

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Tese de Doutorado

“Modulação da morfologia e dos comportamentos térmico e mecânico do polietileno de alta densidade (PEAD) com a incorporação de etileno-acetato de vinila (EVA) e baixas concentrações de nanotalco sintético”

Autor: Giovanni Savini
Orientador: Rodrigo Lambert Oréfice
Setembro/2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Giovanni Savini

“Modulação da morfologia e dos comportamentos térmico e mecânico do polietileno de alta densidade (PEAD) com a incorporação de etileno-acetato de vinila (EVA) e baixas concentrações de nanotalco sintético”

Pesquisa apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de Concentração: Ciência e Engenharia de Materiais
Orientador: Rodrigo Lambert Oréfice

Belo Horizonte

Universidade Federal de Minas Gerais Escola de Engenharia

2020

S267m

Savini, Giovanni.

Modulação da morfologia e dos comportamentos térmico e mecânico do polietileno de alta densidade (PEAD) com a incorporação de etilenoacetato de vinila (EVA) e baixas concentrações de nanotalco sintético [recurso eletrônico] / Giovanni Savini. - 2020.

1 recurso online (x, 126 f. : il., color.) : pdf.

Orientador: Rodrigo Lambert Oréfice.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Anexos: f. 121-126.

Bibliografia: f. 108-120.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Materiais - Teses. 2. Ciência dos materiais - Teses. 3. Compósitos poliméricos - Teses. 4. Materiais nanoestruturados - Teses. I. Oréfice, Rodrigo Lambert, 1968-. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 620(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica, Materiais e de Minas



Tese intitulada "**Modulação da Morfologia e dos Comportamentos Térmico e Mecânico do Polietileno de Alta Densidade (PEAD) com a Incorporação de Etileno-acetato de Vinila (EVA) e Baixas Concentrações de Nanotalco Sintético**", área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais, apresentada pelo candidato **Giovanni Savini**, para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, aprovada pela comissão examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof. Rodrigo Lambert Oréfice
Orientador - Dr (UFMG)

Profª Marys Lene Braga Almeida
Drª (UFMG)

Profª Raquel Santos Mauler
Drª (UFRGS)

Profª Patrícia Santiago de Oliveira Patrício
Drª (CEFET/MG)

Prof. Leonardo Bresciani Canto
Dr. (UFSCar)

Prof. Rodrigo Lambert Oréfice
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica, Materiais e de Minas/UFMG

Belo Horizonte, 24 de setembro de 2020

Agradecimentos

O autor agradece a todos aqueles que direta ou indiretamente, colaboraram na preparação deste trabalho e, em particular:

Ao Professor Dr. Rodrigo Lambert Oréfice, não apenas um orientador, um amigo e grande incentivador.

À toda a minha família, Gilsinéia, Bruno, Caroline e João Gabriel pelo apoio nesses duros e proveitosos anos.

Ao Philipe, pelo companheirismo e grande disposição de sempre querer ajudar e aos demais pesquisadores de mestrado e doutorado LEPCoM pela solidariedade rotineira e pela boa convivência.

Aos professores e funcionários do PPGEM, pela colaboração na elaboração deste trabalho e pela rica contribuição ao ensino público e à pesquisa de alta qualidade do Brasil.

À Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo fornecimento da bolsa de doutorado e pelo trabalho de fomento à pesquisa em Minas Gerais e no Brasil.

Sumário

Lista de Figuras.....	i
Lista de Tabelas	iii
Lista de Notações.....	iv
RESUMO.....	vii
ABSTRACT.....	ix
1 Introdução	1
2 Objetivos.....	5
2.1. Objetivo Geral.....	5
2.2. Objetivos Específicos	5
3 Revisão Bibliográfica	6
3.1 Polietilenos.....	6
3.2 Talco natural.....	11
3.3 Silicatos lamelares sintéticos semelhantes ao talco (nanotalcos).....	13
3.4 Métodos de preparação de nanocompósitos.....	17
3.5 Nanocompósitos polímeros/silicatos lamelares	18
3.6 Nanocompósitos tenacificados com elastômeros.....	26
3.7 Considerações finais.....	30
4 Procedimento Experimental.....	32
4.1 Etapas de desenvolvimento do trabalho	32
4.2 Materiais.....	32
4.3 Síntese dos talcos sintéticos (NTA e NTC).....	33
4.4 Obtenção dos nanocompósitos ternários e dos compósitos binários	37
4.4.1 Produção dos nanocompósitos ternários PEAD/EVA/NTA.....	37
4.4.2 Produção dos compósitos binários PEAD/Talcos	39
4.5 Caracterização das amostras	41
4.5.1 Caracterização física dos talcos	41
4.5.2 Caracterização química e estrutural dos talcos	43
4.5.3 Comportamento térmico das amostras.....	44
4.5.4 Caracterização morfológica das amostras.....	46
4.5.5 Comportamento reológico	47
4.5.6 Análise dinâmico mecânica (DMA)	48

4.5.7	Ensaaios mecânicos	49
4.5.8	Análise estatística	52
5	Avaliação dos talcos	54
5.1	Resultados e discussão	54
5.1.1	Avaliação das propriedades físicas	54
5.1.2	Análise morfológica.....	55
5.1.3	Análise por DRX	56
5.1.4	Espectroscopia dispersiva de energia de raios X (EDS).....	58
5.1.5	Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)	59
5.1.6	Análise termogravimétrica (TGA).....	60
5.2	Conclusões associadas à avaliação estrutural dos talcos.....	61
6	Investigação dos nanocompósitos ternários PEAD/EVA/NTA.....	63
6.1	Materiais.....	63
6.2	Resultados e Discussão	63
6.2.1	Análise térmica	63
6.2.2	Análise morfológica.....	70
6.2.3	Análise dinâmico mecânica	76
6.2.4	Avaliação reológica	79
6.2.5	Análise das propriedades mecânicas.....	83
6.3	Conclusões associadas à incorporação de nanotalco amorfo em blendas PEAD/EVA.....	89
7	Investigação dos compósitos binários PEAD/TALCOS	90
7.1	Materiais.....	90
7.2	Resultados e discussão	90
7.2.1	Análise térmica	90
7.2.2	Análise morfológica.....	96
7.2.3	Análise dinâmico mecânica	98
7.2.4	Avaliação das propriedades mecânicas.....	100
7.3	Conclusões associadas à incorporação de diferentes tipos de talco em PEAD	
	104	
8	Conclusões gerais	105
9	Sugestões para trabalhos futuros.....	107

10	Referências.....	108
11	Apêndice A	121
12	Apêndice B	125
13	Apêndice C	126

Lista de Figuras

Figura 3.1 - Estrutura tridimensional de uma camada de talco [22].	12
Figura 3.2 - Desenho esquemático dos métodos de processamento de nanocompósitos: I) mistura simples no estado fundido via extrusão, II) intercalação em solução e III) polimerização in situ; adaptado de Suprakas [18].	18
Figura 4.1 - Fluxograma geral da síntese dos nanotalcos.	33
Figura 4.2 - Vaso de pressão utilizado no tratamento hidrotérmico.	37
Figura 4.3 - Ilustração do corpo de prova obtido por moldagem por injeção.	39
Figura 4.4 - Fluxograma geral de preparação dos compósitos e nanocompósitos.	41
Figura 5.1 - Área superficial específica e densidade dos talcos.	54
Figura 5.2 - Imagens MEV dos pós de talcos – 1kx de ampliação a) TN, b) NTC e c) NTA.	56
Figura 5.3 - Espectros DRX das amostras de talco.	57
Figura 5.4 - Espectros FTIR dos talcos estudados.	60
Figura 5.5 - Curvas TG dos talcos.	61
Figura 6.1 – Curvas a) TG e b) DTG das amostras estudadas.	64
Figura 6.2 - Curvas DSC das amostras: a) aquecimento e b) resfriamento; u.a.: unidade arbitrária.	67
Figura 6.3 - Imagens MEV de superfícies crio-fraturadas de amostras e suas ampliações: (a) PEAD-2kx, (b) PEAD/NTA-40kx 10EV (c) 30EVA-2kx, (d) 30EVA/NTA-40kx..	70
Figura 6.4 - Imagens MEV de superfícies crio-fraturadas e atacadas de amostras e suas ampliações: (a) 10EVA/NTA-16kx, (b) 30EVA-5kx, (c) 50EVA-15kx, (d) 50EVA/NTA-16kx.	72
Figura 6.5 - Imagens MEV de superfícies crio-fraturadas de amostras – mapeamento químico do Mg e suas ampliações: (a) PEAD/NTA-1000x, (b) 10EVA/NTA-125x, (c) 30EVA/NTA-400x, (d) 50EVA/NTA-500x.	74
Figura 6.6 - Imagem MET da amostra 10EVA/NTA.	76
Figura 6.7 - Variação do módulo de armazenamento com a temperatura das amostras estudadas.	77

Figura 6.8 - Variação do parâmetro de amortecimento com a temperatura das amostras.	78
Figura 6.9 - Parâmetros reológicos das amostras em função da frequência de cisalhamento ω ; (a) módulo de armazenamento G' ; (b) módulo de perda G'' ; (c) tangente de perda $\tan \delta$ e (d) viscosidade complexa η^*	82
Figura 6.10 – Propriedades relativas referentes ao alongamento na ruptura e da resistência ao impacto das amostras estudadas.....	86
Figura 6.11 - Representação esquemática das propriedades de tração das amostras estudadas; a) blendas e b) nanocompósitos.	88
Figura 7.1- Curvas TG das amostras avaliadas.....	91
Figura 7.2 - Curvas DSC de aquecimento (a), resfriamento (b); u.a: unidade arbitrária.	93
Figura 7.3 - Imagens MEV de superfícies crio-fraturadas das amostras com 1kx de ampliação (a) PEAD puro, (b) PEAD/TN com mapa químico do Mg, (c) PEAD/NTC com mapa químico do Mg , (d) PEAD/NTA com mapa químico do Mg.	97
Figura 7.4 - Variação do módulo de armazenamento com a temperatura das compósitos.	98
Figura 7.5 - Variação do parâmetro de amortecimento com a temperatura dos compósitos.	99
Figura 7.6 – Propriedades relativas de tração e impacto dos compósitos.....	102
Figura 11.1 - Ensaios iniciais de tração - propriedades relativas de tração com 5% m/m de talcos.	121
Figura 11.2 - Ensaios iniciais de tração - propriedades relativas de tração com 1% m/m de NTA.	122
Figura 11.3 - Ensaios iniciais de tração - propriedades relativas de tração com 0,5% m/m de talcos.	123

Lista de Tabelas

Tabela 3.1 - Propriedades típicas dos polietilenos, adaptado de [30].	8
Tabela 3.2 - Evolução dos processos de síntese do talco sintético, adaptado de [39].	16
Tabela 4.1 - Materiais utilizados e suas características.	32
Tabela 4.2 - Dados químicos e físicos dos reagentes e produtos da reação de síntese.	34
Tabela 4.3 - Balanço de massa da reação química de síntese do NTA.	35
Tabela 4.4 - Composição das blendas e nanocompósitos.	38
Tabela 4.5 - Composição e código dos compósitos.	40
Tabela 5.1 - Propriedades físicas dos talcos.	55
Tabela 5.2 - Análise químicas por EDS dos talcos e referências da literatura.	58
Tabela 6.1 - Composição e código das amostras.	63
Tabela 6.2 - Resultados das análises térmicas por TG das amostras estudadas.	65
Tabela 6.3 - Parâmetros DSC de transições térmicas das amostras estudadas.	68
Tabela 6.4 - Propriedades mecânicas de tração e impacto das amostras estudadas.	83
Tabela 7.1 - Composição e o código das amostras.	90
Tabela 7.2 - Resultados das análises térmicas por TG das amostras avaliadas.	91
Tabela 7.3 - Parâmetros DSC de transições térmicas das amostras estudadas.	94
Tabela 7.4 - Propriedades mecânicas de tração e impacto dos compósitos.	100
Tabela 12.1 - Propriedades de tração de outros polímeros e de blendas ricas em EVA.	125
Tabela 13.1 - Planilha de cálculo da carga para a extrusora – exemplo para amostra 50EVA/NTA.	126

Lista de Notações

- ABS: Copolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno
- ANOVA: Análise de Variância
- ASE: Área Superficial Específica
- ASTM: American Society for Testing and Materials
- ATR: Reflectância Total Atenuada (*Attenuated Total Reflectance*)
- BET: Brunauer, Emmett e Teller
- CPs: Corpos de prova
- DLS: Espalhamento de Luz Dinâmico
- DMA: Analisador térmico mecânico dinâmico
- DRX: Difractometria de Raio X
- DSC: Calorimetria Exploratória Diferencial
- DTA: Análise Térmica Diferencial
- DTG: Termogravimetria Derivada
- E: Módulo de elasticidade
- E': Módulo de armazenamento
- E'': Módulo de perda
- Ea: Margem de erro para estimativa da média verdadeira
- EBA: Copolímero de etileno-acrilato de butila
- EBA-g-MA: Copolímero de etileno-acrilato de butila enxertado com anidrido maleico
- EDS / EDX: Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio X / *Electron Dispersive Spectroscopy*
- ENR: Borracha natural epoxidada
- EPR: Borracha etileno-propileno
- EPR-g-MA: Borracha etileno-propileno enxertado com anidrido maleico
- et al.: e outros
- EVA: Copolímero etileno acetado-vinila
- FRX: Fluorescência de raio X
- G': Módulo de armazenamento em cisalhamento
- G'': Módulo de perda em cisalhamento
- ICDD: *International Center for Diffractor Data*

L/D: relação entre comprimento e o diâmetro externo da rosca da extrusora

LEPCom: Laboratório de Engenharia de Polímeros e Compósitos

LRM: Tensão limite de resistência à tração

m: Massa

MA: Anidrido maleico

MET / TEM: Microscopia Eletrônica de Transmissão / *Transmission Electron Microscopy*

MEV / SEM: Microscopia Eletrônica de Varredura / *Scanning Electron Microscopy*

MFI: Índice de fluidez

MM: Massa molecular

MMT: Argila montmorilonita

n: Número de moles ou tamanho da amostra

NTA: Nanotalco amorfo

NTC: Nanotalco semicristalino

PA12: Poliamida 12

PA6: Poliamida 6

PA66: Poliamida 66

PE: Polietileno

PEAD / HDPE: Polietileno de alta densidade / *high-density polyethylene*

PEBD: Polietileno de baixa densidade

PE-g-MA: Polietileno enxertado com anidrido maleico

PET: Poli(tereftalato de etileno)

PEUAPM: Polietileno de ultra alta massa molar

pH: Potencial de hidrogênio

PLA: Poli(ácido láctico)

PLC: Policaprolactona

POE: Copolímero etileno e 1-octeno

POE-g-MA: Copolímero etileno e 1-octeno enxertado com anidrido maleico

PP: Polipropileno

PPGEM: Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da UFMG

PP-g-MA: Polipropileno enxertado com anidrido maleico

PS: Poliestireno

- RI: Resistência ao impacto *IZOD*
- S: desvio padrão
- Tan δ : Tangente de perda, amortecimento mecânico ou atrito interno
- T_c: Temperatura de cristalização
- T_f: Temperatura de decomposição final
- T_g: Temperatura de transição vítrea
- TG: Termogravimetria
- THF: tetrahidrofurano
- T_m: Temperatura de fusão
- T_{max}: Temperatura na máxima taxa de degradação
- TN: Talco natural
- T_{onset}: Temperatura de degradação inicial
- UFMG: Universidade Federal de Minas Gerais
- VA: Acetato de Vinila
- WP: Pó de madeira
- η^* : Viscosidade complexa
- σ_{max} ou LRM : Tensão limite de resistência à tração
- ω : Frequência angular
- ΔH : Entalpia
- ΔH_c : Entalpia de cristalização
- ΔH_f : Entalpia de fusão

RESUMO

O PEAD é polímero amplamente utilizado na indústria, mas apresenta algumas limitações de uso como material de engenharia, em parte em função de sua fragilização sob condições de alta pressão, baixa temperatura e alta velocidade de deformação. O nanotalco sintético ainda é uma carga pouco estudada, mas exibe propriedades lubrificantes atraentes, além de alta área superficial específica e condição nanométrica/submicrométrica apreciáveis, sendo assim, é supostamente uma carga atrativa para o aprimoramento da capacidade de deformação de sistemas poliméricos. Misturas binárias e ternárias de PEAD e PEAD/EVA com a incorporação de 1% m/m de talcos foram preparadas por mistura no estado fundido em extrusora dupla rosca seguido de moldagem por injeção. Três tipos de talcos foram avaliados: microtalco natural (TN), nanotalco sintético semicristalino (NTC) e nanotalco sintético amorfo (NTA). O TN apresentou tamanho micrométrico, enquanto os talcos sintéticos exibiram uma condição submicrométrica/nanométrica, além de alta área superficial específica, até 80 vezes superior ao TN. A investigação de nanocompósitos ternários PEAD/EVA/NTA foi realizada utilizando diferentes técnicas de caracterização. As propriedades térmicas foram examinadas por termogravimetria (TG) e por calorimetria exploratória diferencial (DSC) e mostraram que a estabilidade térmica dos nanocompósitos foi levemente ampliada com a incorporação do NTA. A morfologia dos nanocompósitos ternários, utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV), revelou o NTA profundamente incorporado à matriz polimérica, além de uma distribuição homogênea entre as fases. As amostras com 50% de EVA apresentaram uma morfologia especial, houve mudança de estrutura de mar-ilha para co-contínua, assim como refinamento do tamanho da fase EVA. As propriedades mecânicas dinâmicas das amostras foram analisadas usando um analisador térmico mecânico dinâmico (DMA) e mostraram que o módulo de armazenamento aumentou com um padrão difuso com a adição do NTA, enquanto a curva $\tan \delta$ do nanocompósito ternário 50EVA/NTA mostrou um pico proeminente em torno da T_g do EVA e constatou-se a imiscibilidade entre as fases poliméricas. As propriedades mecânicas das amostras foram estudadas por ensaios de tração e impacto. Um comportamento notável foi verificado para o nanocompósito 50EVA/NTA que manifestou uma característica de super ductilidade, com incremento do alongamento na

ruptura de 4,8 e 2,4 vezes com relação ao PEAD puro e sua blenda correlata. A investigação de compósitos binários PEAD/talcos foi conduzida para avaliação do papel dos diferentes tipos de talcos. A estabilidade térmica dos compósitos foi aumentada moderadamente com a incorporação das cargas de talcos. A morfologia dos compósitos binários PEAD/talcos revelou partículas dos talcos sintéticos majoritariamente bem dispersas no PEAD, enquanto o TN apresentou maior incidência de partículas agregadas. Os resultados de DMA mostraram que a adição dos talcos ao PEAD puro provocou aumento apreciável do módulo de armazenamento em uma ampla faixa de temperatura. As curvas $\tan \delta$ indicaram que comportamento de amortecimento dos compósitos ficou relativamente reduzido. Os ensaios de mecânicos exibiram um leve incremento do módulo de elasticidade e queda moderada da resistência à tração e da resistência ao impacto, enquanto a ductilidade exibiu ganho expressivo para a amostra PEAD/NTA, com incremento de 50% quando comparado ao PEAD puro. A pesquisa evidenciou que o NTA, com um baixo nível de concentração, pode ser usado como uma carga diferenciada, de expressiva efetividade, para melhoria da ductilidade e do equilíbrio rigidez/deformabilidade do PEAD e de blendas PEAD/EVA. Essa nova característica habilita o PEAD à novas aplicações onde propriedades mecânicas superiores são requeridas, especialmente ductilidade, assim como qualifica o NTA como um agente lubrificante promissor, com potencial de atender à requisitos mecânicos de outros sistemas poliméricos.

ABSTRACT

HDPE is a polymer widely used in industry, but it has some limitations of use as engineering material, a portion due to its fragility mainly under conditions of high pressure, low temperature and high deformation speed. The synthetic nanotalc is still a poorly studied filler, but it exhibits attractive lubricating properties, in addition to a high surface area and appreciable nanometric/submicrometric condition, so it is supposedly an attractive filler for improving the deformation capacity of polymeric systems. Binary and ternary blends of HDPE and HDPE/EVA with the incorporation of 1% m/m of talcs were prepared by mixing in the molten state in a twin-screw extruder followed by injection molding. Three types of talc were evaluated: natural microtalc (TN), semicrystalline synthetic nanotalc (NTC) and amorphous synthetic nanotalc (NTA). The TN had a micrometric size, while the synthetic talc showed a nanometric/submicrometric condition and with a specific surface area about 80 times greater than the TN. The investigation of HDPE/EVA/NTA ternary nanocomposites was carried out using different characterization techniques. The thermal properties were examined by thermogravimetric analysis (TG) and by differential scanning calorimetry (DSC) and showed that the thermal stability of the nanocomposites was slightly improved with NTA incorporation. The morphology of the nanocomposites, using scanning electron microscopy (SEM), revealed the NTA deeply embedded in the polymer matrix, a homogeneous distribution between the phases, in addition to changing the morphology of the 50EVA/NTA sample from sea-island to co-continuous, as well as refinement of size of the EVA phase. The dynamic mechanical properties of the samples were analyzed using the dynamic mechanical thermal analyzer (DMA). The results showed that the storage modulus increased with a diffuse pattern with NTA addition, while the $\tan \delta$ curve showed a prominent peak for the nanocomposite with 50% m/m of EVA (50EVA/NTA) around the EVA T_g , besides immiscibility between the polymeric phases. The mechanical properties of nanocomposites were studied by tensile and impact tests. A remarkable behavior was verified for the 50EVA/NTA nanocomposite that showed a super ductility characteristic, with an increase in the elongation at rupture of 4.8 and 2.4 times in relation to the pure HDPE and the related blend. The investigation of HDPE/talc binary composites was conducted to evaluate the role of different types of talc. The thermal stability of the

composites has moderately improved with the incorporation of talcs. The morphology of the binary composites revealed that the particles of the synthetic talcs were normally homogeneously dispersed and deeply incorporated into the HDPE, whereas the TN presented higher levels of aggregated particles. DMA results showed that the addition of talcs to pure HDPE caused an appreciable increase in the storage modulus over a wide temperature range. The $\tan \delta$ curves indicated that the damping behavior of the composites was relatively reduced. The mechanical tests indicated that the composites showed a slight increase in the elastic modulus. However, composites showed a moderate drop in tensile strength and impact resistance, while ductility showed a significant gain for the HDPE/NTA sample, with an increase of 50% when compared to pure HDPE. The research evidenced that the NTA, with a low-level concentration, can be used as a differentiated filler, of high effectiveness, to improve the ductility and the stiffness/deformability balance of HDPE and HDPE/EVA blends. This new feature enables HDPE to new applications where superior mechanical properties are required, especially ductility, as well as qualifying NTA as a promising lubricating agent, with the potential to meet the mechanical requirements of other polymeric systems.

