



Juliana Marques Resende

**Nanocompósitos com matriz de polietileno
de alta densidade (PEAD) reforçados por
nanofolhas de titanatos sintetizadas a
partir das areias minerais ilmeníticas**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Dissertação apresentada como requisito parcial
para obtenção do título de Mestre pelo Programa
de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e
Processos Químicos e Metalúrgicos do
Departamento de Engenharia Química e de
Materiais da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Bojan Marinkovic

Rio de Janeiro
Setembro de 2014



JULIANA MARQUES RESENDE

**Nanocompósitos com matriz de polietileno
de alta densidade (PEAD) reforçados por
nanofolhas de titanatos sintetizadas a
partir das areias minerais ilmeníticas**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais do Centro Técnico e Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Bojan Marinkovic

Orientador e Presidente

Departamento de Engenharia de Materiais – PUC Rio

Prof José Roberto Moraes d’Almeida

Departamento de Engenharia de Materiais – PUC Rio

Profa. Daniella Regina Mulinari

UniFOA

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico – PUC Rio

Rio de Janeiro, 11 de setembro de 2014.

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

Juliana Marques Resende

Engenheira Ambiental formada pelo Centro Universitário de Volta Redonda – UniFOA, Volta Redonda, Rio de Janeiro, 2011.

Ficha Catalográfica

Resende, Juliana Marques

Nanocompósitos com matriz de polietileno de alta densidade (PEAD) reforçados por nanofolhas de titanatos sintetizadas a partir das areias minerais ilmeníticas / Juliana Marques Resende ; orientador: Bojan Marinkovic. – 2014.

94 f. : il. (color.) ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia de Materiais, 2014.

Inclui bibliografia

CDD: 620.11

Agradecimentos

Agradeço a Deus, por me dar força e suporte para nunca desistir dos meus objetivos.

À minha família, pelo exemplo, referência, preocupação, apoio, carinho e dedicação, sendo a base de tudo. Especialmente aos meus pais, Renato e Danise, e minha irmã Fernanda.

Ao meu orientador Professor Bojan Marinkovic pela orientação, ensinamentos e confiança. E à toda equipe, incluindo as alunas por ele orientadas durante esse período, formando uma equipe sólida e exemplar. E em especial à minha “coorientadora do coração” Patrícia Pontón.

Aos professores que compõem a banca, Prof^a. Daniella Regina Mulinari e Prof. José Roberto d’Almeida.

À PUC-Rio e à CAPES pelo apoio financeiro.

Aos amigos que estiveram ao meu lado durante esta caminhada, e a todos que contribuíram de alguma maneira para que este trabalho pudesse ser realizado.

Resumo

Resende, Juliana Marques; Marinkovic, Bojan. **Nanocompósitos com matriz de polietileno de alta densidade (PEAD) reforçados por nanofolhas de titanatos sintetizados a partir das areias minerais ilmeníticas**. Rio de Janeiro, 2014. 94p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

No intuito de desenvolver novas abordagens para a redução do coeficiente de expansão térmica (CTE) em PEAD, um polímero termoplástico largamente usado em geomembranas onde seu alto CTE contribui para a redução de seu desempenho, titanatos em camadas na forma de nanofolhas foram testados pela primeira vez como os aditivos com esta função. Nanofolhas de titanatos foram sintetizadas a partir de tratamento hidrotérmico alcalino de areias ilmeníticas e foram funcionalizadas com viniltrimetoxisilano (VTMS), visando melhorar a compatibilidade com a matriz PEAD, ou organofilizadas com cloreto de dimetildioctadecilamonio (2C18), para promover a esfoliação/intercalação destas nanocargas no polímero. Posteriormente, estas nanocargas modificadas foram caracterizadas por termogravimetria, espectroscopia de infravermelho, análise de área superficial, análise de CHN, difração de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão. Os nanocompósitos foram fabricados por microextrusão e microinjeção com porcentagens mássicas de carga de 0,5% a 10%, em séries denominadas BRANCA, VTMS, VTMS reativa e 2C18. Finalmente os nanocompósitos foram caracterizados através de ensaios de tração, termogravimetria, dilatométrica e microscopia eletrônica de transmissão. Os resultados obtidos na caracterização das nanofolhas permitiram verificar a incorporação do VTMS na superfície por meio de ligações primárias. A modificação com 2C18 foi realizada pela primeira vez neste tipo de material, como foi conferido por difração de raios-X pelo incremento no espaçamento da distância interlamelar. As séries BRANCA e VTMS apresentaram um

incremento no módulo de elasticidade e na ductilidade, porém a tensão no escoamento incrementou apenas para o compósito com 0,5 % da série BRANCA e para o compósito com 2% da série VTMS. As séries VTMS reativa e 2C18 mostraram redução no módulo de elasticidade e ductilidade. A tensão no escoamento aumentou para o compósito da série VTMS Reativa 0,5%, diminuiu para os compósitos 0,5 e 2% da série 2C18 e permaneceu similar ao PEAD para os outros compósitos destas séries. O compósito que apresentou melhores propriedades foi o VTMS 2% com um aumento em torno de 14% no módulo de elasticidade, de ~3% na tensão no escoamento e de ~16% na ductilidade. A adição das nanofolhas não alterou significativamente as propriedades de estabilidade térmica da matriz e apresentou decréscimo do CET para a série VTMS 2%. O grau de cristalinidade variou apresentando aumento máximo de ~14% na série VTMS 0,5% e redução máxima de ~20% na série 2C18 2%.

Palavras-chave

Geomembranas; nanofolhas de titanatos; nanocompósitos; PEAD; funcionalização; organofilização.

Abstract

Resende, Juliana Marques; Marinkovic, Bojan (Advisor). **High density polyethylene (HDPE) nanocomposites reinforced by titanates nanosheets synthesized from ilmenitic mineral sands**. Rio de Janeiro, 2014. 94p. MSc. Dissertation - Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

In order to develop new approaches to the reduction of the coefficient of thermal expansion (CTE) in HDPE, a thermoplastic polymer widely used in geomembranes where its high CTE contributes to the reduction of its performance, in the form of layered titanates nanosheets were tested for the first time as additives with this function. Titanates nanosheets were synthesized from hydrothermal treatment of alkaline ilmenitic sands and were functionalized with vinyl trimethoxy silane (VTMS), to improve compatibility with the HDPE matrix, or organophilized with dimethyl dioctadecyl ammonio chloride (2C18), to promote the exfoliation/intercalation of these nanofiller in the polymer. Subsequently, these modified nanofiller were characterized by infrared spectroscopy, thermogravimetry, surface area analysis, CHN analysis, x-ray diffraction and transmission electron microscopy. The nanocomposites were manufactured by microextrusion and microinjection with mass percentages of 0,5% to charge 10%, in weight, denominated series VTMS, reactive VTMS and 2C18. Finally the nanocomposites were characterized by tensile, thermogravimetry, dilatometry and transmission electron microscopy. The results obtained in the characterization of nanosheets allowed to check the incorporation of VTMS on the surface by means of primary links. The modifications with 2C18 was performed for the first time this type of material, as was conferred by x-ray diffraction by the increase in the distance interlamellar spacing. The series BRANCA and VTMS presented an increase in modulus of elasticity and ductility, however the voltage in outlets increased only to composite with 0,5% BRANCA and series for the composite with 2% VTMS

series. VTMS series reactive and 2C18 showed a reduction in ductility and modulus. The tension in the flow increased to the series VTMS Reactive composite 0,5%, decreased to the composites 2 and 0,5% 2C18 series and remained similar to HDPE for the other composites of these series. Composite who presented best properties was the VTMS 2% with an increase around 14% in modulus, ~ 3% on voltage in outlets and ~ 16% on ductility. The addition of nanofolhas did not alter significantly the thermal stability properties of the array and fell of the CET for the series VTMS 2%. The degree of crystallinity ranged showing maximum increase of ~ 14% on 0,5% VTMS series and maximum reduction of ~ 20% in 2% 2C18 series.

Keywords

Geomembranes; titanates nanosheets; nanocomposites; HDPE; functionalization; organofilization.

Sumário

1 Introdução	16
2 Revisão Bibliográfica	17
2.1. Nanocompósito de polietileno de alta densidade	17
2.1.1. Generalidades	17
2.1.2. Métodos de fabricação de nanocompósitos	19
2.1.3. Microestruturas dos nanocompósitos	20
2.2. Aplicações dos nanocompósitos em geomembranas	21
2.3. Polietileno de alta densidade	23
2.4. Nanocargas utilizadas na fabricação de nanocompósitos	24
2.4.1. Nanofolhas de titanatos sintetizadas a partir de areias ilmeníticas	24
2.4.2. Semelhanças entre a estrutura lamelar das nanofolhas e a argila bentonita	27
2.5. Funcionalização de nanocargas com agentes de acoplamento silano	29
2.6. Organofilização de nanocargas com sais quartenários de amônio	31
2.7. O efeito “Nano” sobre as propriedades dos compósitos	34
2.8. Tipos de interação entre os componentes do compósito	35
3 Objetivos	39
3.1. Objetivo geral	39
3.2. Objetivos específicos	39
4 Materiais e Métodos	40
4.1. Síntese das nanofolhas	40

4.2. Funcionalização das nanofolhas	41
4.3. Organofilização das nanofolhas	43
4.4. Caracterização das nanofolhas	44
4.4.1. Análise termogravimétrica	45
4.4.2. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	45
4.4.3. Análise de área superficial específica	45
4.4.4. Fotometria de chama	46
4.4.5. Análise elementar de CHN	46
4.4.6. Difração de raios X (DRX)	46
4.4.7. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	47
4.5. Fabricação dos nanocompósitos	47
4.6. Caracterização dos nanocompósitos	49
4.6.1. Ensaio de tração	49
4.6.2. Análise térmica simultânea	50
4.6.3. Dilatometria	51
4.6.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	51
 5 Resultados e Discussão	 52
5.1. Caracterização das nanofolhas virgens, funcionalizadas e organofilizadas	52
5.1.1. Análise Termogravimétrica (TGA)	52
5.1.2. Espectroscopia de FTIR	55
5.1.3. Análise de área superficial específica	58
5.1.4. Fotometria de chama	59
5.1.5. Análise elementar de CHN	59
5.1.6. Difração de raios-X (DRX)	61
5.1.7. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	64
5.2. Caracterização dos compósitos	65
5.2.1. Ensaio de Tração	65
5.2.2. Análise térmica simultânea	70
5.2.3. Dilatometria	74
5.2.4. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	76

6 Conclusões	79
7 Sugestões de trabalhos futuros	80
8 Referências Bibliográficas	81
9 Apêndice	89
9.1. Cálculo da quantidade de VTMS utilizada na funcionalização	89
9.2. Cálculo da quantidade de sal utilizada em miliequivalente grama	89
9.3. Cálculo da quantidade de VTMS enxerta durante a funcionalização	90
9.4. Cálculo da quantidade de 2C18 enxerta durante a organofilização	90
9.5. Gráficos tensão vs. deformação dos compósitos	91
9.6. Resultados ensaio de tração	93

Lista de figuras

Figura 1 - Comportamento do módulo de elasticidade dos materiais	18
Figura 2 - Tipos de estruturas dos compósitos reforçados com nanocargas	20
Figura 3 - Modelos de estrutura de (a) trititanato (b) lepidocrocita	25
Figura 4 - Modelo da estrutura cristalina da ilmenita	25
Figura 5 - EDS/STEM das nanofolhas aglomeradas e respectivos mapas de Fe e Ti	26
Figura 6 - Esquema de hidratação da MMT.	28
Figura 7 - Representação da hidratação das montmorillonitas cálcica e sódica.	29
Figura 8 (a) Estrutura geral de um agente de acoplamento bifuncional silano (b) Estrutura do viniltrimetoxissilano (VTMS)	30
Figura 9 - Mecanismo de funcionalização das nanofolhas com VTMS	31
Figura 10 - Fórmula molecular (a), e estrutural (b) do 2C18.	32
Figura 11 - Processo de organofilização das nanofolhas com 2C18.	33
Figura 12 – Esquema da síntese de argilas organofílicas	34
Figura 13 - Baixa molhabilidade e entrelaçamento mecânico entre nanofolhas e as cadeias de PEAD na série Branca.	36
Figura 14 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da fratura de compósitos à base de náilon 11 com TTNTs (a) virgens e (b) funcionalizadas com agente de acoplamento silano	36
Figura 15 - Interação física por meio de entrelaçamento mecânico entre nanofolhas funcionalizadas com VTMS e PEAD na série VTMS	37
Figura 16 - Interação química entre nanofolhas funcionalizadas e PEAD na série VTMS Reativa.	38
Figura 17 - Fórmula molecular do peróxido de dicumilo.	38
Figura 18 - Interação física entre nanofolhas e PEAD na série 2C18	38
Figura 19 - Esquema de síntese das nanofolhas	41
Figura 20 - Esquema de funcionalização das nanofolhas.	42

Figura 21 - Espaçamentos basais d(001) para uma argila MMT em função da concentração do sal quaternário.	43
Figura 22 - Esquema de organofilização das nanofolhas.	44
Figura 23 - Séries de nanocompósitos fabricados	48
Figura 24 - Tempo de meia vida do DCUP versus temperatura	49
Figura 25 - Dimensões do corpo de prova para ensaio de tração	50
Figura 26 - Curvas termogravimétricas das nanofolhas antes e depois da (a) funcionalização; (b) organofilização.	53
Figura 27 - Espectros de FTIR das nanofolhas virgens, funcionalizadas com VTMS e organofilizadas com 2C18	56
Figura 28 - Espectro de FTIR das nanofolhas virgens e funcionalizadas nas faixas (a) 3000 – 2800 cm ⁻¹ e (b) 1450 – 800 cm ⁻¹	56
Figura 29 - Espectro de FTIR das nanofolhas virgens e organofilizadas nas faixas (a) 3000 – 2800 cm ⁻¹ e (b) 1600 – 600 cm ⁻¹	57
Figura 30 - Difratoograma das amostras: (a) precursor: areia ilmenítica moída; (b) nanofolhas virgens, funcionalizadas e organofilizadas.	62
Figura 31 - Gráfico dos teores das distâncias interlamelares das nanofolhas organofilizadas.	63
Figura 32 - Micrografias obtidas por MET das nanofolhas virgens (a) vista frontal (b) vista lateral.	64
Figura 33 - (a) Imagem de MET das nanofolhas virgens e (b) espectro de EDS.	65
Figura 34 - Módulo de elasticidade (E) dos compósitos fabricados em função da porcentagem de nanofolhas.	66
Figura 35 - Tensão no escoamento dos compósitos fabricados em função da porcentagem de nanofolhas.	66
Figura 36 - Ductilidade dos compósitos fabricados em função da porcentagem de nanofolhas.	67
Figura 37 - Curva tensão-deformação do PEAD e VTMS 2%.	69
Figura 38 - Temperatura T ₃₅ para os compósitos.	71

Figura 39 - Gráfico de variação do CET em variação da concentração de carga	75
Figura 40 - Micrografias obtidas por MET do compósito da VTMS 2% (a-b) aglomerados menores que 100 nm; (c) Aglomerado maior que 100 nm; (d) magnificação do aglomerado da imagem (c).	77
Figura 41 - Análise de EDS do aglomerado da Figura 40(c).	78
Figura 42 Micrografias obtidas por MET do compósito da série 2C18 2%.	78
Figura 43 – Gráficos tensão vs. Deformação dos compósitos da série branca	91
Figura 44 – Gráficos tensão vs. deformação dos compósitos da série branca	91
Figura 45 – Gráficos tensão vs. Deformação dos compósitos da série branca	92
Figura 46 – Gráficos tensão vs. deformação dos compósitos da série branca	92

Lista de tabelas

Tabela 1 - Principais características do PEAD	24
Tabela 2 - Estruturas lepidocrocita das nanofolhas de ilmenita	26
Tabela 3 Parâmetros utilizados na microextrusão e microinjeção	47
Tabela 4 - Porcentagens de perda de massa devidas à desidratação, decomposição dos agentes modificadores e desidroxilação das nanofolhas.	53
Tabela 5 - Área superficial específica das nanofolhas virgens e modificadas.	58
Tabela 6 - Teores de Na ⁺ obtidos através do ensaio de fotometria de chama.	59
Tabela 7 - Resultados da análise de CHN das nanofolhas virgens, funcionalizadas e organofilizadas.	59
Tabela 8 Comparação dos comportamentos mecânicos dos compósitos.	68
Tabela 9 – Temperatura de degradação e T ₃₅ ^o C dos materiais	71
Tabela 10 – Valores de temperatura de fusão, entalpia e grau de cristalinidade dos materiais.	72
Tabela 11 – CET dos compósitos	74
Tabela 12 – Valores de Módulo de Elasticidade, desvio padrão e variações dos compósitos	93
Tabela 13 – Valores de Tensão no Escoamento, desvio padrão e variações dos compósitos	93
Tabela 14 – Valores de Ductilidade, desvio padrão e variações dos compósitos	94

1

Introdução

Nanocompósitos de matriz polimérica reforçados com nanopartículas inorgânicas têm atraído grande interesse industrial e acadêmico, devido à melhora significativa nas propriedades mecânicas, térmicas, reológicas, de barreira e de retardo ao fogo das matrizes poliméricas, atingida para níveis de nanocarga baixos ($< 10\%$ em peso), quando comparados com os compósitos convencionais reforçados com partículas de tamanho micrométrico.

Este tipo de nanocompósitos combina as funcionalidades das matrizes poliméricas, tais como a baixa densidade e facilidade de processamento e com a característica única das nanopartículas inorgânicas que é a alta área superficial. De fato, estes novos materiais deveriam se beneficiar a partir da sinergia entre as nanopartículas e as cadeias de polímero que estão em escalas de comprimento similares e da grande quantidade de área interfacial em relação ao volume do material [1,2].

Atualmente, pesquisas sobre a preparação dos nanocompósitos e suas propriedades vem ganhando destaque. Em geral, nanocargas de silicatos em camadas (argilas) são modificadas quimicamente para melhorar sua dispersão e interação com a matriz polimérica. A literatura tem relatado a eficiência da modificação da argila montmorillonita (MMT) com compatibilizantes para melhorar a esfoliação de suas camadas na produção de nanocompósitos [3].

Geralmente os nanocompósitos apresentam redução do coeficiente de expansão térmica linear (CET) quando comparado ao PEAD virgem. Esta é uma característica que pode direcionar a utilização desses materiais em geomembranas. A redução do CET inibiria a formação de rugas geradas a partir da expansão da manta impermeabilizante e evitaria a falha do material.

Para que as partículas atuem como agentes de reforço eficazes, alguns requisitos devem ser cumpridos, como boa interação entre os componentes e distribuição homogênea do reforço na matriz polimérica.

2

Revisão Bibliográfica

2.1.

Nanocompósito de polietileno de alta densidade

2.1.1.Generalidades

Um material compósito é a combinação de pelo menos duas fases diferentes, com interfaces distintas, objetivando melhora das propriedades. Geralmente a fase contínua é denominada matriz, enquanto a fase dispersa é chamada reforço. Sendo assim, nanocompósito é uma classe de compósitos onde pelo menos uma das dimensões da fase dispersa apresenta tamanho nanométrico e inferior a 100 nanômetros [4].

Dentre as diversas matrizes poliméricas, o PEAD tem sido muito utilizado principalmente pelas propriedades térmicas, mecânicas e também pela versatilidade de fabricação.

Uma das vantagens dos nanocompósitos está relacionada à quantidade de reforço inserido. Enquanto nos compósitos tradicionais a quantidade de reforço encontra-se frequentemente entre 10% a 40% em peso, nos nanocompósitos essa quantidade limita-se até 10%.

Sabe-se que as propriedades do compósito são sensíveis as diversas propriedades do reforço principalmente pela forma, tamanho, distribuição e interação com a matriz polimérica. Para que o nanocompósito tenha um bom desempenho, é necessário que haja uma dispersão uniforme das nanopartículas na matriz polimérica, além de adequada interação entre os componentes, uma vez que a formação de aglomerados de nanopartículas pode levar a falha do material ou a propriedades inferiores às desejadas. Essa dispersão uniforme de nanopartículas tem sido um desafio e objeto de muitas pesquisas [5, 6, 7, 8].

A compatibilidade entre os componentes e os métodos de fabricação são fatores muito importantes para a produção de nanocompósitos. Sabe se que as forças de cisalhamento facilitam a quebra dos aglomerados grandes, enquanto que

a extensão da esfoliação das nanocargas lamelares é determinada pela compatibilidade entre os componentes e pela distância interlamelar. Essa distância pode ser determinada adicionalmente pela inserção de sais orgânicos, visto que uma eventual expansão do espaço entre as lamelas ou galerias reduz as interações químicas secundárias, facilitando esfoliação por ação das forças cisalhantes.

Os nanocompósitos produzidos a partir de materiais lamelares (ex.: argilas) podem apresentar também um confinamento das cadeias poliméricas dentro das galerias das nanocargas lamelares formando nanocompósitos intercalados apresentando propriedades substancialmente diferentes dos microcompósitos poliméricos convencionais [9].

Pesquisas demonstram obtenção de excelentes propriedades mecânicas, como por exemplo, o aumento de 40% da resistência à tração em nanocompósitos poliméricos com 5% de argila [4].

Como observado na Figura 1, uma das vantagens de fabricar nanocompósitos de matriz polimérica reforçados com nanocargas cerâmicas é o incremento do módulo de elasticidade, entre outras propriedades mecânicas, podendo atingir valores semelhantes aos metais, porém com menores densidades.

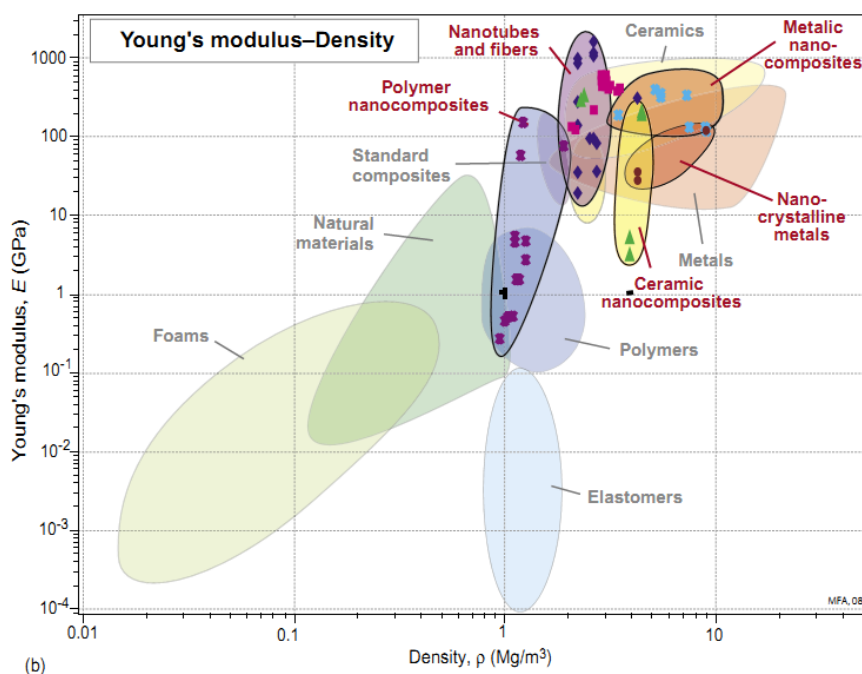


Figura 1 - Comportamento do módulo de elasticidade dos materiais [10]

2.1.2. Métodos de fabricação de nanocompósitos

O método de fabricação tem influência direta sobre as propriedades do novo material, pois é nesta etapa que se consegue a dispersão uniforme das nanocargas na matriz. Isto é um pré-requisito geral para a obtenção de características mecânicas e físicas desejadas. Por isso, é necessário o desenvolvimento de técnicas e métodos eficazes para se conseguir a nanodispersão [6]. Esses métodos podem ser de polimerização *in situ*, método sol-gel e mistura direta.

A polimerização *in situ* consiste na inserção do monômero dentro das galerias da argila seguido do processo de polimerização, levando à formação do polímero já entre as camadas intercaladas. A polimerização é iniciada através da utilização de um catalisador, existindo a possibilidade de ocorrer a reordenação das camadas da argila e perda da estrutura esfoliada quando a resina é processada [11, 12, 13, 14].

