possível inferir que a argila vermiculita não apresentou pouco ou nenhum efeito sobre a degradação abiótica, com relação ao módulo de elasticidade.

Catto, *et al.* (2014) investigaram as propriedades mecânicas de compósitos de PP/EVA/pó de madeira submetidos ao intemperismo e observaram que as condições climáticas afetaram no resultado, diminuindo gradualmente o módulo de elasticidade quanto maior o tempo de exposição.

Yakimets, Lai, & Guigon (2004) afirmaram que a redução no módulo de elasticidade é decorrente da presença de trincas internas que tornam o material mais quebradiço, causadas por degradações foto-oxidativas em virtude da ação do tempo. Essas trincas se propagam no material, aumentando a superfície exposta à radiação UV, facilitando a difusão de O₂ em regiões mais profundas. Por esse motivo, é possível confirmar as suspeitas da presença de fraturas internas observadas nas análises morfológicas por MEV.

O comportamento de tensão de escoamento do PEVAD e seus nanocompósitos é apresentado na Figura 3.9.

Figura 3.9 – Tensão de escoamento PEVAD e seus nanocompósitos, antes e após exposição ao envelhecimento natural.



Fonte: Arquivo pessoal (2016).

Sem ação do intemperismo, os resultados apontaram que a tensão de escoamento do PEVAD é maior do que o observado para os nanocompósitos que têm sua capacidade de se

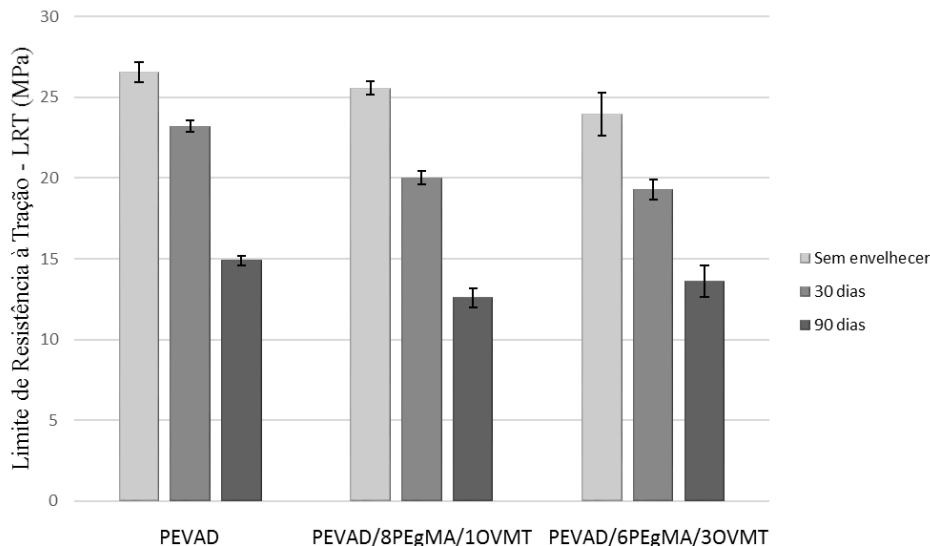
deformar elasticamente comprometida, devido à presença da argila. Entretanto, depois de expostos ao envelhecimento natural, a diferença entre as tensões de escoamento do PEVAD e seus nanocompósitos foram minimizadas, ao ponto de nos sistemas PEVAD/8PEgMA/1OVMT e PEVAD/6PEgMA/3OVMT, os valores apresentados foram superiores à do sistema PEVAD, quando expostos por 90 dias à degradação abiótica.

Após 30 dias de exposição, os amostras sofrem uma redução na tensão de escoamento de aproximadamente 19,5%, 9% e 17%, respectivamente, para os sistemas PEVAD, PEVAD/8PEgMA/1OVMT e PEVAD/6PEgMA/3OVMT. Já, após 90 dias de intemperismo, verifica-se uma queda acentuada da tensão de escoamento para o polímero puro, que foi de aproximadamente 30%, contra 11,5% e 17% para os nanocompósitos.