Keywords: HDPE, EVA, ductility, nanotalc, nanocomposites.

1 Introdução

Nos últimos anos, a investigação de materiais reforçados com nanopartículas, conhecidos como nanocompósitos, tem recebido atenção especial por parte da comunidade científica em virtude de suas propriedades melhoradas com concentrações muito baixas de carga de reforço, em comparação com os micros e macrocompósitos convencionais. As melhorias de desempenho tipicamente incluem ganhos nas propriedades mecânicas, dimensionais, estabilidade térmica, retardamento de chama e propriedades de barreira [1–4].

Materiais nanoestruturados com partículas inorgânicas são considerados uma alternativa atrativa para elaborar produtos de mais alta qualidade utilizando uma tecnologia de baixa complexidade e relativo baixo custo [5, 6]. O papel das nanopartículas com habilidade de compatibilizar misturas de polímeros imiscíveis tem sido investigado [7]. Pesquisas revelaram que as nanopartículas podem ser distribuídas no interior das fases de uma blenda polimérica, sem ou com uma localização preferencial, mesmo quando têm uma afinidade maior por um dos polímeros, ou nas interfaces entre elas [8, 9]. Além disso, nanopartículas podem criar uma redução significativa na dimensão da fase minoritária [10] ou ajudar na formação de uma morfologia co-contínua que pode causar um incremento sinérgico das propriedades [11]. Assim, a morfologia desempenha um papel crítico no comportamento das misturas multifásicas e está diretamente relacionada às interações interfaciais polímero-polímero e polímero-nanopartícula [8, 12].

O polietileno de alta densidade (PEAD) é um importante termoplástico semicristalino com uma vasta gama de aplicações devido à sua combinação atrativa de alta processabilidade, boas propriedades mecânicas, excelente biocompatibilidade, boa resistência química, reciclabilidade e baixo custo [12–14]. O desenvolvimento de novas tecnologias envolvendo o PEAD pode resultar em materiais aprimorados, com propriedades superiores ao polímero puro, favorecendo a ampliação do seu uso como material de engenharia e a concorrência com outros polímeros mais nobres.

O copolímero de etileno-acetato de vinila (EVA) é um material com atributos especiais, com destaque para sua excelente processabilidade [15]. Sua principal característica é a presença de unidades polares de acetato de vinila (VA) e não polares de etileno na sua cadeia polimérica. As propriedades do EVA variam substancialmente em função da concentração de VA, com notoriedade para dois grandes efeitos nesse polímero. Primeiro, o aumento do %VA reduz a cristalinidade do EVA. O segundo efeito relaciona-se ao aumento da polaridade do EVA com o incremento da concentração de VA, decorrente da natureza polar das cadeias laterais de acetoxi, o que melhora a compatibilidade com polímeros polares. O grupo apolar de etileno facilita a compatibilização com polímeros de mesma natureza, como o PEAD. Isso permite a manipulação de importantes propriedades para atender à aplicações diversas. Em geral, o EVA é utilizado com o objetivo de aprimorar as propriedades mecânicas, a processabilidade, a resistência ao impacto e as propriedades de isolamento e transparência. Além disso, os grupos ésteres presentes na estrutura do EVA, favorecem uma melhor miscibilidade com cargas inorgânicas [16, 17].

O talco natural (TN) é um silicato de magnésio hidratado, possui uma estrutura cristalina composta de uma folha octaédrica de brucita intercalada por duas folhas tetraédricas de sílica [18], que proporciona um caráter hidrofóbico a esse material. As camadas do talco são eletricamente neutras e mantidas unidas por forças de van der Waals. As partículas de talco são facilmente delaminadas quando submetidas à baixas tensões de cisalhamento, decorrente do deslizamento de camadas de brucita e sílica [1, 19, 20], característica essa que torna o talco o mineral mais macio conhecido, com grau 1 de dureza Mohs e comportamento lubrificante [21]. Por mérito dessas características e ao seu baixo custo, o talco mineral é normalmente utilizado como carga funcional em polímeros na forma de pó micrométrico.

O talco sintético amorfo (NTA) apresenta diferenças relevantes com relação ao talco natural. Trata-se de um material não cristalino gerado tipicamente da reação química de precipitação do metassilicato de sódio com acetato de magnésio. O NTA foi descrito por possuir uma organização cristalina de curta distância, sendo constituída por uma folha octaédrica de brucita, portadora de 2-3 octaedros, intercalada por folhas tetraédricas,

formadas por 3-4 tetraedros de sílica [22]. Ao contrário do TN, o NTA ainda foi caracterizado por possuir uma predominância de bordas com relação as fases basais e que são portadoras de ligações Si-O e Mg-O e de grupos OH⁻, o que confere ao material um caráter hidrofílico [23, 24]. Outra diferença significativa com relação a sua contraparte natural é que o NTA normalmente se apresenta na condição nanométrica ou submicrométrica, pureza controlada e com alta área superficial específica, contra a condição micrométrica do TN, jazidas naturais sujeitas a contaminações diversas e com relativa baixa área superficial específica [23, 25]. Pesquisas de caracterização e aplicações do NTA ainda são incipientes e contam com pouca informação.

O nanotalco semicristalino (NTC) é gerado do tratamento hidrotérmico do NTA. O tratamento hidrotérmico consiste na aplicação de temperatura e pressão em uma solução contendo NTA para produzir um material com certo grau de cristalinidade ou lamelaridade, caráter hidrofílico, controle de pureza, além da condição nanométrica ou submicrométrica e de alta área superficial específica das partículas. As características físicas e morfológicas do NTC são diretamente afetadas pela temperatura e tempo do tratamento hidrotérmico [23].

Uma plataforma importante de pesquisa concentra-se na investigação de nanocompósitos de polímero/argila tenacificados com elastômeros termoplásticos. Um dos objetivos é de melhorar o nível de equilíbrio entre rigidez/tenacidade ou aprimoramento de alguma propriedade específica. De modo geral, é relatado que a adição de nanopartículas de argila pode levar a redução da tenacidade, que é atribuída ao aumento da adesão interfacial e sobreposição de tensões, mais comum quando o conteúdo de argila é alto [1]. Em função das concentrações relativas de argila/elastômero e do nível de adesão interfacial, geralmente é verificado uma redução do módulo de elasticidade e da resistência à tração, porém com ganho de ductilidade e de resistência ao impacto. Nessa linha de pesquisa, nanotalcos sintéticos tem sido testados como uma alternativa à substituição das argilas, e alterações significativas nas propriedades mecânicas foram reportados por Hemlata e Maiti [1] e Balamurugan [26].

Esse trabalho envolveu a produção de talcos sintéticos a partir de tecnologias mais recentes e na elaboração de compósitos nanoestruturados binários PEAD/talcos e ternários PEAD/EVA/NTA, com uma baixa concentração de carga de reforço, visando combinar especialmente as propriedades lubrificantes do material particulado e a flexibilidade do EVA. Dessa forma, espera-se a obtenção de compósitos com propriedades de deformação e de amortecimento aperfeiçoadas, conjugado com equilíbrio das propriedades de resistência e rigidez e sem comprometimento das propriedades térmicas.

Cabe destacar a contribuição científica do atual projeto no desenvolvimento da tecnologia de síntese e de tratamento hidrotérmico para a obtenção de talcos sintéticos pelo LEPCom/UFGM. Sugere-se que o NTA pode ser considerado uma nova carga de reforço para sistemas poliméricos, quando o objetivo principal for o aperfeiçoamento das propriedades de deformação plástica. Especialmente, favorecer novas aplicações do PEAD como material de engenharia, tais como: amortecedores de vibração em estruturas metálicas, tubos pressurizados de água e gás, protetores de roscas para tubos petrolíferos, balões atmosféricos, componentes automotivos, entre outras. Além de propiciar que tais resultados possam ser explorados em outros sistemas poliméricos, principalmente quando a finalidade seja o controle e a otimização das propriedades mecânicas.

Nesse contexto, a pesquisa realizada é inovadora quanto ao uso dos talcos sintéticos na criação de novos nanocompósitos ternários PEAD/EVA/NTA e de compósitos binários PEAD/talcos.

2 Objetivos

2.1. Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho é investigar as características morfológicas e as propriedades térmicas e mecânicas de nanocompósitos binários e ternários, tendo como matriz o PEAD, combinado com o elastômero EVA e reforçado com 1% m/m de nanopartículas de talco sintético, com ênfase no NTA, como agente modificador de ductilidade visando propriedades de deformação e de amortecimento aperfeiçoadas,

2.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar partículas de talco com base nas tecnologias mais recentes, incluindo a aplicação de tratamento hidrotérmico.
- Preparar compósitos binários com três diferentes tipos de talcos incorporados no polímero PEAD por meio de mistura no estado fundido. Elaborar compósitos com incorporação de 1% em massa de NTA, NTC e TN.
- Avaliar e comparar os comportamentos mecânico, térmico, reológico e características morfológicas dos compósitos obtidos.

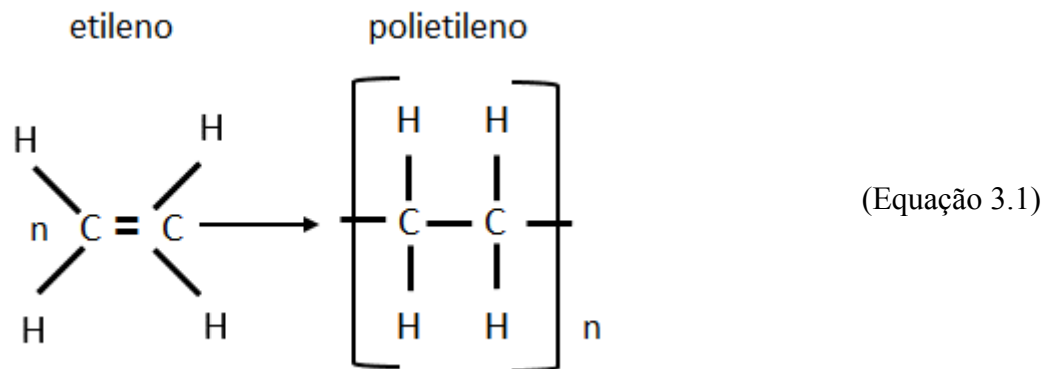
3 Revisão Bibliográfica

Nesta seção são reportados conceitos fundamentais e tecnologias inerentes a pesquisa executada, assim como o estado da arte no tema do estudo.

3.1 Polietilenos

Os polímeros são formados por grandes cadeias moleculares chamadas macromoléculas, que são compostas por dezenas ou centenas de milhares de unidades de repetição denominadas meros, unidas por ligações de caráter covalente. A síntese de polímeros ou polimerização é definida como um conjunto de reações químicas que une quimicamente as moléculas de monômeros. Os mais comuns são o polietileno, polipropileno e seus copolímeros que são chamados de poliolefinas. Dentre as poliolefinas, o polietileno tem um papel de destaque; ele é um polímero parcialmente cristalino, flexível, cujas propriedades são acentuadamente influenciadas pela quantidade relativa das fases amorfa e cristalina. Esse polímero é um dos mais utilizados na indústria, daí sua grande importância comercial [27, 28].

Os polietilenos são produzidos por meio da polimerização por adição do etileno. Atualmente, a maior parte do etileno é proveniente do petróleo, obtido por meio do craqueamento da nafta, oriunda do processo de refinamento do petróleo, porém também pode ser obtido do gás natural ou gás de petróleo, ou ainda por meio de fontes renováveis como o etanol [29]. A equação 3.1 representa a reação simplificada de polimerização do etileno.



Conforme Coutinho et al.[30], o polietileno é um termoplástico flexível, de baixa reatividade química, constituído de uma estrutura molecular simples, regular e estável. O que diferencia alguns tipos de polietileno é a presença de ramificações na cadeia polimérica. Estas ramificações podem ser geradas por diferentes mecanismos e um fator importante é a escolha do catalisador que controla o teor de comonômeros, o tipo e distribuição de ramificações, características que influenciam diretamente a densidade, a cristalinidade e conseqüentemente as propriedades desses polímeros. Na tabela 3.1 são mostradas as propriedades típicas dos 4 principais polietilenos comercializados.

Tabela 3.1 - Propriedades típicas dos polietilenos, adaptado de [30].

Propriedades	Tipos de Polietilenos			
	PEBDL	PEBD	PEAD	PEUAPM
Densidade (g/cm ³)	0,91 a 0,94	0,91 a 0,94	0,94 a 0,97	0,93 a 0,94
Massa molar numérica média (g/mol)	20.000 a 50.000	30.000 a 50.000	50.000 a 250.000	2.000.000 a 6.000.000
Cristalinidade (%)	50 a 70	40 a 60	60 a 90	40 a 50
Temperatura de fusão (°C)	110 a 125	106 a 112	130 a 133	132 a 135
Temperatura de transição vítrea (°C)	-120	-100	-100 a -125	-100 a -125
Temperatura de deflexão térmica (0,45MPa)	51 a 62	38 a 44	79 a 91	80 a 82
Resistência à tração (MPa)	14 a 21	7 a 17	14 a 25	20 a 41
Módulo de elasticidade (MPa)	96 a 240	96 a 240	400 a 1240	820 a 960
Alongamento na ruptura (%)	200 a 1200	100 a 700	100 a 1000	300 a 500
Resistência ao Impacto Izod (J/m)		0,67 a 21	27 a 160	Não quebra
Resistência química	Boa	Boa	Boa	Excepcional
Dureza (shore D)	41 a 53	45 a 60	60 a 70	64
Processabilidade	Alta	Alta	Alta	Baixa

O PEAD é um termoplástico predominantemente linear, exibe um baixo teor de ramificações e é considerado o mais cristalino da família dos polietilenos [29]. Uma gama de propriedades favoráveis é atribuída ao PEAD, capacitando-o a atender a inúmeros requisitos técnicos para aplicações industriais importantes, incluindo material de engenharia, assim como utilização na área biomédica. Destaque para características como a alta processabilidade em todos os métodos de preparação dos termoplásticos, baixa demanda de energia para processamento, excelente biocompatibilidade, reciclabilidade, resistência à umidade, boa resistência a produtos químicos, baixa permeabilidade ao vapor de água, boas propriedades mecânicas à temperatura ambiente, além de baixo custo [16, 30–32].

Aplicações importantes do PEAD são verificadas na indústria, especialmente como estruturas leves, sendo utilizado na confecção de tubos pressurizados de água e gás, tubos de rede de saneamento, emissários de efluentes sanitários e químicos, revestimentos de tubulação de petróleo e de cabos marinhos, protetores de tubos, entre outras; essas aplicações estão num nicho de mercado de maior valor agregado, quando comparado com aplicações típicas desse polímero como a de fabricação de baldes, bombonas, embalagens, sacos de lixo, etc., [16, 30, 31, 33]. Estudar as mudanças nas propriedades do PEAD decorrentes da incorporação de cargas de reforço, especialmente na escala nanométrica, pode favorecer a superação algumas limitações conhecidas desse polímero, como alta expansão térmica, baixa ductilidade a baixas temperaturas, baixa resistência a fluência, leve permeabilidade a compostos orgânicos, estreita faixa de temperatura de operação, relativo baixo módulo de elasticidade, susceptibilidade à fragilização ambiental sob tensão, fragilidade sob condições de alta pressão, baixa temperatura e alta velocidade de deformação. É relativamente comum, em inúmeras condições operacionais, que apenas o homopolímero não apresenta a capacidade necessária para atender a requisitos de aplicações que a engenharia atual necessita. Nesse contexto, o desenvolvimento de nanocompósitos é uma alternativa considerada de alto potencial para aprimorar o desempenho dos materiais poliméricos, e assim ampliar sua utilização como materiais tecnológicos [16, 32, 34, 35].

Uma opção adotada pelas indústrias para melhorar o desempenho de tubos é reportado por Khatri et al. [33]. Os autores relataram que tubos de metal e polímeros são usados extensivamente em projetos de transporte de esgotos e estruturas de drenagem enterradas. Os tubos metálicos têm alta resistência e rigidez, mas são suscetíveis a corrosão de águas residuais contendo ácidos e de solos agressivos. Já os tubos de polímero são resistentes à corrosão, erosão e ataque biológico, mas apresentam certas desvantagens, incluindo menores resistência/rigidez, encurvadura e rasgamento. Para superar as desvantagens do metal e do polímero, uma alternativa adotada são tubos mistos de PEAD reforçados internamente com nervuras de aço.

Além de tubos mistos PEAD/metal, tubos somente poliméricos estão sendo considerados materiais adequados para substituir tubos metálicos no transporte de derivados de

petróleo. Choi et al. [36] relataram que o aço carbono ainda é o principal material usado para fabricar tubulações, mas a corrosão e rugosidade são duas desvantagens importantes das tubulações em aço. A substituição do aço por novos polímeros já é uma realidade para determinadas condições operacionais, uma vez que os polímeros são normalmente resistentes à agentes corrosivos, podem ser fabricados com reduzida rugosidade superficial, além de ser uma estrutura leve. Conforme os autores, entre muitos materiais poliméricos disponíveis, o PEAD é um forte candidato para esse tipo de aplicação devido às suas boas propriedades, disponibilidade e custo. Os polímeros, no entanto, também podem apresentar deterioração de suas propriedades quando expostas a ambientes agressivos, como relatado quando submetidos ao transporte de derivados de gás e petróleo. Inchaço, microfissuramento e plastificação são problemas comuns relacionados ao envelhecimento de polímeros, incluindo o PEAD. Materiais poliméricos avançados, com destaque para os nanoestruturados, são considerados uma abordagem eficaz para alcançar desempenhos superiores e para superar as desvantagens associadas aos polímeros [36].

Uma outra linha de pesquisa e desenvolvimento concentra-se em blendas de diferentes tipos de PEAD. O uso do PEAD em aplicações que requerem longa vida útil em serviço, como tubos pressurizados de água e gás, cresceu virtuosamente nos últimos anos. Para essa nova geração de tubos, é esperado uma vida útil de até 100 anos, em condições normais de aplicação. Para garantir um desempenho adequado por um período tão longo o PEAD deve apresentar alta qualidade e confiabilidade. Porém, é comumente reportado fraturas frágeis para esse tipo de aplicação, decorrente de processo fissuramento sob tensão. Uma solução adotada para resolver tal problema é a utilização de PEAD bimodal, composto de cadeias lineares curtas e cadeias longas com ramificações curtas, conforme reportado por Sun et al. [37]. Segundo os autores, apesar do desempenho superior, ainda falta um entendimento molecular do fenômeno. Os autores fizeram um estudo comparativo de dois tipos de tubos produzidos comercialmente. Duas resinas diferentes de PEAD foram avaliadas. A primeira foi um PEAD bimodal pertencente a classe mais alta de qualidade desses tubos; foi utilizada uma resina com massa molar ponderada média (M_w) de cerca de 250kg/mol, sendo esperado vida útil maior que 50 anos a 20°C e sob uma tensão mínima no aro de 10MPa. A outra resina testada foi PEAD unimodal

com Mw de 160kg/mol. Os autores concluíram que a resina unimodal exibiu alterações morfológicas mais pronunciadas. Por outro lado, o tubo de PEAD bimodal mostrou apenas pequenas alterações morfológicas. As alterações morfológicas foram atribuídas ao efeito combinado de recozimento e fluência, sendo o mais relevante provocado por fluência.

3.2 Talco natural

O talco natural é um silicato de magnésio hidratado com uma fórmula molecular típica expressa como $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$. O talco é classificado como um filossilicato em camadas 2:1; sua estrutura cristalina é composta de uma folha octaédrica de brucita ($Mg_{12}O_{12}H_4$) intercalada entre duas folhas tetraédricas de sílica (SiO_4) [22], conforme ilustrado na figura 3.1. As camadas do talco são consideradas eletricamente neutras e mantidas unidas por forças de van der Waals. As partículas de talco são facilmente delaminadas quando submetidas à baixas tensões de cisalhamento, face às fracas forças entre camadas que permitem o deslizamento de camadas de brucita e sílica [1, 19, 20], característica essa que torna o talco o mineral mais macio conhecido, com grau 1 de dureza Mohs [21]. Sua geometria lamelar, com predominância hidrofóbica, explica a difícil dispersão do talco natural em meio aquoso. Por mérito dessas características e ao seu baixo custo, o talco mineral é amplamente utilizado como carga funcional em polímeros na forma de pó micrométrico.

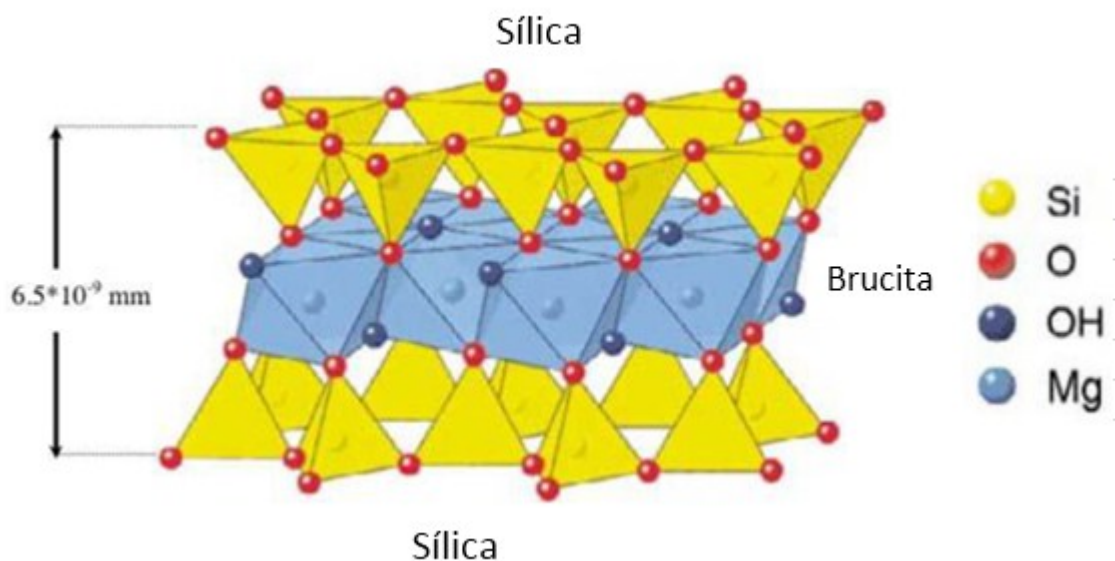


Figura 3.1 - Estrutura tridimensional de uma camada de talco [22].