O método sol-gel baseia-se no uso de um precursor que é hidrolisado, em contato com água, envolvendo reações de policondensação levando à formação de um sol, cujas partículas são entrecruzadas causando a transição sol-gel. Em nanocompósitos, o procedimento ideal para a formação de redes interpenetrantes entre o polímero e a nanocarga, é a utilização de polímeros dissolvidos em água ou em solventes orgânicos [14]. As vantagens desse método incluem a baixa temperatura de síntese, versatilidade de controle sobre a natureza da interface orgânico-inorgânico, bem como a conveniência da introdução de novas propriedades nos materiais resultantes [11, 14].

Os nanocompósitos também podem ser obtidos através de mistura direta, por extrusão. Na extrusão, o polímero é fundido e homogeneizado com a nanocarga através da força cisalhante exercida pelas roscas dentro do barril, com velocidade e temperatura controladas. Após a homogeneização, o material é encaminhado à etapa de injeção, onde obtém o formato desejado através de molde. Este é um método eficaz para a produção em massa de nanocompósitos, no entanto, a dispersão homogênea das nanopartículas no polímero é um desafio, devido às nanopartículas possuírem elevada superfície e tenderem a se aglomerar [11, 14, 15].

2.1.3. Microestruturas dos nanocompósitos

Três principais tipos de microestruturas podem ser obtidas quando nanocargas lamelares são utilizadas como fase dispersa e que dependem da interação entre os componentes, Figura 2. Para melhorar a interação entre os componentes, utiliza-se a modificação com agentes compatibilizantes tanto na superfície das nanocargas, quanto nas resinas poliméricas que proporcionam um aumento de afinidade química e estrutural entre os componentes [13, 16].

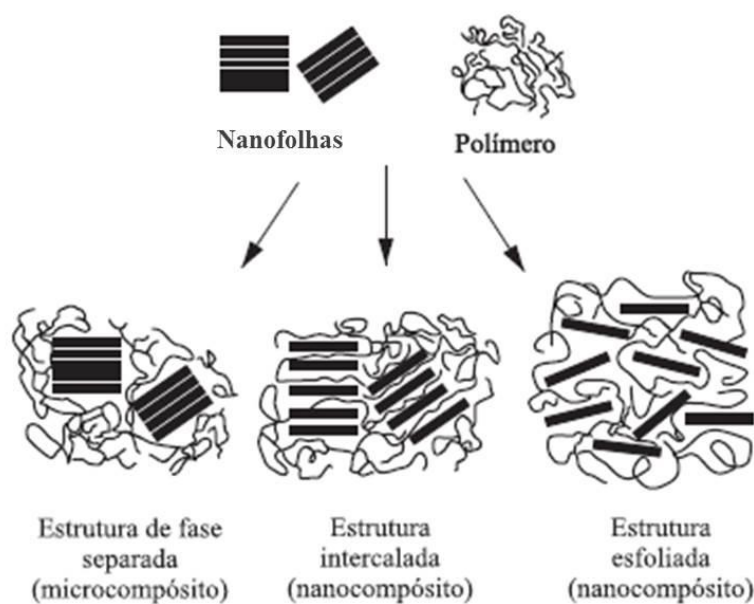


Figura 2 - Tipos de estruturas dos compósitos reforçados com nanocargas [17]

A microestrutura de fase separada (microcompósito) ocorre quando as cadeias poliméricas não intercalam as camadas de argila levando à obtenção de uma estrutura de propriedades similares às de um compósito convencional com a fase dispersa de tamanhos micrométricos. A microestrutura intercalada é quando as cadeias poliméricas são intercaladas entre as camadas de argila formando uma estrutura multicamada bem ordenada que apresenta propriedades superiores à de um compósito convencional, enquanto na microestrutura esfoliada a argila é completa e uniformemente dispersa em uma matriz polimérica, maximizando as

interações polímero-argila e levando a significativas melhorias nas propriedades físicas e mecânicas [17].

A uniforme dispersão da nanocarga na matriz polimérica produz uma larga interação interfacial, o que representa a característica peculiar do nanocompósito e o diferencia de um compósito convencional. Os nanocompósitos apresentam melhores propriedades mecânicas, térmicas, de barreira e retardação à chama quando comparados à matriz pura e aos compósitos convencionais [18].

2.2.

Aplicações dos nanocompósitos em geomembranas

A melhora das propriedades em nanocompósitos possibilita um leque de aplicações, dentre as quais destacamos a utilização em materiais geossintéticos, especificamente em geomembranas, que possuem uma ampla gama de aplicações, sendo utilizadas atualmente em engenharia civil e geotécnica, incluindo rodovias, aeroportos, ferrovias, aterros sanitários, estruturas de contenção, reservatórios, canais, barragens, proteção das margens e de engenharia costeira [19].

Geomembranas são membranas impermeáveis ou de baixíssima permeabilidade, de espessura e largura variáveis, que são utilizadas basicamente para a contenção. São compósitos fabricados de PEAD (96 a 97,5%), negro de fumo (2 a 3%) e outros aditivos (0,5 a 1%), tais como estabilizantes e antioxidantes. A função do negro de fumo é, basicamente, aumentar a resistência a raios ultravioleta (UV). Já os aditivos conferem propriedades de estabilização térmica e antioxidante [20].

A seleção de uma geomembrana depende da sua aplicação. Geomembranas de PEAD têm sido utilizadas exclusivamente em aterros sanitários, especialmente para forros de fundo, devido à sua alta resistência aos componentes de chorume agressivos [20].

Embora existam muitas facetas e aspectos envolvidos no projeto de uma geomembrana, os tipos de degradação merecem especial atenção. Eles incluem o inchaço, as degradações por UV e por extração, degradação biológica e oxidativa. Além disso, existe um eventual desafio relacionado à dilatação térmica das geomembranas, que quando expostas ao sol exibem uma rede de rugas que

compromete o contato íntimo entre a geomembrana e a camada subjacente, atuando como via preferencial para os contaminantes [20].

A degradação de inchaço é quando o volume da geomembrana, exposta a qualquer tipo de líquido, aumenta devido à absorção, que é reversível até certo ponto através da desadsorção. Já degradação por UV inclui descoloração, fissuras superficiais, fragilidade e deterioração das propriedades mecânicas, e podem ser reduzidas com o uso de estabilizadores que impedem que a luz UV penetre na estrutura.

Na degradação por extração, um ou mais componentes são removidos do material devido a uma exposição a substâncias químicas, por longo prazo, aumentando a fragilidade e tornando o material susceptível de sofrer degradação oxidativa subsequente. Já a degradação biológica ocorre a partir do ataque de microorganismos ao polímero, e na degradação oxidativa, como o próprio nome já diz, as cadeias de polímero sofrem oxidações que podem ser desencadeadas ou aceleradas pela presença de energia térmica ou de radiação, levando a alterações na estrutura molecular e morfológica da geomembrana.

A exposição ao sol faz com que a geomembrana dilate devido as propriedades térmicas do PEAD e ocorra o aparecimento de rugas ou deformação, que funcionam como uma via preferencial para o fluxo do fluído, além de ser uma região mais propensa à ruptura [19].

Métodos alternativos têm sido desenvolvidos na tentativa evitar o enrugamento das geomembranas. Estudos demonstram que uma técnica eficaz seria a substituição do polímero virgem por um nanocompósito semelhante ou correspondente. Teoricamente, os nanocompósitos possuem menor coeficiente de expansão térmica em comparação ao polietileno virgem [19]. Baixando o coeficiente de expansão térmica inibe-se a formação de rugas na geomembrana, impedindo a expansão e contração demasiadas do material por exposição ao calor (ou luz).

Filshill et al. [19] demonstrou excelentes resultados obtidos para as geomembranas produzidas a partir de nanocompósitos de polímero e argila, pelo menos parcialmente esfoliada, mostrando redução do coeficiente de expansão térmica linear (CET) (ASTM D 696) de até 50% em comparação com a geomembrana convencional. Além disso, a diminuição do CET é acompanhada por um aumento da resistência à perfuração da geomembrana e da melhora da

impermeabilidade de gases, apresentando um decréscimo superior a 80% da permeabilidade do metano quando comparado a filmes de polietileno.

Esses nanocompósitos podem ser fabricados a partir de polímero virgem, reciclado, ou uma mistura entre eles. O método de mistura do polímero com a argila pode incluir a extrusão, corte, trituração e/ou qualquer outro método conhecido para a homogeneização de polímeros com argilas [19].

As geomembranas podem ser moldadas por processos convencionais, tais como o processamento de vácuo ou por prensagem a quente. Um aspecto adicional e benéfico para o meio ambiente é a utilização de polímeros reciclados na produção da geomembrana. O uso de materiais reciclados, especialmente os nanocompósitos aqui descritos, diminui o impacto ambiental da construção de aterros, bacias de retenção de água e semelhantes.

2.3.

Polietileno de alta densidade

O polietileno de alta densidade é um polímero termoplástico semi-cristalino derivado do eteno e cujas propriedades são influenciadas pela quantidade de fase amorfa e cristalina. Sua estrutura é formada por repetidas cadeias do monômero CH_2 , com pequenas quantidades de ramificações, e conseqüentemente alta linearidade e que lhe atribui a propriedade de alto grau de cristalinidade e densidade [21].

Produzido comercialmente desde a década de 50, o PEAD possui destaque na produção mundial respondendo a quase um terço da produção, e ocupando o segundo lugar entre os principais plásticos consumidos no Brasil em 2011 [22].

Quando comparado a outros polímeros, possui vantagens significativas, possibilitando uma ampla utilização desde filmes finos até grandes reservatórios. Suas propriedades podem ser modificadas adicionando-se agentes de reforço e por isso esse polietileno tem sido amplamente utilizado em nanotecnologia atuando como matriz na fabricação de nanocompósitos [5].

O PEAD apresenta alta resistência à tração e compressão, que são altamente influenciadas pela ordenação das cadeias poliméricas durante a cristalização. Além disso, são considerados materiais isolantes elétricos com boa processabilidade e baixo custo, além de ser impermeável, atóxico e inerte.

As propriedades mecânicas são alteradas com a variação de ramificações. Geralmente quando diminui a quantidade de ramificações, aumenta a cristalinidade e a resistência à tração, aumentando a ductilidade. As orientações das cadeias também exercem forte influência, pois aumentam o empacotamento e a rigidez. As condições de processamento do polietileno como a temperatura e pressão são fatores influenciadores dessas propriedades. Outras propriedades de PEAD são listadas na Tabela 1 [23].

Tabela 1 - Principais características do PEAD. [23]

PROPRIEDADES		
Tipo de polimerização	Coordenação	-
Tipo de cadeia	Linear	-
Cristalinidade, %	Alta	Até 95
Temperatura de fusão cristalina, Tm°C	Alta	130 – 135
Densidade (g/cm ³)	ASTM D(53479)	0,941 - 0,965
Absorção de água 24h, 3mm de espessura - %	ASTM D(53473)	<0,01
Propriedades Mecânicas		
Resistência à tração (MPa)	ASTM D(53455)	20,59 - 37,27
Alongamento na ruptura (%)	ASTM D(53455)	8,33
Propriedades Térmicas		
Expansão térmica linear (10-5/°C)	ASTM D(52328)	14

2.4.

Nanocargas utilizadas na fabricação de nanocompósitos

2.4.1.

Nanofolhas de titanatos sintetizadas a partir de areias ilmeníticas

As nanofolhas de titanatos sintetizadas a partir de areia ilmenítica possuem sua estrutura cristalina lamelar, com as camadas octaédricas de FeTiO₆ carregadas negativamente tendo presença, em galerias, de cátions de compensação como Na⁺ e H⁺, podendo adotar estruturas cristalinas denominadas de trititanato ou lepidocrocita, conforme ilustrado na Figura 3. Ambas as estruturas possibilitam a mobilidade de cátions interlamelares. Devido à estrutura cristalina lamelar, semelhante às argilas, as partículas deste material possuem morfologia com

elevada razão de aspecto, o que permite a intercalação e/ou esfoliação [24, 25, 26].

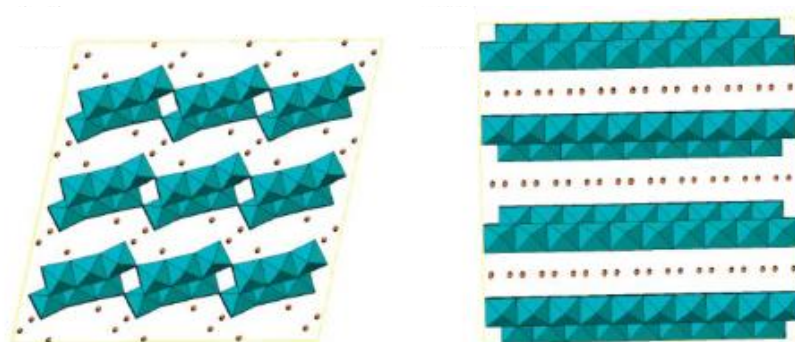


Figura 3 - Modelos de estrutura de (a) trititanato (b) lepidocrocita [25]

As nanofolhas de titanatos são um material novo, reportado pela primeira vez por Jardim et al. [27], que utilizou o tratamento hidrotérmico alcalino da areia ilmenítica com solução de NaOH a 10M a 130°C por 72h para sua obtenção.

A areia ilmenítica utilizada como precursor, possui predominantemente o mineral ilmenita (FeTiO_3) que adota rede hexagonal compacta de oxigênio com dois terços de seus sítios octaédricos ocupados pelos metais Fe e Ti, como observado na Figura 4. Este mineral tem sido a principal fonte de extração de TiO_2 por possuir baixo custo e ser abundante no Brasil. As principais jazidas encontram-se no Rio de Janeiro, no Espírito Santo e na Paraíba [24, 28].

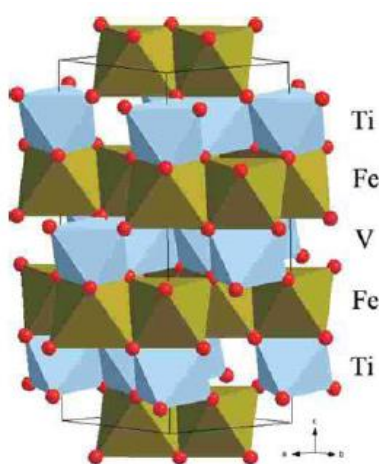


Figura 4 - Modelo da estrutura cristalina da ilmenita [28]

Costa [24] avaliou a distribuição do Fe na microestrutura das nanofolhas de titanatos via EDS/STEM e observou distribuição homogênea como ilustrado na Figura 5. Além disso, o mesmo autor concluiu que o Fe presente no produto da síntese hidrotérmica alcalina partindo-se de areais ilmeníticas encontra-se em duas formas, a primeira, e a mais abundante, dentro da estrutura das folhas de titanatos na forma de Fe^{3+} ocupando sítios octaédricos e a outra como nanopartículas de hematita.

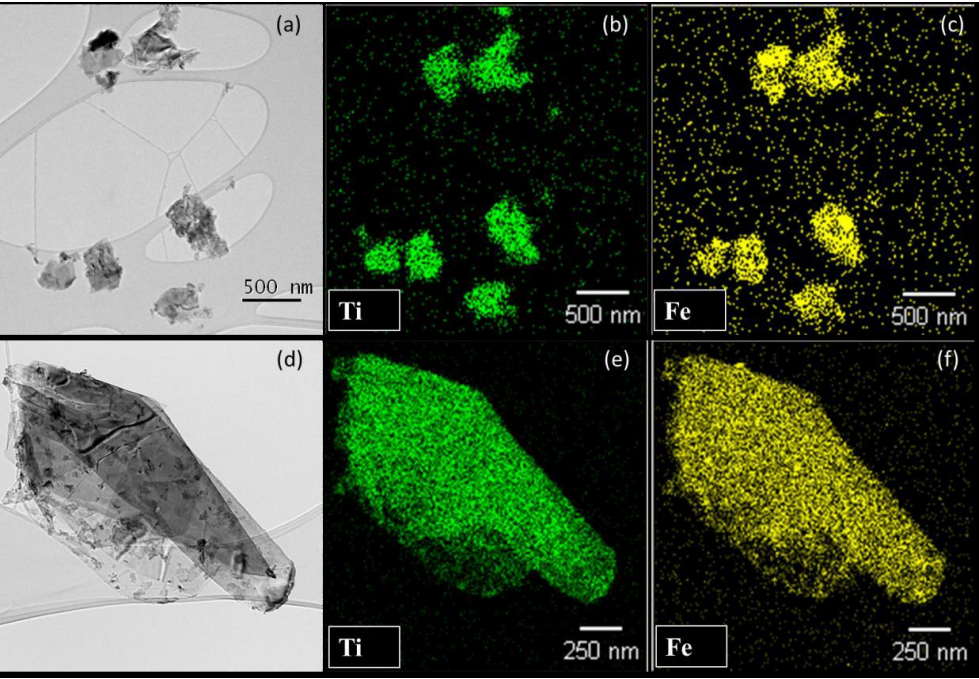


Figura 5 - EDS/STEM das nanofolhas aglomeradas e respectivos mapas de Fe e Ti

Jardim et al. [27] identificou nas nanofolhas por meio da técnica de refinamento de Le Bail, três fases semelhantes com a estrutura lepidocrocita, como pode ser visto na Tabela 2.

Tabela 2 - Estruturas lepidocrocita das nanofolhas de ilmenita [27]

Fase	lepidocrocita 1	lepidocrocita 2	lepidocrocita 3
Grupo espacial	Imm2	Imm2	Imm2
a (Å)	3,751	3,779	3,847
b (Å)	17,8	19,8	22,274
c (Å)	2,983	3,054	3,079
Distância interlamelar (b/2)	8,9	9,9	11,14

A distância entre as camadas das nanofolhas, relativas ao plano $d(002)$, depende do tamanho, da proporção e quantidades de cátions (Na^+ e H^+) e moléculas de água interlamelar. Esta variação é devida à troca de cátions não homogênea (Na^+ por H^+) durante a lavagem posterior à síntese, resultando em plaquetas com diferentes teores de Na^+ , H^+ e H_2O . As fases com menor teor de Na^+ foram atribuídas a monocamadas de cátions interlamelares, enquanto que as fases com maior teor de sódio são propensas a ter mais moléculas de água.

Semelhante às argilas, as nanofolhas possuem caráter hidrofílico, o que dificulta a interação com matrizes poliméricas hidrofóbicas quando utilizadas como fase dispersa. Portanto, para a aplicação das nanofolhas em nanocompósitos poliméricos, é necessário realizar modificações ou na matriz ou nas próprias nanofolhas para garantir uma melhor interação entre os componentes. Entre as técnicas mais utilizadas, temos: troca de íons de compensação por íons de sais quaternários de amônio, adsorção ou interações íon-dipolo, troca de íons com cátions inorgânicos e complexos catiônicos, graftização de compostos orgânicos, reação com ácidos, polarização com cátions metálicos, polimerização interlamelar ou intra-partícula, desidroxilação e tratamentos físicos como liofilização, ultrassom e plasma.

2.4.2.

Semelhanças entre a estrutura lamelar das nanofolhas e a argila bentonita

Bentonita é o termo usado atualmente para designar argilas contendo principalmente mineral montmorillonita (MMT), um aluminossilicato formado pela lixiviação de feldspatos, geralmente com sódio ou cálcio como os cátions de compensação. Pertencente ao grupo das esmectitas, as MMT são formadas por lamelas cujas galerias possuem característica de expansão quando hidratadas devido à entrada de moléculas de água conforme ilustrado na Figura 6 [29, 30].

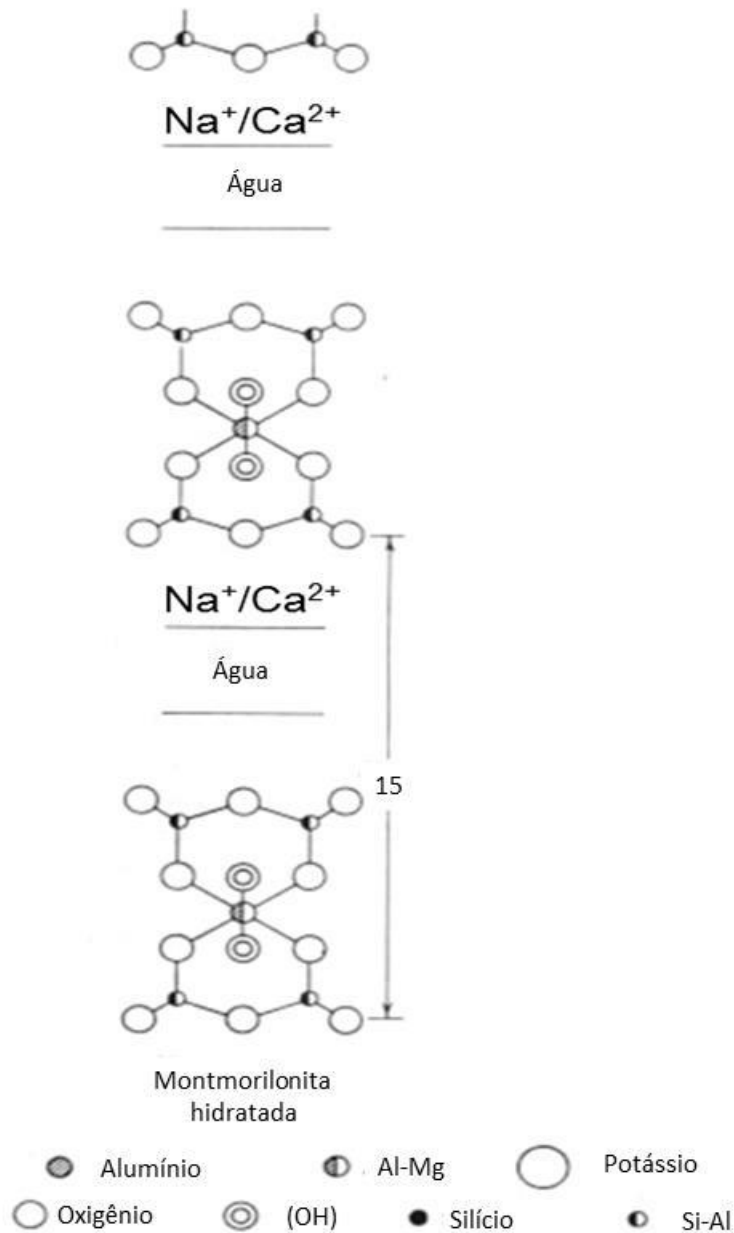


Figura 6 - Esquema de hidratação da MMT.

Sua estrutura pertence ao grupo 2:1 (TOT) e é constituída por duas camadas tetraédricas (T) e uma camada central octaédrica (O) de alumina, unidas por átomos de oxigênio comuns a ambas as camadas, conferindo uma estrutura laminada (Figura 7). As lamelas TOT são empilhadas interagindo entre si por meio das forças secundárias de van der Waals. Entre essas lamelas existem cátions compensadores (Na⁺ e/ou Ca²⁺) das cargas negativas, posto que as lamelas TOT estejam carregadas com uma carga negativa podendo variar entre 0,5 e 1,2 nm

devido às substituições parciais, nem sempre iguais, de Si^{4+} por Al^{3+} em camadas T e de Al^{3+} por Mg^{2+} em camadas O [17, 29].

As argilas cálcicas apresentam certa limitação de troca catiônica quando comparada às argilas sódicas devido às forças de atração entre as lamelas, que é aumentada devido à presença de cálcio divalente, conforme demonstrado na Figura 7 [29].