Pelas análises constatou-se que os efeitos da degradação abiótica foram menores nos nanocompósitos, uma vez que apresentaram perdas de tensão de escoamento inferiores ao observado para o PEVAD. Esse fato, pode ser atribuído à elevada umidade relativa do ar na cidade de Teresina e à ocorrência de chuvas na região no período de ensaio de degradação abiótica. Nessas condições, a água absorvida pela superfície degradada do material, em contato com a argila nos nanocompósitos, passa a exercer a função de um plastificante natural. Segundo Ammala, *et al.* (2011), esse fato pode ser facilitado pela mudança de comportamento do polietileno de hidrofóbico para hidrofílico, permitindo que fragmentos do polímero absorvam água quando estão foto-oxidados.

Os limites de resistência à tração (LRT) do PEVAD e seus nanocompósitos estão apresentados na Figura 3.10.

Figura 3.10 – LRT do PEVAD e seus nanocompósitos, antes e após exposição ao envelhecimento natural.



Fonte: Arquivo pessoal (2016).

Os resultados de LRT para os sistemas, sem os efeitos do intemperismo, indicaram que a resistência à tração do polímero puro foi maior do que os encontrados para os nanocompósitos. Com 30 dias de exposição ao intemperismo, o PEVAD sofreu uma redução de aproximadamente 12,6%, frente aos 22% para o PEVAD/8PEgMA/10VMT e 19% para o PEVAD/6PEgMA/30VMT. Após 90 dias de exposição, essas reduções foram muito acentuadas, acima de 40%, chegando ao valor de 51% para o sistema com 3% de argila.

A combinação de temperaturas elevadas que alcançaram quase 35 °C, precipitações acumuladas de 272,4 mm, umidade relativa do ar acima de 90% e intensidade de radiação UV em níveis extremos, foram preponderantes para os danos causados nas propriedades mecânicas dos sistemas.

De acordo com Catto, *et al.* (2014), esses resultados evidenciam que as amostras dos sistemas foram submetidas a diversos tipos de degradação, tais como foto-oxidativa, térmica, hidrolítica e outras, que afetaram as propriedades mecânicas e a fragilização do material.

Sob condições de umidade, as moléculas de água penetram nas amostras, desencadeando reações de hidrólise e os resultados são ligações interfaciais mais fracas e adesões entre as cadeias poliméricas comprometidas, as quais reduzem potencialmente a resistência mecânica do material (Ridzuan, *et al.* 2016; Jacques, 2000).

Pelas análises do comportamento mecânico dos sistemas, não foi possível obter uma conclusão plausível sobre o efeito da argila vermiculita organofílica e do agente compatibilizante na degradação abiótica das amostras, devido à heterogeneidade dos resultados nas propriedades mecânicas. Entretanto, alguns trabalhos atestam que nanocompósitos poliméricos reforçados com argila degradam mais rápido que o polímero puro quando submetidos a processos foto-oxidativos. A relativa instabilidade desses materiais ao envelhecimento natural, ativado por radiação UV, pode ser atribuído à presença de metais de transição como o ferro (Fe) na composição das argilas que podem acelerar processos foto-oxidativos, ao caráter catalítico das impurezas da argila organofílica e/ou à degradação dos cátions alquilamônio presentes no sal quaternário de amônio durante o processo de organofilização (Zaidi, *et al.* 2010; Dintcheva, Al-Malaika, & La Mantia, 2009; Kumanayaka, Parthasarathy, & Jollands, 2010; Qin, *et al.* 2003).