A estrutura lamelar confere excelentes propriedades de barreira ao talco natural. As faces basais do talco, que correspondem a cerca de 90% da superfície total, não contêm grupos hidroxilas e íons ativos, apenas ligações siloxano (Si-O-Si), que são hidrofóbicas e geralmente inertes, segundo Bremmel e Mensah [38]. Enquanto as bordas, que contêm grupos Si-OH e Mg-OH, são hidrofílicos e reativos. Portanto, predomina o caráter hidrofóbico e inerte do talco natural, e sua dispersão em meio aquoso é desfavorável.

Em decorrência de suas características peculiares e especiais, tais como suavidade, inércia química, fácil deslizamento, absorção de óleo e graxa, brancura, disponibilidade e baixo custo, o talco tem sido usado por muitos anos como carga atrativa em uma variedade de indústrias, como papel, produtos farmacêuticos, polímeros, pintura, lubrificantes, cerâmica e cosméticos [39]. Nos últimos anos, tem ocorrido interesse em investigar o efeito do talco como carga de reforço em diversas matrizes poliméricas. Como por exemplo, pesquisas com base no polipropileno (PP), não apenas por considerações econômicas, mas também devido às alterações em algumas de suas propriedades funcionais. Assim, vários estudos sobre a influência do talco nas propriedades mecânicas, cristalinidade, estabilidade térmica e nucleação de cristais em compósitos PP/talco são reportados na literatura [23, 40–42], geralmente com melhorias importantes no desempenho funcional desses sistemas, especialmente incremento do módulo de elasticidade.

Mas o talco natural apresenta inúmeras desvantagens. Os minérios de talco normalmente consistem numa mistura de vários minerais, e a estrutura natural do talco pode apresentar substituições catiônicas e, conseqüentemente, influenciar a homogeneidade na composição química, estrutura cristalina e na distribuição de tamanho [23]. Como o talco natural é composto fundamentalmente de partículas na escala micrométrica, muitos pesquisadores tentaram produzir partículas finas em escala nanométrica, por meios mecânicos [23, 43, 44]. Mas verificou-se que este método tinha seus limites e até mesmo era difícil obter mecanicamente um talco nanométrico. De fato, vários desses estudos concluíram que os efeitos mecânicos-químicos intensos ocorreram durante a moagem, levando a alterações na estrutura cristalina e nas lamelas das partículas de talco. Foi

observado que com o aumento do tempo de moagem, ocorreu redução das intensidades dos picos de difração e as formas dos picos se tornaram mais amplas. Yang et al. relataram que após um tempo de moagem de 6h, alguns dos picos de difração por DRX do talco desaparecem e outros se tornam pouco evidentes, levando a formação de estruturas amorfas [45].

O talco natural, como já mencionado, é empregado em numerosas aplicações industriais devido suas propriedades mecânicas, efeitos de barreira, além de propriedades de lubrificação. Em aplicações com polímeros é mais usado como carga funcional em várias concentrações (tipicamente de 20 a 40% m/m) e menor que 3% m/m como agente de nucleação [46]. Dumas et al. [20] reportaram que o aprimoramento da propriedade de lubrificação em superfícies metálicas para o setor aeronáutico demonstrou limitações, associado ao tamanho das partículas do talco natural. Os autores descreveram restrições quando o talco natural foi introduzido em matrizes metálicas de Zn/Ni e Ni/P para aprimorar suas propriedades lubrificantes. O processo produziu uma rugosidade inaceitável da superfície devido a uma baixa coesão entre a matriz e as partículas de talco, de tamanho de micrométrico, que causou atrito excessivo em experimentos tribológicos.

3.3 Silicatos lamelares sintéticos semelhantes ao talco (nanotalcos)

A utilização de partículas sintéticas de silicatos lamelares semelhantes ao talco, denominadas nanotalcos sintéticos, se intensificou com o progresso dos últimos anos dos processos de síntese. A síntese controlada dessas nanopartículas, por meio do processo hidrotérmico, é considerada um método acessível para a produção de materiais para os quais a cristalinidade, composição, o tamanho das partículas e a espessura da camada podem ser controladas. Por exemplo, variando-se de algumas dezenas de graus a temperatura de tratamento hidrotérmico, o tamanho médio da partícula pode variar em várias centenas de nanômetros [39].

Tipicamente, propriedades físicas resultantes de polímeros que contenham partículas de talco nanométricas são superiores às partículas de talco de tamanho micrométrico. Além disso, uma vantagem adicional da incorporação de talco sintético é a possibilidade de ser

usado na forma de suspensão aquosa, pois são partículas hidrofílicas. Assim, as partículas contidas na suspensão são mais estáveis, em comparação com as correspondentes contrapartes secas, que podem aglomerar durante a etapa de secagem e induzir a uma complexidade técnica no desenvolvimento de materiais compósitos, conforme reportado por Yousfi et al. [23].

Quando foi prevista a substituição do talco natural pelo talco sintético em aplicações industriais específicas, as considerações incluíram os custos dos reagentes, o tempo de reação e requisitos de energia. Desde 2004, esforços têm sido focados no desenvolvimento de um processo de baixo custo, estável, produto altamente puro e tamanho submicrométrico [39].

Dumas et al. [39] relataram que no final dos anos 80, Decarreau e colaboradores usaram tratamento hidrotermal em relativa baixa temperatura (80 a 240°C) e pressão autógena para obter estevensita, kerolita e talco. O material de partida foi um gel com uma razão Mg/Si idêntica à do talco (3/4). Os pesquisadores demonstraram que a estabilidade da partícula é dependente da temperatura de síntese hidrotérmica e concluíram que a temperatura mínima para a cristalização do talco foi de aproximadamente 170°C. No entanto, esse método levou a um talco sintético instável. No processo patenteado em 2014, Martin et al. [47] descrevem que uma composição estável de talco pode ser obtida a partir de recozimento da kerolita sintética, a uma temperatura de 550°C durante 5h.

Um avanço importante no processo de síntese foi a utilização de revestimentos das autoclaves com ligas de titânio ou “hastelloy”, em substituição a revestimentos de teflon, o que permitiu que o tratamento hidrotérmico fosse realizado em temperaturas mais altas, entre 300 a 600°C. Um processo, denominado P1, descrito nas patentes de Martin et al. [47, 48], eliminou a etapa de secagem e moagem antes da síntese hidrotérmica, reduziu o tempo do tratamento hidrotérmico, passando de meses para semanas, assim como eliminou uma etapa de recozimento. Após as melhorias feitas em pequena escala (autoclave de 2 litros), ocorreu uma transição para uma escala maior (autoclave de 20 litros).

Na sequência de desenvolvimento, novas patentes foram propostas por Dumas et al., [49, 50]. O processo foi novamente aprimorado (designado como P2) com a adição de uma solução salina ao precursor do talco antes do tratamento hidrotérmico. Esse processo reduziu o tempo de tratamento hidrotérmico de semanas para alguns dias. Nam et al. [51] avaliaram a influência de um precipitado sal de sódio sobre a síntese de esmectita por tratamento hidrotermal, a partir de estevensita sintética com diferentes concentrações desse sal. Os autores descobriram que uma concentração excessiva de sal interrompeu a síntese, enquanto o dobro da concentração de sal acelerou a síntese da esmectita. Dentre os sais estudados, o acetato de sódio foi escolhido pelo seu baixo custo, não toxicidade, e compatibilidade ambiental, além de sua estabilidade em condições hidrotérmicas.

A influência da temperatura da síntese hidrotérmica na estrutura, morfologia e nas propriedades físico-químicas de filossilicatos tipo talco foi investigada por Chabrol et al. [52]. As partículas sintetizadas apresentaram a estrutura de talco, mas também exibiram estruturas de estevensita. A estevensita é um silicato de magnésio que possui a mesma composição química do talco, mas apresenta lacunas nas folhas octaédricas compensadas pela presença de cátions. A proporção de estruturas de estevensitas diminuiu quando a temperatura de síntese hidrotermal aumentou, o que influenciou a estrutura e a morfologia do material. O caráter hidrofílico das partículas e a área superficial específica dos filossilicatos sintéticos, em comparação com o talco natural, foram significativamente ampliados.

Mas recentemente, o processo de talco sintético foi otimizado pela alteração da fonte de magnésio (designado como P3). O reagente de cloreto de magnésio foi substituído por acetato de magnésio [39]. O processo gera um precipitado que é útil durante o tratamento hidrotérmico: o sal acetado de sódio. Esse novo processo economizou tempo devido à simplificação de numerosos passos. Além disso, após a síntese hidrotérmica, o processo de lavagem possibilita a recuperação desse sal. Um quadro esquemático da evolução dos processos de síntese é mostrado na tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Evolução dos processos de síntese do talco sintético, adaptado de [39].

Anos	1989	2008	2012	2013
Síntese por Precipitação → talco precursor (talco amorfo)				
Reagentes		P 1 Cloreto de magnésio hexahidratado (MgCl ₂ .6H ₂ O)	P 2 Cloreto de magnésio tetra hidratado (Mg(CH ₃ COO) ₂ .4H ₂ O)	P 3 Acetato de magnésio tetra hidratado (Mg(CH ₃ COO) ₂ .4H ₂ O)
		+	+	+
		Metasilicato de sódio pentahidratado (Na ₂ SiO ₃ .5H ₂ O)	Metasilicato de sódio pentahidratado (Na ₂ SiO ₃ .5H ₂ O)	Metasilicato de sódio pentahidratado (Na ₂ SiO ₃ .5H ₂ O)
				+
				Acetato de sódio tri hidratado (Na(CH ₃ COO).3H ₂ O)
Tratamento Hidrotérmico (talco semicristalino)				
Forma do talco como precursor	Pó	Pó	Pó ou Gel	Gel
Aditivo	Água	Água	Solução de acetato de sódio	-----
Temperatura °C	170 < T < 240	300 < T < 600	250 < T < 600	250 < T < 350
Duração	15 dias a 24 h a poucos meses	24 horas a 10 dias	24 horas a 10 dias	poucas horas a alguns dias
lavagem / secagem / moagem				
recozimento				

A base para produção das partículas sintéticas de talco é um processo químico por precipitação. Conceitualmente, síntese é um processo químico utilizado para obtenção de novas estruturas a partir de precursores naturais ou sintéticos; visa a produção de novas moléculas, novos compostos ou reproduzir substâncias existentes [53].

Em suma, duas etapas são requeridas para o processo de síntese dos talcos: 1^a) síntese por precipitação de um talco precursor à temperatura ambiente com a proporção adequada de Mg/Si; obtida pela reação química do metassilicato de sódio com o acetato de magnésio e 2^a) tratamento hidrotermal.

Algumas variações do procedimento são adotadas. O pH do talco precursor pode ser parcialmente modificado com adição de ácido acético, hidróxido de sódio ou sal, assim como diferentes concentrações de excesso de acetato de sódio.

Dumas et al. [39] realizaram uma série de experimentos utilizando como referência o processo P3. Foram considerados o tempo de tratamento hidrotérmico, temperatura, pH e a adição de acetato de sódio como os principais parâmetros que controlam a formação do talco sintético. A cristalinidade das partículas de talco aumentou com o tempo de tratamento. Além disso, uma distribuição de tamanho mais uniforme das partículas foi dependente do tempo do tratamento hidrotérmico. Abaixo de 300°C, o material obtido consistiu de fases aleatórias de estevensita e talco. Quando a temperatura foi alterada de 280°C para 300°C foi observado um aumento de 60% da cristalinidade do talco sintetizado. Os pesquisadores também demonstraram que uma cristalinidade máxima foi alcançada com pH na faixa de 7,0 a 8,8. Além disso, amostra de talco sintetizada sem acetato de sódio apresentou uma estrutura pobremente cristalizada, enquanto que a amostra sintetizada com acetato de sódio apresentou as características típicas de um talco bem cristalizado. O estudo também revelou que a pressão não desempenha um papel importante no processo de síntese. A distribuição do tamanho de partículas variou com o tempo de tratamento hidrotérmico; foi observada uma distribuição estreita de tamanho de partículas com um valor médio de 110, 140 e 150nm, após 1, 2 e 6h, respectivamente. No entanto, também foram observadas partículas aglomeradas com dimensões micrométricas. Com 10 dias de tratamento o tamanho de partículas variou de 100 a 2300nm e aos 60 dias de 315 a 5800nm.

3.4 Métodos de preparação de nanocompósitos

Chow e Ishak, em seu trabalho de revisão [2], apresentaram um levantamento dos vários métodos empregados para processamento e produção de nanocompósitos termoplásticos tais como: mistura no estado fundido, intercalação em solução, polimerização da matriz in situ (polimerização na presença da nanopartícula). Entre esses métodos, a mistura no estado fundido, que combina técnicas convencionais de processamento, é particularmente

desejável porque o processo é rápido, simples, livre de solventes e disponível na indústria do plástico. A figura 3.2 mostra uma representação esquemática dos métodos citados.

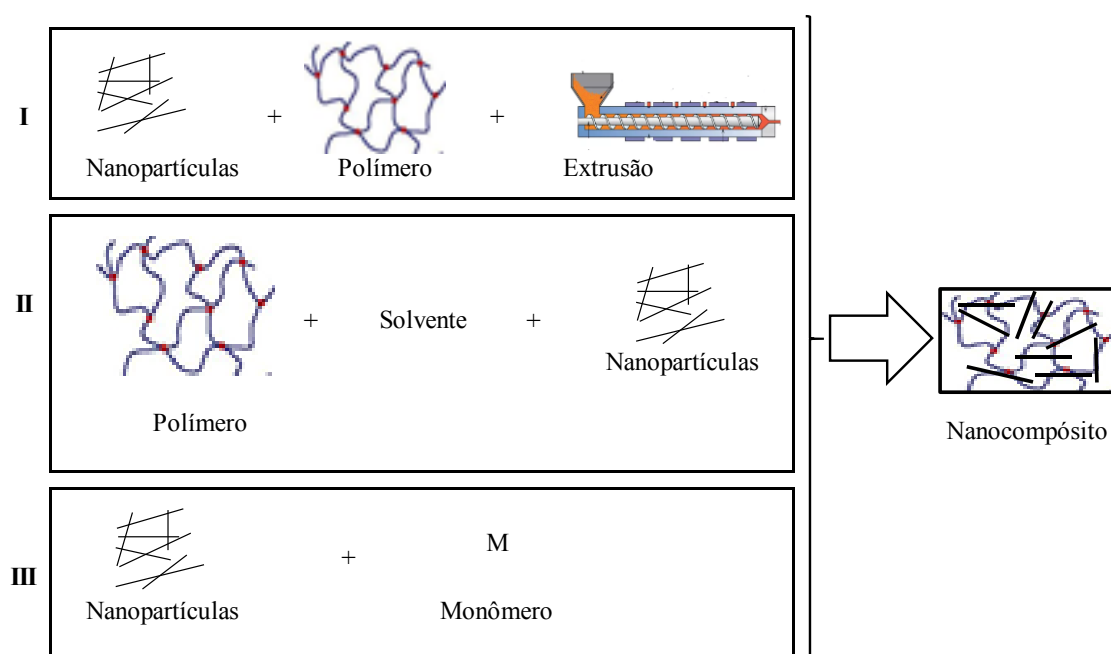


Figura 3.2 - Desenho esquemático dos métodos de processamento de nanocompósitos: I) mistura simples no estado fundido via extrusão, II) intercalação em solução e III) polimerização in situ; adaptado de Suprakas [18].

O protocolo de mistura dos componentes frequentemente desempenha um papel importante na determinação da morfologia do material [54]. Para mistura no estado fundido, existem geralmente 2 abordagens possíveis: 1^a) processo em uma única etapa, em que o polímero e nanopartícula são simultaneamente carregados na extrusora; 2^a) processo em duas etapas, que envolve a preparação de *masterbatch*, por exemplo, misturando-se inicialmente as nanopartículas com um polímero (contendo usualmente 10-20% em massa de nanopartículas; alta concentração de carga) e adicionando-se um segundo polímero durante o próximo passo de extrusão [2].

3.5 Nanocompósitos polímeros/silicatos lamelares

O objetivo principal da produção de nanomateriais é a criação de materiais de engenharia com propriedades inovadoras por meio da preparação de material em nível de nanoescala [55]. Um compósito nanoestruturado é um material sólido multifásico, no qual uma das

fases possui uma, duas ou três dimensões menores que 100nm, ou estruturas com distâncias de repetição na nanoescala entre as diferentes fases que compõem o material. Nanomateriais inorgânicos ou orgânicos com propriedades físicas especiais são combinados com polímeros para formar nanocompósitos poliméricos cujas propriedades físicas e/ou termomecânicas diferem significativamente de seus componentes individuais, em uma ou diversas propriedades [56].

A incorporação de nanomateriais em polímeros é considerada uma abordagem eficaz para alcançar desempenhos superiores e criar novas funcionalidades para aplicações de materiais leves. Nas últimas décadas, os nanocompósitos poliméricos tornaram-se uma das áreas de pesquisa mais proeminentes, atraindo grande atenção da área acadêmica e industrial. Os compósitos nanoestruturados são projetados aproveitando características específicas de seus componentes, com intenção de aplicações amplas tais como estruturas leves, energia e aplicações na biomedicina, além de outras [55].

Os compósitos consistem em pelo menos dois tipos diferentes de fases (matriz e uma carga de reforço) e, portanto, inerentemente contêm interfaces com as quais ambos se contatam. Frequentemente, para formar um sistema estável, é necessário aumentar a compatibilidade entre essas fases e diminuir a tensão interfacial entre elas ao máximo; especialmente no caso de nanocompósitos que incluem nanopartículas que são dispersas em baixas concentrações, mas elevadas em termos de suas áreas superficiais totais. Assim, é tecnicamente necessário formar um sistema estável sem aglomeração, conforme reportado por Suprakas e Okamoto [18].

Um maior destaque na literatura é dado aos nanocompósitos polímero/silicatos lamelares; esses podem apresentar três estruturas morfológicas distintas com relação à dispersão das partículas: aglomerada, intercalada e exfoliada. Quando não há penetração de polímero nas regiões interlamelares e os tactóides de silicatos são mantidos, a morfologia resultante é qualificada como aglomerada. Nesse caso, as propriedades dos compósitos são semelhantes aos microcompósitos tradicionais. Quando as moléculas do polímero penetram no espaço interlamelar aumentando a distância entre as lamelas, tem-se uma

morfologia denominada exfoliada [18, 57, 58]. As estruturas exfoliadas são objetivadas pois normalmente apresentam ganhos relevantes de propriedades.

Como já foi mencionado, materiais reforçados com nanopartículas é uma alternativa atrativa para produzir materiais de mais alta qualidade utilizando uma tecnologia de baixa complexidade e relativo baixo custo [5, 6]. Pesquisas revelaram que as nanopartículas podem ser distribuídas entre duas fases de uma blenda polimérica, mesmo quando têm uma afinidade maior por um dos polímeros [8, 9]. Além disso, nanopartículas podem promover uma redução significativa na dimensão da fase minoritária [10] ou ajudar na formação de uma morfologia co-contínua que pode causar um incremento sinérgico das propriedades dos nanocompósitos [11]. Assim, a morfologia desempenha um papel fundamental no comportamento das misturas multifásicas e está diretamente relacionada às interações interfaciais polímero/polímero e polímero/nanopartícula [8,12].

No início da década de 90, nanocompósitos de silicatos em matriz polimérica atraíram grande interesse porque muitas vezes exibiram ganhos de propriedades em comparação com as de microcompósitos convencionais [18]. A adição de baixas frações em volume de nanopartículas de argila organofílica, com alta relação aspecto, em matrizes termoplásticas levou ao melhoramento das propriedades de retardamento de chama [59], propriedades de barreira [60] e propriedades térmicas [58,59]. De modo geral, as pesquisas também demonstraram que essas propriedades são afetadas não apenas pela afinidade matriz/carga de reforço, mas também pelo grau de dispersão das nanopartículas, que também é influenciado por parâmetros de mistura.

Um evento importante, que impulsionou uma grande quantidade de pesquisas acadêmicas, foi quando a Toyota produziu pela primeira vez o nanocompósito poliamida 6/argila, sendo usado para fabricar caixas de correia dentada para a indústria automotiva, e que demonstraram melhoria das propriedades termomecânicas, conforme reportado por Okamoto [61]. O autor descreve que o trabalho dos pesquisadores da Toyota foi concentrado principalmente nas poliamidas, devido a sua natureza polar que facilitou a obtenção de uma melhor dispersão de nanocargas de argila. Assim, os nanocompósitos com maior convergência de pesquisas foram os PA6/argila montmorilonita, obtidos por

polimerização intercalativa. Em seu estudo, o autor ainda relata uma ampla gama de pesquisas na preparação de novos nanocompósitos polímero/argila com estruturas exfoliadas, utilizando outros polímeros, como: poliimidas, poliésteres, polipropileno, epóxi e elastômeros. Várias outras nanocargas tem sido exploradas, como mica, grafite e nanotubos de carbono, entretanto o maior interesse concentrou-se em silicatos em camadas (especialmente argilas), nanocompósitos à base de termoplásticos, elastômeros e termorrígidos [3].

A argila montmorilonita (MMT) é um dos silicatos estratificados (silicato com estrutura lamelar) mais utilizados para a preparação de nanocompósitos por causa de sua alta capacidade de troca catiônica, elevada área superficial específica, alta relação aspecto, reatividade superficial e adsorptivas. Entre todos os sistemas polímeros/silicatos em camadas, aqueles formados por poliamida/argila montmorilonita organicamente modificadas são considerados os mais estudados [62, 63]. Esses nanocompósitos têm demonstrado um baixo limiar de percolação com uma fração volumétrica de sólidos muito reduzida, devido à formação de uma rede percolada. Um estudo das propriedades mecânicas de compósitos de PA12/MMT, preparados em um misturador interno, mostrou a existência de um limiar de percolação com uma fração volumétrica de argila de cerca de 1% relativo às propriedades de tração [64].