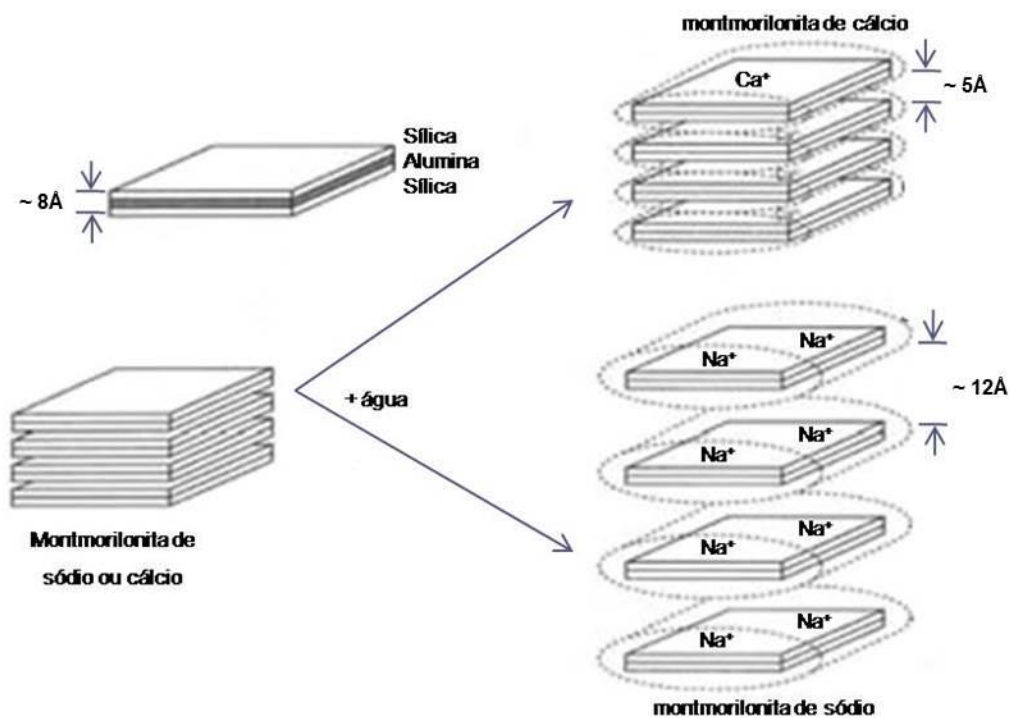


Figura 7 - Representação da hidratação das montmorillonitas cálcica e sódica.

2.5.

Funcionalização de nanocargas com agentes de acoplamento silano

Funcionalização (compatibilização) é o procedimento químico de tornar duas fases inicialmente incompatíveis, e portanto de molhabilidade reduzida, em materiais compatíveis e com boa molhabilidade, proporcionando uma melhor interface entre as duas fases. A funcionalização tem sido amplamente utilizada no tratamento de nanocargas de natureza inorgânica no intuito de melhorar sua compatibilidade com matrizes poliméricas apolares, alterando a energia interfacial ou da fases dispersa ou da matriz, aumentando a molhabilidade e facilitando a ligação entre as fases [23].

Por exemplo, a modificação da superfície de partículas de TiO_2 e ZnO visando sua incorporação em matrizes apolares tem sido reportada com diferentes tipos de agentes bifuncionais de acoplamento [31].

Estas modificações de superfície podem proporcionar a formação de ligações por entrelaçamento mecânico (interação física), por meio de ligações de Van der Waals, ou pelas ligações covalentes.

Um agente de acoplamento silano possui uma estrutura geral apresentada na Figura 8(a). O grupo silico-funcional se liga à fase dispersa afetando características de molhabilidade e velocidade de reação, enquanto o grupo organo-funcional define o tipo de interação entre a fase dispersa e o polímero, podendo ser ligação química, interação polar, entrelaçamento mecânico, atuando desta forma como uma ponte entre os dois componentes [23]. O viniltrimetoxissilano (VTMS) é um agente de acoplamento silano que possui a estrutura molecular apresentada na Figura 8(b).

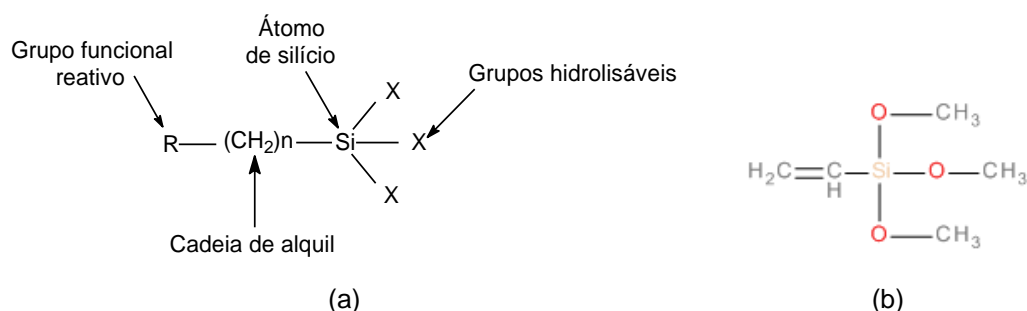


Figura 8 (a) Estrutura geral de um agente de acoplamento bifuncional silano [14] (b) Estrutura do viniltrimetoxissilano (VTMS)

Na funcionalização com silano, o grupo silico-funcional se liga covalentemente à carga melhorando a molhabilidade entre as superfícies hidrofílicas das cargas e hidrofóbicas da matriz. O mecanismo de modificação das nanofolhas, obtidas de areia ilmeníticas, com agente de acoplamento viniltrimetoxissilano realizado neste trabalho é apresentado na Figura 9, a qual evidencia a superfície das nanofolhas não modificadas é recoberta por grupos $-\text{OH}$ que se ligam ao grupo silano-funcional durante a modificação.

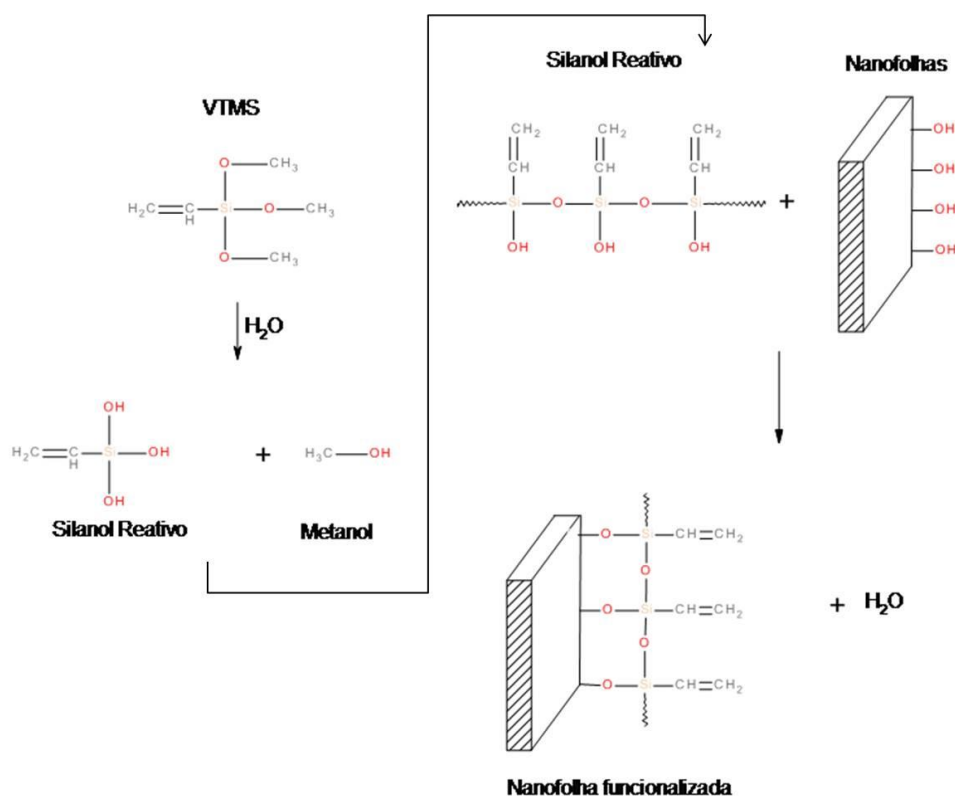


Figura 9 - Mecanismo de funcionalização das nanofolhas com VTMS.

2.6.

Organofilização de nanocargas com sais quartenários de amônio

Para aumentar a compatibilidade entre o reforço e a matriz, tem-se utilizado a modificação com grupo alquilamônio, por troca catiônica. Essa modificação aumenta substancialmente a possibilidade da nano dispersão da argila no polímero [6].

Se o polímero é capaz de intercalar as folhas, o compósito é considerado separado por fase, apresentando morfologia de multicamadas bem ordenadas e assim denominado nanocompósito intercalado. Quando as camadas são completamente uniformemente dispersas na matriz, é considerado como nanocompósitos esfoliado. Na maioria dos nanocompósitos poliméricos, encontra-se uma combinação entre intercalação e esfoliação das nanocargas [6].

Esse procedimento tem sido etapa chave na fabricação de nanocompósitos poliméricos reforçados com argilas, pois a organofilização diminui a energia superficial da argila e conseqüentemente diminui a tendência à aglomeração.

Outra propriedade melhorada é a compatibilidade entre os componentes, pois altera a natureza hidrofílica das nanocargas para hidrofóbica como as matrizes poliméricas. Além disso, a inserção do sal expande o espaçamento entre as lamelas, o que facilita a intercalação e/ou esfoliação com as cadeias poliméricas [17].

Um dos sais utilizados é o cloreto de dimetildioctadecilamonio (2C18), cujas fórmulas molecular e estrutural podem ser observadas na Figura 10 [32].

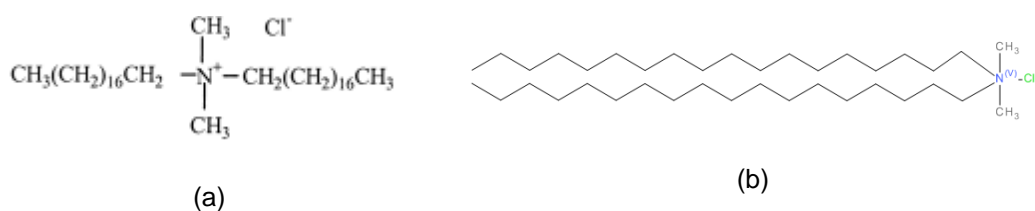


Figura 10 - Fórmula molecular (a), e estrutural (b) do 2C18.

A organofilização baseia-se na troca dos íons presentes nas galerias, geralmente Na^+ que é mais facilmente trocável por ser monovalente, por cátions orgânicos de sais quaternários de amônio ou mesmo outros tipos de sais, em solução aquosa como é descrito na Figura 11 com o 2C18. A quantidade de cátion intercalante ligado à superfície das lamelas da argila é limitada pela capacidade de troca de cátions da argila [17].

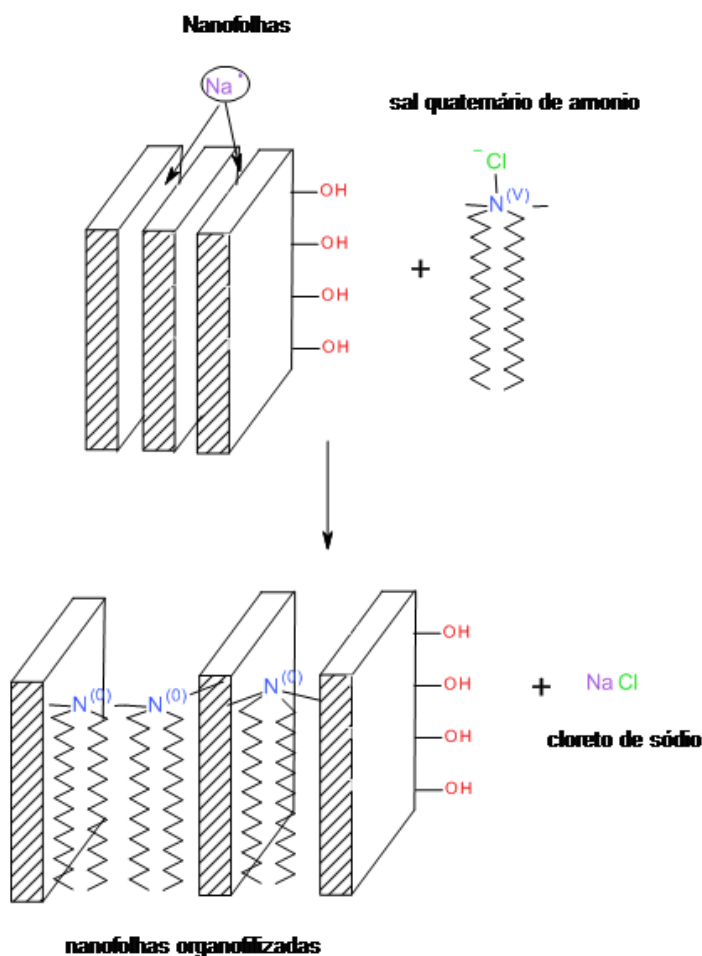


Figura 11 - Processo de organofilização das nanofolhas com 2C18.

Quando cátions orgânicos substituem cátions alcalinos e/ou alcalinos terrosos presentes em uma argila hidrofílica, eles se aderem às galerias entre as lamelas via interações eletrostáticas [33]. Se a concentração de surfactante adicionadas nas organoargilas é incrementada, alguns cátions em excesso poderiam também estar ligados à superfície externa das partículas de argila, mas a maioria do surfactante em excesso permanecerá entre as camadas [33].

A técnica de troca de íons consiste basicamente em dispersar a argila em água quente, adicionar o sal quaternário de amônio previamente dissolvido e manter em agitação por determinado período, lavar para retirar o excesso de sal que não reagiu, filtrar, secar e desagregar o material obtido.

A inserção de moléculas orgânicas faz com que ocorra expansão entre os planos $d(001)$ da argila que correspondem ao espaçamento basal 1,25 nm, e por sua vez mude sua natureza hidrofílica para hidrofóbica ou organofílica, proporcionando diversas possibilidades de aplicações para as argilas [17, 34]. Nas

nanofolhas sintetizadas por Jardim et al. a expansão ocorreria entre os planos $d(020)$ que correspondem ao espaçamento basal aproximadamente 0,9 nm [27].

Kozak et al. [34] e Lagaly [35] mostraram que no caso de MMT modificadas com cloretos de alquilamônio, as cadeias alquílicas poderiam formar monocamadas (1,37 nm), bicamadas (1,77 nm) e pseudo-tricamada (2,17 nm) e estrutura de parafina (> 2,2 nm).

Um esquema de tipos de argilas organofílicas obtidas pela técnica de troca de cátions está ilustrado na Figura 12.

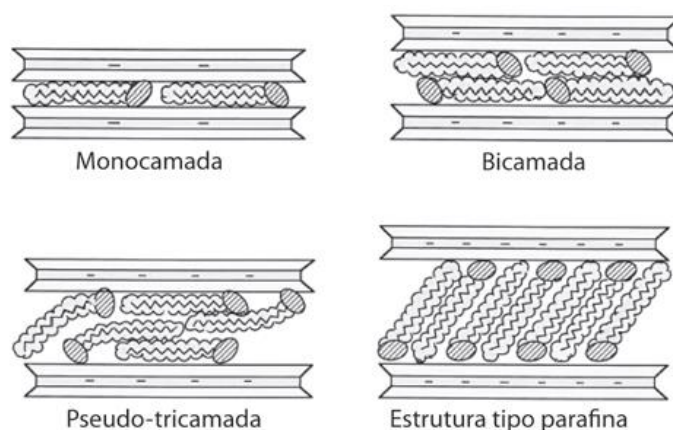


Figura 12 – Esquema da síntese de argilas organofílicas [18]

Estudos recentes demonstram que a organofilização auxilia no processo de esfoliação / intercalação das lamelas em polímeros polares, utilizando condições e técnicas de processamento apropriadas [13].

Passador et al. [13] avaliou a intercalação/esfoliação de nanoargilas em blendas poliméricas de PEAD maleitizado e polietileno de baixa densidade através das técnicas de difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), além de avaliar o grau de cristalinidade. Pode ser observado a co-cristalização entre as matrizes poliméricas que possibilitou o alcance do estado intercalado entre as matrizes e que facilitou a dispersão das nanoargilas.

2.7.

O efeito “Nano” sobre as propriedades dos compósitos

Recentemente, o efeito sobre as propriedades mecânicas dos nanocompósitos tem sido discutido em vários artigos. Foi visto que o efeito de

"nano" é definido por três componentes: a matriz polimérica, o nano reforço, e a interface que depende da dispersão do reforço na matriz, que serão discutidos brevemente [36].

A matriz polimérica é o principal constituinte e de maior volume na combinação. Podem ser amorfo ou semi-cristalino, cujas propriedades são fortemente influenciadas pela adição do reforço [36].

O tamanho e a forma da carga são fatores determinantes sobre as propriedades mecânicas dos nanocompósitos, pois é a região interfacial que controla novos arranjos estruturais, e assim a transferência eficiente de carga em todos os componentes. Portanto, maximizando a quantidade de região interfacial, maximiza o potencial de definir novas propriedades ao material. Por isso observou-se que a geometria de placas semelhante às argilas tem vantagem significativa quando comparada às outras geometrias, porém encontra-se grande dificuldade na dispersão [36].

Outros pesquisadores também abordaram a importância da molhabilidade das nanocargas sobre as propriedades mecânicas e observou-se que o aumento na resistência é proporcional ao aumento em a mobilidade das cadeias de polímeros, que por sua vez determina a mobilidade das nanopartículas, portanto, não deve ser menosprezada. A cristalinidade e a transição vítrea são outros efeitos geralmente abordados [36, 37].

2.8.

Tipos de interação entre os componentes do compósito

O tipo de interação entre os componentes depende basicamente da compatibilidade entre eles. Abaixo, serão descritos os tipos de interação esperados para cada série de nanocompósitos desenvolvidos neste trabalho.

Na série BRANCA, as nanofolhas hidrofílicas e as cadeias hidrofóbicas do PEAD devem apresentar baixa molhabilidade resultando apenas numa limitada interação física por meio de entrelaçamento mecânico das cadeias com a fase dispersa, como é mostrado na Figura 13.

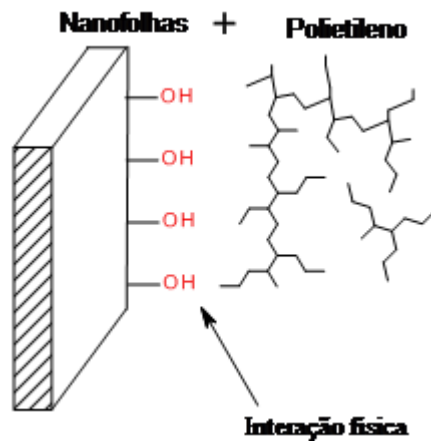
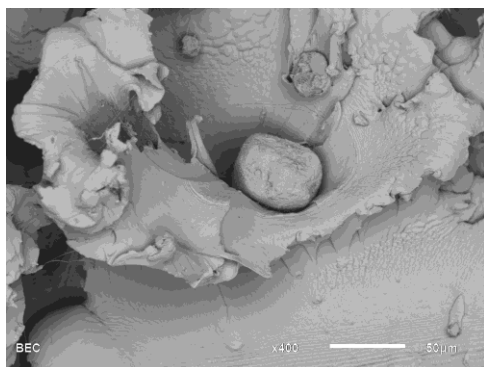


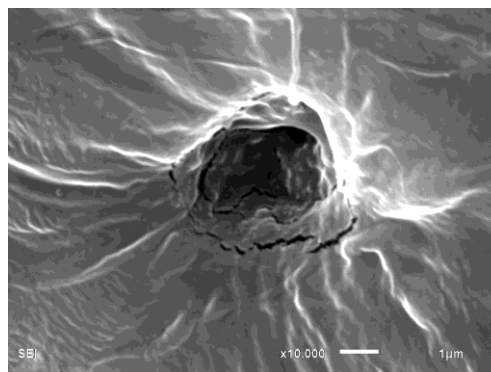
Figura 13 - Baixa molhabilidade e entrelaçamento mecânico entre nanofolhas e as cadeias de PEAD na série Branca.

A incompatibilidade pode proporcionar a formação de vazios ao redor da fase dispersa, como pode ser observado na Figura 14(a). Esse problema pode ser amenizado melhorando a molhabilidade entre os componentes por meio da funcionalização da fase dispersa com agentes de acoplamento bifuncionais, por exemplo.

Bravo [14] avaliou a interação de náilon-11 com nanotubos de titanatos (TTNTs) virgens e funcionalizados com 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES). Como pode ser avaliado na Figura 14(b), ocorre uma melhor molhabilidade interfacial entre os componentes após a funcionalização, o que possibilita maiores incrementos nas propriedades mecânicas dos compósitos.



(a)



(b)

Figura 14 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da fratura de compósitos à base de náilon 11 com TTNTs (a) virgens e (b) funcionalizadas com agente de acoplamento silano [14]

Na Figura 15, é apresentado o esquema da interação esperada, na série VTMS, entre as nanofolhas funcionalizadas com o viniltrimetoxissilano (VTMS) e o PEAD. As nanofolhas recobertas com este agente de acoplamento possuem maior compatibilidade com a matriz polimérica, possibilitando melhor contato superficial entre eles, uma maior molhabilidade, e consequentemente melhor interação física que proporciona melhores propriedades mecânicas quando comparado ao compósito sem a compatibilização.

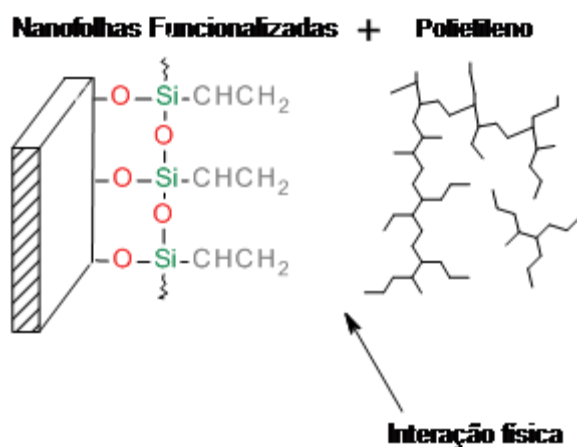


Figura 15 - Interação física por meio de entrelaçamento mecânico entre nanofolhas funcionalizadas com VTMS e PEAD na série VTMS.

Na extrusão comum a interação entre as nanofolhas funcionalizadas e o polietileno é apenas física, o que propicia um incremento limitado nas propriedades mecânicas dos compósitos resultantes.

A formação de ligações químicas primárias entre a fase dispersa funcionalizada e as cadeias poliméricas, e, portanto melhora substancial das propriedades mecânicas dos compósitos, pode ocorrer quando é utilizada extrusão reativa.

Nesta técnica, um peróxido é adicionado durante a extrusão, que induz a formação de ligações químicas entre as cadeias poliméricas e os grupos vinil na superfície de nanofolhas [38].

Na Figura 16, é apresentado o esquema da interação dos componentes da série VTMS Reativa, com a utilização do peróxido de dicumilo (DCUP), cuja fórmula molecular é apresentada na Figura 17.

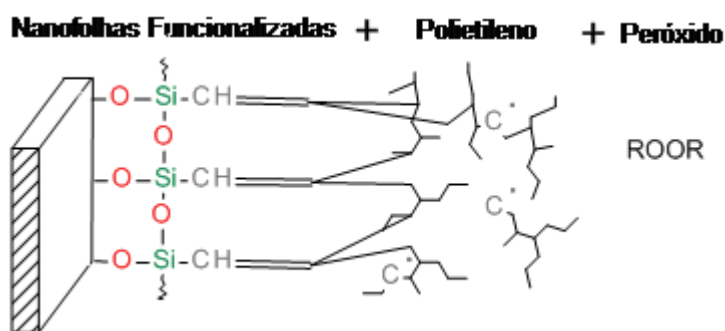


Figura 16 - Interação química entre nanofolhas funcionalizadas e PEAD na série VTMS Reativa.

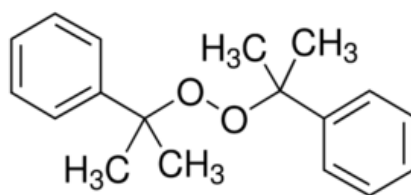


Figura 17 - Fórmula molecular do peróxido de dicumilo.

As nanofolhas funcionalizadas ainda possuem alta área superficial específica e assim, tendência à aglomeração. Portanto, mesmo com maior molhabilidade com a matriz polimérica, ainda existe o desafio de conseguir uma dispersão homogênea e sem aglomerados micrométricos. Uma possível solução a esse desafio é a organofilização das nanofolhas virgens com sais quaternários de amônio, conforme realizado na série 2C18, que promove o aumento da distância interlamelar, além da intercalação do polímero entre essas lamelas e/ou a esfoliação das nanofolhas na matriz de PEAD. Essa interação é apresentada na Figura 18.