4. CONCLUSÃO

O polietileno verde, o PE-g-MA e a argila vermiculita organofílica foram combinados para produzir nancocompósitos para possíveis aplicações externas como material de construção civil. Os materiais foram processados por meio da técnica de intercalação por fusão, utilizando-se uma extrusora monorosca para mistura e homogeneização dos constituintes e uma termoprensa hidráulica para moldagem dos corpos de prova. Neste trabalho, amostras foram expostas à ensaio de degradação abiótica durante 90 dias como forma de avaliar os efeitos das condições climáticas na morfologia e propriedades mecânicas do material.

Durante o ensaio foram monitoradas as temperaturas diárias (°C), a umidade relativa do ar (%), os níveis de precipitação (mm) e o Índice de Radiação Ultravioleta (IUV). O período de exposição foi caracterizado por elevadas temperaturas, alta umidade relativa do ar, vários dias chuvosos e intensidade de radiação atingindo níveis extremos. A combinação desses fatores provocaram modificações na estrutura do material, afetando diretamente suas propriedades.

O efeito do envelhecimento natural na morfologia do material é caracterizado pela transição da matriz polimérica de um aspecto dúctil para uma aparência mais frágil, o aparecimento de vazios, fraturas internas e a formação de esferulitos de PEVAD. Essas características são indícios de modificações físicas e químicas, causadas por degradações foto-oxidativas e hidrolíticas no material.

Em virtude disso, o desempenho mecânico dos sistemas foi diretamente afetado, ocorrendo perda nas propriedades mecânicas após exposição das amostras ao intemperismo natural. O módulo de elasticidade sofreu redução de aproximadamente 28% para todos os sistemas após 90 dias de envelhecimento natural, em virtude das tricas internas, causadas por degradações foto-oxidativas, tornando o material quebradiço. Os sistemas também sofreram redução na tensão de escoamento, porém com maiores efeitos no PEVAD, fato atribuído à água

absorvida nas superfícies degradada dos nanocompósitos que em contato com a argila, atuou como agente plastificante. O LRT foi a propriedade mecânica mais afetada pelas ações do intemperismo, tendo o sistema PEVAD/8PEgMA/1OVMT uma redução que chegou a 51%, após 90 dias de exposição. Isso é resultado de diversos tipos de degradação abiótica (foto-oxidativa, térmica, hidrolítica e entre outras) sofrida pelas amostras, que corroboraram para os danos causados nas propriedades mecânicas dos sistemas.

5. REFERÊNCIAS

American Society for Testing Materials. (2013) ASTM D5272-08: Standard Practice for Outdoor Exposure Testing of Photodegradable Plastics. Standard Practice for Outdoor Exposure Testing of Photodegradable Plastics. ASTM Standards.

American Society for Testing Materials. (2013). ASTM D1435: Standard Practice for Outdoor Weathering of Plastics. Standard Practice for Outdoor Exposure Testing of Photodegradable Plastics. ASTM Standards.

American Society for Testing Materials. (2014). ASTM D638: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. ASTM Standards.

Ammala, A., Bateman, S., Dean, K., Petinakis, E., Sangwan, P., Wong, S., Yuan, Q., Yu, L., Patrick, C., Leong, K.H. (2011). An overview of degradable and biodegradable polyolefins. *Polymer Degradation and Stability*, 36, 1015-1049.

Andrady, A. L., Hamid, S. H., Hu, X., Torikai, A. (1998). Effects of increased solar ultraviolet radiation on materials. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 46, 96-103.

Araújo, E. M., Barbosa, R., Rodrigues, A. W. B., Melo, T. J. A., Ito, E. N. (2007). Processing and characterization of polyethylene/Brazilian clay nanocomposites. *Materials Science & Engineering A*, 145-146, 141-147.

Barbosa, R., Alves, S. T., Araújo, E. M., Melo, Camino, G., Fina, A., Ito, E. N. (2013). Flammability and morphology of HDPE/clay nanocomposites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 115, 627 - 634.