Diferentes estudos mostraram que a incorporação de argilas em matrizes poliméricas pode melhorar significativamente as propriedades de barreira. A estrutura lamelar das argilas aumenta o comprimento do caminho de difusão e tem mostrado potencial para substituição de tratamentos tóxicos que tradicionalmente são usados para aumentar a resistência à corrosão de metais [65].

Ranade et al. [66] investigaram nanocompósitos e blendas dos sistemas PE/MMT, PE/PE-g-MA e PE/PE-g-MA/MMT visando ganho de propriedades elásticas para aplicações como balões atmosféricos pressurizados que requerem alta ductilidade à baixas temperaturas (-90°C). O PE-g-MA foi utilizado como agente de acoplamento para melhorar a miscibilidade entre o PE e as partículas MMT organicamente modificadas. Foram adicionados MMT e PE-g-MA na proporção 1:1 e essa mistura foi testada nas

concentrações de 1, 2 e 5% m/m com o PE. Também os efeitos separados do PE-g-MA e da MMT foram incluídos nesse estudo. As propriedades elásticas dos nanocompósitos maleicos de PE foram superiores às dos nanocompósitos não maleicos. Quando somente PE-g-MA foi adicionado ao PE, ocorreu uma queda significativa do módulo de elasticidade e da resistência à tração. A adição de 1, 2 e 5% de MMT ao PE resultou no aumento da resistência e do módulo, mas os valores foram inferiores ao PE puro. No entanto, os nanocompósitos combinados PE/PE-g-MA/MMT, mostraram um efeito sinérgico para todas as propriedades de tração. Comparando com o PE puro, o ganho na resistência à tração foi de 26MPa para 27-31MPa, o limite de escoamento foi alterado de 15MPa para 18-24MPa e o módulo de elasticidade foi aumentado de 0,58MPa para 0,89-1,4GPa. Os resultados relativos à deformação até a ruptura não foram apresentados nesse estudo. Os ganhos nas propriedades de tração foram relacionados à boa dispersão das partículas de MMT na matriz PE, favorecidos pela presença do MA.

Um maior interesse pelo talco surge impulsionado pelos resultados promissores das argilas MMT. O talco que também é um filossilicato em camadas (estrutura lamelar), possui características peculiares, guarda semelhanças estruturais com as argilas e tem sido explorado para obtenção de compósitos poliméricos.

A influência da incorporação de partículas finas de talco natural na matriz de PEAD e na blenda PEAD/PS foi investigada por Karrad et al. [67], nas concentrações 5, 10, 20 e 30% em volume no PEAD e 20 e 28% em volume nas blendas PEAD/PS. Os autores descrevem que partículas inorgânicas são comumente adicionadas a resinas termoplásticas por razões econômicas e também para modificar algumas propriedades desejadas, como rigidez, distorção térmica e capacidade de processamento por moldagem. Contudo, geralmente há um efeito deletério envolvendo outras importantes propriedades, geralmente tenacidade e deformação até a fratura, que normalmente são afetadas negativamente. Segundo os autores, os minerais comumente usados como cargas em compósitos poliméricos são: carbonato de cálcio, alumina tri-hidratada, talco, mica, wollastonita, partículas de vidro, sílica e argilas. Devido à sua natureza lamelar, o uso de talco frequentemente leva a um efeito de reforço em polímeros, assim como as argilas. As principais aplicações do talco são como carga de reforço do PP para fabricação de

peças automotivas, e como agente visando propriedades antibloqueio no PEBD. Os resultados dessa pesquisa identificaram que a introdução de partículas finas de talco provocou um efeito apreciável de cristalização do PEAD, reflexo do aumento do número de unidades cristalinas no material, assim como incremento do módulo de elasticidade. Os autores atribuíram a falta de adesão entre a matriz e a carga e a concentração de tensões em torno das partículas de talco, como causas da redução substancial da resistência à tração e da resistência ao impacto. O nível de deformação da blenda PEAD/PS reduziu progressivamente com a adição do talco, enquanto o compósito PEAD/talco ocorreu aumento da capacidade de deformação até uma concentração de 5% de talco e redução progressiva acima desse nível.

Em outro trabalho, Fiorentino et al. [25] pesquisaram os efeitos do nanotalco sintético e do microtalco natural em nanocompósitos de PP/talcos preparados por mistura no estado fundido. Diferentes rotas de modificações físico-químicas de curto alcance (troca catiônica ou enxerto com organosilano) e de longo alcance (compatibilizador) foram testadas visando uma otimização do estado de dispersão da carga de reforço na matriz. A modificação da superfície dos talcos sintéticos por troca catiônica ou enxerto com organosilano, juntamente com o compatibilizador PP-g-MA, permitiu uma distribuição mais homogênea desses talcos na matriz. Essas melhores dispersões foram explicadas pela redução da energia livre de superfície dos talcos, decorrente da modificação organofílica. A energia superficial dos talcos modificados ficou mais próxima da energia superficial da matriz e, portanto, proporcionou uma melhoria da compatibilidade entre a carga de reforço e o polímero. Os autores também reportaram que o talco sintético apresentou uma melhor dispersão que o natural, mas em contrapartida, o seu efeito nucleante no PP foi muito menor que o talco natural. O talco sintético incrementou a cristalinidade do PP em 9%, contra 25% do talco natural, para uma concentração de carga de 5% em massa.

Nanocompósitos de PET/nanotalco sintético foram estudados por meio da rota de intercalação em solução por Saxena et al. [68]. Foi utilizado um nanotalco com 160nm de tamanho médio de partículas, nas concentrações 1, 2, 4 e 8% em massa. Os pesquisadores reportaram um nível notável de dispersão de nanotalco na matriz

polimérica. Verificou-se que a estabilidade térmica dos nanocompósitos foi aprimorada juntamente com o aumento da temperatura de transição vítrea em até 8°C. As propriedades mecânicas de tração dos nanocompósitos mostraram uma acentuada melhoria com relação ao polímero puro. O módulo de elasticidade exibiu uma tendência progressiva de aumento com o incremento da concentração de nanotalco. A permeabilidade nos nanocompósitos diminuiu drasticamente atingindo uma redução de 64%, para uma concentração de carga de 8% em massa de nanotalco. Esse resultado foi atribuído pelo aumento do caminho tortuoso para a difusão de moléculas de gás penetrante, decorrente da dispersão uniforme do nanotalco na matriz polimérica e da forte interação entre a carga de reforço e o PET. Foi ainda relatado que a incorporação de nanotalco no PET apresentou grandes benefícios nas propriedades sem o uso de nenhum aditivo. Os autores consideraram que um equilíbrio entre as propriedades de barreira de gás, mecânicas e térmicas foi alcançado usando o nanotalco, possibilitando a ampliação do uso do PET para aplicações práticas.

Wang et al. [69] realizaram uma pesquisa para investigar o efeito do talco natural micrométrico e do talco sintético nanométrico no comportamento de espumas poliméricas. Foram preparados compósitos de PP/microtalco e nanocompósitos de PP/nanotalco por mistura no estado fundido em extrusora dupla rosca e posteriormente submetidos ao processo de moldagem por injeção para produção de espumas. Foram usados um microtalco e um nanotalco com tamanho médio de ~6,5µm e ~350nm, respectivamente. O PP-g-MA, na concentração de 0,5% em massa, foi utilizado como agente de compatibilização. A adição de microtalco e de nanotalco foi de 8% e de 3% em massa, nessa sequência. Os resultados mostraram que tanto o microtalco quanto o nanotalco foram muito eficazes na promoção da cristalização da matriz PP e levaram a cristais mais perfeitos. Os dados da análise reológica indicaram que a viscoelasticidade do PP fundido pode ser significativamente aumentada na presença dos talcos, particularmente para o talco em nanoescala. Observou-se que tanto o G' quanto o G'' aumentaram significativamente com a presença dos talcos, porém o nanotalco foi muito mais eficaz em elevar G' e G'' que o microtalco, principalmente considerando a menor concentração utilizada do nanotalco. O ganho de G' foi muito mais pronunciado que G'' , portanto, $\tan \delta$, diminuiu na presença do micro e do nanotalco. Comparada com a espuma

de PP puro, a espuma do compósito de PP/microtalco mostrou ganhos substanciais na resistência à tração e no módulo de elasticidade, mas com queda acentuada da ductilidade. Esse resultado foi atribuído a concentrações de tensões provocadas pelo microtalco e a baixa capacidade de deslizamento das cadeias poliméricas. Por outro lado, a espuma produzida do nanocompósito de PP/nanotalco mostrou simultaneamente melhoria na resistência à tração, rigidez e tenacidade. A resistência à tração e a resistência ao impacto foram aprimoradas em 226,1% e 166,2%, respectivamente, quando comparada com a espuma de PP puro. O nanocompósito PP/nanotalco resultou em uma espuma mais leve e resistente, com relação as contrapartes de PP puro e ao microcompósito PP/microtalco.

Em um estudo realizado por Beuguel et al. [70] o foco principal foi a investigação de um hidrogel preenchido com nanopartículas de talco sintético em matriz de PA 12. Foram produzidos nanocompósitos processados por mistura no estado fundido de PA12/hidrogel. Paralelamente, foram preparados nanocompósitos PA12/MMT e compósitos PA12/microtalco natural. Os sistemas foram obtidos usando um misturador interno e uma extrusora dupla rosca. As partículas de nanotalco apresentaram ASE de $150\text{m}^2/\text{g}$, comprimento na faixa de 30 a 3000nm e espessura de 6 a 10nm. Já as partículas de MMT apresentaram ASE de $700\text{m}^2/\text{g}$, comprimento médio de 200nm e uma espessura de 0,7nm, enquanto o microtalco natural apresentou ASE de $19,5\text{m}^2/\text{g}$ e tamanho médio de $10\mu\text{m}$. As amostras foram preparadas com frações volumétricas variando de 0 a 8,3%, 0 a 19,5% e 0 a 11,3%, para partículas MMT, microtalco e nanotalco, respectivamente. Uma estrutura com múltiplas escalas dimensionais, composta por numerosas partículas nanométricas, mas também poucos agregados micrométricos, foi obtida para os compósitos PA12/nanotalco sintético. Em termos de processabilidade, a extrusora de dupla rosca foi considerada mais adequada que o misturador interno para a elaboração de compósitos com altas frações volumétricas. Para os compósitos elaborados com a extrusora, o limiar de percolação, estimado a partir de medidas viscoelásticas lineares, foi próximo de 1%, 6% e 11%, para partículas de MMT, nanotalco e microtalco, respectivamente. Os autores atribuíram os resultados à existência de uma rede de percolação, que mostrou relação direta com à estrutura nanométrica dos compósitos formados.

3.6 Nanocompósitos tenacificados com elastômeros

Uma rota importante de pesquisa concentra-se na investigação de nanocompósitos de polímeros/argilas tenacificados com elastômeros termoplásticos. Um dos objetivos principais é de melhorar o nível de equilíbrio entre rigidez/tenacidade. De modo geral é relatado que a adição de nanopartículas de argila pode levar a redução da tenacidade dos nanocompósitos binários, que é atribuída ao aumento da adesão interfacial e sobreposição de tensões, comum quando o conteúdo de argila é alto. Nessa abordagem, nanocompósitos ternário são objetivados, como o PA6/MMT/elastômeros; a adição de diversos elastômeros é reportada na literatura, como SEBS/SEBS-g-MA [71, 72], ABS [73], EPR/EPR-g-MA [74, 75], POE/POE-g-MA [76], ENR [77]. Em função das concentrações relativas de argila/elastômero e do nível de adesão interfacial, geralmente é verificado uma redução do módulo de elasticidade e da resistência à tração, porém com ganho de ductilidade e de resistência ao impacto. Nessa mesma linha de pesquisa, os nanotalcos sintéticos têm sido investigados em substituição às argilas e ganhos expressivos nas propriedades mecânicas foram reportados por Hemlata [1] e Balamurugan [26].

Hemlata e Maiti [1] avaliaram o efeito da incorporação de nanotalco sintético na blenda PA6/SEBS-g-MA em concentrações de 1, 3 e 5% em massa. Os autores reportaram que as propriedades de tração e flexão aumentaram continuamente, enquanto a resistência ao impacto e o alongamento na ruptura diminuíram com a concentração de nanotalco. A análise morfológica revelou estruturas parcialmente exfoliadas/intercaladas por plaquetas de talco e com uma distribuição aleatória nas fases poliméricas. Os autores sugeriram que o grupo silanol do nanotalco possui boa afinidade pelo grupo amida do PA6 e pelo grupo anidrido maleico do SEBS-g-MA e que poderia levar a formação de ligações de hidrogênio entre o nanotalco e os grupos funcionais do PA6. Os dados foram comparados com modelos preditivos e indicaram um desvio positivo com adição de 1% m/m de nanotalco e negativo para concentrações de 3% e 5% m/m. Os resultados favoráveis foram atribuídos a uma exfoliação mais acentuada das plaquetas de nanotalco na concentração de 1% m/m, que favoreceu mais efetivamente o reforço mecânico; o efeito foi parcial na condição intermediária de intercalação/exfoliação das partículas, observada

nas concentrações de 3 e 5% m/m, decorrente da redução na capacidade de transferência de tensões.

Em um outro estudo similar ao anterior, o efeito do nanotalco sintético em nanocompósitos binários PA6/nanotalco e terciários PA6/EBA-g-MA/nanotalco foi investigado por Balamurugan e Maiti [26]. Os nanocompósitos foram preparados por mistura no estado fundido, variando o conteúdo de nanotalco em 1, 4 e 6% m/m, sendo o conteúdo de elastômetro mantido em 2 e 8% m/m para as misturas ternárias. Os pesquisadores observaram que os nanocompósitos binários e ternários registraram grande melhoria nas propriedades relacionadas à rigidez/resistência com um baixo conteúdo de nanotalco incorporado aos sistemas poliméricos. Todos os compósitos binários, PA6/nanotalco, mostraram um aumento expressivo na resistência à tração e no módulo de elasticidade, quando comparados ao PA6 puro; o aumento verificado foi de cerca de 35% para resistência à tração, independente do teor de talco, e variou de 44 a 80% para o módulo de elasticidade, sendo esse aumento relativamente proporcional ao conteúdo de nanotalco. A melhoria das propriedades foi relacionada a presença de partículas rígidas de nanotalco, retenção de alta relação aspecto dessas partículas, alta área superficial específica, baixa energia livre de superfície e a capacidade das partículas de nanotalco se orientarem ao longo do fluxo de fusão. Porém ocorreu uma redução drástica do alongamento na ruptura de nanocompósitos binários, fato atribuído a concentração de tensões provocadas pelas partículas de nanotalco. Para os compósitos ternários, a extensão da melhoria na resistência à tração e da rigidez foi baixa, quando comparado com os compostos binários, contendo cargas de talco idênticas. No entanto, a extensão da redução do alongamento na ruptura na mistura ternária foi menor, indicando que a presença dos domínios elastoméricos de EBA finamente dispersos na matriz minimizou o efeito prejudicial da carga de reforço nas propriedades relacionadas à deformação. Em ambos os tipos de compósitos, a análise morfológica revelou uma boa dispersão do talco em nível nanométrico na matriz; sendo que a dispersão do talco foi preferencialmente na matriz de PA6 para as misturas ternárias.

A dispersão de partículas em monocamadas discretas é influenciada pela natureza da matriz polimérica. Os polímeros hidrofóbicos, como as poliolefinas, geralmente não

Allothman [16] descreve que as blendas PEAD/EVA exibem alta estabilidade quando sujeitas ao envelhecimento, intemperismo e meios agressivos, sendo usadas em muitas aplicações industriais, incluindo sistemas de cabos de alta tensão, películas e folhas de embalagens multicamadas, peças para automóveis, películas agrícolas, tubos médicos, etc. [16].

Dikobe e Luyt investigaram o compósito ternário PP/EVA/WP [83]. O pó de madeira (WP) foi misturado em diferentes proporções em massa: 50/50/0, 45/45/10, 40/40/20, 35/35/30. A combinação PP/EVA mostrou imiscibilidade, fato atribuído à baixa interação entre PP e o EVA. Conforme os autores, o WP mostrou uma afinidade maior pelo EVA e isso influenciou significativamente o comportamento de cristalização dessa fase. O WP ficou localizado principalmente na fase EVA, decorrente da maior interação química com esse polímero. Como resultado dessa interação, as cadeias de EVA foram mais afetadas com a imobilização provocadas pelo WP, o que resultou em queda da cristalização dessa fase. A tensão e a deformação na ruptura dos compósitos diminuíram com o aumento do teor de WP, enquanto o módulo de elasticidade aumentou. O PP puro e EVA puro apresentaram módulos de armazenamento de 498 e 38MPa, respectivamente, e o módulo das misturas PP/EVA foi uma média ponderada desses valores; como a mistura PP e EVA formaram uma morfologia totalmente imiscível, os dois polímeros contribuíram igualmente para essa propriedade. Ainda segundo os autores, a adição do WP promoveu um aumento do módulo de armazenamento, resultado atribuído a maior rigidez das partículas de WP. As blendas PP/EVA apresentaram um alongamento na ruptura menor que os polímeros individuais, decorrente das interfaces entre os dois polímeros não compatíveis que formaram pontos de defeito, nos quais as fissuras por tensão se formaram mais facilmente. Foi observada uma redução adicional no alongamento na ruptura com o aumento do teor de WP. Os autores atribuíram esse efeito às partículas de WP que atuaram como pontos de defeito. A resistência à tração das amostras diminuiu com o aumento do teor de WP, o que foi atribuído à fraca adesão na interface PP/EVA.

Nanocompósitos baseados em uma série de copolímeros de EVA, variando de 0-40% m/m de VA, e três tipos de argilas (MMT) foram preparados por Cui et al. [17]. O objetivo foi explorar como a afinidade entre as argilas e os copolímeros de EVA muda com o

conteúdo de VA. A concentração de MMT variou de 0 a 7% em massa. À medida que o conteúdo de VA dos copolímeros de EVA aumentou, o grau de esfoliação das argilas aumentou drasticamente. Os autores atribuíram esse comportamento à interação de grupos hidroxila na camada orgânica da MMT com grupos polares do EVA ou com a superfície do silicato. Em todos os casos, as partículas de MMT nos compósitos se tornaram menores à medida que o conteúdo de VA da matriz aumentou, pois a interação mais favorável com a matriz levou a uma maior quebra dos agregados.

3.7 Considerações finais

Suportado pelo estudo bibliográfico, o projeto de pesquisa foi estruturado para a produção de novos nanocompósitos de talcos sintéticos em matriz de PEAD e PEAD/EVA, tendo como base o estado do conhecimento atual.

O talco sintético foi escolhido devido as suas características especiais, como baixa dureza, propriedade lubrificante, tamanho submicrométrico, alta área superficial específica e síntese de relativo baixo custo, baixa complexidade e alta produção. Sendo assim, essa carga foi considerada como de alto potencial para aperfeiçoar as propriedades de deformação dos nanocompósitos.

O PEAD foi selecionado por ser um polímero versátil, de baixo custo, alta disponibilidade, alta processabilidade, boas propriedades mecânicas e com inúmeras aplicações como material de engenharia, mas com limitações de uso, decorrente em parte de sua fragilização principalmente sob condições de alta pressão, baixa temperatura e alta velocidade de deformação. A opção pelo EVA como um segundo componente para compor as misturas com PEAD foi devido suas características singulares e atrativas. Ele apresenta alta processabilidade, comportamento elastoplástico, presença na cadeia polimérica de grupos polares de VA, com maior afinidade por cargas inorgânicas hidrofílicas (como os nanotalcos sintéticos) e de grupos não polares de etileno que apresentam compatibilidade com o PEAD. A concentração adotada de 1% m/m do talco foi baseada em estudos anteriores contemplados nesse levantamento bibliográficos, visando minimizar a presença de aglomerados; conjuntamente com base em estudos

exploratórios iniciais que foram realizados, cujos resultados podem ser verificados nos Apêndices A e B.

Em suma, espera-se dessa pesquisa promover o entendimento científico e desenvolvimento de novos nanocompósitos com base em partículas sintéticas de talco, especialmente com propriedades de deformação e amortecimento aprimoradas. Assim, favorecer novas aplicações do PEAD como material de engenharia, tais como: amortecedores de vibração em estruturas metálicas, tubos pressurizados de água e gás, protetores de roscas para tubos petrolíferos, balões atmosféricos, componentes automotivos, entre outras. Bem como, propiciar que essas novas partículas possam ser exploradas em outros sistemas poliméricos, cujo objetivo principal seja o controle e aprimoramento das propriedades físicas desses sistemas.

4 Procedimento Experimental

4.1 Etapas de desenvolvimento do trabalho

O trabalho foi estruturado em três etapas principais. A primeira etapa envolveu a síntese dos talcos sintéticos e suas caracterizações, fazendo um comparativo com o talco natural. A pesquisa ainda contemplou o dimensionamento e a confecção de um vaso de pressão para tratamento hidrotérmico dos talcos sintéticos. Na segunda etapa, nanocompósitos ternários PEAD/EVA/NTA foram produzidos e caracterizados visando a obtenção de materiais com uma tenacidade aprimorada. Na terceira etapa, foram desenvolvidos compósitos binários PEAD/talcos com o objetivo que comparar o efeito dos três tipos de talcos utilizados no PEAD.

4.2 Materiais

As características gerais dos principais materiais utilizados nesse estudo são apresentadas na tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Materiais utilizados e suas características.

Materiais	Código	Grau/ Fornecedor	Características
Polietileno de alta densidade	PEAD	M80064, Sabic	MFI (190°C, 2,16 kg): 8g/min; densidade: 964 kg/m ³
Copolímero etileno-acetato de vinila	EVA	VE 1220, Quattor	MFI (190°C, 2,16 kg): 2g/min; conteúdo de acetato de vinila: 12% m/m densidade: 932 kg/m ³
Microtalco natural	TN	Talmag PP325; Magnesita	tamanho médio de partículas: 15µm; cor branca; densidade: 2940 kg/m ³ ; ASE: 4,2 m ² /g
Nanotalco semicristalino	NTC	LEPCom - UFMG	tamanho médio de partículas: 275nm; cor branca; densidade: 2050 kg/m ³ ; ASE: 221 m ² /g
Nanotalco amorfo	NTA	LEPCom - UFMG	tamanho médio de partículas: 143nm; cor branca; densidade: 1890 kg/m ³ ; ASE: 349 m ² /g

4.3 Síntese dos talcos sintéticos (NTA e NTC)

Os talcos sintéticos foram preparados com base no estado da arte deste processo, tendo como referências principais os trabalhos publicados das metodologias de síntese [19, 22, 39]. A figura 4.1 ilustra o fluxograma geral que indica as etapas do processo de síntese utilizado.