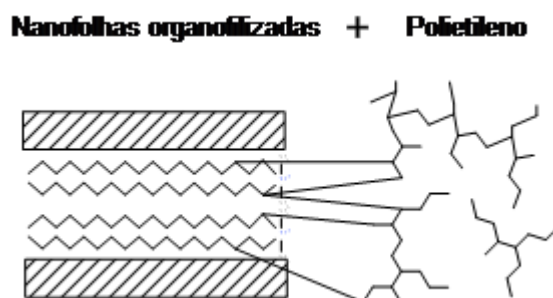


Figura 18 - Interação física entre nanofolhas e PEAD na série 2C18.

3 Objetivos

3.1. Objetivo geral

Obtenção de nanocompósitos à base de PEAD com CTE reduzido, sem deterioração das propriedades térmicas e mecânicas da matriz visando uma possível aplicação em geomembranas.

3.2. Objetivos específicos

- Funcionalizar nanofolhas com VTMS e caracterizar as mesmas por diversas técnicas experimentais (TGA, FTIR, análise de área superficial específica, fotometria de chama, análise elementar de CHN, DRX, MET) para conferir a adição do silano na superfície.
- Organofilizar nanofolhas com o sal quaternário denominado 2C18 e caracterizá-las por diferentes técnicas (TGA, FTIR, análise de área superficial específica, fotometria de chama, análise elementar de CHN, DRX, MET) para verificar a inserção do sal entre as camadas.
- Produzir nanocompósitos de matriz PEAD, por extrusão e injeção, reforçadas com nanofolhas virgens, funcionalizadas e organofilizadas, utilizando distintas porcentagens de carga.
- Produzir nanocompósitos de matriz PEAD, por extrusão reativa com e adição de peróxido de dicumilo.
- Avaliar o efeito da funcionalização e organofilização das nanofolhas e da extrusão reativa nas propriedades mecânicas e térmicas dos nanocompósitos.

4

Materiais e Métodos

4.1. Síntese das nanofolhas

As nanofolhas foram obtidas a partir da síntese hidrotérmica alcalina da areia ilmenítica segundo procedimento descrito por Jardim et al. [27]. O precursor, a areia ilmenítica, foi fornecido pelas Indústrias Nucleares Brasileiras – São Francisco de Itabapoana/RJ e pela Millennium Inorganic Chemicals do Brasil Ltda – Mataraca/Paraíba.

A síntese foi realizada em um reator (autoclave) de aço inox High P reactor BR-300 (Berghof), equipado com recipiente interior de Teflon® com capacidade de 500 ml, controle de temperatura e pressão e agitação mecânica.

Cada batelada foi preparada com 10 g de areia previamente moída por 60 minutos em moinho de alto impacto com bolas de tungstênio SPEX 8000-115 Mixer Mill, com 400 mL de solução aquosa de NaOH a 10 molL^{-1} . O tempo de residência no reator foi de 70 h sob constante agitação à velocidade de 320 rpm e temperatura de 130 °C.

Após a síntese, o produto foi submetido a lavagens com água destilada e agitação mecânica, até atingir um valor de pH próximo de 7. Posteriormente, o material foi centrifugado e seco em uma estufa Labconte, modelo 440-D, a 80 °C durante 5 h. Finalmente, o produto foi triturado em almofariz e armazenado em dessecador.

Foram sintetizadas ao todo, cerca de 70g de nanofolhas a partir de 110g de areia moída em aproximadamente 12 bateladas.

O procedimento de síntese das nanofolhas pode ser observado no esquema representado da Figura 19.



Figura 19 - Esquema de síntese das nanofolhas

4.2. Funcionalização das nanofolhas

Uma parte de nanofolhas foi funcionalizada com viniltrimetoxissilano (VTMS) com pureza 97%, fornecido pela Sigma Aldrich, segundo o protocolo de funcionalização descrito por Pontón et al.[39, 40].

Foi disperso 1g de nanofolhas em 50 mL de uma solução de etanol/água (95:5 v/v), sendo esta mantida sob agitação magnética por 10 min. Posteriormente, foi realizado o ajuste do pH com solução de ácido acético glacial (CINETICA com pureza $\geq 99,7\%$) em concentração de $0,1 \text{ molL}^{-1}$, mantendo-se o pH no intervalo 4,5-5,5. Em seguida, a dispersão foi colocada em banho de ultrassom (Unique, modelo USC-1450A) por 1 h, visando a quebra dos aglomerados das nanofolhas.

O pH foi reajustado novamente até o mesmo intervalo e em seguida foram adicionados 162,5 μL de VTMS. A quantidade de VTMS utilizada foi calculada a partir da equação (1), considerando uma densidade para VTMS de $0,968 \text{ gcm}^{-3}$ [41].

$$X = \left(\frac{A}{w}\right) f \quad (1)$$

onde:

X : quantidade de silano necessária para se formar uma camada monomolecular na superfície da carga [g].

f : quantidade de carga a ser funcionalizada [g].

A : área superficial específica da carga [m²g⁻¹].

w : área específica de molhabilidade do VTMS [m²g⁻¹].

A dispersão foi mantida sob agitação por 2 h em um dispersor Ultra-Turrax IKA, modelo T25, à velocidade de rotação do motor 8000 rpm. Posteriormente, a suspensão foi deixada em banho de ultrassom por mais 1 h.

Finalmente, foi realizada a lavagem com uma solução etanol/água (95:5 v/v) a fim de remover o VTMS não reagido. O produto foi filtrado, seco em estufa a 110 °C por 2 h, triturado em almofariz de ágata e armazenado.

Após a lavagem houve uma perda em torno de 40% da massa inicial de nanofolhas (f) devida à lavagem.

O procedimento de funcionalização das nanofolhas pode ser observado no esquema representado pela Figura 20.

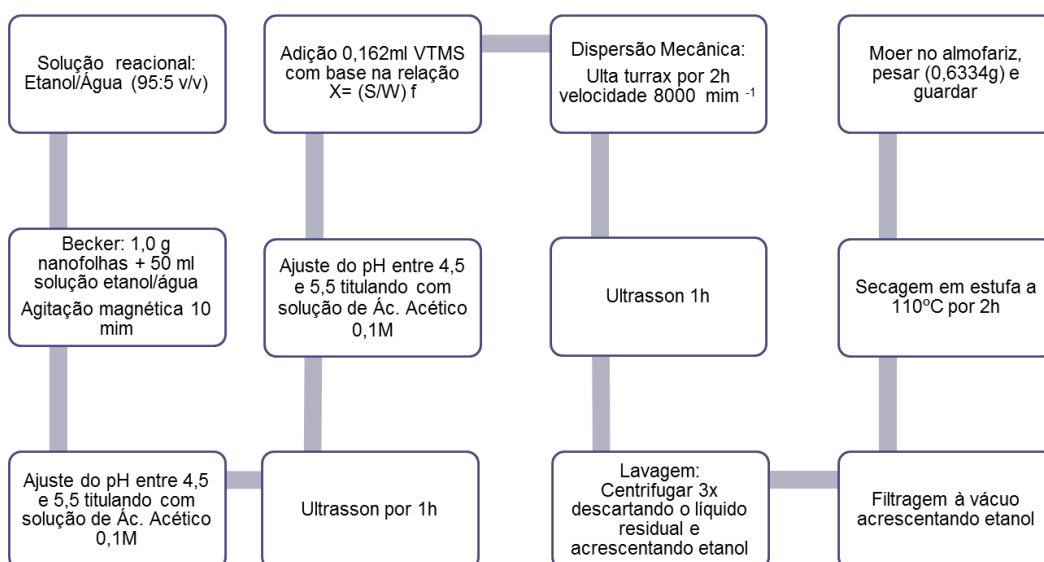


Figura 20 - Esquema de funcionalização das nanofolhas.

4.3. Organofilização das nanofolhas

As nanofolhas foram organofilizadas com o sal quaternário de amônio cloreto de dimetildioctadecilamônio (2C18), fornecido pela Sigma Aldrich, cuja fórmula química é $C_{38}H_{80}NCl$ e pureza $\geq 97\%$. A quantidade de sal 2C18 utilizada na organofilização das nanofolhas foi calculada baseando-se no trabalho de Chen et al. [42, 43].

Primeiramente foram calculados os miliequivalentes de Na^+ contidos em 1g de nanofolhas, a partir do teor de sódio presente nas nanofolhas virgens, que foi de aproximadamente 3% de acordo com a análise química realizada, como mostrado na seção 5.1.4 obtendo-se um valor de 1,3 mEq/g nanofolha conforme cálculo demonstrado no apêndice.

Considerando que todo o sódio interlamelar pode ser trocado pelo sal, uma razão $mEqNa^+ : mEq 2C18^+$ de 1:1, poderia ser utilizada, resultando no valor de 0,762 g de 2C18 / grama de nanofolhas.

No entanto, baseando-se no comportamento de saturação das argilas MMT, que possuem um espaçamento basal similar aos das nanofolhas, foi utilizada, em processo de organofilização, uma outra razão $mEqNa^+ : mEq 2C18^+$ de 1:1,5 considerando os resultados apresentados na Figura 21 [44]. O eixo x representa a concentração do sal expressa como uma função da capacidade de troca catiônica da argila MMT. Observa-se que não há mais aumento na distância basal quando a razão $mEqSal / mEqNa$ é superior a 1,5. Assim sendo, a quantidade de sal utilizada foi de 1,15 g por grama de nanofolhas.

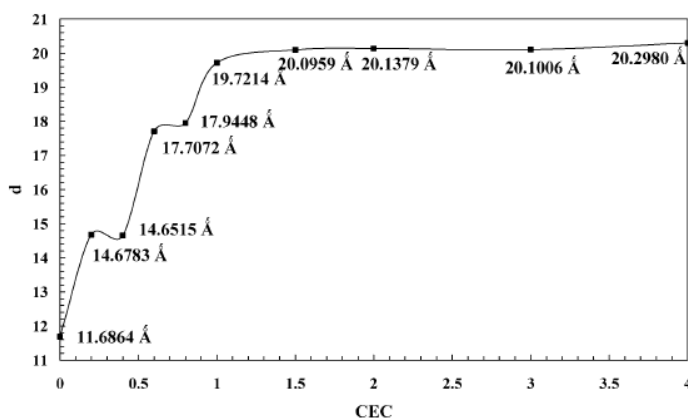


Figura 21 - Espaços basais $d(001)$ para uma argila MMT em função da concentração do sal quaternário.

O procedimento de organofilização seguiu as seguintes etapas. Primeiramente, foi disperso 1 g de nanofolhas virgens em 50 mL de H₂O deionizada sob agitação magnética por 1h, enquanto a temperatura foi regulada em 60°C. Uma solução de 2C18 foi preparada dissolvendo 1,15g do sal em 50 mL de H₂O deionizada a uma temperatura de 60 °C. Esta segunda solução foi adicionada à dispersão de nanofolhas e mantida sob agitação por 3 h utilizando o dispersor Ultra-Turrax IKA, modelo T25, com velocidade de rotação do motor 5000 min⁻¹. A mistura foi centrifugada e lavada com água deionizada de três a cinco vezes para a remoção do NaCl e uma vez com etanol para remoção de amônia residual. O material resultante foi seco em estufa ao vácuo a 80°C por 4 h, e armazenada em dessecador. Este procedimento pode ser observado de forma esquemática na Figura 22.



Figura 22 - Esquema de organofilização das nanofolhas.

4.4. Caracterização das nanofolhas

As nanofolhas virgens, funcionalizadas e organofilizadas foram caracterizadas a fim de se compreender a interação entre a nanocarga e os agentes modificadores.

4.4.1.

Análise termogravimétrica

Esta técnica poderia permitir a avaliação da quantidade de VTMS e 2C18 reagidos com as nanofolhas, além de relacionar a perda de massa de diferentes grupos funcionais dos mencionados modificadores orgânicos com temperatura.

Para isto utilizou-se um analisador térmico simultâneo (STA-6000) da Perkin-Elmer. Amostras de 5 mg foram colocadas num cadinho de alumina e submetidas a análise na faixa de temperatura de 25 °C a 650 °C, com taxa de aquecimento de 10 °Cmin⁻¹, em atmosfera de N₂ com vazão de 50 mLmin⁻¹.

4.4.2.

Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica permite identificar os grupos funcionais presentes na superfície de nanofolhas após as modificações, portanto, é possível demonstrar a eficiência dos processos de modificação química das nanocargas, tais como funcionalização e organofilização.

As análises foram realizadas em um espectrofotômetro Perkin-Elmer, modelo Spectrum 400. Uma determinada quantidade de cada amostra (previamente secas a 80 °C por 12 h) foi misturadas com KBr (previamente seco nas mesmas condições) e prensadas ao vácuo. Os espectros foram adquiridos na faixa de 400 a 4000 cm⁻¹ com uma resolução de 4 cm⁻¹ e 16 scans.

4.4.3.

Análise de área superficial específica

Esta técnica permite determinar a área superficial específica das nanofolhas e avaliar a influência da funcionalização e organofilização sobre este parâmetro de superfície.

Aproximadamente 300 mg de cada amostra foram pré-tratados sob vácuo a 120°C. A análise foi realizada em um equipamento TriStar II 3020 via adsorção de N₂ a 196 °C, aplicando a equação clássica de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

4.4.4.**Fotometria de chama**

Esta técnica permite quantificar o teor de sódio presente nas nanofolhas e sendo assim permite estimar a quantidade de 2C18 que seria trocado com sódio durante o processo da organofilização, além de comprovar o sucesso desta modificação.

As amostras de nanofolhas foram dissolvidas em H₂SO₄ concentrado, diluídas para a faixa apropriada de calibração e analisadas utilizando um espectrômetro Micronal B462.

4.4.5.**Análise elementar de CHN**

Esta análise permite identificar a quantidade de carbono, hidrogênio e nitrogênio presentes nas nanofolhas, possibilitando estimar tanto a quantidade de VTMS, quanto de 2C18 reagidos com as nanofolhas.

Foi utilizado o equipamento Flash EA 1112 - LCPB008 da marca Thermo Electron Corporation. A análise foi realizada de acordo com as especificações da norma ASTM 5291.

4.4.6.**Difração de raios X (DRX)**

Esta técnica permite avaliar o sucesso da organofilização das nanofolhas através da comparação dos espaçamentos interplanares $d(020)$ das nanofolhas virgens e modificadas com o sal 2C18. Além disso, a técnica foi empregada para a análise qualitativa das fases cristalinas presentes no precursor (areia ilmenítica) e do produto da síntese alcalina hidrotérmica.

Foi utilizado o difratômetro Discover D8 da Bruker operando com radiação CuK α a 40kV e 40 mA, varrendo o ângulo 2 θ na faixa de 2 a 40° com um passo de 0,02° (1 s por passo).

4.4.7.**Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)**

A formação das nanofolhas foi conferida por MET. As amostras foram dispersas em álcool iso-propílico e submetidas a ultrassom por 30 min. Duas gotas desta dispersão foram colocadas sobre uma grade de cobre e recoberta por um filme de carbono.

As imagens foram adquiridas num equipamento JEOL2010, equipado com uma câmera CCD da GATAN, operando numa voltagem de 200KV.

Também foi realizada uma análise química elementar por espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS).

4.5.**Fabricação dos nanocompósitos**

Os nanocompósitos foram fabricados em uma microextrusora de dupla rosca co-rotante DSM Xplore 5cc Microcompounder. O extrudado foi alimentado a uma microinjetora DSM Xplore 5,5cc equipada com um molde de aço inoxidável para obter corpos de prova para ensaios de tração segundo a norma ASTM D638-2a. Os parâmetros utilizados encontram-se detalhados na Tabela 3.

Tabela 3 Parâmetros utilizados na microextrusão e microinjeção

Temperaturas das três zonas da microextrusora (°C)	170, 175, 180
Velocidade de rotação das roscas (rpm)	100
Tempo de residência da amostra no barril (min)	~ 5
Temperatura do melt* (°C)	175
Temperatura de injeção (°C)	80
Pressão de injeção (bar)	8

*peça móvel utilizada para transportar o material fundido da microextrusora para a microinjetora.

Foram fabricadas 5 séries de compósitos e as porcentagens em peso de nanofolhas para cada série são especificadas no esquema da Figura 23:

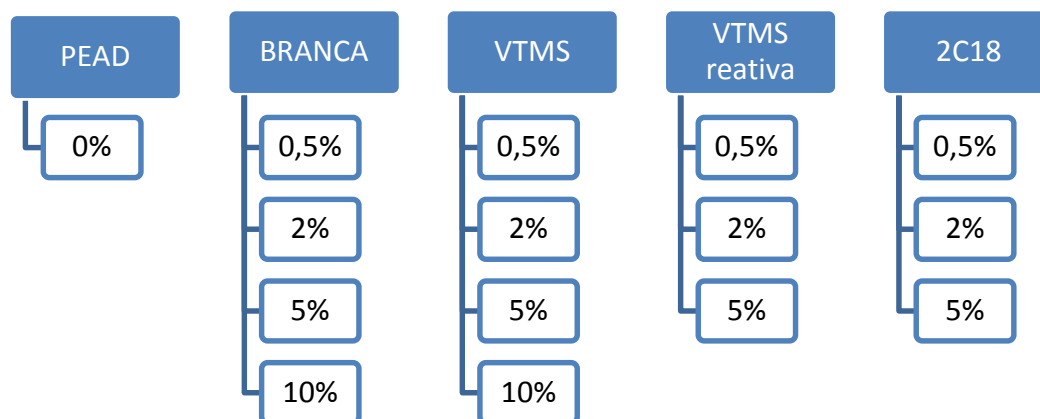


Figura 23 - Séries de nanocompósitos fabricados

As especificações das séries são apresentadas a seguir:

- **PEAD:** Polietileno de alta densidade - IA59U3, fornecido pela Braskem (índice de fluidez 7,3 g10mim⁻¹ e densidade 0,960 gcm⁻³)
- **BRANCA:** PEAD + nanofolhas virgens;
- **VTMS:** PEAD + nanofolhas funcionalizadas com VTMS;
- **VTMS reativa:** PEAD + nanofolhas funcionalizadas + DCUP;
- **2C18:** PEAD + nanofolhas organofilizadas com 2C18.

A série “VTMS reativa” foi fabricada por extrusão reativa, cuja diferença é a adição de DCUP no barril da microextrusora.

Os parâmetros da extrusão reativa foram determinados com base nos valores relatados na literatura para a produção de compósitos à base de PEAD [34, 45, 46, 47]. Baseado em trabalhos similares na literatura, uma quantidade de DCUP correspondente a 0,1 phr (0,1 g de peróxido por 100 g de PEAD) foi adicionada ao barril da microextrusora juntamente com o PEAD e as nanofolhas funcionalizadas. A temperatura do barril foi ajustada nas três zonas para valores de 190, 185 e 180°C. O tempo de residência do PEAD no barril foi determinado garantindo a razão 5:1 entre o tempo de residência na microextrusora e o tempo de meia vida do peróxido [48], sendo mantido em ~ 5 min como no caso da extrusão não-reativa como pode ser observado na Figura 24. Isto permite que o consumo do peróxido seja > 97% [49].

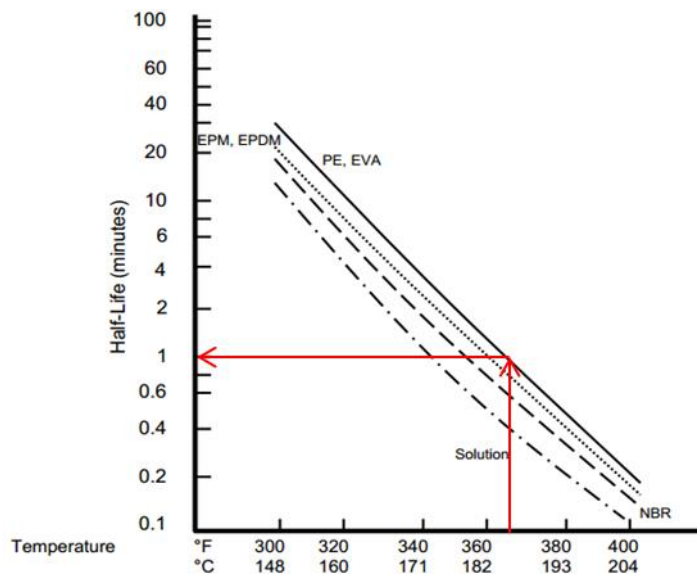


Figura 24 - Tempo de meia vida do DCUP versus temperatura [50]

4.6. Caracterização dos nanocompósitos

Diversas técnicas foram utilizadas na caracterização dos nanocompósitos para avaliar o efeito da adição das nanofolhas virgens, funcionalizadas e organofilizadas, em distintas porcentagens, sobre as propriedades mecânicas e térmicas da matriz. Elas são apresentadas brevemente a seguir.

4.6.1. Ensaio de tração

O ensaio de tração foi realizado a temperatura ambiente numa máquina universal de ensaio, modelo AME-2KN (200kgf), do fabricante Oswaldo Filizola, com célula de carga de 1000 kgf, velocidade de ensaio definida em 30 mmmin^{-1} , segundo ASTM D638-2a.

Os corpos de prova possuem dimensões da área útil $3,2 \times 3,1 \text{ mm}$, gerando uma área de secção de $9,92 \text{ mm}^2$ como podem ser visto na Figura 25. Foram submetidas ao ensaio 6 corpos de prova de cada amostra.

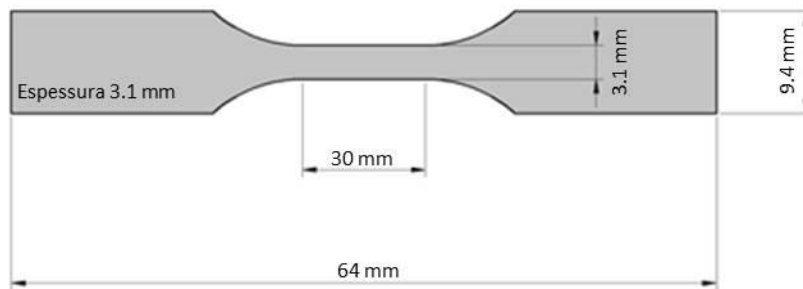


Figura 25 - Dimensões do corpo de prova para ensaio de tração.

A partir da curva tensão-deformação foram determinadas diversas propriedades mecânicas do material, como o módulo de elasticidade, o limite de escoamento e a ductilidade.

4.6.2. Análise térmica simultânea

A partir desta análise, foram obtidos os resultados da análise termogravimétrica (TG) e da calorimetria diferencial de varredura (DSC). A curva de TG permitiu estimar a estabilidade térmica em termos do parâmetro que é a temperatura na qual amostra perde 35% de sua massa inicial. Este valor foi adotado segundo trabalhos similares. Por outro lado, a curva de DSC permitiu identificar a temperatura de fusão, definida pela posição do pico, e grau de cristalinidade, definida pela entalpia de fusão.

O grau de cristalinidade foi calculado considerando como a referência a entalpia de fusão de um PEAD 100% cristalino a partir da entalpia de fusão da curva de DSC, aplicando a equação (1) [51].

$$c = \frac{\% \cdot \Delta H}{\Delta H_o (1 - w_f)} \quad (2)$$

Onde:

c é o grau de cristalinidade;

ΔH é a entalpia de fusão;

ΔH_o é a entalpia de fusão para o PEAD 100% cristalino, igual a 273 kJ Kg^{-1}

[70];

w_f é a fração mássica da fase dispersa.

O ensaio foi realizado no analisador térmico simultâneo especificado na Seção 4.4.1. Amostras de aproximadamente 5 mg foram analisadas em cadinho de alumina, na faixa de temperatura de 25 °C a 650 °C, com taxa de aquecimento de 10 °Cmim⁻¹ em atmosfera de N₂ sob vazão de 50 mLmim⁻¹.

4.6.3. Dilatometria

Os CETs dos materiais foram determinados por dilatometria em um equipamento da marca NETZSCH modelo DIL 402C com o porta-amostra de sílica fundida, na faixa de temperatura de 25 °C a 100 °C e com taxa de aquecimento 2 °Cmim⁻¹. Foram analisados 3 corpos de prova de cada amostra, de dimensões 3,1 x 3,2 x 10 mm ± 20% sendo as medições realizadas no sentido da moldagem por injeção (fluxo).