- Bikiaris, D. N. (2013). Nanocomposites of aliphatic polyesters: An overview of the effect of different nanofillers on enzymatic hydrolysis and biodegradation of polyesters. *Polymer Degradation and Stability*, 1-21.
- Brasil. (2016). Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos. Disponível em: <http://satelite.cptec.inpe.br/uv/>. Acesso em: 27 dez. 2015.
- Catto, A. L., Almeida, S. H., Santana, R. M. C. (2014). Abiotic Degradation of Recycled Polymer/Wood Composites Exposed to Outdoor Applications. *Journal of Materials Science and Engineering A*, 11, 321-329.
- Dintcheva, N. T., Al-Malaika, S., & La Mantia, F.P. (2009). Effect of extrusion and photo-oxidation on polyethylene/clay nanocomposites. *Polymer degradation and stability*, 94, 1571-1588.
- Eleni, P. N., Katsavou, I., Krokida, M. K., Polyzois, G. L., Gettleman, L. (2009). Mechanical behavior of facial prosthetic elastomers after outdoor weathering. *Dental Materials*, 25, 1493-1502.
- Halliwell, S.M. (2002). Polymers in Building and Construction. *Rapra Review Reports*, 13, 10, 3-27.
- Jacques, L. F. E. (2000). Accelerated and outdoor/natural exposure testing of coatings. *Progress in Polymer Science*, 25, 1337-1362.
- Köhler-Hammer, C., Knippers, J., Hammer, M.R. (2016). Bio-based plastics for building facades. *Start-Up Creation*, 329 - 346.

- Kumanayaka, T. O., Parthasarathy, R., & Jollands, M. (2010). Accelerating effect of montmorillonite on oxidative degradation of polyethylene nanocomposites. *Polymer degradation and stability*, 95, 672-676.
- Lodi, P. C., Bueno, B. S., Vilar, O. M. (2013). The Effects of Weathering Exposure on the Physical, Mechanical, and Thermal Properties of High-density Polyethylene and Poly (Vinyl Chloride). *Materials Research*, 16, 1331-1335.
- Lucas, N., Bienaime, C., Belloy, C., Queneudec, M., Silvestre, F., Nava-Saucedo, J. (2008). Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques. *Chemosphere*, 73, 429-442.
- Ly, Y., Huang, Y., Yang, J., Kong, M., Yang, H., Zhao, J., Li, G. (2015). Outdoor and accelerated laboratory weathering of polypropylene: A comparison and correlation study. *Polymer Degradation and Stability*, 112, 145-159.
- Mesquita, P. J. P., Araújo, R. J., Carvalho, L. H., Alves T. S., Barbosa, R. (2016). Thermal evaluation of PHB/PP-g-MA blends and PHB/PP-g-MA/vermiculite bionanocomposites after biodegradation test. *Polymer engineering and science*, 56, 555 – 560.
- Montagna, L. S., Catto, A. L., Forte, M. M. C., Santana, R. M. C. (2016). Biodegradation of PP films modified with organic pro-degradant: Natural ageing and biodegradation in soil in respirometric test. *Polyolefins Journal*, 3, 1, 59-68.
- Montagna, L. S., Santana, R. M. C. (2012) . Influência da radiação solar na degradação do polipropileno. IN: Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente, 3, 2012, Bento Gonçalves. Anais... Bento Gonçalves: Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente. 7 p.

Passador, F.R., Backes, E. H., Travin. D. R., Ruvolo Filho, A., Pessan, L. A. (2013). Nanocompósitos de Blendas HDPE/LLDPE e OMMT – Parte I: Avaliação das Propriedades Termo-mecânicas e da Resistência ao Intemperismo. *Polímeros*, 23, 4, 521-530.

Qin, H., Zhao, C., Zhang, S., Chen., Yang, M. (2003). Photo-oxidative degradation of polyethylene/montmorillonite nanocomposite. *Polymer Degradation and Stability*, 81, 497-500.