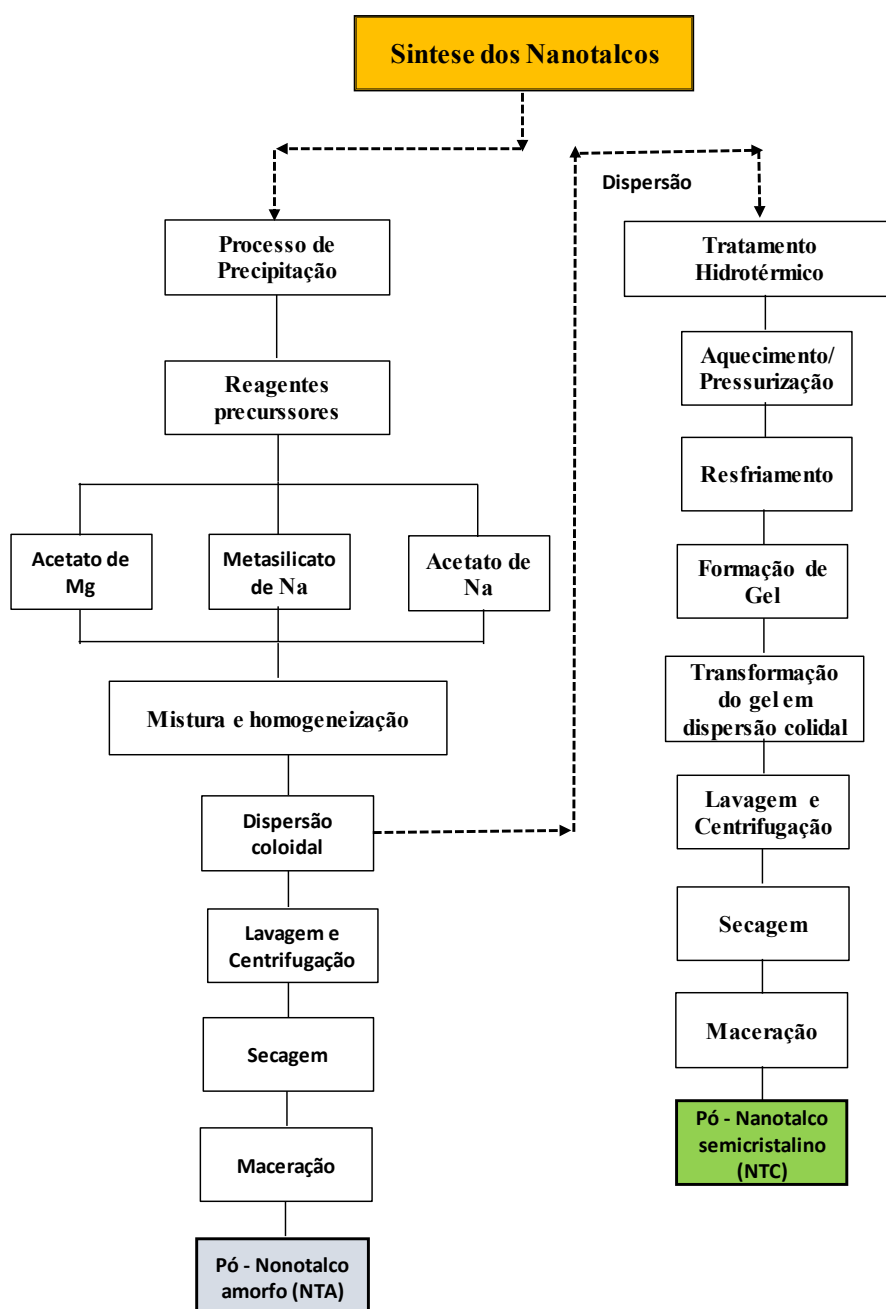


Figura 4.1 - Fluxograma geral da síntese dos nanotalcos.

O talco precursor (NTA; $Mg_3.Si_4.O_{11}.H_2O$) é formado de acordo com a equação 4.1, cujo balanço estequiométrico foi calculado com base nos dados apresentados na tabela 4.2 e tabela 4.3, visando inicialmente a produção de 20g de NTA/batelada.

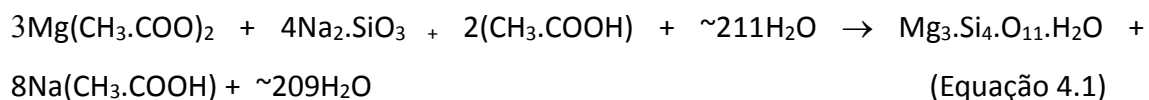


Tabela 4.2 - Dados químicos e físicos dos reagentes e produtos da reação de síntese.

Descrição	MM (g/mol)	%Mg	%Si	%Na	%C	ρ (g/cm ³)	Denominação
Reagentes da Reação:							
Na ₂ .SiO ₃	122,08		23,0%	37,7%			silicato de sódio
Mg(CH ₃ .COO) ₂	142,46	17,1%			33,7%		acetado de magnésio
CH ₃ .COOH	60,05				40,0%	1,05	ácido acético
Produtos da Reação:							
Mg ₃ .Si ₄ .O ₁₁ .H ₂ O	379,26	19,2%	29,6%				talco sintético (NTA)
Na(CH ₃ .COO)	82,08			28,0%	29,2%		acetato de sódio
H ₂ O	18					1,00	água
Reagentes Comerciais:							
Na ₂ .SiO ₃ .5H ₂ O	212,08		13,2%	21,7%			silicato de sódio pentahidratado
Mg(CH ₃ .COO) ₂ .4H ₂ O	214,46	11,3%			22,4%		acetato de magnésio tetra hidratado
Na(CH ₃ .COO).3H ₂ O	136,08			16,9%	17,6%		acetato de sódio tri hidratado

Tabela 4.3 - Balanço de massa da reação química de síntese do NTA.

Parâmetros Iniciais						
Volume final da solução	200,0	mL				
Concentração de NTA	10%	m/m				
Massa de NTA	20	g				
Produtos/Reagentes	Massa calculada (g)	n (moles)	Base: 1 mol NTA	Massa Mg (g)	Massa Si (g)	Relação Mg/Si
Mg ₃ .Si ₄ .O ₁₁ .H ₂ O (NTA)	20,00	0,053	1,0	3,84	5,93	0,65
Mg(CH ₃ .COO) ₂	22,54	0,158	3,0			
Mg(CH ₃ .COO) ₂ .4H ₂ O	33,93	0,158	3,0			
CH ₃ .COOH	6,33	0,105	2,0			
Na ₂ .SiO ₃	25,75	0,211	4,0			
Na ₂ .SiO ₃ .5H ₂ O	44,74	0,211	4,0			
Na(CH ₃ .COO)	34,63	0,422	8,0			
H ₂ O	200,0	11,1	210,7			

Como base no balanço de massa/estequiométrico da tabela 4.3, foi executado o procedimento de síntese. Inicialmente, em um primeiro béquer o acetato de magnésio tetra hidratado (33,93g) foi dissolvido em 30mL de água. Em um segundo béquer, 6mL de ácido acético (6,33g) foi diluído em 30mL de água. Em um terceiro béquer, o silicato de sódio pentahidratado (44,74g) foi dissolvido em 140mL de água. As soluções dos 3 béqueres foram misturadas simultaneamente em um quarto béquer, a temperatura ambiente e sob agitação mecânica. É formada uma solução “leitosa” quase instantaneamente e com o aparecimento de um precipitado branco (NTA). A solução formada foi mantida sob agitação por 2 horas, sendo monitorados o pH e a temperatura. O pH da solução formada inicia em torno de 10,1 e cai continuamente até se estabilizar em ~8,8. A temperatura da reação inicialmente cai ligeiramente para ~19°C e sobe progressivamente para ~33°C. Para a produção do NTC foi adicionado acetato de sódio pentahidratado em excesso (51g), visando uma concentração 4 molar na solução final desse sal, conforme procedimento recomendado em estudo anterior [39]. Nesse estudo,

Dumas et al apresentaram resultados positivos para uma concentração em excesso do sal de sódio (4 molar), que favoreceu o tratamento hidrotérmico, levando à formação de talcos sintéticos mais cristalinos e com menor tempo e temperatura de processo. Para a produção do NTA, não foi adicionado o reagente de acetato de sódio pentahidratado.

A produção final do NTC exigiu novas etapas. A solução “leitosa” de NTA foi transferida para um vaso de pressão. Esse equipamento foi dimensionado e fabricado especialmente para a finalidade de tratamento hidrotérmico do NTA. O vaso de pressão foi construído em aço inox 316, com limite de escoamento de 240MPa (dado do fabricante do aço), espessura de parede de 7,5mm, raio de 44,75mm e tampa fixada por 6 parafusos (foto do vaso de pressão é apresentada na figura 4.2). A pressão máxima teórica do casco (tensão radial) suportada por um vaso de pressão foi calculada usando a equação 4.2 [84], e apresentou um valor de 40,2MPa. Foi utilizado um revestimento interno em teflon com capacidade de 220mL. O tempo de tratamento em todas as amostras foi de 6h a uma temperatura de 300°C. A solução nessa temperatura gera uma pressão interna no vaso de pressão de 8,5MPa (pressão autógena), dado extraído da curva de pressão de vapor saturado da água; a pressão interna gerada representou ~21% da capacidade teoricamente (tensão radial) suportada pelo vaso de pressão no casco.

$$P_{\max} = \sigma_y \cdot e / r \quad (\text{Equação 4.2})$$

Onde:

- P_{\max} → pressão máxima teórica suportada pelo casco do vaso de pressão em “MPa”
- σ_y → limite de escoamento do aço em “MPa”
- e → espessura de parede do vaso de pressão em “mm”
- r → raio interno do vaso de pressão em “mm”



Figura 4.2 - Vaso de pressão utilizado no tratamento hidrotérmico.

Após o tratamento hidrotérmico, é formado um gel contendo o NTC. O gel foi então transferido para um Becker de 1000mL, sendo completado com água destilada sob agitação, formando novamente uma dispersão homogênea. Essa dispersão foi submetida a 3 ciclos de lavagem e centrifugação, a 4000rpm por 10 minutos, visando redução da concentração residual do sal de acetato de sódio. O material sedimentado da centrifugação foi coletado e submetido a secagem por 48h a 120°C, em forno tipo mufla. Finalmente, o material seco foi macerado em gral de porcelana ou granito até geração de um pó extra-fino.

4.4 Obtenção dos nanocompósitos ternários e dos compósitos binários

4.4.1 Produção dos nanocompósitos ternários PEAD/EVA/NTA

Os polímeros PEAD e EVA foram previamente secos a 60°C durante 12h; o nanotalco amorfo NTA foi seco a 120°C durante 4h. Os compósitos foram preparados por mistura no estado fundido em extrusora dupla rosca corotante em dois estágios. No primeiro

estágio de preparação, um lote *masterbatch* de EVA/NTA foi preparado numa extrusora dupla rosca da marca AX Plásticos (L/D 40) a uma velocidade da rosca de 200 a 300rpm e uma temperatura de 160°C em todas as zonas. Os fios extrudados foram picados e secos durante 12h a 60°C. No segundo estágio de preparação, o PEAD e o lote *masterbatch* foram misturados em proporções adequadas visando 1% em massa do NTA, na mesma extrusora e nas mesmas condições operacionais do primeiro estágio. Foi desenvolvida uma metodologia de cálculo, em planilha Excel, para a determinação das dosagens corretas dos materiais, sendo apresentada um exemplo no Apêndice C. A tabela 4.4 apresenta a composição em massa e o código das amostras.

Tabela 4.4 - Composição das blendas e nanocompósitos.

Código das Amostras	Blendas		Nanocompósitos	
	PEAD % (m/m)	EVA %(m/m)	Blenda %(m/m)	NTA %(m/m)
PEAD	100,0	0,0	100,0	0,0
PEAD/NTA	100,0	0,0	99,0	1,0
10EVA	90,0	10,0	100,0	0,0
10EVA/NTA	90,0	10,0	99,0	1,0
30EVA	70,0	30,0	100,0	0,0
30EVA/NTA	70,0	30,0	99,0	1,0
50EVA	50,0	50,0	100,0	0,0
50EVA/NTA	50,0	50,0	99,0	1,0

A fração volumétrica do componente i (ϕ_i) foi determinada pela equação 4.3 abaixo:

$$\phi(i) = \frac{W_i/\rho_i}{W_{pead}/\rho_{pead} + W_{eva}/\rho_{eva} + W_{nta}/\rho_{nta}} \quad \text{(Equação 4.3)}$$

Onde W_{nta} , W_{pead} e W_{eva} denotam as massas do NTA, PEAD e do EVA respectivamente, enquanto ρ_{nta} , ρ_{pead} e ρ_{eva} são as densidades do NTA, PEAD e EVA.

Os fios do 2º estágio de processamento foram picados e secos durante 12h a 60°C e depois submetidos a moldagem por injeção em um equipamento Jet Master (modelo JN 35-E) para obtenção dos corpos de provas, cuja ilustração é mostrada na figura 4.3. A temperatura das zonas de alimentação, transição e homogeneização foram ajustadas para 190°C e a pressão de injeção para 140bar.

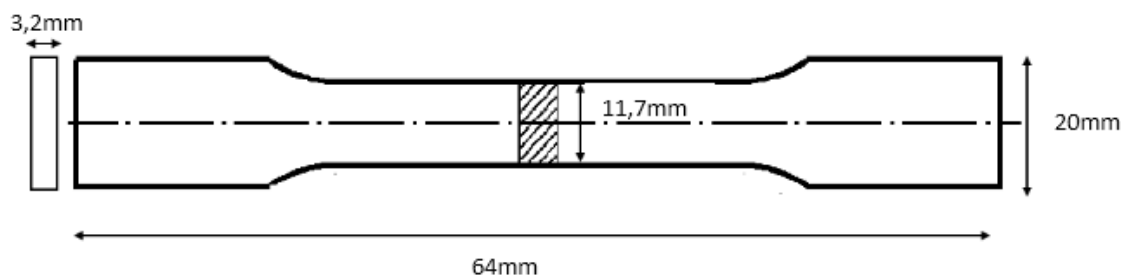


Figura 4.3 - Ilustração do corpo de prova obtido por moldagem por injeção.

4.4.2 Produção dos compósitos binários PEAD/Talcos

O PEAD foi previamente seco a 60°C durante 12h; os talcos foram secos a 120°C durante 4h. Os compósitos foram preparados por mistura no estado fundido em extrusora dupla rosca corotante em dois estágios. No primeiro estágio de preparação, os compósitos PEAD/talco (com 1% m/m de talco) foram processados numa extrusora dupla rosca da marca AX Plásticos (L/D 40) a uma velocidade da rosca de 200rpm e uma temperatura de 160°C em todas as zonas. Os fios extrudadas foram picados e secos durante 12h a 60°C. No segundo estágio de preparação, os pellets foram novamente processados utilizando a mesma extrusora e os mesmos parâmetros do primeiro estágio. A tabela 4.5 apresenta a composição e o código das amostras.

Tabela 4.5 - Composição e código dos compósitos.

Código das Amostras	PEAD	Compósitos		
	%(m/m)	TN %(m/m)	NTC %(m/m)	NTA %(m/m)
PEAD	100,0			
PEAD/TN	99,0	1,0		
PEAD/NTC	99,0		1,0	
PEAD/NTA	99,0			1,0

Os fios do 2º estágio de processamento foram picados e secos durante 12h a 60°C e depois processados por moldagem por injeção em um equipamento Jet Master (modelo JN 35-E). A temperatura das zonas de alimentação, transição e homogeneização foram ajustadas para 190°C e a pressão de injeção para 140bar.

A figura 4.4 ilustra o fluxograma geral para preparação dos compósitos binários e nanocompósitos ternários dessa pesquisa.

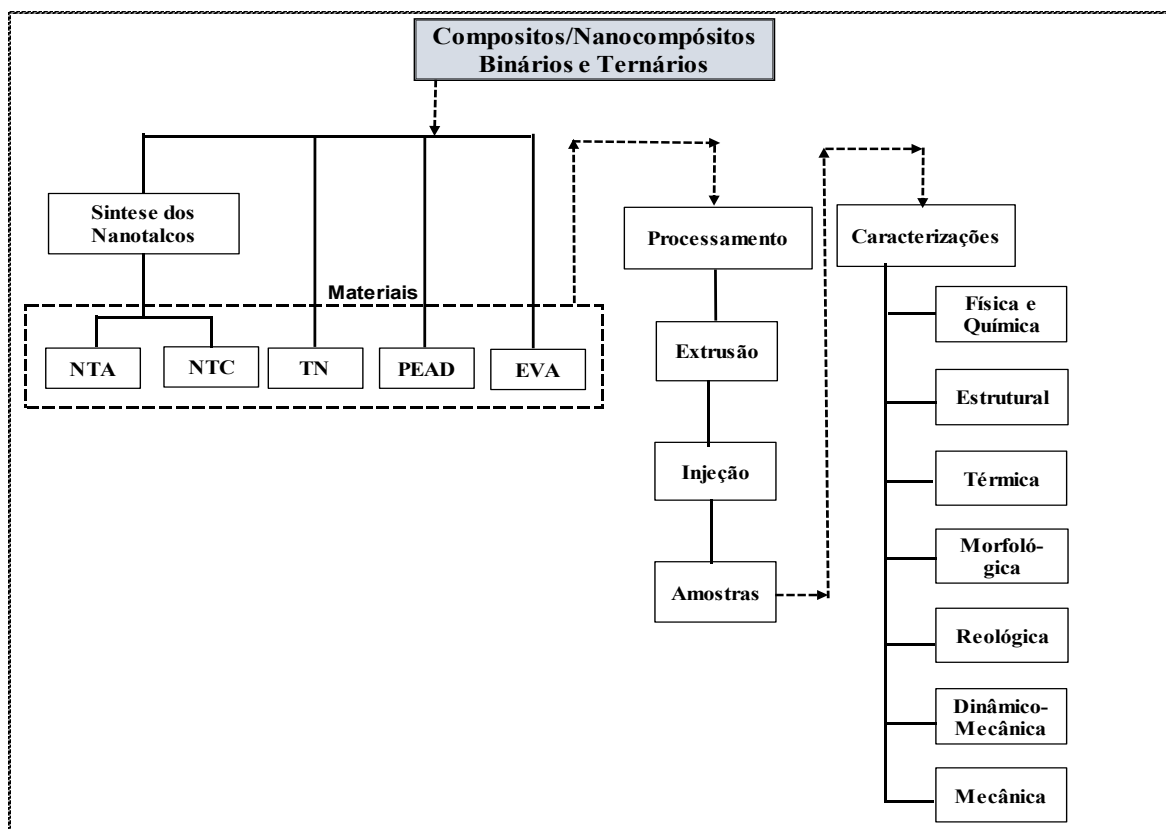


Figura 4.4 - Fluxograma geral de preparação dos compósitos e nanocompósitos.

4.5 Caracterização das amostras

4.5.1 Caracterização física dos talcos

Área superficial específica (ASE)

Por definição, área superficial específica é a soma total da área superficial de um material particulado ou de um corpo poroso por unidade de massa. A determinação da ASE foi realizada utilizando o processo de adsorção física do gás nitrogênio na superfície do material particulado (talco), por meio do cálculo da quantidade de gás adsorvido correspondente à camada monomolecular na superfície. Os dados foram tratados de acordo com a equação de Brunauer-Emmelt-Teller (BET) de isoterma de adsorção. Esse método é considerado o procedimento mais utilizado para determinação da área superficial de materiais finamente divididos e porosos [85, 86].

Os ensaios foram realizados no equipamento da Quantachrome Instruments, na temperatura de 77,3K, sendo o cálculo da área superficial efetuado pelo método BET multiponto. Previamente, as amostras foram submetidas a um processo de desgasagem a 250°C sob vácuo por 48 horas.

Determinação do tamanho das partículas

O ensaio por espalhamento de luz dinâmico (DLS) foi utilizado para medir o tamanho das partículas dos talcos sintéticos. Essa técnica é aplicada na caracterização de partículas previamente dispersas em um líquido, em baixa concentração. O movimento browniano das partículas em suspensão faz com que a luz laser seja espalhada com intensidades diferentes. A análise das flutuações das intensidades da luz decorrente do movimento browniano possibilita a determinação do tamanho das partículas usando a relação Stokes-Einstein. Esta técnica permite acessar informações de distribuição de tamanhos de partículas em escala nanométricas [86, 87].

As amostras foram inicialmente diluídas em solução tensoativa (0,02% v/v triton/água) com uma concentração de 2mg/mL de talco e submetidas ao ultrassom. Os ensaios foram realizados no equipamento da Brookhaven Instruments e os dados tratados no software Zetapals Particle Sizing Ver. 5.23.

Para determinação do tamanho de partícula do TN foi utilizado o espalhamento estático da luz (SLS), considerada a técnica mais apropriada para partículas na condição micrométrica. Foi utilizado granulômetro de difração a laser da marca CILAS, modelo 1090.

Densidade das partículas – peso específico

Para a determinação da densidade aparente das partículas dos talcos foi utilizada a técnica de picnometria à hélio. Por definição, densidade aparente é a relação massa/volume, com volume de vazios fazendo parte da amostra [86, 87]. Para o cálculo da densidade foi usado o equipamento Quantachrome 8PY-3.

4.5.2 Caracterização química e estrutural dos talcos

Espectroscopia dispersiva de energia de raios X (EDS)

Esta técnica foi empregada para caracterização química das amostras. Essa técnica é baseada na captura e dispersão de energia de raios X característicos de cada elemento químico, emitidos da superfície da amostra quando submetida à radiação de alta energia, normalmente elétrons. O espectro gerado consiste em uma série de sinais representativos do tipo e da quantidade relativa de cada elemento presente na amostra. Os espectrômetros EDS são frequentemente associados a equipamentos de coluna de emissão de elétrons, como o MEV e o MET [88, 89]. As amostras foram analisadas utilizando detectores Si/Li acoplados aos microscópios eletrônicos de varredura empregados.