Primeiramente, foi definida uma isoterma a 30 °C por 25 min objetivando o início da medição sem influências externas e com a mesma temperatura para todas as análises.

4.6.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Esta técnica foi utilizada para conferir a formação do nanocompósito, e por sua vez observar se houve a esfoliação das nanofolhas e/ou intercalação das cadeias poliméricas entre as lamelas.

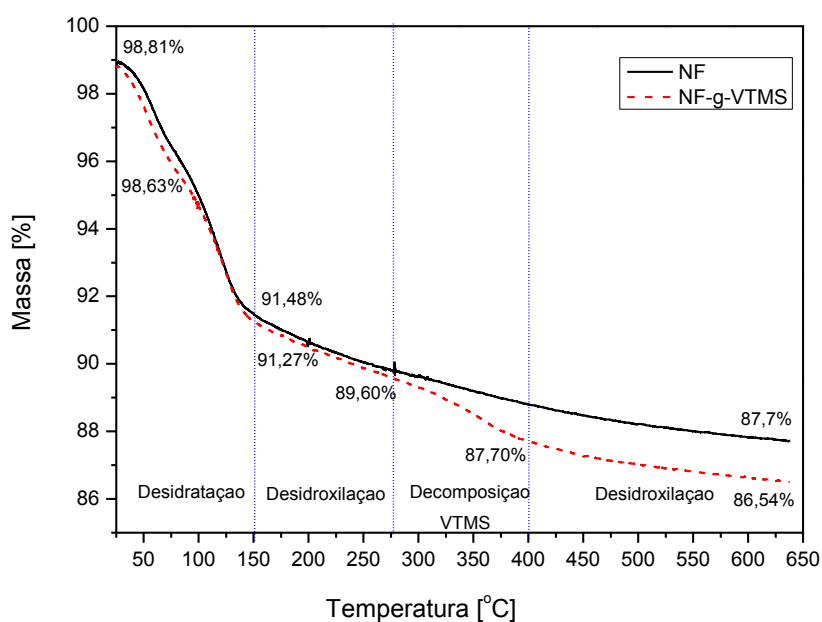
Foi utilizado o mesmo equipamento e condições descritas na Seção 4.4.7. As amostras de compósitos foram preparadas por ultramicrotomia.

5 Resultados e Discussão

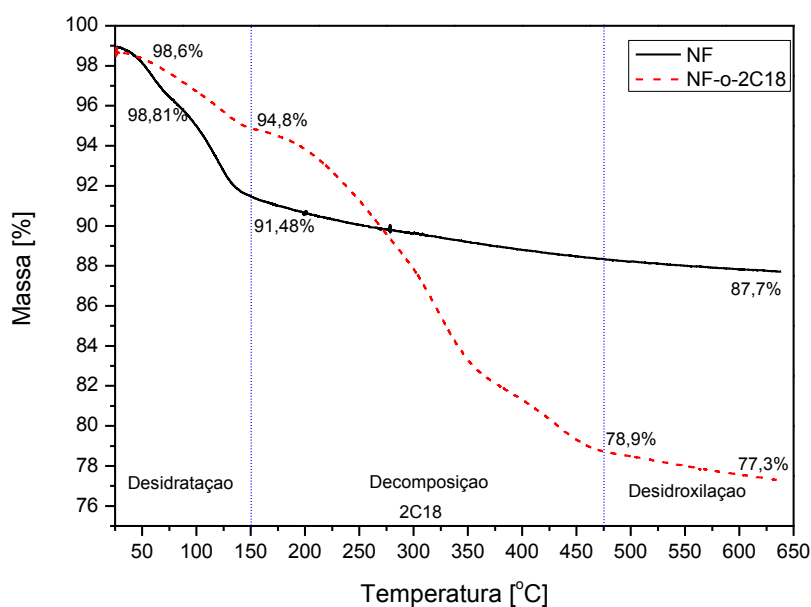
5.1. Caracterização das nanofolhas virgens, funcionalizadas e organofilizadas

5.1.1. Análise Termogravimétrica (TGA)

As curvas de perda de massa vs. temperatura das nanofolhas virgens, funcionalizadas e organofilizadas são apresentadas na Figura 26 (a,b). Cada processo (desidratação, desidroxilação e decomposição) foi adotado considerando o coeficiente angular da região na curva, a temperatura, e por comparação a trabalhos similares na literatura [18].



(a)



(b)

Figura 26 - Curvas termogravimétricas das nanofolhas antes e depois da (a) funcionalização; (b) organofilização.

As porcentagens de perda de massa devidas à desidratação e desidroxilação, assim como as porcentagens de VTMS e 2C18 presentes nas nanofolhas foram calculadas nas respectivas faixas de temperatura para cada evento (vide Figura 26) e sumarizadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Porcentagens de perda de massa devidas à desidratação, decomposição dos agentes modificadores e desidroxilação das nanofolhas.

Amostra	Desidratação [%]	Decomposição (VTMS ou 2C18) [%]	Desidroxilação [%]
NF	7,33	-	3,77
NF-g-VTMS	7,36	1,90	2,83
NF-o-2C18	3,75	15,98	1,60

Na curva das nanofolhas virgens, a perda de massa até 150 °C foi atribuída à desidratação da água superficial e adsorvida no espaçamento interlamelar, correspondente a 7,33%. A partir desta temperatura, observou-se o coeficiente

angular da curva continuava inalterado até a temperatura máxima do ensaio sendo esta perda de massa atribuída à desidroxilação e equivalente a 3,77%.

Um comportamento similar foi observado por Leszczyńska et al., para o caso da MMT sódica onde distinguiu-se a curva termogravimétrica em duas partes: uma região relativa à desidratação da água livre ou interlamelar na faixa de temperatura de 100-300°C, e outra região referente a desidroxilação na faixa de temperatura de 500-1000°C [52].

Por outro lado, a curva das nanofolhas funcionalizadas apresentou praticamente o mesmo comportamento das nanofolhas virgens até 150 °C, com uma desidratação de 7,36%. A desidratação semelhante às nanofolhas virgens permite concluir que o VTMS reagiu somente na superfície das nanofolhas, preservando a água interlamelar. Por outro lado, a desidroxilação ocorreu em duas regiões identificadas por apresentarem o mesmo coeficiente angular da curva das nanofolhas virgens, em faixas de temperatura 150-275 °C e acima de 400 °C, totalizando uma perda de massa de 2,83%.

Nas nanofolhas funcionalizadas, também se observou um novo evento na faixa de 275-400 °C que foi atribuído à decomposição do VTMS, mais precisamente a saída dos grupos vinil, com uma perda de massa equivalente a 1,90%. Além disso, foi possível determinar a porcentagem de silano enxertada na superfície das nanofolhas através da razão entre as quantidades de grupos vinil utilizada na funcionalização e a perda durante a análise termogravimétrica, cujo valor foi estimado em 77,2% conforme apresentado no apêndice 9.3.

Zhao et al. [53] observaram um comportamento similar em nanopartículas de TiO₂ funcionalizadas com agente de acoplamento silano, onde a perda de massa na faixa de 300-670 °C foi atribuída à decomposição do organosilano utilizado, sendo este evento identificado nitidamente pelos autores na curva termogravimétrica, como também observado no presente trabalho (vide Figura 26(a)) mas na faixa de 275-400 °C. Sepehri et al. [54] também apresentaram o comportamento termogravimétrico das MMT modificadas com silano onde a degradação deste agente de acoplamento ocorreu na faixa de 400-600 °C.

Na curva das nanofolhas organofilizadas (vide Figura 26 (b)), a desidratação também ocorreu até a temperatura de 150 °C. O evento que ocorre na faixa de temperatura de 150-465 °C foi relacionado à decomposição do 2C18, de maneira similar ao demonstrado por Xie et al. [54] e Paiva et al. [18] para MMT

modificada por sais quaternários de amônio. O processo de decomposição dos sais foi observado pelos autores entre 175-380 °C, enquanto a desidroxilação na faixa de temperatura de 555-635 °C. Para o caso da NF-o-2C18 a desidroxilação foi observada para temperaturas superiores a 465 °C.

As nanofolhas organofilizadas apresentaram perdas de massa devido a desidratação de 3,75%, desidroxilação de 1,60% enquanto a decomposição do 2C18 foi responsável para as perdas na ordem de 16%. Quando comparada às nanofolhas virgens, a diminuição da desidratação demonstra que o sal foi inserido nas galerias entre as lamelas reagindo com as mesmas, reduzindo a presença de água interlamelar. Paiva et al. [18] observou um comportamento similar com a MMT sódica e organofilizada, onde a amostra sódica perdeu 2,6% de água e a amostra organofilizada perdeu 0,6%. Para o caso da amostra NF-o-2C18, apenas cerca de 30,78% (ver apêndice 9.4) da quantidade do sal utilizada na organofilização foi reagida permanecendo no espaço interlamelar.

5.1.2. Espectroscopia de FTIR

Na Figura 27, são apresentados os espectros de FTIR das nanofolhas virgens e modificadas, onde pode se observar uma banda larga e intensa ao redor de 3400 cm^{-1} , devido à presença de hidroxilas, e que corresponde à vibração de estiramento desse grupo [55, 56, 57, 58]. Outra banda em 1630 cm^{-1} devida à presença de água adsorvida superficialmente, corresponde a vibrações de deformação angular [59]. As bandas características na faixa de 450-700 cm^{-1} estão relacionadas a diferentes tipos de vibrações Ti-O-Ti [55, 58, 60, 61].

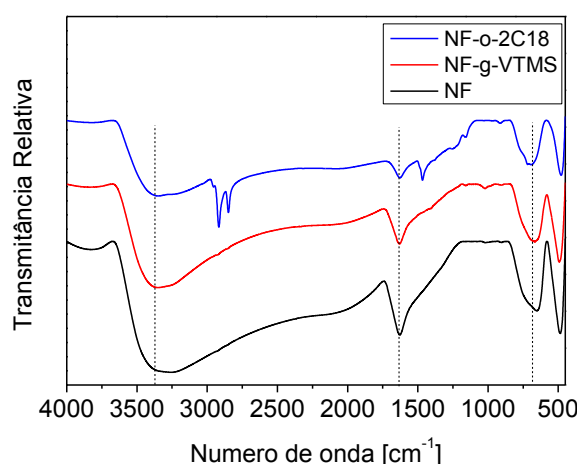
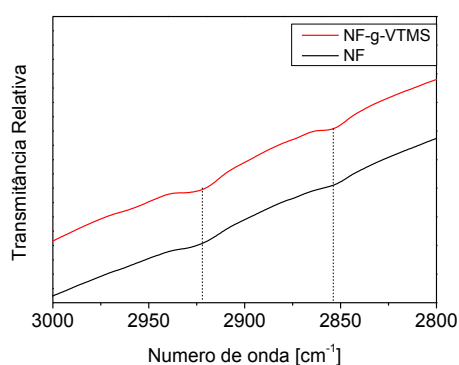
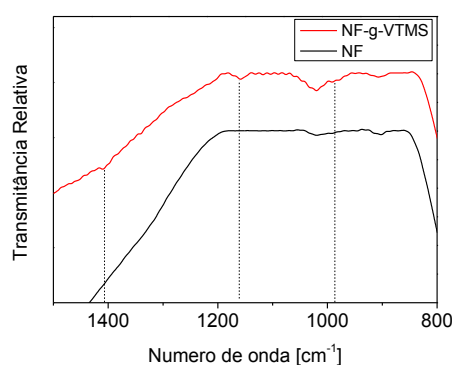


Figura 27 - Espectros de FTIR das nanofolhas virgens, funcionalizadas com VTMS e organofilizadas com 2C18.

No espectro das nanofolhas funcionalizadas com VTMS, observa-se o aparecimento de bandas de absorção em 2922, 2853, 1406, 1161 e 985 cm^{-1} , que sugerem a inserção do VTMS na superfície das nanofolhas como pode ser observado na Figura 28, que mostra de forma mais detalhada uma região dos espectros apresentados na Figura 27 para duas faixas de número de onda distintas.



(a)



(b)

Figura 28 - Espectro de FTIR das nanofolhas virgens e funcionalizadas nas faixas (a) 3000 – 2800 cm^{-1} e (b) 1450 – 800 cm^{-1}

As bandas em 2922 e 2853 cm^{-1} são relacionadas aos modos vibracionais de estiramento dos grupos metóxi (O-CH_3) e CH_2 dos grupos vinil ($-\text{CH}=\text{CH}_2$),

respectivamente [62]. Essas bandas aparecem quase imperceptivelmente devido ao pequeno tamanho dessas cadeias no VTMS. A banda em 1406 cm^{-1} refere-se à vibração de dobramento no grupo CH_2 , enquanto a banda em 1161 cm^{-1} é atribuída à vibração de estiramento assimétrico da ligação Si-O-Si , que comprova a oligomerização dos grupos silano. Por outro lado, o ombro em 985 cm^{-1} pode ser atribuído à vibração de estiramento referente à ligação Si-C [63].

Na Figura 29, é possível observar em detalhe os espectros da NF-o-2C18 e da NF virgem da Figura 27 em duas faixas de número de onda, podendo-se notar o aparecimento das bandas de absorção relativas à organofilização em 2956, 2916, 2848, 1467, 1379, 1244, 1156, 910 e 720 cm^{-1} .

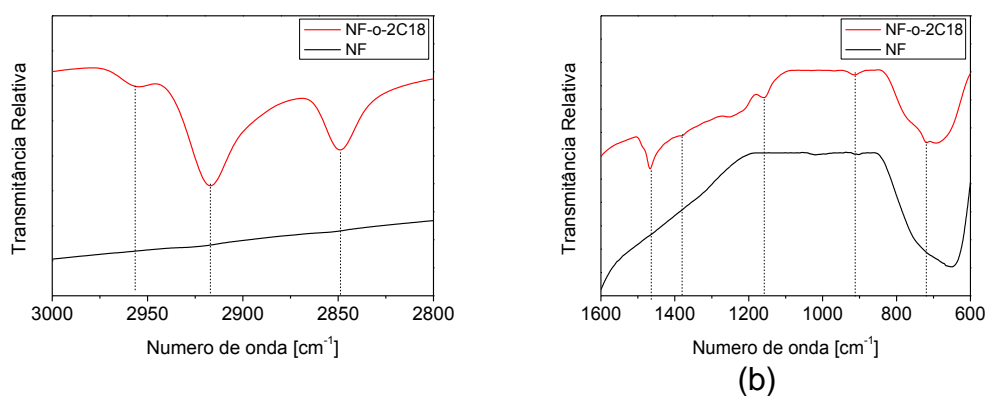


Figura 29 - Espectro de FTIR das nanofolhas virgens e organofilizadas nas faixas (a) $3000 - 2800\text{ cm}^{-1}$ e (b) $1600 - 600\text{ cm}^{-1}$

As bandas em 2956, 2916, 2848 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos assimétrico e simétrico dos grupos CH_2 do sal orgânico 2C18 [58, 64]. Observa-se que nessa amostra, as bandas apresentam-se mais acentuadas quando comparadas com as nanofolhas funcionalizadas. Este fato se deve ao tamanho das cadeias carbônicas do sal ser maior que no VTMS. Já a banda em 1467 cm^{-1} corresponde a deformações angulares do grupo metileno ($=\text{CH}_2$) [58, 64]. Paz et al. [58], Kozac et al. [34], entre outros autores, concluíram que a organofilização das MMT foi bem sucedida com o aparecimento destas quatro bandas no espectro das argilas. No caso das nanofolhas organofilizadas houve o surgimento de bandas de especial interesse em 1244 e 1156 cm^{-1} relativas ao estiramento dos grupos C-N, atribuídas ao íon amônio e que comprova a eficácia da modificação [18].

Finalmente, as bandas em 910 cm^{-1} , relativa ao dobramento fora do plano do grupo C-H (“out of plane C-H bending”), e 720 cm^{-1} , relativa à vibração de rotação dos grupos CH_2 [63].

5.1.3. Análise de área superficial específica

Os resultados obtidos da área superficial específica das amostras de nanofolhas virgens, funcionalizadas e organofilizadas são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Área superficial específica das nanofolhas virgens e modificadas.

Amostra	Área Superficial Específica [m^2/g]	Variação da área superficial [%]	
NF	75,23	0,00	-
NF-g-VTMS	72,14	-4,11	↓
NF-o-2C18	42,70	-43,24	↓

A funcionalização das nanofolhas com VTMS levou a uma redução na área superficial específica em torno de 4%, enquanto para as nanofolhas organofilizadas a redução foi de aproximadamente 43%.

Estes resultados podem ser explicados considerando que a análise de BET inclui tanto a área superficial externa quanto a interna das nanofolhas. Assim sendo, no caso das nanofolhas funcionalizadas, o pequeno decréscimo na área superficial específica indica que a funcionalização ocorreu somente na superfície externa. Já nas nanofolhas organofilizadas, o maior decréscimo é justificado pela inserção do sal entre as camadas das nanofolhas (superfície interna).

Resultados similares aos das nanofolhas organofilizadas são relatados pela literatura para as bentonitas sódicas e organofilizadas, com valores de área superficial diminuindo de 30 para $15\text{ m}^2\text{g}^{-1}$, respectivamente, indicando que houve um decréscimo de aproximadamente 50% [18].

5.1.4. Fotometria de chama

Os resultados obtidos na análise de fotometria de chama são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Teores de Na⁺ obtidos através do ensaio de fotometria de chama.

Amostra	Teor de Na ⁺ [%]
NF	3,13
NF-g-VTMS	3,05
NF-o-2C18	1,75

Os valores de teor de Na⁺ obtidos das nanofolhas virgens foram utilizados para calcular a quantidade de sal alquilamônio empregada na organofilização conforme demonstrado na seção 4.3.

É conhecido que na funcionalização o VTMS é ligado à superfície das nanofolhas, portanto, os teores de sódio interlamelar não sofreram alterações. Já nas nanofolhas organofilizadas, ocorre uma troca catiônica sendo Na⁺ interlamelar trocado pelo cátion 2C18⁺, justificando a redução do teor deste.

5.1.5. Análise elementar de CHN

Os resultados obtidos através da técnica de análise elementar de CHN são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Resultados da análise de CHN das nanofolhas virgens, funcionalizadas e organofilizadas.

Amostra	Nitrogênio (%)	Carbono (%)	Hidrogênio (%)
NF	0,00	0,00	1,00
NF-g-VTMS	0,00	0,40	1,10
NF-o-2C18	0,50	12,40	2,80

Observou-se que as nanofolhas virgens não apresentaram carbono associado. Esse comportamento foi alterado após as modificações, encontrando teores de 0,40% e 12,40% para as nanofolhas funcionalizadas e organofilizadas,

respectivamente. Sabe-se que os reagentes utilizados para as modificações possuem grupos funcionais orgânicos, portanto, uma comprovação da eficácia destes procedimentos seria o incremento dos teores de carbono.

É de conhecimento também, que o sal alquilamônio utilizado na organofilização possui nitrogênio em sua estrutura. Logo, espera-se um incremento neste teor. Isto foi comprovado, tendo, a amostra organofilizada, apresentado o teor de 0,5% de nitrogênio.

Com estes dados, também foi possível estimar a densidade de grupos vinil (N_R) das nanofolhas funcionalizadas e grupos 2C18 das nanofolhas organofilizadas, como foi proposto por Ukajiet et al. [65] na determinação da densidade de grupos aminopropil após a funcionalização de partículas de TiO_2 com APTES. Este mesmo método foi aplicado também por Pontón et al. [14] em TTNTs funcionalizados com o mesmo agente de acoplamento. Portanto, utilizando a equação 3 estimou-se a densidade de grupos vinil em 1,39 *grupos / nm²* para as nanofolhas funcionalizadas e a densidade de grupos 2C18 em 3,89 *grupos / nm²* para as nanofolhas organofilizadas.

$$N_R = \frac{C}{12n} \cdot \frac{N_A}{100} \cdot \frac{1}{S} \quad (3)$$

onde:

C: % em peso de carbono obtido pela análise elementar.

n: número de átomos de carbono no VTMS, exceto os grupos metílicos (n=2) para as nanofolhas funcionalizadas; ou número de átomos de carbono no 2C18 (n=38), para nanofolhas organofilizadas.

N_A : número de Avogadro.

S: área superficial específica após a funcionalização ou organofilização (nm^2/g).

A vantagem de usar N_R como parâmetro de comparação da quantidade de silano enxertada na superfície das nanofolhas e de grupos 2C18 inseridos entre as camadas é que ela considera a área superficial específica, propriedade que também é afetada após as modificações [14].

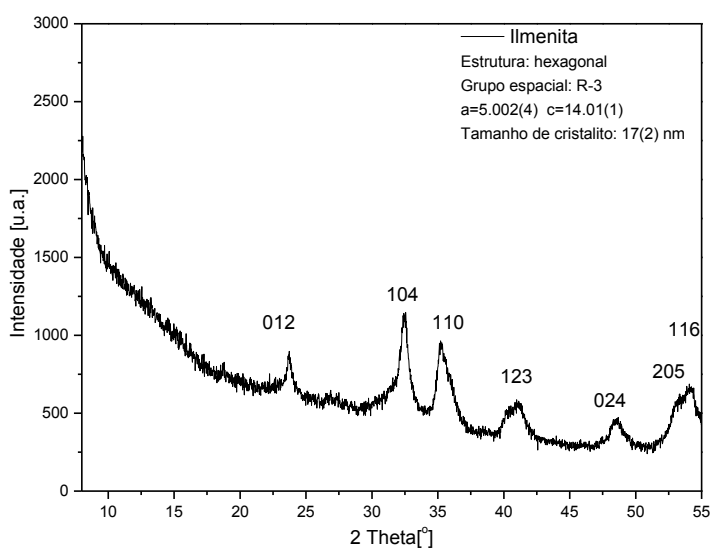
Por outro lado, sabendo que as nanofolhas possuem semelhança com os TTNTs, e que o VTMS reage com as hidroxilas presentes na superfície, foi possível calcular a quantidade de VTMS enxertada [14]. Considerando que as

nanofolhas tenham a densidade de grupos –OH semelhante a dos TTNTs, em média 5,8 grupos OH por nm² [66], estimou-se que cerca de 23% das hidroxilas presentes na superfície das nanofolhas foram reagidas com VTMS.

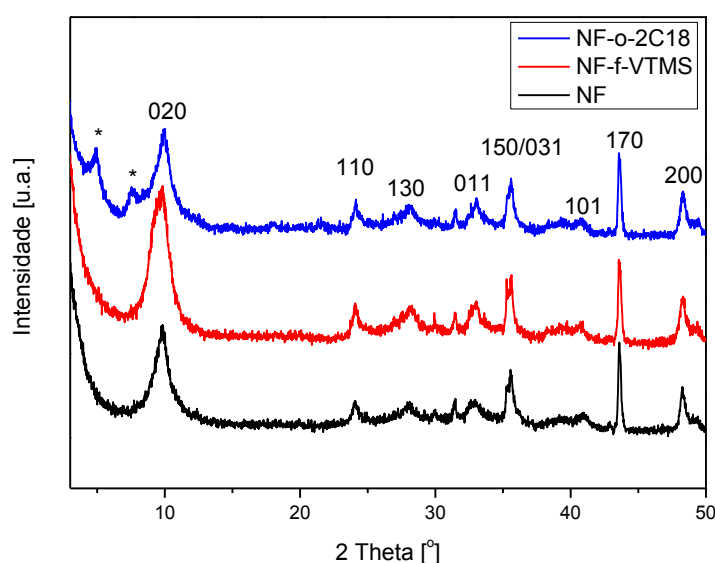
Uma maneira de avaliar o sucesso da organofilização é contabilizar o incremento total dos teores C, H e N e compará-lo com o valor obtido de perda de massa na análise termogravimétrica. O valor contabilizado nesta análise foi de 14,70 % que é próximo ao valor encontrado para a decomposição do sal na análise termogravimétrica de 15,98 %.

5.1.6. Difração de raios-X (DRX)

Os difratogramas apresentados na Figura 30 demonstram a caracterização do precursor (areia ilmenítica) e das nanofolhas virgens, funcionalizadas e organofilizadas.



(a)



(b)

Figura 30 - Difratoograma das amostras: (a) precursor: areia ilmenítica moída; (b) nanofolhas virgens, funcionalizadas e organofilizadas.