Ridzuan, M. J., M., Majid, M. S. A., Afendi, M., Azduwin, K., Amin, N. A. M., Zahri, J. M., Gibson, A. G. (2016). Moisture absorption and mechanical degradation of hybrid Pennisetum purpureum/glass-epoxy composites. *Composite Structures*, 141, 110-116.

Santos, F. F., & Silveira, A. L. R. C. (2009) . Análise da eficiência energética de edifícios da Universidade Federal do Piauí. IN: Encontro Nacional de Conforto no Ambiente Construído e Encontro Latino Americano de Conforto no Ambiente Construído, 9, 6, 2009, Natal. Anais... Natal: ENCAC e ELACAC. 10 p.

Santos, F. F., & Silveira, A. L. R. C. (2011) . O desempenho térmico de lajes de concreto expostas à radiação solar em Teresina-PI. IN: Encontro Nacional de Conforto no Ambiente Construído e Encontro Latino Americano de Conforto no Ambiente Construído, 10, 7, 2011, Búzios. Anais... Búzios: ENCAC e ELACAC. 8 p.

Valadez-González, A. & Veleza, L. (2004). Mineral filler influence on the photo-oxidation mechanism degradation of high density polyethylene. Part II: natural exposure test. *Polymer Degradation and Stability*, 83, 139-148.

Yakimets, I., Lai, D., & Guigon, M. (2004). Effect of photo-oxidation cracks on behaviour of thick polypropylene samples. *Polymer Degradation and Stability*, 86, 59-67.

Yang, R., Liu, Y., Yu, J., Wang, K. (2006). Thermal oxidation products and kinetics of polyethylene composites. *Polymer Degradation and Stability*, 91, 1651-1657.

Yang, R., Yu, J., Liu, Y., Wang, K. (2005). Effects of inorganic fillers on the natural photo-oxidation. *Polymer Degradation and Stability*, 88, 333-340.

Zaidi, L., Kaci, M., Bruzaud, S., Bourmaud, A., Grohens, Y. (2010). Effect of natural weather on the structure and properties of polylactide/Cloisite 30B nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 95, 1751-1758.

Zhao, C., Qin, H., Gong, F., Feng, M., Zhang, S., Yang, M. (2005). Mechanical, thermal and flammability properties of polyethylene/clay nanocomposites. *Polymer degradation and stability*, 87, 183 - 189.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos reforçados com argila é uma tecnologia relativamente recente, apresentando potencial de aplicação em diversos campos e seguimentos da indústria. A literatura relata que esses materiais exibem propriedades significativamente melhoradas, por meio de baixos teores de cargas, quando comparados com o polímero puro. Entretanto, muitos aspectos relacionados ao total domínio dessa área do conhecimento ainda precisam ser elucidados, principalmente os relacionados aos meios de como conseguir o aprimoramento das propriedades desejadas para uma determinada finalidade.

Isso acontece devido à grande quantidade de parâmetros existentes para a produção dos nanocompósitos, como por exemplo, o tipo de matriz polimérica e argila, técnica e tipo de compatibilizante, tensoativo e método de organofilização, técnica de processamento e modelos de equipamentos adotados. Esses fatores influenciam fortemente nas propriedades finais do material. Além disso, os parâmetros adotados para o desenvolvimento de um determinado nanocompósito, podem ainda influenciar na intensidade de degradação sofrida por esses materiais, quando expostos ao envelhecimento natural, atuando ora como catalisadores ou como estabilizantes.