Análise por difratometria de raios-X (DRX)

A técnica de difração de raios-X foi utilizada para caracterizar a estrutura cristalina dos talcos sintéticos e do talco natural. Nessa técnica, um feixe de raios X colimado incide sobre a amostra sendo difratado pelas fases cristalinas presentes; esse fenômeno segue a lei de Bragg: $\lambda = 2d \sin \theta$; onde λ é o comprimento da onda incidente, d é o espaçamento entre os planos cristalinos e θ é o ângulo de incidência. A intensidade dos raios difratados é medida em função do ângulo de incidência 2θ , gerando padrões de difração que são utilizados para a identificação das fases cristalinas, assim como para medir propriedades estruturais [86, 90].

As amostras dos talcos foram utilizadas na forma de pó. O talco natural apresenta valores característicos de distâncias interplanares provenientes de reflexões estruturais já catalogadas em bancos de dados científicos. Além da identificação das fases cristalinas, a análise da intensidade e forma desses picos de difração permite avaliação da cristalinidade do material, além de inferências quanto a imperfeições nas folhas octaédricas dos talcos [52]. A técnica também possibilita estimar quanto ao estado de dispersão das partículas de talco na matriz polimérica por meio da análise do aparecimento e supressão de picos de reflexão [23].

Os espectros DRX foram registrados em um difratômetro Paralytical (modelo Emyrean) usando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Os padrões de DRX foram adquiridos na faixa de 2θ de 3 a 90° com passo de $0,06^\circ$, sendo utilizado o padrão ICDD 13-0558 como referência do talco.

Espectros de infravermelhos por transformada de Fourier (FTIR)

Com a incidência de radiação eletromagnética na região do infravermelho na matéria é possível a obtenção de espectros vibracionais característicos de grupos funcionais presentes nas amostras. Quando uma molécula absorve radiação eletromagnética, a sua energia é aumentada. A energia total da molécula é dividida entre eletrônica, vibracional, rotacional e translacional. A radiação infravermelha possui energia suficiente para promover transições de níveis de energia vibracionais, rotacionais e translacionais, mas não possui energia suficiente para as transições eletrônicas. Essa técnica de caracterização de materiais baseia-se no estudo das transições entre os vários níveis de energia por meio da absorção da radiação infravermelha incidente, característica de cada molécula. Desse modo os tipos e as concentrações das ligações químicas presentes podem ser identificados [91, 92].

A técnica de FTIR foi utilizada para identificar os principais grupos funcionais presentes nas amostras dos talcos. As amostras na forma sólida (em pó) foram submetidas a análise direta por meio do método ATR (attenuated total reflection); utilizou-se o Espectrofotômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier da marca NICOLET, modelo 6700; os espectros foram obtidos com 32 scans, resolução de 4cm^{-1} , números de ondas de 4000 a 600cm^{-1} .

4.5.3 Comportamento térmico das amostras

A análise térmica é um conjunto de técnicas onde as propriedades físico-químicas e mecânicas de um material são analisadas em função da temperatura. As técnicas mais comuns de análise térmica são: termogravimétrica (TG), análise térmica diferencial (DTA) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC) [86, 91].

Termogravimétrica (TG)

A Termogravimetria é uma técnica de análise térmica na qual a variação de massa é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a mostra é submetida a uma programação controlada de temperatura [93].

As análises de TG foram realizadas em um analisador termogravimétrico da marca Seiko (modelo EXSTAR 7200). Os ensaios foram realizados em cadinho de platina com atmosfera inerte de nitrogênio, a uma razão de aquecimento de 20°C/min e vazão de 70mL/min; a faixa de temperatura do ensaio foi de 40 a 800°C.

Análise térmica por calorimetria exploratória diferencial (DSC)

DSC é uma técnica de análise térmica na qual a diferença no fluxo de energia térmica (calor) entre uma amostra e um material de referência é medida em função da temperatura. É utilizada uma única fonte de calor que é transferido para as capsulas da amostra e da referência. A técnica permite identificar eventos endotérmicos e exotérmicos ocasionados por transições de fase ou reações diversas que sejam capazes de causar variações no calor [86, 93].

As análises de DSC foram realizadas em um equipamento da marca Seiko (modelo EXSTAR 7020). As amostras foram aquecidas de ~20 a 160°C e resfriadas de 160 a ~20°C. Foi adotada nos ensaios uma razão de aquecimento e resfriamento de 10°C/min sob uma atmosfera de nitrogênio.

Para as amostras dos nanocompósitos ternários PEAD/EVA/NTA o grau de cristalização da amostra ($X_{c\text{-amostra}}$), que representa a cristalinidade conjunta do PEAD+EVA, foi calculado de acordo com a equação 4.4.

$$X_{c\text{-amostra}}(\%) = \frac{\Delta H_{po}}{\chi_{po} \cdot \Delta H_{pe}^o} \times 100 \quad (\text{Equação 4.4})$$

Onde ΔH_{po} é a entalpia de fusão das poliolefinas (PEAD + EVA) nos nanocompósitos, sendo ΔH_{pe}^o a entalpia de fusão para um polietileno hipoteticamente 100% cristalino, e

χ_{po} a fração mássica das poliolefinas (PEAD + EVA). O valor de $\Delta H_{pe}^{\circ} = 293\text{J/g}$ foi usado conforme referência da literatura [94].

Adicionalmente, também foi calculado o grau de cristalização referente somente a fase PEAD (X_{c-pead}), de acordo com a equação 4.5.

$$X_{c-pead}(\%) = \frac{\Delta H_{pead}}{\chi_{pead} \cdot \Delta H_{pead}^{\circ}} \times 100 \quad (\text{Equação 4.5})$$

Onde ΔH_{pead} é a entalpia de fusão do PEAD nos compósitos, sendo ΔH_{pead}° a entalpia de fusão para um polietileno hipoteticamente 100% cristalino, e χ_{pead} a fração mássica de PEAD. Novamente o valor de $\Delta H_{pead}^{\circ} = 293\text{J/g}$ foi usado conforme referência da literatura [94].

Para os compósitos binários PEAD/talcos, o grau de cristalização foi calculado conforme descrito na equação 4.5.

4.5.4 Caracterização morfológica das amostras

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O princípio dessa técnica é baseado na emissão de um feixe de elétrons, chamados elétrons primários, que varre constantemente a superfície do material a ser analisado. O resultado da interação dos elétrons primários com a amostra é a emissão de uma série de radiações, tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, elétrons Auger, raios X característicos, fótons, etc. Essas radiações são captadas por detectores fornecendo informações sobre a superfície analisada como: topografia, composição, cristalografia e textura [89, 95].

As imagens microestruturais das amostras foram obtidas em microscópios eletrônicos de varredura (MEV) dos seguintes fabricantes e modelos: FEI (QUANTA 200 FEG), FEI (QUANTA 3D FEG) e FEI (Inspect S50).

Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Nessa técnica é utilizado um microscópio eletrônico de transmissão, que é um equipamento no qual um feixe de elétrons é emitido em direção a uma amostra ultrafina, atravessando e interagindo com a mesma. A interação dos elétrons transmitidos forma uma imagem que é ampliada. Esse tipo de microscópio, acoplado com outros instrumentos de detecção, é capaz de fornecer informações em nanoescala como: imagem, estrutura, composição química, entre outras. No entanto, para polímeros, que apresentam baixo número atômico, os elétrons espalham fracamente e frequentemente geram contrastes relativamente pobres. Outra grande dificuldade relacionada aos poliméricos é para a obtenção de filmes ultrafinos. A elaboração de filmes com espessura uniforme normalmente só pode ser alcançada com a utilização da técnica de ultramicrotomia, e dependendo do comportamento de deformação do material, os melhores resultados somente são alcançados utilizando-se faca de diamante e ultramicrotomia criogênica [93, 95].

A distribuição das nanopartículas de talco na matriz polimérica foi examinada por MET, obtida em um microscópio eletrônico de transmissão Tecnai (G2-20 – SuperTwin, 200kv). Os filmes das amostras foram preparados no equipamento crio-ultramicrotomo Leica UC6/FC6 a uma temperatura de -160°C, com uma velocidade de corte de 1mm/s, objetivando seções de espessura de ~60nm.

4.5.5 Comportamento reológico

Reologia dos polímeros é a ciência que estuda o fluxo e a deformação dos materiais poliméricos. São aplicadas tensões ou deformações no polímero fundido e são analisadas as suas respostas, que se apresentam também na forma de tensões e deformações. A maioria dos materiais poliméricos exibe comportamento viscoelástico sob fluxo. Isso significa que eles exibem não somente o comportamento viscoso, mas também um comportamento elástico no estado líquido. Diferentes teorias são necessárias para interpretar os resultados experimentais do comportamento reológico de diferentes materiais poliméricos e tem como base as relações tensões e deformações [93, 96].

A caracterização reológica foi realizada em um reômetro de tensão controlada da TA Instruments (modelo Ar 2000 EX), utilizando a geometria de placa paralela de 25mm de diâmetro e folga de 1mm. As propriedades em estado oscilatório de cisalhamento foram avaliadas. Para determinar as propriedades no regime oscilatório, foram realizados testes de varredura de deformação entre 0,1 e 100% para cada amostra, a fim de determinar a amplitude da deformação no regime viscoelástico linear. Usando essa metodologia, o módulo de armazenamento (G') e o módulo de perda (G'') foram medidos em função da frequência angular, ω , entre 0,6 e 600rad/s a 0,5% de tensão de cisalhamento e 160°C; todos os testes foram realizados sob ar comprimido.

4.5.6 Análise dinâmico mecânica (DMA)

A análise dinâmico mecânica é uma técnica de caracterização aplicada em sistemas poliméricos por meio da detecção dos processos de relaxação, tanto a nível macroscópico quanto a nível molecular, sendo considerada de alto grau de sensibilidade. Essa técnica fornece informações a respeito do módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e amortecimento mecânico ou atrito interno ($\tan \delta$). A partir da determinação desses parâmetros, é possível correlacionar inúmeras propriedades dos polímeros, tais como: tenacidade, rigidez, amortecimento, resistência ao impacto, tempo de vida sob fadiga, envelhecimento, resistência à propagação de trincas, entre outras. Assim como obter informações acerca do efeito de modificadores, tenacificadores, cargas de reforço, grau de vulcanização. Inclusive avaliar a miscibilidade de blendas poliméricas, obtenção de tempos de relaxação e energias de ativação das transições. Uma das aplicações mais comuns dessa técnica é a determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de fusão (T_m) [97].

Quando um material elástico é solicitado por meio da aplicação de uma tensão senoidal, dentro de seu limite de elasticidade linear, ele responde imediatamente (sem atraso de tempo), com uma deformação também senoidal. Por outro lado, quando um material viscoso é solicitado nas mesmas condições, a resposta também é senoidal, mas defasada (atrasada) em 90° com relação à solicitação. O amortecimento mecânico ($\tan \delta$) é um parâmetro que indica o comportamento viscoelástico do material em comparação com

comportamento puramente elástico. Polímeros com alto amortecimento dissipam muito da energia que é usada para deformá-lo; materiais com comportamento puramente viscoso são um caso extremo de dissipação total de energia em calor, portanto amortecimento infinito ($\tan \delta = \infty$ ou $\delta = 90^\circ$). Por outro lado, um material perfeitamente elástico não apresenta amortecimento ($\tan \delta = 0$). Os materiais poliméricos apresentam comportamento intermediário entre esses dois tipos extremos e são chamados viscoelásticos, com $\tan \delta$ entre 0 e ∞ , sendo na prática $0,001 < \tan \delta < 3$ [93].

Os ensaios de DMA foram realizadas em amostras provenientes dos materiais já extrudados e injetados que foram fragmentados e prensados em prensa hidráulica termoelétrica a 200°C durante 5 minutos e a uma pressão de 5MPa para obtenção de filmes finos. A partir das placas produzidas na prensa, foram confeccionados corpos de prova com dimensões aproximadas de 20x8x0,6mm. Foi utilizado um analisador dinâmico-mecânico da marca Seiko (modelo EXSTAR DMS 6100) em modo tração para avaliar E' , E'' e $\tan \delta$. A faixa de temperatura do ensaio foi de -130 a 70°C, a uma frequência oscilatória de 1Hz e razão de aquecimento de 5°C/min.

4.5.7 Ensaios mecânicos

O comportamento deformacional dos polímeros é regido por sua estrutura molecular, como: massa molar, densidade de ligações cruzadas, grau de cristalização, orientação molecular. Esse comportamento é bastante complexo e envolve diversos fenômenos relacionados a diferentes mecanismos moleculares. Os principais fenômenos e mecanismos relacionados aos polímeros envolvem: i) fluxo viscoso / deformação plástica: onde a deformação do polímero é irreversível e está associada à movimentos de deslizamento das cadeias poliméricas, as cadeias são transportadas; ii) elasticidade da borracha: as cadeias apresentam alta mobilidade, mas não podem se deslocar livremente e devem estar presas umas a outras por ligações cruzadas; tais ligações cruzadas são em geral químicas, mas podem ser físicas, como outras fases poliméricas, cristais, emaranhados, partículas inorgânicas, etc.; iii) viscoelasticidade: onde a deformação é parcialmente reversível, porém depende do tempo; está associada à distorção das cadeias poliméricas em relação às suas conformações de equilíbrio, por meio de movimentos de

segmentos de cadeias poliméricas envolvendo ligações primárias das cadeias; iv) elasticidade Hookeana / deformação elástica: onde os movimentos dos segmentos de cadeias poliméricas são restritos e envolvem somente estiramento e deformações angulares das ligações primárias das cadeias (átomos e moléculas são deslocados de suas posições de equilíbrio) [93, 98].

O comportamento dos polímeros em ensaios mecânicos depende diretamente da escala do tempo (velocidade de deformação) e da temperatura do ensaio, além de outras variáveis como: incorporação de cargas de reforço, adição de plastificantes, adição de um segundo polímero na matriz, da geometria e história de preparação do corpo de prova [93].

Ensaio de resistência à tração

As deformações permanentes são normalmente estudadas por meio de ensaios de tração, onde a força/tensão necessária para se deformar um material (estirar uniaxialmente) sob velocidade constante é avaliada. Os principais parâmetros mecânicos medidos ou calculados dos ensaios de tração são [93, 98–100]:

- Tensão de engenharia ou tensão nominal (σ_n): é a razão entre a força de tração aplicada (F) e a área inicial da seção transversal do corpo de prova (A_0) $\rightarrow \sigma_n = F/A_0$.
- Tensão limite de resistência à tração (σ_{max} ou LRM) ou simplesmente resistência à tração: é a máxima tensão sustentada pelo corpo de prova durante o ensaio $\rightarrow \sigma_{max} = F_{max}/A_0$
- Deformação absoluta ou alongamento (ΔL): é o incremento do comprimento do corpo de prova com relação ao seu comprimento inicial $\rightarrow \Delta L = L - L_0$
- Deformação de engenharia ou deformação nominal ou deformação/alongamento relativa (ϵ): é a razão entre a variação do alongamento e o comprimento inicial $\rightarrow \epsilon = \Delta L/L_0$
- Alongamento/deformação na ruptura (ϵ_r): expressa a ductilidade do material (distensibilidade); é a medida da capacidade de deformação plástica de um

material até a ruptura; pode ser medida por meio da deformação/alongamento até a ruptura ou por meio do cálculo da redução de área percentual do corpo de prova na ruptura $\rightarrow \epsilon_r = (L_f - L_o)/L_o \times 100$; sendo L_f o comprimento final do corpo de prova após ruptura.

- Módulo de elasticidade ou módulo de Young (E): é inclinação da porção inicial da curva σ versus ϵ (região de proporcionalidade; linha reta) $\rightarrow E = d\sigma/d\epsilon \rightarrow$ região regida pela Lei de Hook $\rightarrow \sigma = E.\epsilon$
- Tenacidade: é a energia mecânica necessária para levar um determinado material à ruptura; pode ser calculada por meio da determinação da área sob a curva σ versus ϵ .

Os ensaios de tração desse estudo foram realizados na máquina de ensaio universal da marca EMIC/Instron (modelo DL 3000), de acordo com a norma ASTM D 638 [101] a uma velocidade constante de 70mm/min, em temperatura ambiente de $\sim 25^\circ\text{C}$. Foram testados pelo menos cinco corpos de prova de cada amostra.

Ensaio de resistência ao impacto

Os materiais poliméricos normalmente são extremamente sensíveis à taxa de deformação devido ao seu caráter viscoelástico. Solicitações mecânicas onde ocorrem elevadas taxas de deformação são observadas sob impacto. Nessa situação, o material é submetido a condições extremas de tensões num tempo muito curto. A resposta do material a este tipo de situação mostra o seu comportamento mecânico sob impacto [29].

A tenacidade é a propriedade que representa a capacidade de um material se deformar durante a solicitação mecânica. Esta propriedade é quantificada por meio da energia necessária para deformar um determinado material. A tenacidade pode ser medida sob diversas taxas de solicitação mecânica, ou seja, solicitações realizadas em baixas taxas de deformações, tais como tração e flexão convencionais, ou por meio de ensaios com elevadas taxas, como sob impacto padronizado. Muitas vezes a tenacidade de um material solicitado sob impacto é conhecido como resistência ao impacto [93].

Inúmeros fatores afetam as propriedades sob impacto, tais como: taxa ou velocidade de solitação sob impacto, sensibilidade ao entalhe, temperatura, orientação molecular, condições e tipos de processamento, grau de cristalinidade, massa molar, método de solitação por impacto, espessura do corpo de prova e condicionamento do corpo de prova [29, 99].

O objetivo dos ensaios de impacto *Izod ou Charpy* é de medir a susceptibilidade relativa de um corpo de prova padrão à solitação ao impacto por meio de uma máquina de ensaio pendular usando um martelo. A energia requerida para romper um corpo de prova é a soma de energias necessárias para deformá-lo, iniciar seu processo de fratura e propagar a fratura ao longo de sua seção transversal. Os resultados obtidos por meio dos ensaios são expressos em termos de energia de ruptura por impacto dividido pela espessura do corpo de prova ou, preferencialmente, pela área de seção do corpo de prova na região do entalhe [29, 99].

Os ensaios de resistência ao impacto Izod foram conduzidos em amostras entalhadas. Foram realizados entalhes nos corpos de prova com profundidade de 2,5mm, utilizando um entalhador manual; as dimensões aproximadas dos corpos de prova foram: largura de 11,7mm, largura útil de 9,2mm, comprimento de 64mm e espessura de 3,2mm. A máquina de ensaio da marca INSTRON (modelo CEAST 9050), na temperatura ambiente de ~ 21°C foi usada. As amostras para ensaios de impacto foram obtidas a partir do corte dos corpos de prova injetados, tendo como referência a norma ASTM-D256-18 [102]. Foram testados pelo menos cinco corpos de prova de cada amostra.

4.5.8 Análise estatística

O objetivo da análise estatística é permitir que a partir de dados de uma amostra de uma população se possa inferir sobre as propriedades da população inteira. A análise de variância (ANOVA) é um teste estatístico que visa, fundamentalmente, verificar se existe uma diferença significativa entre as médias de uma determinada variável (por exemplo, resistência à tração) com relação aos tratamentos/grupos. A técnica também permite comparar a média de vários tratamentos simultaneamente e se as diferenças observadas

nas amostras são reais (causada por diferenças significativas nas populações observadas) ou apenas casuais (decorrentes de mera variabilidade amostral).

A margem de erro (E_a) para a estimativa da média verdadeira (μ) foi determinado a partir da equação do intervalo de confiança para média, utilizando o teste t Student, obtido de amostras de tamanho n , média amostral \bar{x} , desvio padrão amostral s , ao nível de confiança $1-\alpha$. O intervalo de confiança da estimativa de μ foi calculado conforme a equação 4.6, sendo que segundo termo dessa equação representa a margem de erro (E_a). Os valores calculados de E_a foram utilizados nas tabelas e gráficos relativos às propriedades mecânicas e tamanho de média de partículas.

$$\mu_{(1-\alpha)} = \bar{x} \pm E_a ; E_a = t_{(\alpha;n-1)} \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (\text{Equação 4.6})$$

Análises estatísticas, com base na análise de variância unidirecional (ANOVA), ao nível de confiança de 95%, foram realizadas para testar os efeitos dos talcos nas propriedades mecânicas das amostras; foi utilizado o software Past 3.24 (versão abril de 2019). Os cálculos de E_a foram realizados aplicando-se o teste t Student para amostras independentes, sendo os cálculos realizados em planilha Excel 2016.

5 Avaliação dos talcos

5.1 Resultados e discussão

5.1.1 Avaliação das propriedades físicas

Os talcos sintéticos apresentaram elevadas áreas superficiais específicas (ASE), notoriamente superior ao talco natural. O tratamento hidrotérmico a que foi submetido o NTC gerou um material mais denso e com menor ASE que o NTA. A figura 5.1 ilustra os resultados de ASE e densidade dos talcos. O NTA apresentou uma ASE 58% superior ao NTC e 83 vezes superior ao TN. Valores esses que estão coerentes com estudos anteriores [20, 25]. Dumas et al. [20] reportaram a influência do tempo de tratamento hidrotérmico sobre ASE; nesse estudo, partículas sintéticas de talco submetidas ao tratamento térmico em 300°C apresentaram ASE de 221m²g⁻¹ com 1h de tratamento. Esse valor reduziu progressivamente e atingiu 28m²g⁻¹ para 60 dias de tratamento, porém ainda superior ao talco natural que apresentou um valor máximo de 20m²g⁻¹ [20]. Segundo os autores, o aumento da ASE pode significar em ganhos em propriedade térmicas e mecânicas de nanocompósitos poliméricos.