No difratograma do precursor (Figura 30(a)), foi possível identificar as linhas de difração relativas ao mineral ilmenita, com estrutura hexagonal e grupo espacial R-3. Pode-se observar que o efeito da moagem é refletido diretamente na largura dos picos, a partir da qual foi possível determinar o tamanho dos cristalitos em 17 nm.

O difratograma das nanofolhas virgens (Figura 30(b)) permitiu conferir a conversão do precursor em nanofolhas, de fórmula química $\text{Na}_{x-y}\text{H}_y\text{Ti}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, conforme proposto por Jardim et al.[23, 27].

Através do refinamento pelo método de LeBail, Jardim et al. [27] identificou nas nanofolhas de ilmenita, três estruturas lepidocrocita (seção 2.4.1, vide Tabela 2) das quais duas foram identificadas nas nanofolhas sintetizadas neste trabalho (lepidocrocita 1 e 2), com valores obtidos para os parâmetros de rede a e $c \sim 3,7 \text{ \AA}$ e $\sim 3,0 \text{ \AA}$, respectivamente.

Como relatado na seção 2.4.1, o espaçamento interplanar referente ao plano (020) varia de acordo com o tipo e a concentração dos cátions presentes. A troca catiônica não homogênea (de Na^+ por H^+) durante a lavagem resulta em folhas com diferentes proporções (x) de Na^+ . Sasaki et al. [26] sugeriu que as fases com

menor teor de Na e distância interlamelar de $\sim 0,9$ nm são devidas a monocamadas de cátions e moléculas de H_2O nas galerias. Enquanto Jardim et al. relatou esta e outras duas distâncias nas nanofolhas (referente ao pico $2\theta \sim 10^\circ$): 0,89, 0,99 e 1,1 nm para cada estrutura lepidocrocita. As nanofolhas sintetizadas neste trabalho apresentaram distâncias interlamelares próximas de 0,86 e 0,9 nm.

O difratograma das nanofolhas funcionalizadas não apresentou nenhuma diferença quando comparado ao difratograma das nanofolhas virgens, como pode ser observado na Figura 30(b), onde se verificou que o pico em $2\theta = 9,8^\circ$, que corresponde à distância interplanar (020), não sofreu alterações.

O difratograma das nanofolhas organofilizadas, Figura 30(b), mostrou que parte da amostra não foi modificada, devido à continuidade do pico em $2\theta = 9,8^\circ$. Já o aparecimento dos picos em $2\theta = 7,6^\circ$ e $4,9^\circ$ comprova a entrada parcial do sal quaternário entre as camadas, aumentando a distância do plano (020) de 0,9 nm para 1,16 nm e 1,83 nm, respectivamente. Uma comparação destes resultados com os relatados na literatura para a MMT [18] sugere que os incrementos nesta distância seriam devido à formação de bicamadas e pseudo-tricamadas do sal. Porém, um estudo mais aprofundado deve ser realizado para conferir esta proposta. As MMT sódicas, citadas como referência neste trabalho, possuem distância interlamelar original de aproximadamente 1,26 nm conforme mencionado na Seção 2.6.

A partir da relação entre as áreas dos picos $2\theta = 4,9^\circ$, $7,6^\circ$ e $9,8^\circ$, também foi possível estimar, usando-se o programa Topas 4.2, os teores de nanofolhas de cada distância interlamelar, onde se obteve os valores apresentados na Figura 31.

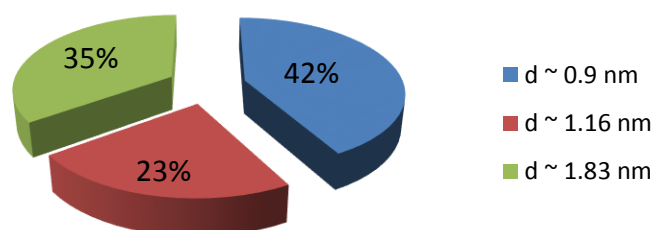


Figura 31 - Gráfico dos teores das distâncias interlamelares das nanofolhas organofilizadas.

5.1.7. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As amostras de nanofolhas foram caracterizadas por MET e as micrografias obtidas são mostradas na Figura 32. As imagens de MET confirmam a formação das nanofolhas após a síntese hidrotérmica alcalina.

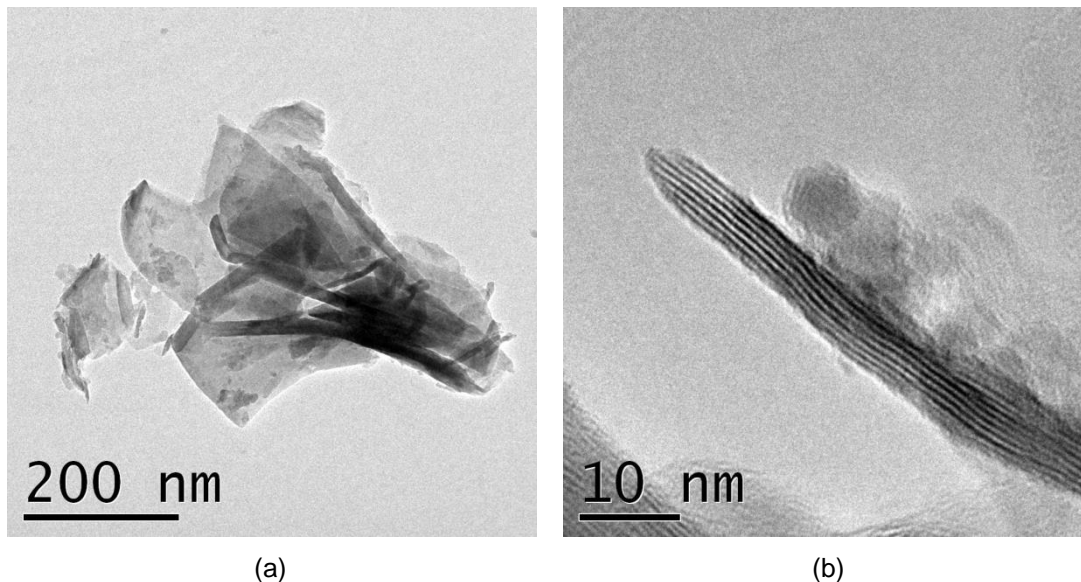
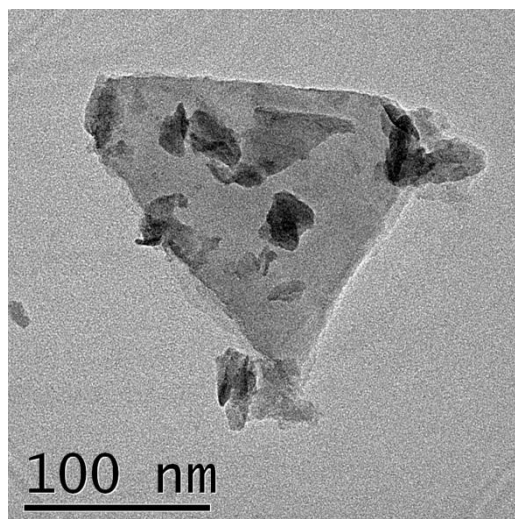
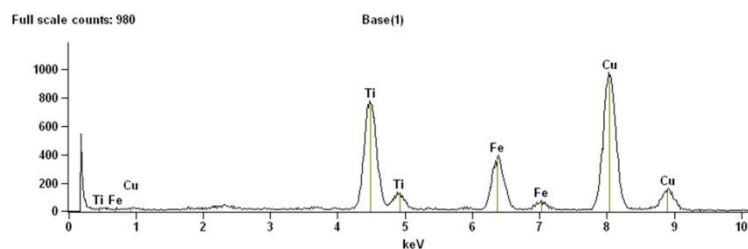


Figura 32 - Micrografias obtidas por MET das nanofolhas virgens (a) vista frontal (b) vista lateral.

A análise elementar de EDS da nanofolha apresentada na Figura 33(a) permitiu conferir a presença de Fe e Ti, como pode ser observado no espectro da Figura 33 - (a) Imagem de MET das nanofolhas virgens e (b) espectro de EDS.(b). O Na não pode ser identificado por esta técnica devido aos baixos teores (~ 3%).



(a)



(b)

Figura 33 - (a) Imagem de MET das nanofolhas virgens e (b) espectro de EDS.

5.2. Caracterização dos compósitos

5.2.1. Ensaio de Tração

Objetivando descrever a tendência geral de cada propriedade mecânica, a análise dos resultados do ensaio de tração foi realizada com base no valor médio apresentado pelos diferentes amostras dos compósitos e demonstrada nas Figura 34, Figura 35 e Figura 36. Os valores podem ser conferidos no apêndice 9.6.

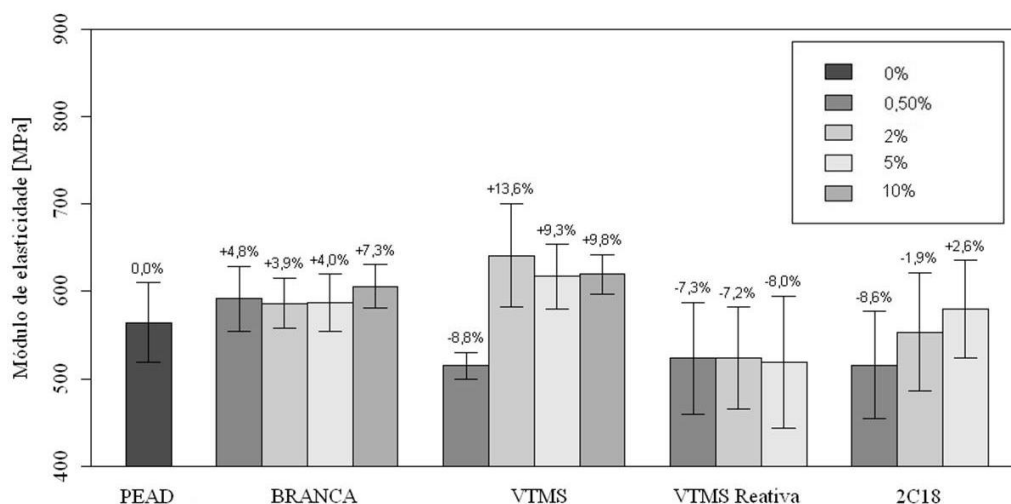


Figura 34 - Módulo de elasticidade (E) dos compósitos fabricados em função da porcentagem de nanofolhas.

Foi observado o aumento do módulo de elasticidade (máximo de ~14%) com a adição de nanofolhas no PEAD para as séries branca e VTMS (exceto para o teor de 0,5%), enquanto a série VTMS Reativa apresentou reduções de até 8%. A série 2C18 apresentou redução para os teores de 0,5 e 2%, e um leve aumento para o teor de 5%.

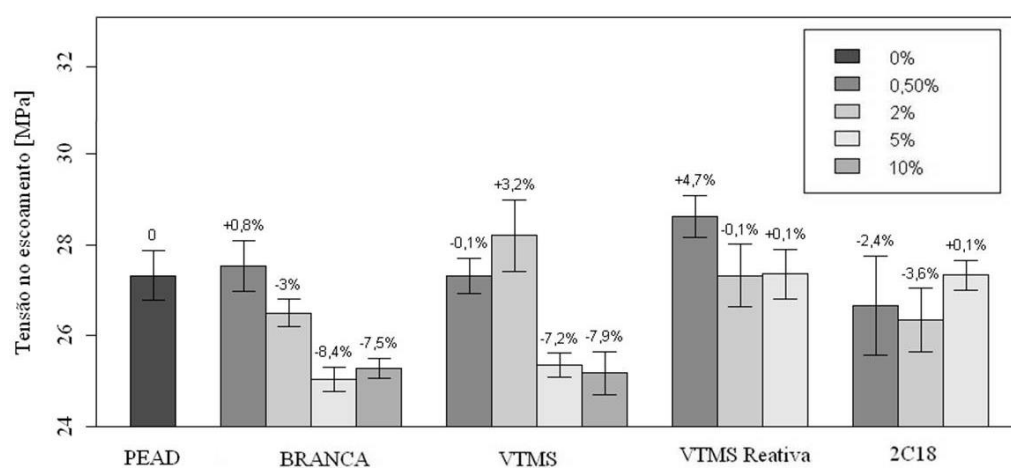


Figura 35 - Tensão no escoamento dos compósitos fabricados em função da porcentagem de nanofolhas.

Os compósitos apresentaram reduções (máxima 8%) ou praticamente mantiveram os valores de tensão no escoamento iguais ao PEAD, exceto para os compósitos da série VTMS 2% e VTMS Reativa 0,5%.

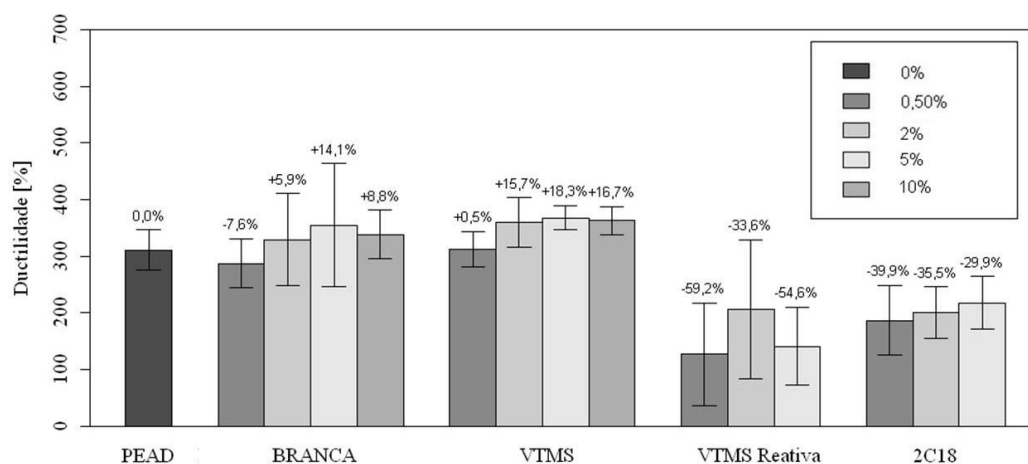


Figura 36 - Ductilidade dos compósitos fabricados em função da porcentagem de nanofolhas.

A ductilidade foi incrementada para as séries BRANCA (2, 5 e 10%) e VTMS. Já as séries VTMS Reativa e 2C18 apresentaram reduções significativas desses valores.

A Tabela 8 sumariza as variações do comportamento mecânico dos compósitos comparado ao PEAD. Variações inferiores a 0,5% foram desconsideradas.

Tabela 8 Comparação dos comportamentos mecânicos dos compósitos.

Amostra	%	Módulo de elasticidade		Tensão no escoamento		Ductilidade	
Referência		↑		↑		↓	
PEAD	0,0	-	0,00	-	0,00	-	0,00
BRANCA	0,5	↑	4,80	↑	0,79	↓	-7,57
	2,0	↑	3,87	↓	-3,04	↑	5,95
	5,0	↑	4,02	↓	-8,38	↑	14,10
	10,0	↑	7,30	↓	-7,49	↑	8,81
VTMS	0,5	↓	-8,77	-	-0,03	↑	0,51
	2,0	↑	13,60	↑	3,21	↑	15,70
	5,0	↑	9,32	↓	-7,22	↑	18,32
	10,0	↑	9,81	↓	-7,87	↑	16,72
VTMS Reativa	0,5	↓	-7,32	↑	4,73	↓	-59,24
	2,0	↓	-7,25	-	-0,02	↓	-33,57
	5,0	↓	-8,03	-	0,12	↓	-54,62
2C18	0,5	↓	-8,62	↓	-2,41	↓	-39,90
	2,0	↓	-1,93	↓	-3,60	↓	-35,46
	5,0	↑	2,64	-	0,01	↓	-29,94

Pode-se observar que os compósitos da série BRANCA 0,5% foram os únicos que se comportaram como o esperado relatado pela literatura para nanocompósitos, onde a incorporação de nanocargas em uma matriz polimérica geralmente aumenta os valores de módulo de elasticidade e tensão no escoamento, enquanto reduz ductilidade, quando comparada ao PEAD [11].

Por outro lado, o compósito VTMS 2% merece atenção especial, pois apresentou maiores incrementos em módulo de elasticidade, tensão no escoamento, ductilidade, além de maior incremento no grau de cristalinidade (vide seção 5.2.3) e maior redução do CET (vide seção 5.2.3). Sendo assim, a Figura 37 ilustra o gráfico da tensão versus a deformação deste compósito comparado ao PEAD.

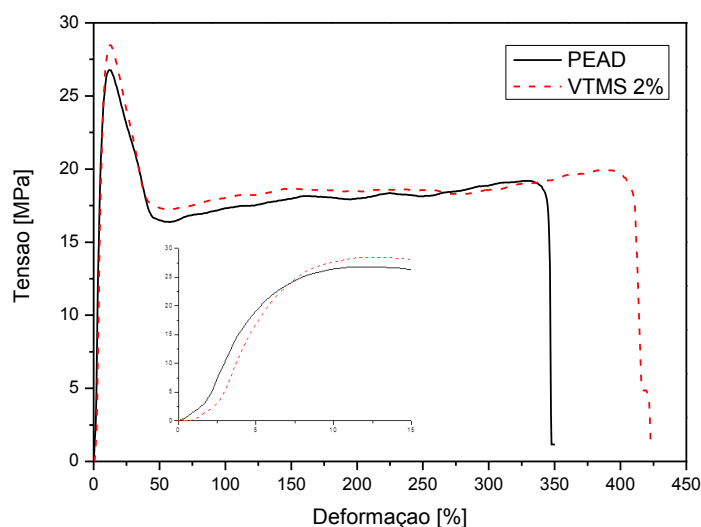


Figura 37 - Curva tensão-deformação do PEAD e VTMS 2%.

Os valores do módulo de elasticidade e tensão no escoamento são influenciados pela quantidade de região cristalina. Nos nanocompósitos, a fase dispersa pode atuar como agente nucleador ou obstáculo à cristalização, afetando diretamente essas propriedades [62].

Viu-se que o incremento do módulo de elasticidade em função da adição de MMT organofilizadas tende a ser não linear e o aumento é reduzido com o aumento do teor de nanocargas, devido à diminuição da esfoliação [11]. Este comportamento deveria ser observado na série 2C18. Entretanto, neste trabalho, a ausência desse comportamento pode indicar que não houve uma completa esfoliação nos compósitos, que ocorreu redução forte de cristalinidade ou que o sal teve papel de plastificante [67].

Estudos demonstram que a boa dispersão de plaquetas de argila organofílica em matriz polimérica, geralmente produz aumento do módulo de elasticidade e da resistência à tração, porém reduz significativamente a ductilidade e a deformação na ruptura em relação ao polímero puro. Este comportamento é apresentado para inserção de nanoargilas em até 5% em peso. Para além deste nível, as propriedades mecânicas tendem a deteriorar drasticamente devido à diminuição da esfoliação ou aglomeração nanocargas [11, 15].

Um comportamento similar de decréscimo da tensão no escoamento foi observado para os compósitos das séries BRANCA e VTMS 10%. Porém, nestes

casos, houve um incremento no módulo de elasticidade e na ductilidade, que pode ser explicado pela possível ordenação das nanofolhas no sentido da injeção durante a fabricação dos compósitos.

Khonakdar et al. [67] avaliou o efeito da reticulação do PEAD puro durante extrusão reativa empregando um peróxido e constatou que o módulo de elasticidade, a tensão de escoamento e a deformação geralmente diminuíam com o aumento do teor do peróxido. Esse comportamento de redução de módulo é explicado pela restrição imposta pela reticulação das cadeias poliméricas para que estas se ordenem, reduzindo a cristalinidade do polímero. Com o aumento das ligações cruzadas químicas, que são mais fortes do que as físicas, a restrição imposta sobre a deformação do polímero aumenta. Essa restrição é devido ao menor comprimento de segmentos disponíveis para alongamento e menor a probabilidade de derrapagem da cadeia, resultando em diminuição da ductilidade [67]. Portanto, a diminuição do módulo de elasticidade e da ductilidade da série VTMS Reativa pode ser explicada pela possibilidade de utilização de quantidades de peróxido em excesso, que pode ter aumentado o grau de reticulação entre as cadeias poliméricas ao invés da formação de ligações primárias entre as nanofolhas funcionalizadas e o PEAD.

O compósito da série 2C18 5% apresentou pequeno aumento do módulo de elasticidade, estabilidade da tensão de escoamento e diminuição na ductilidade, o que induz à possibilidade de ser um nanocompósito esfoliado. Porém, essa mesma série, reforçada com menores teores de nanofolhas, apresentou decréscimo do módulo de elasticidade, enquanto deveria apresentar maiores incrementos justificados pelos menores teores de reforço.

5.2.2. Análise térmica simultânea

A partir dos resultados obtidos nas curvas termogravimétricas, foi possível avaliar a estabilidade térmica dos compósitos. Baglari et al. [5] estudou a estabilidade térmica de compósitos à base de PEAD reforçados com cinzas e estabeleceu a temperatura à qual o compósito perde 35% de sua massa (T_{35}) como o parâmetro usado para a avaliação desta estabilidade. Desta forma, adota-se o mesmo critério sendo os resultados obtidos para os compósitos deste trabalho

demonstrados na Figura 38, onde foi possível verificar variações insignificantes para a temperatura T_{35} quando comparados ao PEAD, apresentando valores mínimo e máximo de 472 °C e 475 °C encontrados para os compósitos da série BRANCA 5% e 2%, respectivamente (vide Tabela 9).

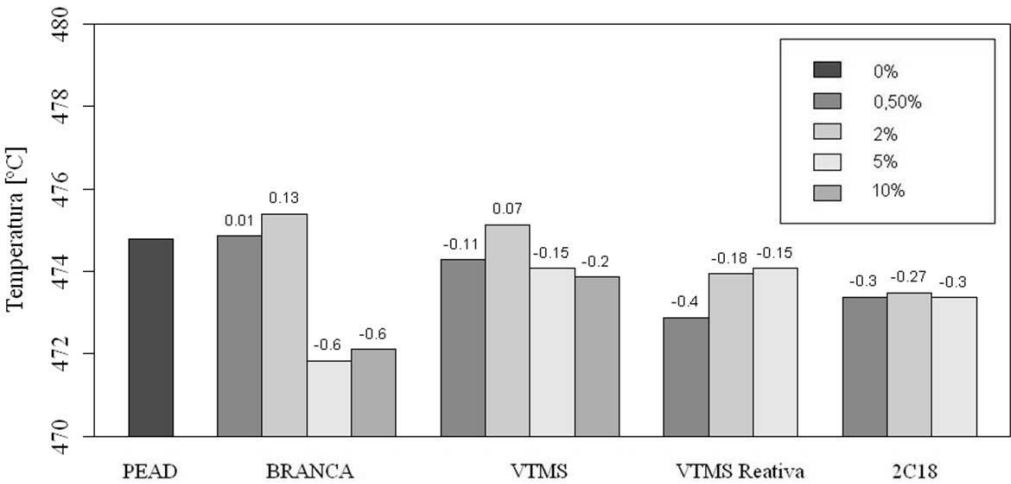


Figura 38 - Temperatura T_{35} para os compósitos.

A temperatura de início de degradação (T_{onset}) dos compósitos é apresentada na Tabela 9. A investigação deste parâmetro demonstrou que não houve alterações significativas sobre a temperatura *onset* de degradação, apesar de haver uma ligeira tendência de aumento da temperatura em todas as séries.

Tabela 9 - Temperatura de degradação e T_{35} °C dos materiais

Amostra	%	T_{onset} de degradação	T_{35} [°C]
PEAD	0,0	458	474
BRANCA	0,5	467	474
	2,0	464	475
	5,0	460	471
	10,0	461	472
VTMS	0,5	460	474
	2,0	461	475
	5,0	462	474
	10,0	460	473

Amostra	%	T _{onset} de degradação	T35 [°C]
VTMS Reativa	0,5	462	472
	2,0	460	473
	5,0	461	474
2C18	0,5	460	473
	2,0	462	473
	5,0	462	473

Os resultados apresentados obtidos no cálculo de grau de cristalinidade são apresentados na Tabela 10 juntamente com a temperatura de fusão e variação da entalpia.

Tabela 10 - Valores de temperatura de fusão, entalpia e grau de cristalinidade dos materiais.