Diante do exposto, apesar das propriedades não terem sido satisfatórias, na sua maior parte, para os nanocompósitos analisados, esses materiais podem representar um grande avanço como materiais de construção civil, entretanto seu processamento e suas propriedades para este fim devem ser continuamente estudadas.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Substituir o PE verde por outras matrizes poliméricas que contenham grupos polares em sua estrutura, como PVC verde ou PVC reciclado;
- Utilizar argila vermiculita expandida ou argila vermelha de resíduos de construção civil como reforço nos nanocompósitos;
- Processar os nanocompósitos estudados em extrusora dupla-rosca e moldá-los por injeção;
- Caracterizar os nanocompósitos por espectroscopia de infravermelho (FTIR) e difração de raios X (DRX);
- Analisar a inflamabilidade dos nanocompósitos desenvolvidos por meio do ensaio de Cone Calorímetro;
- Comparar os resultados de análises térmicas, TGA e DSC, em atmosfera inerte com os resultados dos testes em atmosfera oxidante;
- Avaliar a degradação abiótica em tempos maiores de exposição, compreendendo os períodos quente-úmido e quente-seco da cidade de Teresina;
- Fazer o acompanhamento da degradação abiótica por outras técnicas como ensaio de dureza, ensaio de flexão, TGA, DSC e DRX e FTIR.
- Realizar teste de absorção de água para a matriz polimérica pura e seus nanocompósitos, antes e após a exposição à degradação abiótica;
- Avaliar a molhabilidade da superfície dos nanocompósitos por meio do ângulo de contato;
- Averiguar o envelhecimento acelerado dos nanocompósitos e comparar os resultados com os de exposição ao envelhecimento natural.

APÊNDICES

APÊNDICE A – Etapas do beneficiamento e organofilização da vermiculita

Etapas do beneficiamento e organofilização da vermiculita: (a) beneficiamento inicial da argila, (b) sal de amônio, argila vermiculita e água destilada, (c) agitação mecânica da solução, (d) filtração da solução e (e) argila organofilizada retida no filtro.



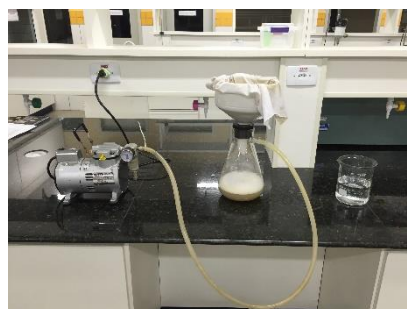
(a)



(b)



(c)



(d)

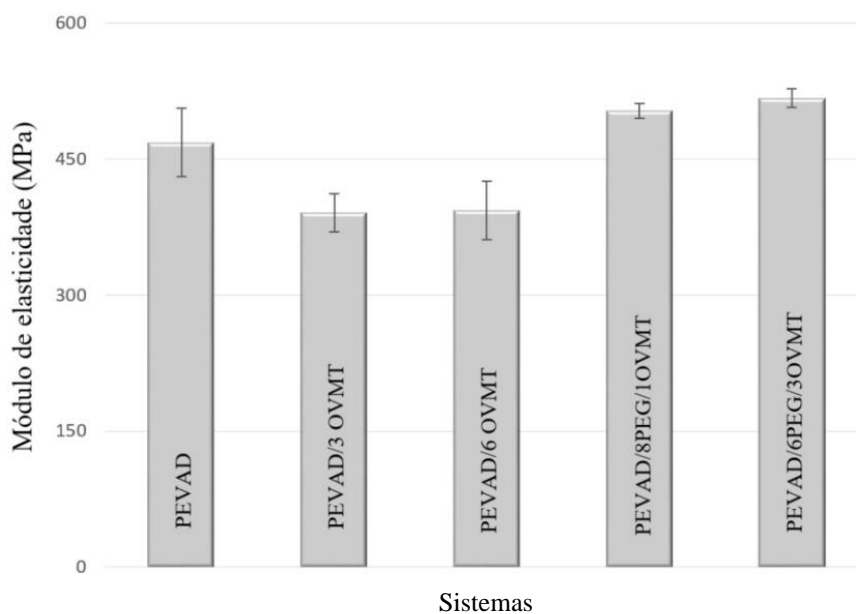


(e)

Fonte: Arquivo pessoal (2016).