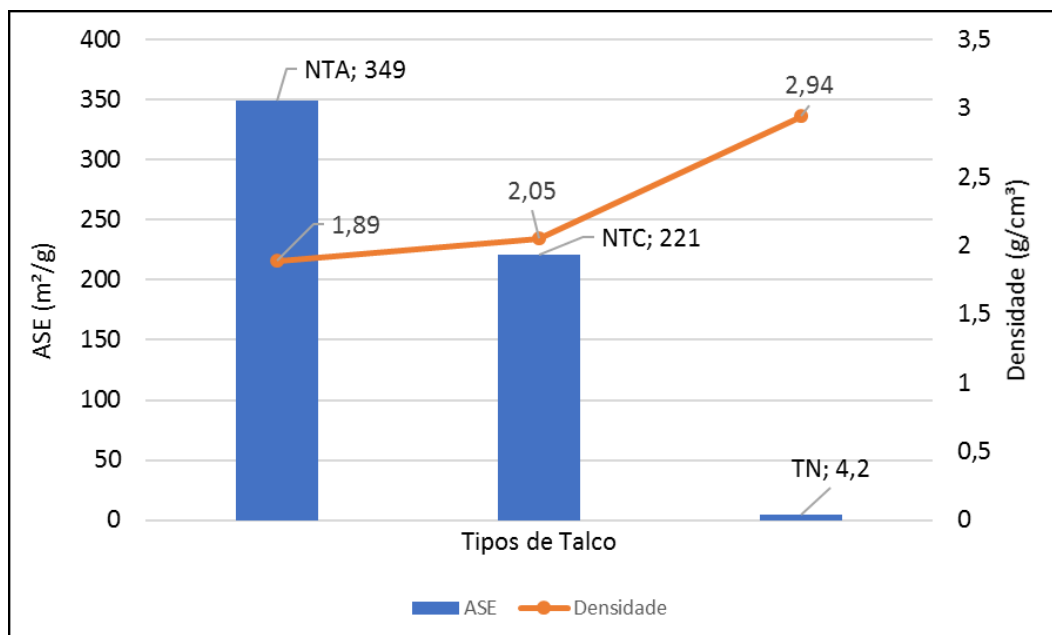


Figura 5.1 - Área superficial específica e densidade dos talcos.

Os valores medidos de tamanho das partículas dos talcos são apresentados na tabela 5.1 e estão coerentes com os resultados de ASE: maior ASE, menor foi o tamanho de partícula encontrado. Esses resultados evidenciam que os talcos sintéticos produzidos estão na escala nanométrica ou submicrométrica, sendo que o tamanho de partícula do NTA foi 48% inferior ao NTC, assim como o TN apresentou um tamanho de partícula micrométrico e com uma magnitude de cerca 100 vezes superior aos talcos sintéticos. Beuguel [103] apresenta em seu trabalho partículas de nanotalco sintético na forma de placas, com comprimento médio de 150nm e espessura média de 8nm. Em pesquisa anterior realizada por Fiorentino et al. [25], o tamanho de partícula do talco sintético foi correlacionado com o tempo de tratamento hidrotérmico para uma temperatura fixa de 600°C; com 6h de tratamento o tamanho médio das partículas foi de 150nm e com uma distribuição estreita; com 24h de tratamento, a distribuição de tamanho foi ampliada e apresentou valores entre 100 e 400nm; e com 10 dias de tratamento foi observado uma grande dispersão na distribuição de tamanho, com variação do tamanho de partícula de 100 a 2300nm. Pode-se inferir que os resultados encontrados na atual pesquisa está dentro de uma faixa previsível de resultados, e que partículas agregadas podem estar presentes. A menor densidade das partículas sintéticas possivelmente está relacionada com falhas estruturais e a maior concentração de água, como será evidenciado na análise térmica.

Tabela 5.1 - Propriedade físicas dos talcos.

	ASE (m²/g)	Densidade (g/cm³)	Tamanho de partícula (nm)
NTA	349	1,89	143 ± 27
NTC	221	2,05	275 ± 42
TN	4,2	2,94	15100

5.1.2 Análise morfológica

As observações morfológicas por MEV (figura 5.2) mostram as partículas dos talcos estudados. Pode ser observado que o TN é constituído por placas longas sobrepostas, heterogeneidade no tamanho das partículas e superfície polida; esse padrão do talco mineral é conhecido e já foi relatado em diversos estudos [44, 46]. Enquanto o NTC

apresentou redução do tamanho de partículas e grãos oblongos misturados com grão arredondados. Já o NTA exibiu o menor tamanho de partícula entre os talcos, grãos mais homogêneos e com um formato predominantemente arredondado. Essas observações estão em consonância com os dados de tamanho de partícula e ASE apresentados na tabela 5.1.

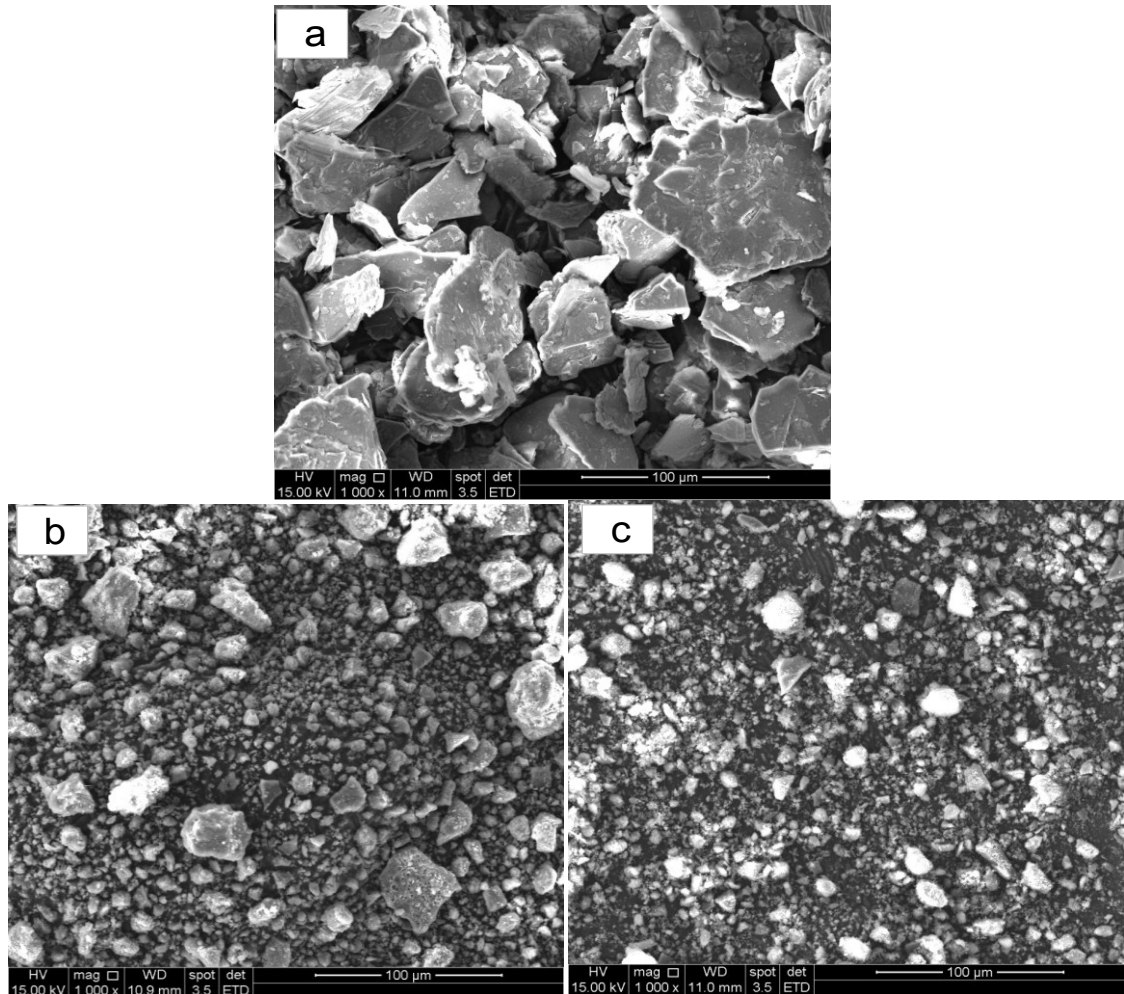


Figura 5.2 - Imagens MEV dos pós de talcos – 1kx de ampliação a) TN, b) NTC e c) NTA.

5.1.3 Análise por DRX

A figura 5.3 mostra os difratogramas de raios-X (DRX) que possibilitam inferir quanto às estruturas cristalinas dos talcos utilizados. A intensidade e a forma das reflexões de DRX dependem da cristalinidade, onde reflexões de DRX mais intensas e mais estreitas indicam um maior grau de cristalinidade dos talcos [39]. Os picos de reflexões

característicos associados ao TN são observados em seu difratograma (coerentes com os dados do padrão ICDD 13-0558). Eles apresentam-se intensos e agudos, indicando alta cristalinidade dessa partícula, como já esperado. O TN exibe um primeiro pico intenso localizado a $2\theta = 9,4^\circ$ ($d = 0,94\text{nm}$) e um segundo pico a $2\theta = 28,3^\circ$ ($d = 0,32\text{nm}$), além de diversos picos secundários. Para o NTC, os picos de difração não são evidentes, muito pouco intensos, sendo os mais significativos localizados em $2\theta = 28,3^\circ$, $2\theta = 35,7^\circ$ e $2\theta = 60,3^\circ$, que também estão coerentes com os dados do padrão ICDD já citado. Esse padrão indica que as camadas sintéticas de talco são marcadamente menores que do talco natural, o que sinaliza baixa cristalinidade. Estudos anteriores mostraram que a temperatura e o tempo do tratamento térmico que os talcos sintéticos são submetidos influenciam a forma das lamelas e os números de camadas empilhadas; maior o tempo e temperatura do processamento hidrotérmico gerou talcos sintéticos mais cristalinos, com picos de reflexões mais intensos e agudos [19, 20, 39]. O NTC desse estudo foi submetido a um tratamento térmico de 6h a 300°C e apresentou resultados qualitativamente em consonância com os estudos anteriores. No caso do NTA, não foram observados picos de difração, confirmando a natureza amorfa desse talco sintético.

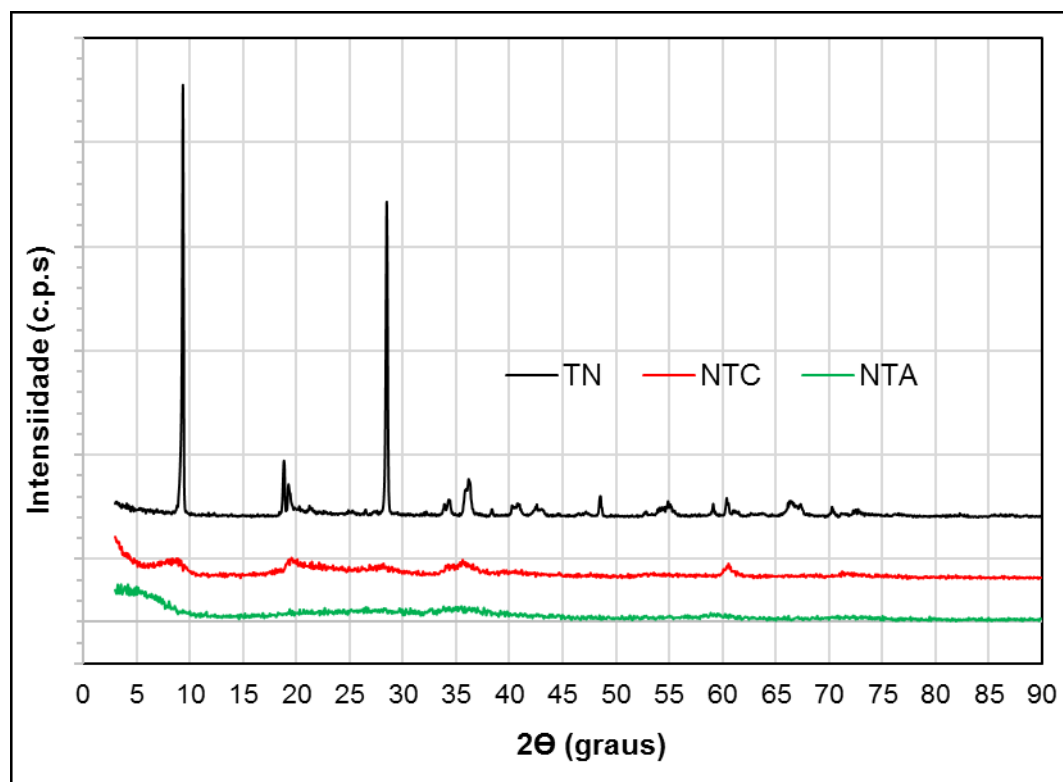


Figura 5.3 - Espectros DRX das amostras de talco.

5.1.4 Espectroscopia dispersiva de energia de raios X (EDS)

O microanalisador EDS é um instrumento normalmente utilizado para análises qualitativas e semiquantitativas e é uma técnica considerada com bom significado estatístico, tanto em precisão como exatidão, quando são utilizados padrões adequados [86]. No entanto, no estudo atual, as análises foram realizadas sem o uso de um padrão de referência, sendo portanto, de caráter mais qualitativo. Os resultados das análises químicas dos talcos, assim como de referências extraídas da literatura são mostrados na tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Análise químicas por EDS dos talcos e referências da literatura.

Amostras	%O	%Na	%Mg	%Al	%Si	%Fe	%Ti	%H ₂ O	Técnica
TN	38,1		22,1	0,9	38,9				EDS
NTC	39,1	3,1	17,0	0,5	39,9				EDS
NTA	43,8	2,0	20,6	0,3	33,4				EDS
Referências:									
Talco sintético 1		2,7	16,9		28,0			8,6	NF
Talco sintético 2			19,1		29,7			4,8	NF
Talco natural 1			18,7	0,3	29,4	0,2			FRX
Talco natural 2			20,2	0,3	30,6	0,1	0,1		FRX
Talco natural 3			19,7	0,3	31,1	0,2			FRX
Talco 100% puro (teórico)			19,1		29,7			4,8	

Notas: NF → “não informada”; referência do talco sintético 1 [25]; referência do talco sintético 2 [68]; referência do talco natural 1 [104]; referência do talco natural 2 [105]; referência do talco natural 3 [106].

Como já citado, o talco é um filossilicato de magnésio hidratado, cuja fórmula estrutural do mineral puro é $Mg_3Si_4O_{11} \cdot H_2O$ ou $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ (massa molecular = 379,26g/mol), que corresponde à uma composição química teórica de Mg=19,1%, Si=29,7% e H₂O=4,8% [107]. Sendo assim, é esperado um produto sintético com teores similares ao do talco natural. Os valores encontrados para os teores de magnésio e silício foram determinados via método qualitativo, mas mostraram uma relativa concordância

com as informações da literatura, apesar do teor de silício ter apresentado uma maior divergência, possivelmente devido à falta de padrões.

A presença do sódio nos talcos sintéticos é explicada pela reação de síntese já apresentada (equação 4.1), que evidencia que o acetado de sódio é um dos produtos da reação. Isso indica que o acetado de sódio $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COOH})$ não foi totalmente removido nos processos de lavagem e centrifugação e parte ainda se mantém adsorvido ao talco sintético.

5.1.5 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

A Figura 5.4 mostra os espectros FTIR obtidos dos talcos estudados. As principais bandas características do talco natural foram exibidas. A banda entre $670\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ está relacionada ao OH livre da estrutura dos talcos; a banda entre $1010\text{-}995\text{ cm}^{-1}$ é atribuída as ligações Si-O e Si-O-Si que são típicas das folhas tetraédricas de sílica; a banda em torno de 3670 cm^{-1} é associada a vibrações (O-H) do grupo Mg_3OH referente a folhas intermediárias de brucita. Os espectros obtidos estão coerentes com resultados reportados na literatura [4, 78, 108].

Percebe-se bandas mais intensas para o TN, seguidas do NTC e do NTA. A estrutura lamelar bem formada do TN, com alto grau de cristalinidade, ausência de falhas na estrutura explicam esses resultados. O NTC com uma estrutura semicristalina apresentou picos intermediários. Já o NTA, partícula totalmente amorfa, e com organização cristalina de curto alcance e falhas estruturais, exibiu as bandas de menor intensidade. Esse entendimento é amparado pela análise DRX dos talcos.

Em pesquisa anterior, Dumas et al [20] reportaram que espectros FTIR de talcos sintéticos exibiram ainda duas bandas em torno de 5.200 e 7.150 cm^{-1} devido à água na estrutura. Porém as bandas acima de 4000 cm^{-1} não foram contempladas nos ensaios efetuados. Em outra trabalho, Petit et al [109] mostraram que os espectros de talco sintético apresentam uma banda de 7.185 cm^{-1} , cuja intensidade aumentou quando a duração da síntese

hidrotérmica dos talcos sintéticos foi incrementada; essa banda foi atribuída a vibração 2ν do Mg_3OH .

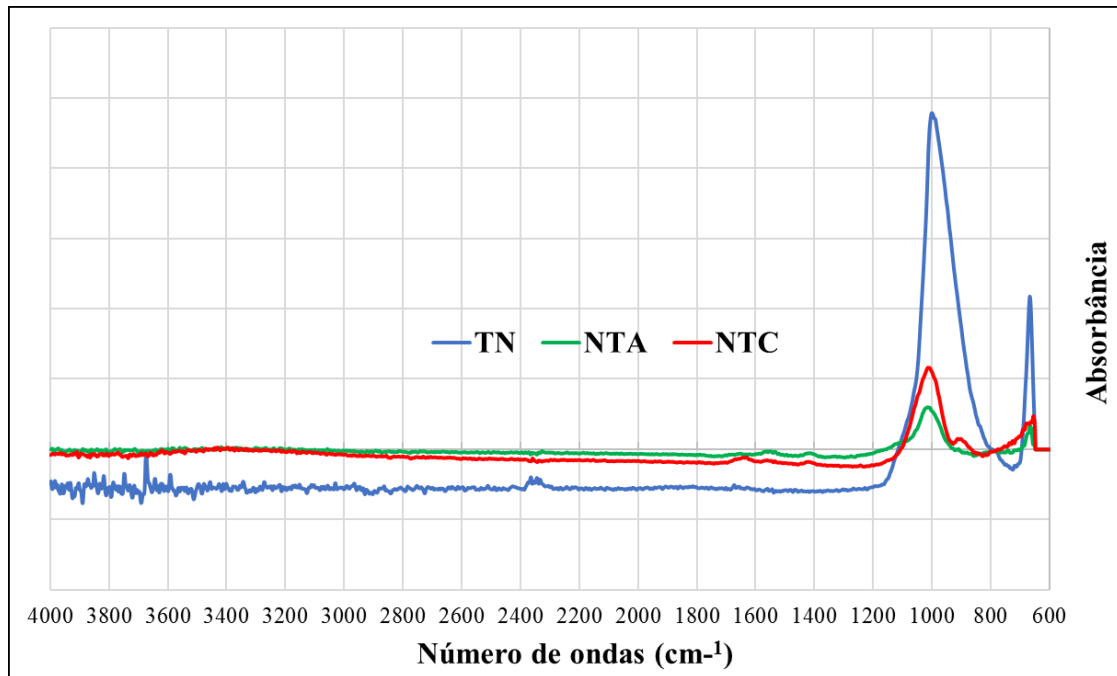


Figura 5.4 - Espectros FTIR dos talcos estudados.

5.1.6 Termogravimétrica (TG)

A figura 5.5 mostra as curvas da TG dos três (3) tipos de talcos avaliados. O TN mostrou uma alta estabilidade térmica (perda de massa de apenas 1,6%) com apenas um único pico de perda de massa que inicia em torno de 420°C, que pode ser atribuída à decomposição de impurezas normalmente presentes nas amostras de talcos naturais, clorita e calcita [23]. Cabe observar que a degradação completa de talco aparece acima de 800 °C e não pôde ser vista nessa figura; o último estágio de decomposição começa em 840°C com geração de vapor de água e transformações estruturais do talco em enstatita e sílica amorfa [110]. Ao contrário do TN, o NTC exibiu uma degradação térmica pronunciada e contínua e com dois estágios de decomposição. Um primeiro estágio entre 50 e 125°C (variação de massa de ~2,0%) que corresponde à perda de água fisicamente adsorvida; na faixa de temperatura de 125°C a 300°C, ocorre perda contínua de massa relacionada a volatilização de água entre as camadas do NTC. Um segundo estágio é observado entre 410 e 550°C (variação de massa de ~6,0%) atribuído à perda

de grupos OH (Si – OH e Mg – OH) presentes nas bordas das camadas dessas partículas. O NTA apresentou um comportamento similar ao NTC, porém com acentuada perda de massa no primeiro estágio (~14,5% em massa) entre 25 e 150°C; os demais estágios de decomposição são análogos ao NTC. A maior perda de massa do NTA no primeiro sugere que o tratamento hidrotérmico em o NTC foi submetido reduziu significativamente a quantidade de água fisicamente adsorvida nesse talco. Pesquisa anterior revelou comportamento semelhante, sendo igualmente relatado uma menor estabilidade térmica dos talcos sintéticos em comparação com o talco natural, assim como foi relatado que a temperatura de síntese pode controlar a quantidade de água fisicamente adsorvida nos talcos sintéticos [78].

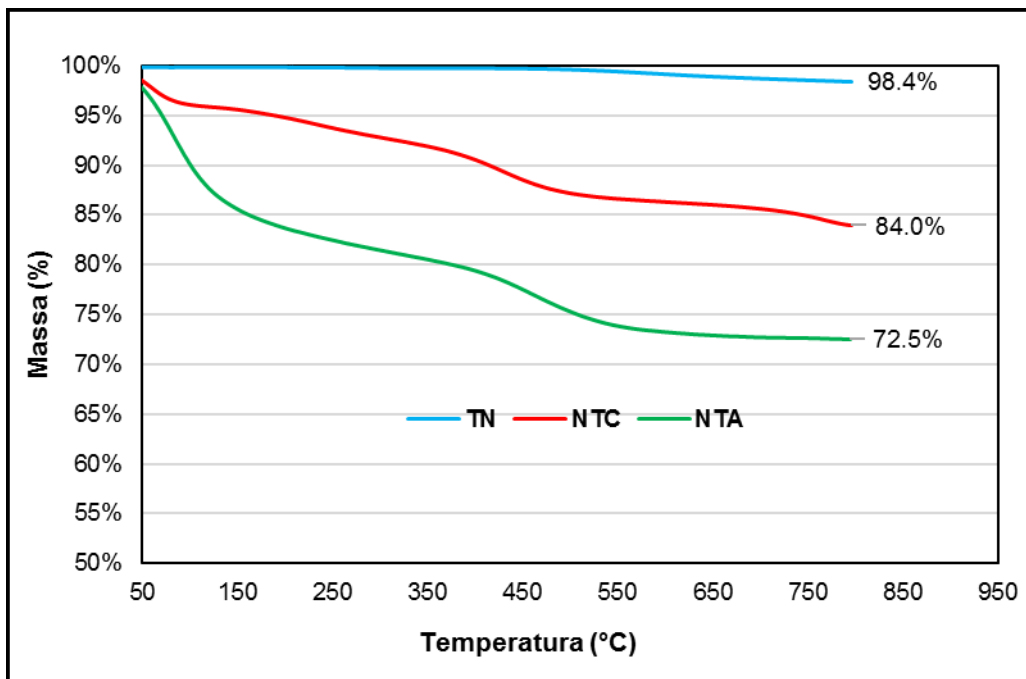


Figura 5.5 - Curvas TG dos talcos.