Amostra	%	T _f [°C]	ΔH [Jg ⁻¹]	c [%]	Variação de c[%] em relação ao PEAD		Variação Módulo de elasticidade [%]	
PEAD	0,0	140	153	56,2	0,0	-	-	0,00
BRANCA	0,5	138	158	58,3	+3,7	↑	↑	4,80
	2,0	138	155	57,9	+3,0	↑	↑	3,87
	5,0	138	148	57,1	+1,6	↑	↑	4,02
	10,0	139	141	57,5	+2,3	↑	↑	7,30
VTMS	0,5	138	173	63,8	+13,6	↑	↓	-8,77
	2,0	139	170	63,5	+13,0	↑	↑	13,60
	5,0	137	145	56,0	-0,3	↓	↑	9,32
	10,0	136	145	59,1	+5,1	↑	↑	9,81
VTMS Reativa	0,5	138	168	61,8	+10,0	↑	↓	-7,32
	2,0	137	155	57,9	+3,0	↑	↓	-7,25
	5,0	137	155	59,8	+6,5	↑	↓	-8,03
2C18	0,5	137	139	51,3	-8,8	↓	↓	-8,62
	2,0	136	121	45,3	-19,3	↓	↓	-1,93
	5,0	136	118	45,5	-18,9	↓	↑	2,64

As séries BRANCA e VTMS apresentaram incrementos no grau de cristalinidade condizentes com os incrementos no módulo de elasticidade, como já era esperado [62].

Nas regiões cristalinas, onde as cadeias moleculares estão densamente compactadas em um arranjo ordenado e paralelo, existe normalmente uma grande quantidade de ligações secundárias entre os segmentos adjacente das cadeias. Essas ligações secundárias são muito menos influentes nas regiões amorfas devido ao desalinhamento das cadeias. Como consequência, o módulo de elasticidade dos polímeros semicristalinos aumenta significativamente com o grau de cristalinidade [71].

Estudos sobre o comportamento de cristalização demonstraram que as partículas de argila atuam como agente de nucleação para a cristalização da matriz, porém a taxa de crescimento linear e taxa global de cristalização não são influenciadas significativamente pela presença de argila [69]. No entanto, tal efeito de nucleação de nanoargilas é mais pronunciado nos níveis de carga muito baixos, cerca de 1 a 5% em peso [11].

Apesar de ser esperado que a nanocarga aja somente como sítio de nucleação heterogênea, incrementando a cristalinidade da matriz de PEAD, um efeito de impedimento estérico das nanocargas na ordenação das cadeias pode resultar na redução do grau de cristalinidade do PEAD como foi reportado por Soares et al. [62]. Isso ocorre quando a restrição da mobilidade das cadeias, impostas pelo maior teor de argila, não permite o crescimento dos cristais lamelares bem desenvolvidos [72].

Portanto, as nanocargas podem desempenhar duas funções durante o processo de cristalização, uma servindo de agente de nucleação facilitando a cristalização, ou como um obstáculo estérico retardando a cristalização e servindo como centro de defeitos, impedindo a ordenação das cadeias e assim reduzindo a cristalinidade [62, 73].

Este efeito de redução do grau de cristalinidade observado neste trabalho já foi reportado em nanocompósitos reforçados com MMT puras e organofilizadas, nanopartículas de sílica virgens e funcionalizadas assim como em nanotubos de carbono de paredes múltiplas, e é explicado pela obstrução da ordenação das cadeias de PEAD pelas nanocargas.

5.2.3. Dilatometria

A dilatometria foi utilizada para determinar o coeficiente de expansão térmica dos compósitos e os resultados obtidos são listados na Tabela 11 e apresentados no Figura 39.

Tabela 11 - CET dos compósitos

Amostra	%	CET médio [$\times 10^{-4}$]	Desvio Padrão	Variação em relação ao PEAD [%]	
PEAD	0	2,14	5,4E-07	0,00	-
BRANCA	0,5	2,11	8,0E-06	-1,2	↓
	2	2,19	5,6E-06	+2,4	↑
	5	2,17	2,2E-06	+1,4	↑
	10	2,16	3,4E-06	+1,1	↑
VTMS	0,5	2,12	6,6E-06	-0,8	↓
	2	2,03	7,3E-06	-4,8	↓
	5	2,19	5,6E-06	+2,7	↑
	10	2,19	1,7E-06	+2,3	↑
VTMS Reativa	0,5	2,51	2,6E-06	+17,6	↑
	2	2,38	2,0E-05	+11,2	↑
	5	2,28	5,2E-06	+6,6	↑
2C18	0,5	2,19	3,1E-06	+2,3	↑
	2	2,33	9,7E-06	+9,0	↑
	5	2,34	6,7E-07	+9,7	↑

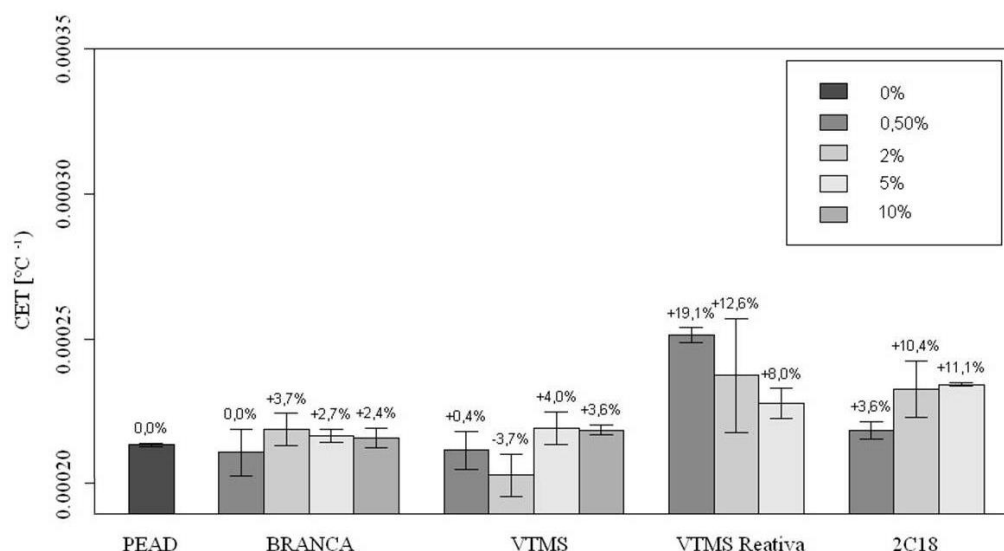


Figura 39 - Gráfico de variação do CET em variação da concentração de carga

A expansão térmica do polietileno semi-cristalino depende da orientação das cadeias de polímero e do grau de cristalinidade. Regiões amorfas tem uma expansão térmica mais elevada do que as regiões cristalinas onde os movimentos de cadeias poliméricas são mais restritos [75].

Geralmente nanocompósitos apresentam baixos valores de CET quando comparados ao polietileno, especialmente para nanocompósitos contendo baixos teores de MMT organofilizadas. Essa redução depende, geralmente, da rigidez da partícula, da dispersão das folhas de argila na matriz e da eficiente transferência mecânica da argila para o polímero devido à força de adesão interfacial entre os componentes. Acredita-se que o retardamento do movimento segmentar da cadeia pela da incorporação de argilas modificadas organicamente conduza a diminuição do CTE [76].

Neste trabalho, os compósitos da série BRANCA apresentaram pequenos incrementos do CET, com exceção à BRANCA 0,5%, mesmo quando houve ligeiro aumento no grau de cristalinidade.

Os compósitos da série VTMS 0,5 e 2% apresentaram reduções no CET de 0,8 e 4,8% respectivamente, enquanto com 5 e 10% de reforço mostraram aumentos de 2,7 e 2,3% respectivamente.

As séries VTMS Reativa e 2C18 apresentaram aumentos significativos no CET de no máximo 17,6%.

O compósito que exibiu maior redução da expansão térmica foi o mesmo que teve melhor desempenho mecânico e térmico (definido pelo aumento de resistência à temperatura), que foi o VTMS 2%.

Mesmo que a dispersão das nanofolhas no PEAD não tenha sido avaliada, o aumento nos valores do CET, para as várias séries fabricadas, sugere que a dispersão provavelmente não tenha sido homogênea ou que a interface entre os componentes tenha sido fraca.

É importante salientar que a literatura relata que a incorporação de cargas cerâmicas numa matriz polimérica geralmente conduz a reduções do CET e, portanto o comportamento apresentado para a maioria das séries deste trabalho foi anômalo. Nos nanocompósitos com MMT, somente quando a esfoliação não é atingida os compósitos apresentam uma redução limitada no CET [77].

5.2.4. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

O compósito VTMS 2%, que apresentou as melhores propriedades mecânicas e térmicas foi caracterizado por MET e algumas das micrografias obtidas são mostradas na Figura 40. Pode ser notada a presença de aglomerados de nanofolhas espaçados com diferentes tamanhos, tanto na escala nanométrica, quanto na escala micrométrica. No caso dos aglomerados maiores, observou-se também o alinhamento das nanofolhas possivelmente induzido durante o processo de injeção (vide Figura 40(c)). As aglomerações nanométricas mostram uma boa molhabilidade com a matriz.

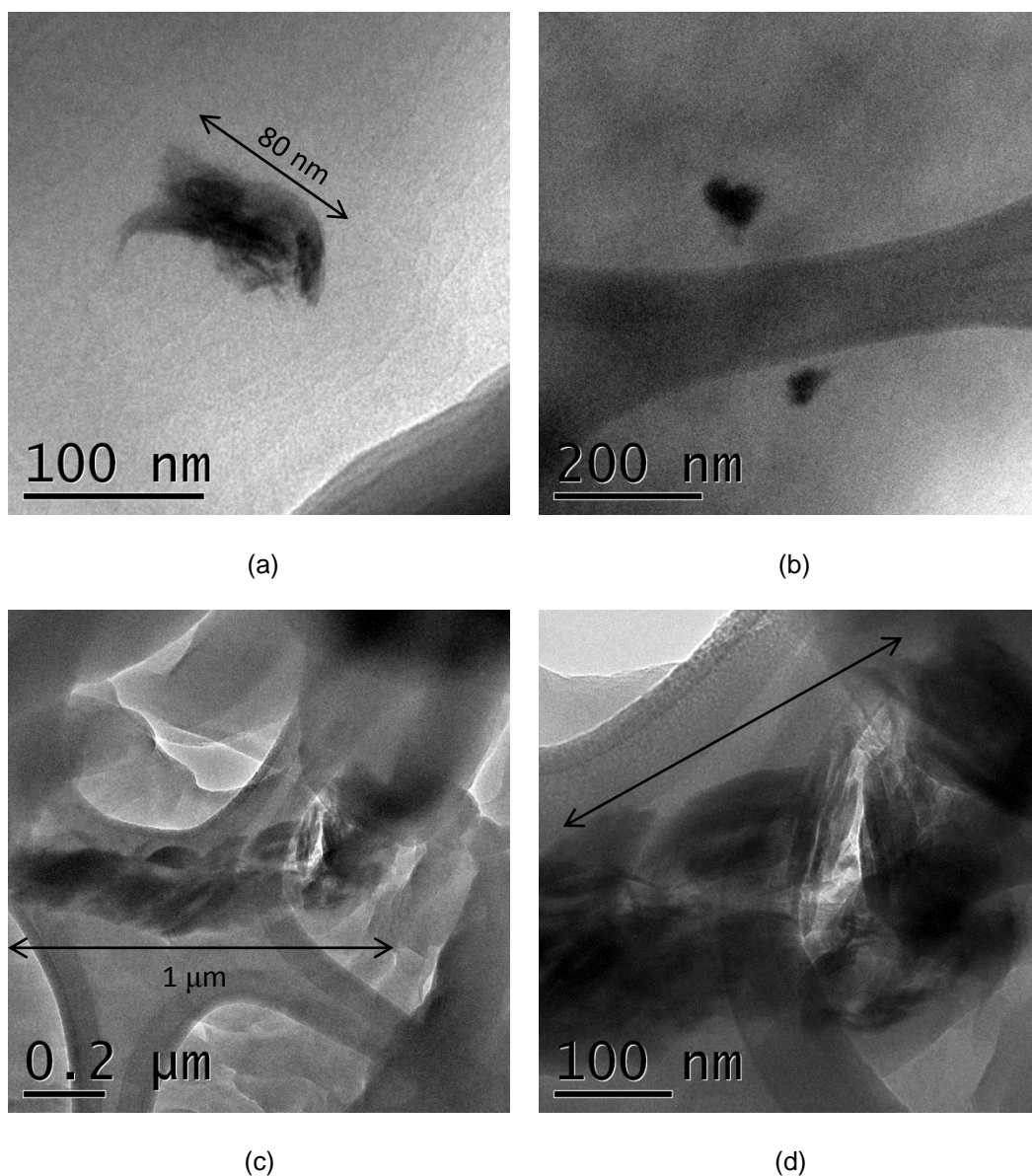


Figura 40 - Micrografias obtidas por MET do compósito da VTMS 2% (a-b) aglomerados menores que 100 nm; (c) Aglomerado maior que 100 nm; (d) magnificação do aglomerado da imagem (c).

A análise de EDS, Figura 41, efetuada no aglomerado da Figura 40(c) possibilitou confirmar que o mesmo é formado por nanofolhas através do aparecimento dos picos relativos ao ferro e titânio, que são os constituintes das nanofolhas.

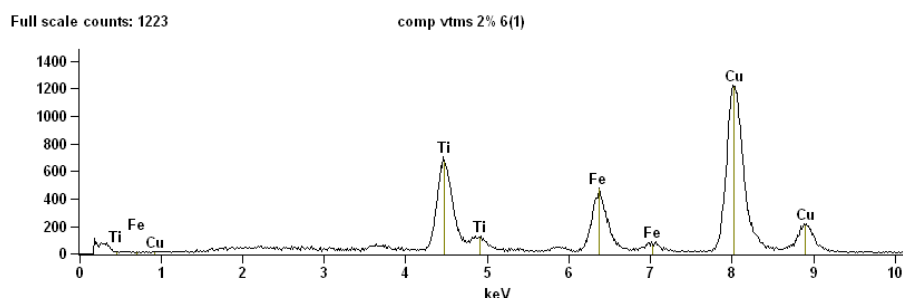


Figura 41 - Análise de EDS do aglomerado da Figura 40(c).

A Figura 42 mostra as micrografias de MET do compósito 2C18 2%, onde foi possível notar a presença de nanofolhas de dimensões na escala nanométrica e maiores que 100 nm. Além disso, observou-se a intercalação e a esfoliação de algumas nanofolhas na matriz PEAD como resultado do aumento do espaçamento entre as lamelas causado pela organofilização, Figura 42(b).

O resultado do MET permitiu observar diferentes comportamentos entre as nanofolhas organofilizadas e a matriz. Houve o aparecimento de nanofolhas aglomeradas, intercaladas e esfoliadas. Esse comportamento heterogêneo pode ser explicado devido a organofilização parcial da amostra de nanofolhas que foi mostrado pela DRX, onde viu-se que 42% da amostra não teve aumento da distância interplanar, enquanto 23% teve a distância aumentada para 1,16nm e 35% para 1,83nm (seção 5.1.6)

Estes resultados também podem ser correlacionados com o decréscimo das propriedades mecânicas demonstrando que apenas a organofilização parcial não é o suficiente para conseguir incrementos nas propriedades.

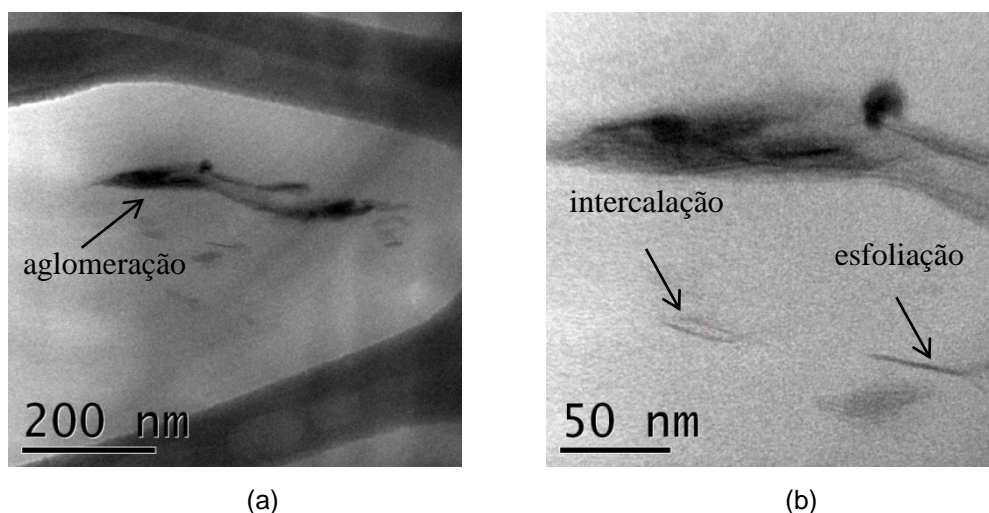


Figura 42 Micrografias obtidas por MET do compósito da série 2C18 2%.

6 Conclusões

Nanofolhas de titanatos possuem um futuro promissor como reforço em nanocompósitos de matriz polimérica;

Possibilidade de melhorar a compatibilidade das nanofolhas (hidrofílicas) com matriz polimérica (hidrofóbica) através da funcionalização;

Possibilidade de realizar a organofilização das nanofolhas através da inserção de sal quaternário de amônio entre as lamelas como relatado pela literatura para as argilas;

Um processamento otimizado é um ponto crucial para a obtenção do nanocompósito e para melhoria das propriedades mecânicas;

Foi possível produzir nanocompósito de PEAD reforçado com nanofolhas de titanatos modificadas quimicamente que tiveram melhora nas propriedades mecânicas, estabilidade térmica e redução de CET, como proposto pelo objetivo – VTMS 2%.

7

Sugestões de trabalhos futuros

- Otimizar o processo de funcionalização, visto que não foram completamente funcionalizadas;
- Otimizar o processo de organofilização das nanofolhas com o sal quaternário, visto que não foram completamente organofilizadas;
- Determinar a capacidade de troca catiônica de nanofolhas de titanatos;
- Verificar a necessidade de fazer uma funcionalização (compatibilização) das nanofolhas após a organofilização;
- Verificar a realização da modificação química da matriz polimérica (ex.: anidrido maléico) para melhorar a interação entre os componentes;
- Otimizar o uso do peróxido e da extrusão reativa;
- Otimizar o processamento de fabricação dos compósitos através de outros métodos de dispersão das nanofolhas no PEAD.

8

Referências Bibliográficas

- [1] FORNESA, T. D. et al. Polymer. **Effect of organoclay structure on nylon 6 nanocomposite morphology and properties**, v. 43, n. 22, p. 5915–5933, 2002.
- [2] LEE, H. et al. TPO based nanocomposites. Part 1. Morphology and mechanical properties. **Polymer**, v. 46, n. 25, p. 11673–11689, 2005.
- [3] SPENCER, M. W. et al. Morphology and properties of nanocomposites based on HDPE/HDPE-g-MA blends. **Polymer**, v. 51, n. 5, p. 1056–1070, 2010.
- [4] SALAVATI-NIASARI, M.; GHANBARI, D. Polymeric Nanocomposite Materials. **Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites**, p. 501-520, 2011.
- [5] BAGLARI, S.; KOLE, M.; DEY, T. K. Effective thermal conductivity and coefficient of linear thermal expansion of high-density polyethylene - fly ash composites. **Indian Journal of Physics**, v. 85, n. 4, p. 559-573, 2011.
- [6] SALAVATI-NIASARI, M.; GHANBARI, D. Polymeric Nanocomposite Materials. In: _____ **Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites**. [S.l.]: Dr. Boreddy Reddy, 2011. p. 502-520.
- [7] NIEMEYER, L. A generalized approach to partial discharge modeling. In: _____ **Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**. Switzerland: ABB Corporate Research, 1995. p. 510-528.
- [8] CASTRILLO, P. D. et al. Real dispersion of isolated fumed silica nanoparticles in highly filled PMMA prepared by high energy ball milling. **J Colloid Interface Sci**, v. 308, n. 2, p. 318-324, 2007.
- [9] TJONG, S. C. Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. **Materials Science and Engineering**, v. 53, p. 73-197, 2006.

- [10] ASHBY, M. F.; FERREIRA, P. J.; SHODECK, D. L. **Nanomaterials, Nanotechnologies and design**. [S.l.]: Elsevier Ltd., 2009.
- [11] TJONG, S. C. Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 53, n. 3-4, p. 73-197, 2006.
- [12] PINNAVAIA, T. J.; BEALL, G. W. **Polymer-Clay Nanocomposites**. New York: John Wiley & Sons, 2000.
- [13] PASSADOR, F. R.; FILHO, A. C. R.; PESSAN, L. A. Caracterização Estrutural de Nanocompósitos de Blendas HDPE/LLDPE e OMMT Obtidos por Diferentes Sequências de Mistura. **Polímeros**, v. 22, n. 4, p. 357-363, 2012.
- BRAVO, P. I. P. Funcionalização de nanotubos de titanato e sua aplicação
- [14] como reforço de nanocompósitos de matriz náilon-11. Dissertação de mestrado. Rio de Janeiro. 2013
- [15] BYRNE, M. T. et al. Chemical Functionalisation of titania nanotubes and their utilisation for the fabrication of reinforced polystyrene composites. **Journal of Materials Chemistry**, n. 17, 2007. 2351-2358.
- [16] TANAHASHI, M. Development of Fabrication Methods of Filler/PolymerNanocomposites: With Focus on Simple Melt-Compounding-Based Approach without Surface Modification of Nanofillers. **Materials**, v. 3, p. 1593-1619, 2010.
- [17] DE PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; GUIMARAES, T. R. Propriedades mecânicas de nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita organofílica. **Polímeros**, v. 16, n. 2, p. 136-140, 2006.
- [18] DE PAIVA, L. M.; MORALES, A. R.; DIAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, v. 54, p. 213-226, 2008.
- [19] FILSHILL, A. S.; DI, J.; LOGSDON, J. M. **Geotechnical applications of improved nanocomposites**. PCT/US2010/021771, 29 Janeiro 2010.
- [20] ROWE, R. K.; SANGAM, H. P. Durability of HDPE geomembranes. **Geotextiles and Geomembranes**, v. 20, p. 77-95, 2002.

- [21] COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; SANTA MARIA, L. C. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, p. 1-13, 2003.
- [22] NOGUEIRA, A. H. **Síntese sobre a indústria mundial e brasileira de resinas termoplásticas**. Belo Horizonte. 2012.
- SOARES, A. R. Nanocompósito de matriz polimérica termoplástica de polietileno de alta densidade com adição de nanocargas com expansão térmica baixa de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. Dissertação de Mestrado. Rio de Janeiro. 2013
- [23] COSTA, A. M. L. M. Síntese, Controle Morfológico e Caracterização de Titanatos Nanoestruturados Produzidos a partir de Areia Ilmenítica. Dissertação de Mestrado. Rio de Janeiro. 2013.
- [24] CHEN, Q. et al. The structure of trititanate nanotubes. **Acta Crystallographica Section B**, v. 58, n. 4, p. 587-593, 2002.
- [25] SASAKI, T. et al. Preparation and Acid-Base Properties of a Protonated Titanate with the Lepidocrocite-like Layer Structure. **Chemical Materials**, v. 7, p. 1001-1007, 1995.
- [26] JARDIM, P. M. et al. $\text{Na}_{x-y}\text{HyTi}_2\text{-xFexO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ nanosheets with lepidocrocite-like layered structure synthesized by hydrothermal treatment of ilmenite sand. **Cent. Eur. J. Chem**, v. 9, n. 3, p. 415-421, 2011.
- [27] WU, X. et al. Iron oxidation state of FeTiO_3 under high pressure. **Physical Review B**, v. 79, p. 094106 (1-7), 2009.
- [28] COELHO, J. M. **Desenvolvimento de estudos para elaboração do plano duodecenal (2010 - 2030) de geologia, mineração e transformação mineral**. Ministério de Minas e Energia - MME. [S.l.]. 2009.
- [29] BARBOSA, R. et al. Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional. **Cerâmica**, v. 52, p. 264-268, 2006.
- [30] KANGO, S. et al. Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic-inorganic nanocomposites—A review. **Progress in Polymer Science**, v. 38, p. 1232-1261, 2013.