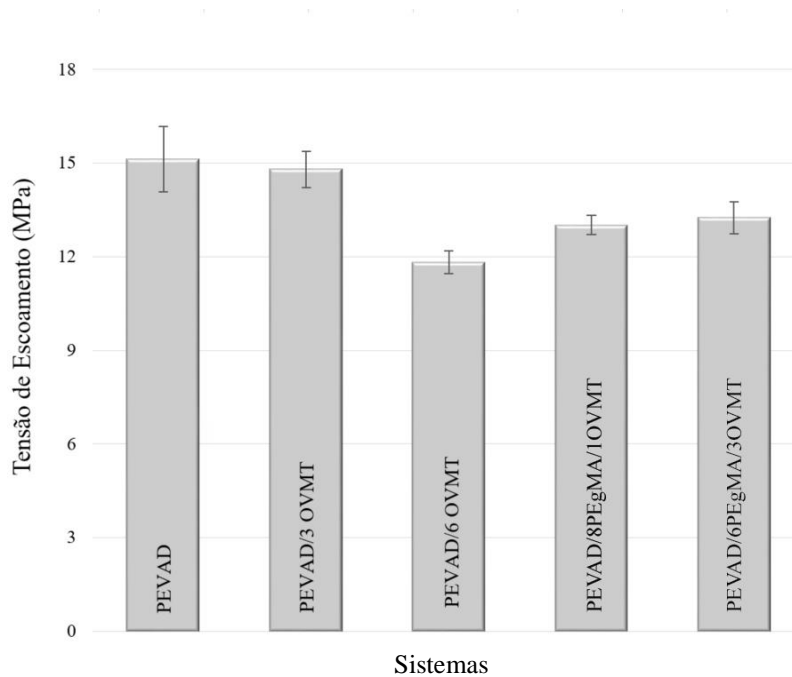
APÊNDICE B – Gráficos das propriedades mecânicas do PEVAD e seus nanocompósitos.

- Módulo de elasticidade do PEVAD e seus nanocompósitos.



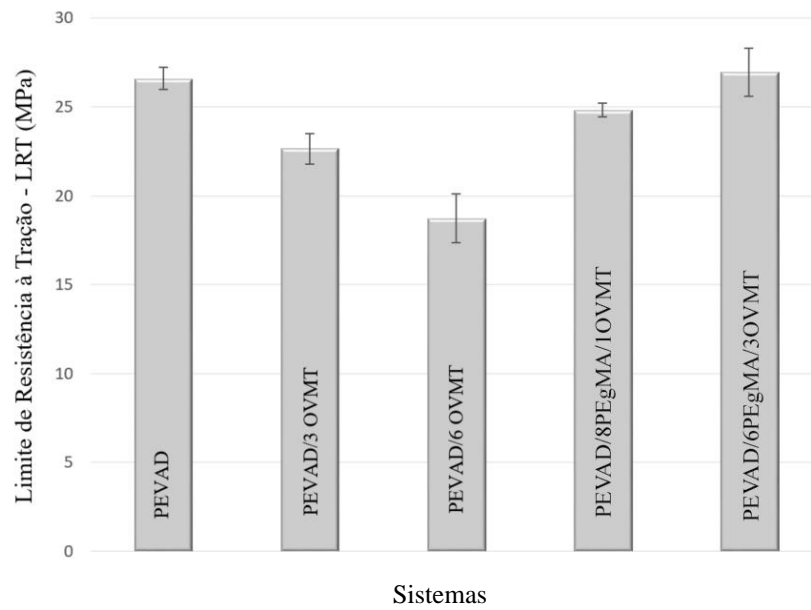
Fonte: Arquivo pessoal (2016).

- Figura 10 – Tensão de escoamento do PEVAD e seus nanocompósitos.



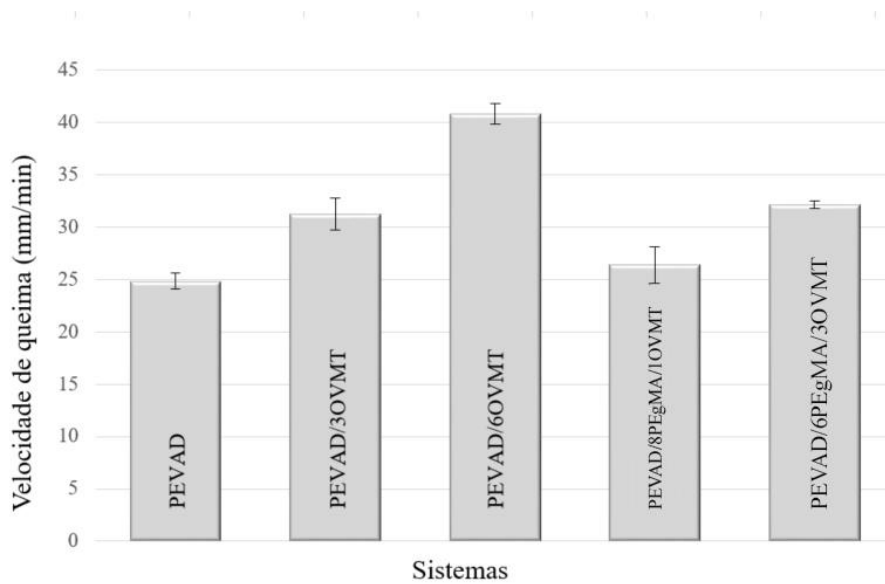
Fonte: Arquivo pessoal (2016).

- Figura 11 – LRT do PEVAD e seus nanocompósitos.



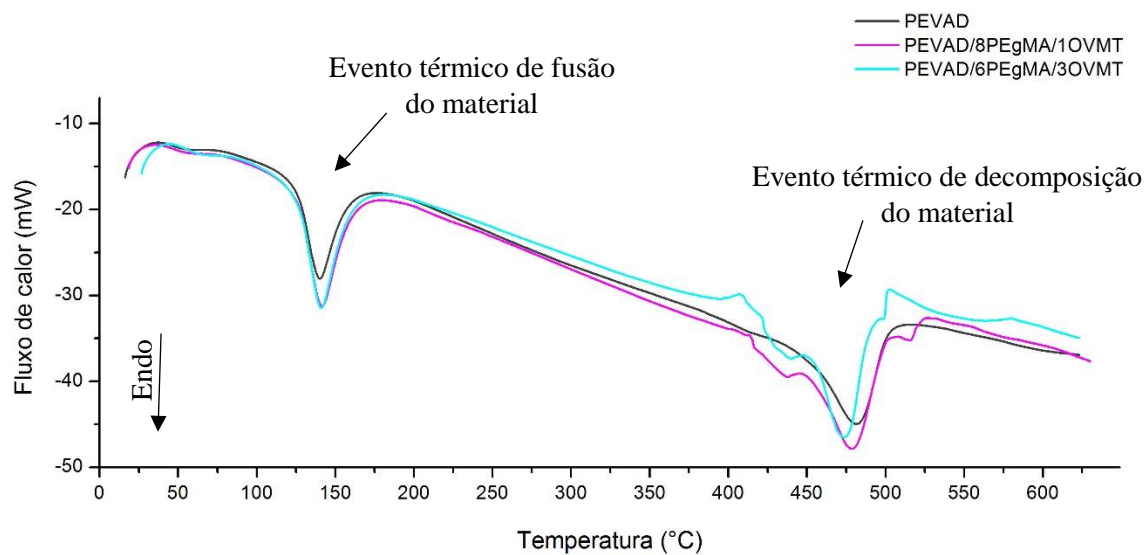
Fonte: Arquivo pessoal (2016).

APÊNDICE C – Gráfico do teste de inflamabilidade do PEVAD e seus nanocompósitos.



Fonte: Arquivo pessoal (2016).

APÊNDICE D – Curvas DSC do PEVAD e seus nanocompósitos.



Fonte: Arquivo pessoal (2016).