- [32] Disponível em:
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/40167?lang=pt®ion=BR>>. Acesso em: 09 out. 2013.
- [33] DELBEM, M. F. et al. Modification of a brazilian smectite clay with different quaternary ammonium salts. **Quim. Nova**, v. 33, n. 2, p. 309-315, 2010.
- [34] KOZAK, M.; DOMKA, L. Adsorption of the quaternary ammonium salts on montmorillonite. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 65, p. 441-445, 2004.
- [35] LAGALY, G. Interaction of alkylamines with different types of layered compounds. **Solid State Ionics**, v. 22, p. 43-51, (1986).
- [36] CROSBY, J. A.; LEE, J. Polymer Nanocomposites: The “Nano” Effect on Mechanical Properties. **Polymer Reviews**, v. 47, p. 217-229, 2007.
- [37] SHAH, D. et al. Effect of Nanoparticle Mobility on Toughness of Polymer Nanocomposites**. **Advanced Materials**, v. 17, n. 5, p. 525-528, 2005.
- [38] PARMAR, H. B.; GUPTA, R. K.; BHATTACHARYA, S. N. Rheological and Molecular Properties of Organic Peroxide Induced Long Chain Branching of Recycled and Virgin High Density Polyethylene Resin. **Polymer Engineering and Science**, n. DOI 10.1002/pen, p. 1806-1813, 2009.
- [39] FICHA Técnica Vinyltrimethoxysilane. Disponível em:
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/440221?lang=pt®ion=BR>>. Acesso em: 14 jun. 2013.
- [40] PONTÓN, P. I. et al. The effects of the chemical composition of titanate nanotubes and solvent type on 3-aminopropyltriethoxysilane grafting efficiency. **Applied Surface Science**, v. 301, p. 315-322, 2014.
- [41] Disponível em:
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/440221?lang=pt®ion=BR#>>. Acesso em: 03 jul. 2013.
- [42] FICHA Técnica Dimethyldioctadecylammonium chloride. Disponível em:
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/40167?lang=pt®ion=BR>>. Acesso em: 17 out. 2013.

- [43] CHEN, H.-W.; CHIU, C.-Y.; CHANG, F.-C. Conductivity Enhancement Mechanism of the Poly(ethylene oxide)/Modified-Clay/LiClO₄ Systems. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 40, n. 13, p. 1342-1353, 2002.
- [44] XI, Y. et al. Structure of organoclays—an X-ray diffraction and thermogravimetric analysis study. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 277, n. 1, p. 116-120, 2004.
- [45] XI, Y. et al. Structure of organoclays—an X-ray diffraction and thermogravimetric. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 277, p. 116–120, 2004.
- [46] DE PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Organoclays: Properties, preparation and applications. **Applied Clay Science**, v. 42, p. 8–24, 2008.
- [47] VAIA, R. A.; TEUKOLSKY, R. K.; GIANNELIS, E. P. Interlayer Structure and Molecular Environment of Alkylammonium Layered Silicates. **Chem. Mater**, v. 6, p. 1017-1022, 1994.
- [48] BENGTSSON, M.; OKSMAN, K.; STARK, N. M. Profile Extrusion and Mechanical Properties of Crosslinked Wood–Thermoplastic Composites. **Polymer Composites**, p. 184-194, 2006.
- [49] MOAD, G. Corrigendum to “The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion” [Progress in Polymer Science 1999;24:81–142]. **Progress in Polymer Science**, v. 24, n. 1, p. 81–142, 1999.
- [50] TECHNICAL Information DI-CUP® Dicumyl Peroxide. Disponível em: <<http://www.luperox.com/export/shared/.content/media/downloads/products-documentations/organic-peroxides/dicup-tds.pdf>>. Acesso em: 02 dez. 2013.
- [51] GAO, J.-G.; YU, M.-S.; LI, Z.-T. Nonisothermal crystallization kinetics and melting behavior of bimodal medium density polyethylene/low density polyethylene blends. **European Polymer Journal**, v. 40, n. 7, p. 1533-1539, 2004.

- [52] LESZCZYNSKA, A. et al. Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties Part I. Factors influencing thermal stability and mechanisms of thermal stability improvement. **Thermochimica Acta**, v. 453, n. 2, p. 75-96, 2007.
- [53] ZHAO, J. et al. Surface modification of TiO₂ nanoparticles with silane coupling agents. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 413, p. 273–279, 2012.
- [54] SEPEHRI, S. et al. Study of the modification of montmorillonite with monofunctional and trifunctional vinyl chlorosilane. **Applied Clay Science**, v. 97-98, p. 235-240, 2014.
- [55] XIE, W. et al. Thermal Degradation Chemistry of Alkyl Quaternary Ammonium Montmorillonite. **Chem. Mater**, v. 13, p. 2979-2990, 2001.
Li, Q.; Zhang, H.; Tu, Z.; Yu, J; Xiong, C.; Pan, M. Impregnation of amine-
- [56] tailored titanate nanotubes in polymer electrolyte membranes. **Journal of Membrane Science**. v. 423-424, n. 15, p. 284–292. 2012
- [57] LI, Q. et al. Impregnation of amine-tailored titanate nanotubes in polymer electrolyte membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 423-424, n. 15, p. 284–292, 2012.
- [58] NIKOLIĆ, L. M. et al. Synthesis and characterization of one-dimensional titanate structure. **Processing and Application of Ceramics 2**, v. 2, n. 2, p. 109-114, 2008.
- [59] PAZ, R. A. et al. Avaliação do Comportamento Térmico por DSC na Região da Pele e do Núcleo de Amostras Injetadas de Nanocompósitos de Poliamida 6/Argila Organofílica. **Polímeros**, v. 20, n. 4, p. 258-263, 2010.
- [60] SUN, X.; LI, Y. Synthesis and Characterization of Ion-Exchangeable Titanate Nanotubes. **Chemistry - A European Journal**, v. 9, n. 10, p. 2229-2238, 2003.
- [61] NIKOLIC, L. M. et al. Synthesis and characterization of one-dimensional titanate structure. **Processing and Application of Ceramics 2** , v. 2, p. 109-114, 2008.

- [62] MILANOVIC, M.; STIJEPOVIC, I.; NIKOLIC, L. M. Preparation and photocatalytic activity of the layered titanates. **Processing and Application of Ceramics** 4, v. 2, p. 69-73, 2010.
- [63] SOARES, A. R. et al. Al₂Mo₃O₁₂/polyethylene composites with reduced coefficient. **Journal of Materials Science**, v. DOI 10.1007/s10853-014-8498-3.
- [64] Toma, L. M.; Gengler, R. Y. N.; Prinsen, E. B.; Gournis, D.; Rudolf, P. A Langmuir–Schaefer approach for the synthesis of highly ordered organoclay thin films. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, n. DOI: 10.1039/c0cp00286k, p. 12188–12197, 2010.
- [65] TOMA, L. M. et al. A Langmuir–Schaefer approach for the synthesis of highly ordered organoclay thin films. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, n. DOI: 10.1039/c0cp00286k, p. 12188–12197, 2010.
- [66] UKAJI, E. et al. The effect of surface modification with silane coupling agent on suppressing the photo-catalytic activity of fine TiO₂ particles as inorganic UV filter. **Applied Surface Science**, v. 254, n. 2, p. 563–569, 2007.
- [67] BAVYKIN, D. V.; WALSH, F. C. **Titanate and Titania Nanotubes: Synthesis, Properties and Applications**. Cambridge: RSC Nanoscience & Nanotechnology, v. 12, 2010.
- [68] MORGAN, A. B.; HARRIS, J. D. Effects of organoclay Soxhlet extraction on mechanical properties, flammability properties and organoclay dispersion of polypropylene nanocomposites. **Polymer**, v. 44, p. 2313–2320, 2004.
- [69] KHONAKDAR, H. A. et al. An investigation of chemical crosslinking effect on properties of high-density polyethylene. **Polymer**, v. 44, p. 4301–4309, 2003.
- [70] CALLISTER JR.,. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: Anthares, 2007.
- [71] RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in polymer science**, v. 28, p. 1539-1641, 2003.

- [72] DI MAIO, E. et al. Isothermal crystallization in PCL/clay nanocomposites investigated with thermal and rheometric methods. **Polymer**, v. 45, n. 26, p. 8893–8900, 2004.
- [73] ZHANG, G.; YAN, D. Crystallization Kinetics and Melting Behavior of Nylon 10,10 in Nylon 10,10 –Montmorillonite Nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 88, n. 9, p. 2181–2188, 2003.
- [74] POLLANEN, M. et al. Morphological, Mechanical, Tribological, and Thermal Expansion Properties of Organoclay Reinforced Polyethylene Composites. **Polymer Engineering and Science**, v. 53, n. 6, p. 1279-1286, 2013.
- [75] THOMAS, S. et al. **Polymer Composites, Nanocomposites**. Weinheim, Germany: WILEY-VCH, 2013. 214-215 p.
- [76] RAO, Y. Q.; BLANTON, T. N. Polymer Nanocomposites with a Low Thermal Expansion Coefficient. **Macromolecules**, v. 41, p. 935-941, 2008.

9 Apêndice

9.1.

Cálculo da quantidade de VTMS utilizada na funcionalização

$$x = \left(\frac{A}{w}\right) f$$

$$x = \left(\frac{81}{515}\right)$$

$$x = 0,15728g \text{ silano} \times \frac{1,0 \text{ ml}}{0,968g}$$

$$x = 0,162mL$$

$$x = 162,5\mu L$$

9.2.

Cálculo da quantidade de sal utilizada em miliequivalente grama

$$1Eq Na^+ = \frac{\text{peso molecular } Na^+}{\text{Valência}} = \frac{23g}{1} = 23g \rightarrow 1mEq = 0,023g$$

$$1Eq 2C18 = \frac{\text{Peso molecular } 2C18 \text{ (considerando-Cl)}}{\text{Valência}} = \frac{551g}{1} \rightarrow 1mEq = 0,551g$$

$$\frac{mEq Na^+}{NF} = \frac{\text{Massa } Na^+ \text{ nas NF}}{mEq Na^+} = \frac{0,03g}{0,023} \rightarrow 1,3 mEq \text{ de } Na^+ / gNF$$

$$1mEq 2C18 \quad - \quad 0,551g$$

$$1,3 mEq Na^+ \quad - \quad Xg$$

$$X = 0,762g \text{ de } 2C18/gNF$$

9.3.**Cálculo da quantidade de VTMS enxerta durante a funcionalização**

Calculo da quantidade de VTMS reagida usada

1 mol VTMS	---	148,23g	---	27g grupos vinil
A mol	---	0,157g	---	B g grupos vinil
A = 0,0010 mol de VTMS ou 1mMol		B= 0,0285g de grupo vinil		

Variação da perda de massa de foi de 1,90%, sendo que tínhamos 1 NF + 0,157g de VTMS

100% (NF+VTMS) --- 1,157g

1,9 % --- Y g

Y=0,022g de VTMS

0,0285g --- 100% g grupos vinil

0,022 g --- Z grupos vinil

Z = 77,2% de grupo vinil presentes nas Nanofolhas Funcionalizadas ou reagidos

9.4.**Cálculo da quantidade de 2C18 enxerta durante a organofilização**

1 mol 2C18 --- 586,50g --- 551g (sem o Cl⁻)

A mol --- 1,15g --- B

A = 0,0020 mol de 2C18 ou 2mMol B=1,08g

Variação da perda de massa de foi de 15,98%, sendo que tínhamos 1 NF + 1,08g de 2C18

100% (NF+2C18) --- 2,08g

15,98 % --- X g X=0,3324g de 2C18

Considerando perda de massa de 15,98%

1,08g --- 100% (2C18 disponível para reagir)

0,3324g --- Y reagiu Y = 30,78% de 2C18 reagido com as nanofolhas

9.5.

Gráficos tensão vs. deformação dos compósitos

Série BRANCA

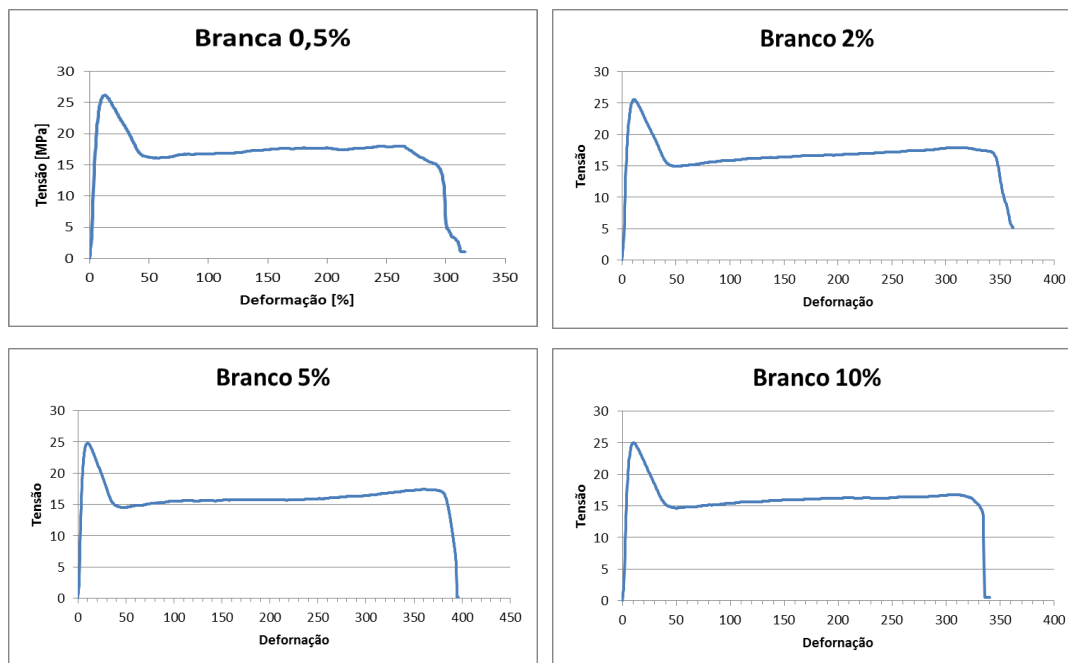


Figura 43 – Gráficos tensão vs. deformação dos compósitos da série branca

Série VTMS

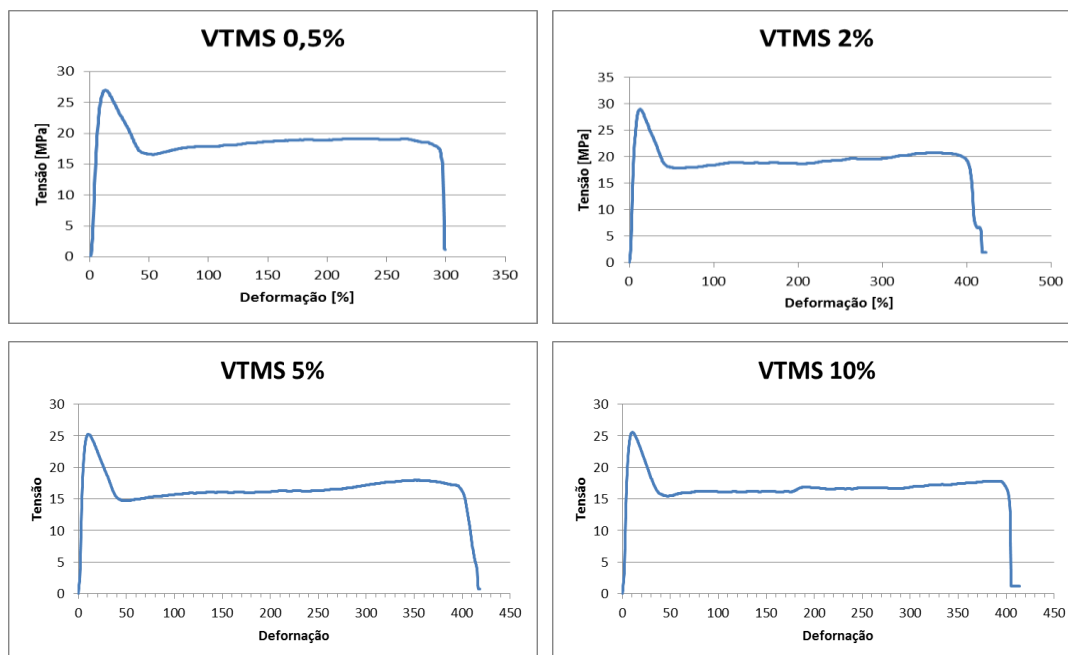


Figura 44 – Gráficos tensão vs. deformação dos compósitos da série branca

Série VTMS REATIVA

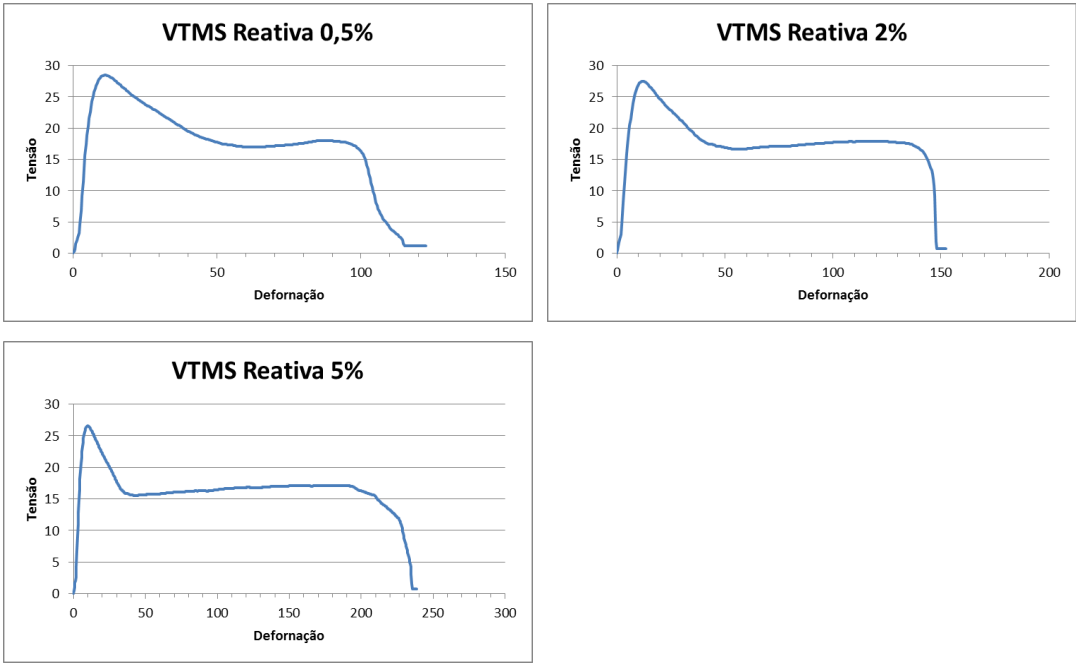


Figura 45 – Gráficos tensão vs. deformação dos compósitos da série branca

Série 2C18

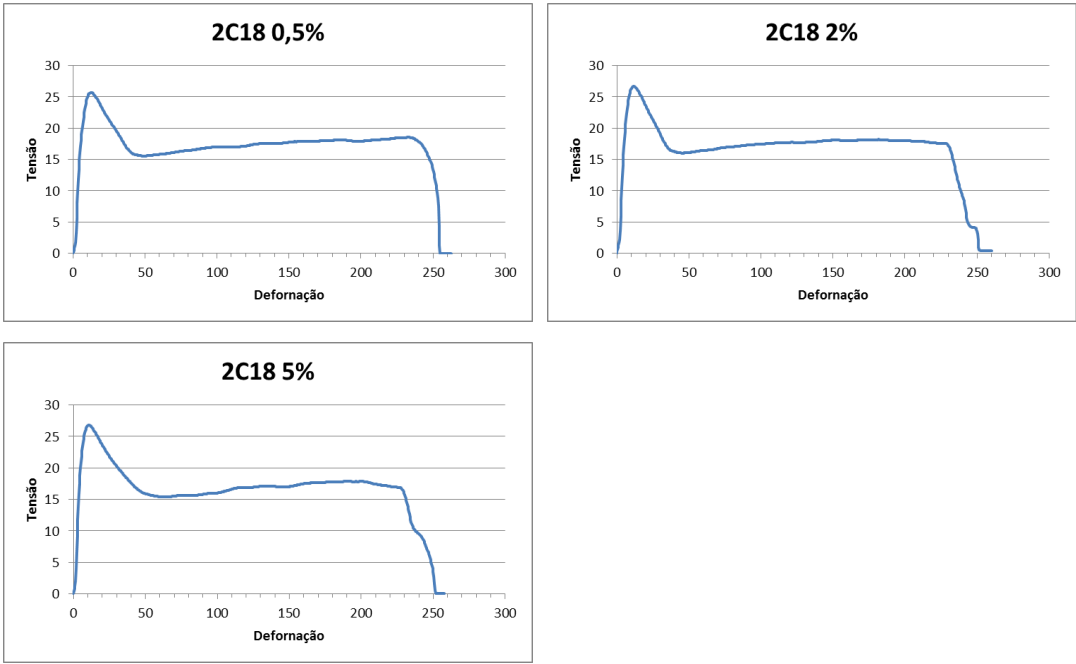


Figura 46 – Gráficos tensão vs. deformação dos compósitos da série branca

9.6.Resultados ensaio de tração

Tabela 12 – Valores de Módulo de Elasticidade, desvio padrão e variações dos compósitos

	Módulo de Elasticidade		
	Módulo de Young (Mpa)	Desvio Padrão (MPa)	Variação (%)
PEAD	564,50	45,34	0,00
Branca 0,5%	591,61	37,29	4,80
Branca 2%	586,35	28,83	3,87
Branca 5%	587,17	32,46	4,02
Branca 10%	605,73	25,13	7,30
VTMS 0,5%	515,01	15,23	-8,77
VTMS 2%	641,29	59,05	13,60
VTMS 5%	617,09	36,73	9,32
VTMS 10%	619,89	22,67	9,81
VTMS Reativa 0,5%	523,17	64,30	-7,32
VTMS Reativa 2%	523,60	58,18	-7,25
VTMS Reativa 5%	519,17	75,47	-8,03
2C18 0,5%	515,84	60,96	-8,62
2C18 2%	553,61	67,56	-1,93
2C18 5%	579,42	55,99	2,64

Tabela 13 – Valores de Tensão no Escoamento, desvio padrão e variações dos compósitos

	Tensão no escoamento (MPa)		
	Tensão no escoamento (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Variação (%)
PEAD	27,32	0,55	0,00
Branca 0,5%	27,54	0,56	0,79
Branca 2%	26,49	0,31	-3,04
Branca 5%	25,03	0,27	-8,38
Branca 10%	25,28	0,21	-7,49
VTMS 0,5%	27,31	0,39	-0,03
VTMS 2%	28,20	0,78	3,21
VTMS 5%	25,35	0,26	-7,22
VTMS 10%	25,17	0,47	-7,87

	Tensão no escoamento (MPa)		
	Tensão no escoamento (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Variação (%)
VTMS Reativa 0,5%	28,61	0,46	4,73
VTMS Reativa 2%	27,32	0,68	-0,02
VTMS Reativa 5%	27,35	0,54	0,12
2C18 0,5%	26,66	1,09	-2,41
2C18 2%	26,34	0,70	-3,60
2C18 5%	27,32	0,32	0,01

Tabela 14 – Valores de Ductilidade, desvio padrão e variações dos compósitos

	Ductilidade		
	Ductilidade (%)	Desvio Padrão	Variação (%)
PEAD	310,95	35,73	0,00
Branca 0,5%	287,40	43,60	-7,57
Branca 2%	329,44	81,37	5,95
Branca 5%	354,79	108,89	14,10
Branca 10%	338,34	42,83	8,81
VTMS 0,5%	312,55	30,85	0,51
VTMS 2%	359,78	43,63	15,70
VTMS 5%	367,92	21,60	18,32
VTMS 10%	362,94	25,05	16,72
VTMS Reativa 0,5%	126,74	90,66	-59,24
VTMS Reativa 2%	206,58	122,65	-33,57
VTMS Reativa 5%	141,11	68,96	-54,62
2C18 0,5%	186,88	61,96	-39,90
2C18 2%	200,68	45,39	-35,46
2C18 5%	217,84	45,98	-29,94