5.2 Conclusões associadas à avaliação estrutural dos talcos

Os talcos sintéticos apresentaram alta área superficial específica, até 80 vezes superior ao TN, quando comparado ao NTA. O tamanho médio das partículas dos talcos sintéticos situou-se na dimensão submicrométrica com valores de 143nm e 275nm para o NTA e NTC, respectivamente, e de 15,1µm para o TN. A análise morfológica mostrou partículas

de TN com formato de placas longas sobrepostas e superfície polida, enquanto os talcos sintéticos apresentaram partículas menores, uma distribuição mais homogênea e formato mais arredondados. A análise de DRX mostrou picos de reflexões característicos para o TN; em contrapartida o NTA não apresentou picos de difração, indicando o seu caráter amorfo; já o NTC exibiu picos pouco intensos e alargados, demonstrando um baixo grau de cristalização. Os valores encontrados para os teores de magnésio e silício dos talcos via EDS, mostraram uma relativa concordância com as informações da literatura. Os espectros FTIR obtidos dos talcos exibiram as principais bandas características do talco natural. A análise térmica, via TG, mostrou uma alta estabilidade térmica para o TN, enquanto os talcos sintéticos apresentaram significativa degradação térmica, sendo o NTA com maiores perdas de massa.

6 Investigação dos nanocompósitos ternários PEAD/EVA/NTA

6.1 Materiais

A tabela 6.1 apresenta novamente os dados de composição em massa e volume e o código das amostras estudadas nesse capítulo.

Tabela 6.1 - Composição e código das amostras.

Código das Amostras	Blendas		Nanocompósitos					
	PEAD %(m/m)	EVA %(m/m)	Blenda %(m/m)	χ_{nta} %(m/m)	ϕ_{pead} %(v/v)	ϕ_{eva} %(v/v)	ϕ_{nta} %(v/v)	χ_{pead} %(m/m)
PEAD	100,0	0,0	100,0	0,0	100,0%			100,0%
PEAD/NTA	100,0	0,0	99,0	1,0	99,5%		0,5%	99,0%
10EVA	90,0	10,0	100,0	0,0	89,7%	10,3%		90,0%
10EVA/NTA	90,0	10,0	99,0	1,0	89,2%	10,3%	0,5%	89,1%
30EVA	70,0	30,0	100,0	0,0	69,3%	30,7%		70,0%
30EVA/NTA	70,0	30,0	99,0	1,0	68,9%	30,6%	0,5%	69,3%
50EVA	50,0	50,0	100,0	0,0	49,2%	50,8%		50,0%
50EVA/NTA	50,0	50,0	99,0	1,0	48,9%	50,6%	0,5%	49,5%

6.2 Resultados e Discussão

6.2.1 Análise térmica

A figura 6.1 mostra as curvas TG e DTG do PEAD, das blendas PEAD/EVA e seus nanocompósitos. Os parâmetros de degradação térmica, tais como a temperatura de degradação inicial (T_{onset}) à 5% de perda de massa, temperatura de decomposição final (T_f), temperatura na máxima taxa de degradação (T_{max}) e a massa residual estão listadas na tabela 6.2.

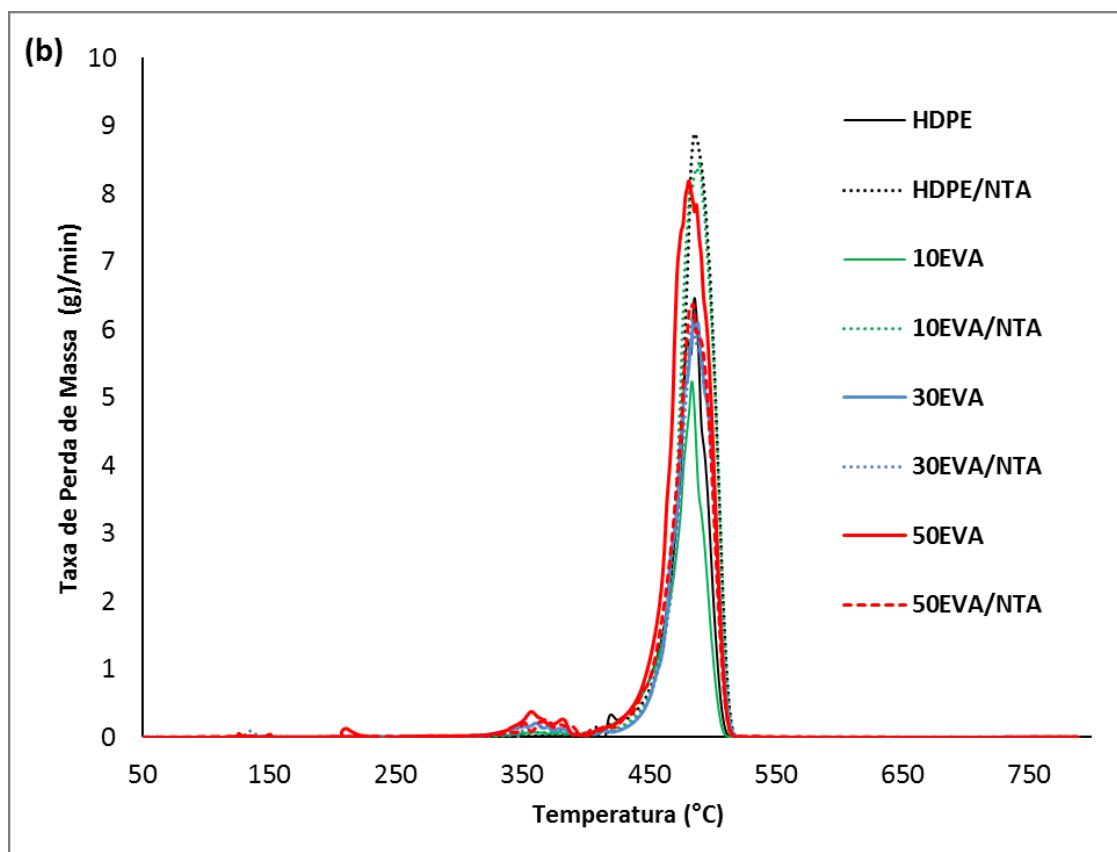
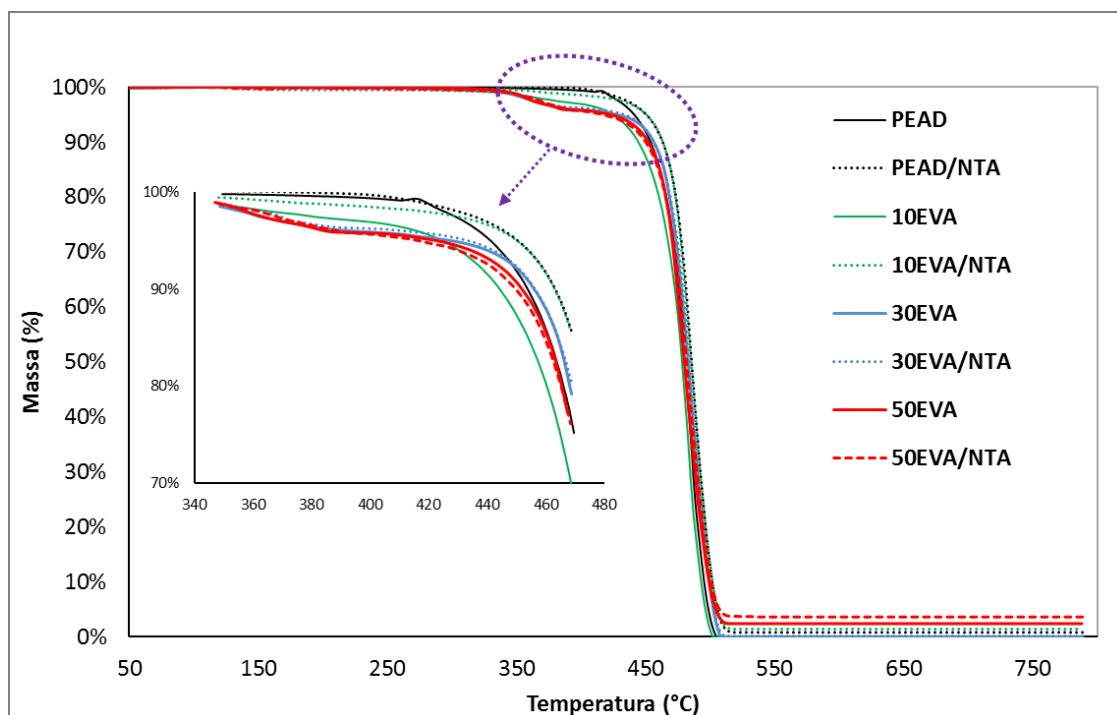


Figura 6.1 – Curvas a) TG e b) DTG das amostras estudadas.

Tabela 6.2 - Resultados das análises térmicas por TG das amostras estudadas.

Amostras	T_{onset} (°C)	T_{max} (°C)	T_f (°C)	Massa Residual (%)
PEAD	441	486	505	0,0
PEAD/NTA	450	486	518	0,8
10EVA	425	484	502	0,0
10EVA/NTA	451	489	517	1,4
30EVA	427	487	508	0,0
30EVA/NTA	434	485	513	0,1
50EVA	422	482	512	2,4
50EVA/NTA	416	484	534	3,6

Pode ser observado na figura 6.1 que as amostras PEAD e PEAD/NTA (sem EVA) e 10EVA e 10EVA/NTA (pobres em EVA) evidenciaram degradação em única etapa, enquanto as demais amostras, ricas em EVA, mostraram degradação em duas etapas. A primeira envolve uma baixa perda de massa resultante da volatilização de ácido acético entre 370-420°C, presente na fase EVA [111, 112]. O segundo estágio envolve grande perda de massa referente a cisão da cadeia principal do material para formar espécies de hidrocarbonetos alifáticos, como alcanos e alcenos, tipicamente com 9 a 10 carbonos; ainda é relatado que a decomposição térmica ocorre em uma faixa de temperatura entre 430 a 500°C [113]. Os dados da literatura estão em consonância com os resultados apresentados nessa pesquisa.

Nesse estudo, é possível verificar que as blendas ricas em EVA (30EVA e 50EVA) apresentaram uma média conjunta 425°C para a temperatura inicial de degradação. Pode ser observado que a incorporação do NTA, não afetou a temperatura inicial de decomposição, assim como a temperatura na máxima taxa de degradação.

As amostras PEAD e 10EVA, apresentaram uma média conjunta para a temperatura inicial de degradação de 433°C e de 485°C para a temperatura de degradação máxima. A adição de NTA aumentou em média 18°C a temperatura inicial de degradação, incremento significativo de cerca de 4,2%. Para a temperatura na máxima taxa de degradação o incremento foi pouco significativo, ~3°C.

É relatado na literatura que a estabilidade dos polímeros pode ser melhorada pela incorporação de materiais inorgânicos, de acordo com sua estabilidade térmica e propriedades de barreira [114]. O NTA aparentemente atua exercendo uma barreira térmica e difusional, o que explica o incremento da estabilidade térmica geral dos nanocompósitos, além de auxiliar na formação de um resíduo rico em carbono (útil numa possível passivação) após a decomposição térmica. As alterações observadas na temperatura inicial de degradação possivelmente estão relacionadas com diminuição da permeabilidade e/ou difusividade dos produtos voláteis da decomposição dos polímeros, espécies ativas (contendo radicais livres) e fragmentos de cadeias, decorrente da incorporação das nanopartículas, favorecido pela alta ASE do NTA e sua distribuição homogênea nas fases poliméricas, como poderá ser verificado nas análises morfológicas. No geral, a incorporação do NTA nas amostras estudadas resultou numa alteração positiva, apesar de pouco significativa, na estabilidade dos nanocompósitos; portanto, pode ser considerado um fator favorável à sua utilização. Resultados semelhantes foram relatados para nanocompósitos de polietileno preenchidos com argila [60] e da incorporação de nanotalco sintético ao PA6 [23].

A figura 6.2(a) apresenta as curvas de DSC relativas ao 1º aquecimento das amostras estudadas. Observou-se que somente as amostras 50EVA/NTA e 50EVA, dentre as reveladas, exibiram uma região endotérmica de baixa intensidade em 82°C, relativa à temperatura de fusão T_{m1} , característica da fase EVA [14, 16], que está presente em maior proporção nessas amostras. Em todas as amostras, ficou bem evidenciado uma segunda temperatura de fusão T_{m2} , na faixa de 129 a 132°C, peculiar ao PEAD [14, 16, 32], sugerindo que os polímeros apresentam imiscibilidade. Esses resultados estão coerentes com pesquisas de sistemas poliméricos similares [14, 16].

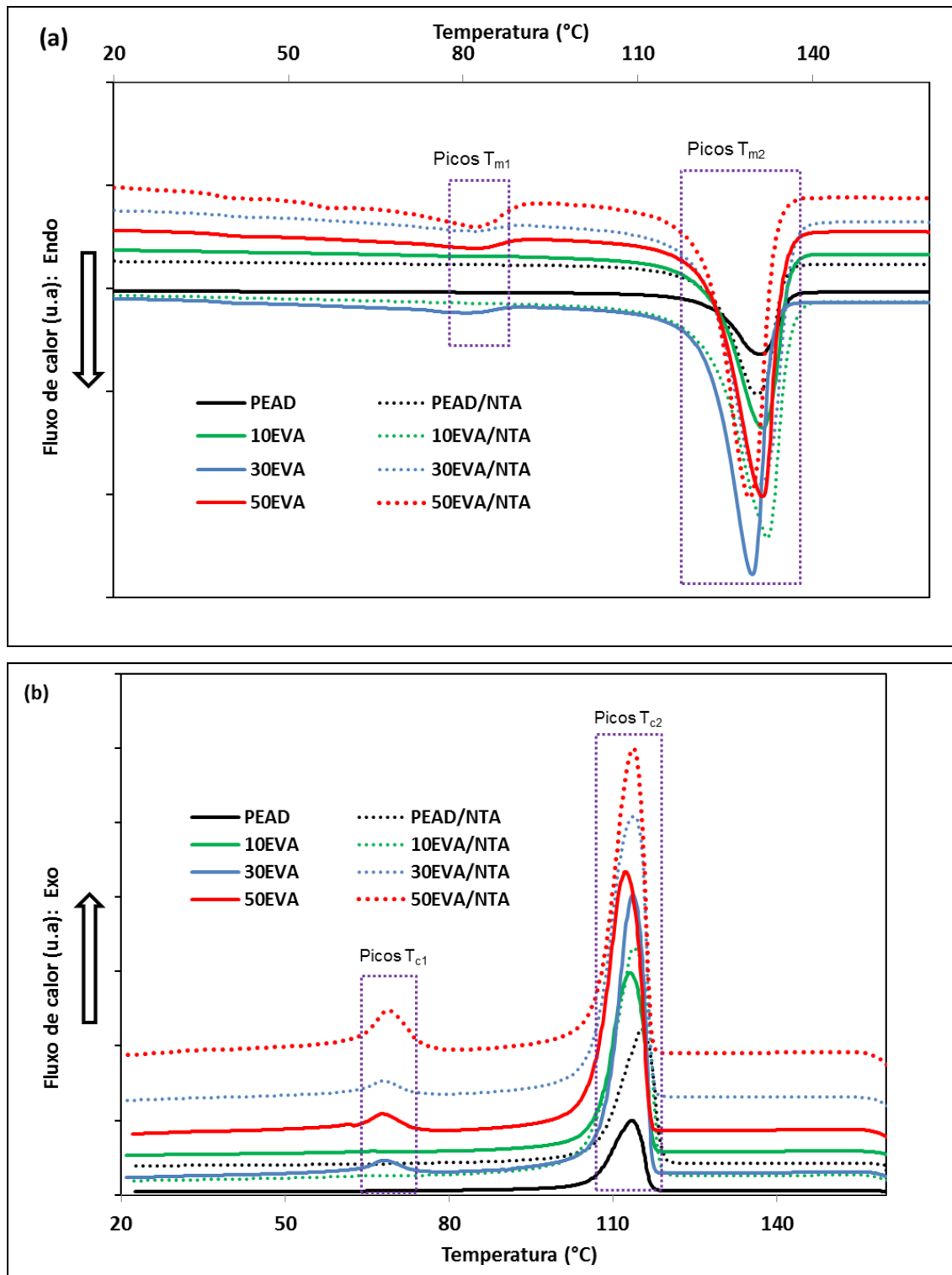


Figura 6.2 - Curvas DSC das amostras: a) aquecimento e b) resfriamento; u.a.: unidade arbitrária.

As curvas DSC de resfriamento são mostradas na figura 6.2(b). As blendas e nanocompósitos apresentaram duas temperaturas de cristalização, a primeira em torno de

68°C, característica do EVA, e outra próxima a 114°C, relacionada ao PEAD [14]. Esse padrão novamente sugere imiscibilidade das fases poliméricas presentes no sistema, conforme já comentado.

Na tabela 6.3 são apresentados os parâmetros extraídos das curvas DSC relacionados com as transições térmicas das amostras como temperatura de fusão (T_m), temperatura de cristalização (T_c), grau de cristalinidade (X_c), bem como as entalpias (ΔH) envolvidas nessas transições. No geral, as temperaturas de fusão e cristalização foram pouco afetadas com a presença de EVA e do NTA.

Tabela 6.3 - Parâmetros DSC de transições térmicas das amostras estudadas.

Amostras	T_{c1} (°C)	T_{m1} (°C)	ΔH_{c1} (J/g)	ΔH_{c2} (J/g)	T_{c2} (°C)	T_{m2} (°C)	ΔH_{f2} (J/g)	$X_{c-amostra}$ (%)	X_{c-pead} (%)
PEAD				220,0	113,3	130,8	185,0	63,1%	63,1%
PEAD/NTA				204,0	115,3	130,4	167,0	57,6%	57,5%
10EVA				192,0	113,1	131,2	172,0	58,7%	65,2%
10EVA/NTA				204,0	114,3	131,9	160,0	55,2%	61,3%
30EVA	68,5			151,0	113,6	129,5	129,0	44,0%	62,9%
30EVA/NTA	68,0		7,8	159,0	114,1	130,4	140,0	48,3%	68,9%
50EVA	68,3		7,7	113,5	112,3	131,1	96,2	32,8%	65,7%
50EVA/NTA	68,8	82,0	17,5	110,0	113,5	129,3	94,5	32,6%	65,2%

Pode ser observada uma queda da cristalinidade das amostras com o aumento do conteúdo de EVA, decorrente do efeito de diluição, pois o EVA é um polímero de mais baixa cristalinidade [14]; o EVA desse estudo apresentou X_c de ~17%. Quando se analisa somente a cristalinidade da fase PEAD nas amostras, percebe-se uma oscilação de X_c entre 58% a 69%, sendo que as blendas apresentaram uma média de 65%, e os nanocompósitos uma média de 63%; os resultados estão próximos do grau de cristalinidade da amostra de PEAD puro, que apresentou X_c de 63%. Esses valores indicam que tanto fase EVA quanto o NTA aparentemente não atuaram efetivamente como agentes nucleantes do PEAD.

O comportamento do NTA como agente nucleante não foi verificado, divergente ao normalmente encontrado para o talco natural micrométrico relatado em diversos estudos, principalmente quando associado ao polipropileno e quando empregado em maiores concentrações [40–42, 46, 67]. Supostamente as nanopartículas de talco não atuaram como sítios efetivos de nucleação para as fases poliméricas presentes. Essas nanopartículas também parecem não ter influenciado significativamente T_m e T_c , e assim não alteraram significativamente a estrutura cristalina envolvida (já que temperaturas mais baixas de fusão podem ser relacionadas com cristais menos perfeitos e de menores dimensões). O efeito nucleante das partículas de talco supostamente depende de vários fatores, tais como os citados na literatura: característica morfológica, química, física, distribuição e interação carga-polímero; embora esse fenômeno ainda não seja totalmente compreendido [115]. O talco mineral é altamente cristalino, com planos basais preponderantes e extensos, ao contrário do NTA que é totalmente amorfo e com partículas mais arredondadas; tais diferenças físicas e morfológicas aparentemente foram determinantes na baixa atividade de nucleação do NTA. Resultados semelhantes foram relatos para os sistemas PEAD/MMT e PA66/MMT [116].

Inúmeros estudos de nanocompósitos poliméricos de silicatos lamelares associam o impacto do aumento da cristalinidade com ganhos de rigidez dos materiais [3, 8, 18, 57, 58]. Esse ganho efetivo na cristalinidade não foi constatado no sistema estudado, o que permite inferir que o NTA não contribuiu, sob o ponto de vista da cristalinidade, como um agente favorável ao reforço mecânico relacionado à rigidez.

Cabe relatar, que as técnicas utilizadas para as análises térmicas envolvem a coleta de massas muito baixas (normalmente de 7 a 10mg), portanto mais susceptíveis a erros amostrais, além de erros instrumentais face a alta sensibilidade dos equipamentos utilizados, além de erros aleatórios inevitáveis, decorrentes da impossibilidade de se manter todos os fatores rigidamente idênticos. Sendo assim, alguns resultados relativamente destoantes como T_{onset} da amostra 50EVA/NTA e algumas massas residuais, além de ΔH_{c1} da amostra 50EVA/NTA, eventualmente podem ter sido mais afetados por erros experimentais inerentes aos ensaios.

6.2.2 Análise morfológica

A figura 6.3 mostra a morfologia da superfície de fratura do PEAD puro, das blendas binárias PEAD/EVA e dos seus respectivos nanocompósitos. Em geral, as imagens das blendas revelaram um padrão morfológico de estrutura fibrosa e grosseira, não sendo possível distinguir as duas fases poliméricas presentes. No entanto, o PEAD puro apresentou uma superfície de fratura aparentemente mais lisa que as blendas produzidas, aspecto típico de um material de menor ductilidade. As imagens também revelam o nanocompósito (30EVA/NTA) com uma superfície menos grosseira quando comparada com sua respectiva blenda. Já o NTA apresentou-se profundamente incorporado ao sistema polimérico, não sendo possível identificá-lo, com exceção da presença rara de microaglomerados. A baixa ocorrência de aglomerados sugere uma boa dispersão das partículas inorgânicas no sistema polimérico estudado.

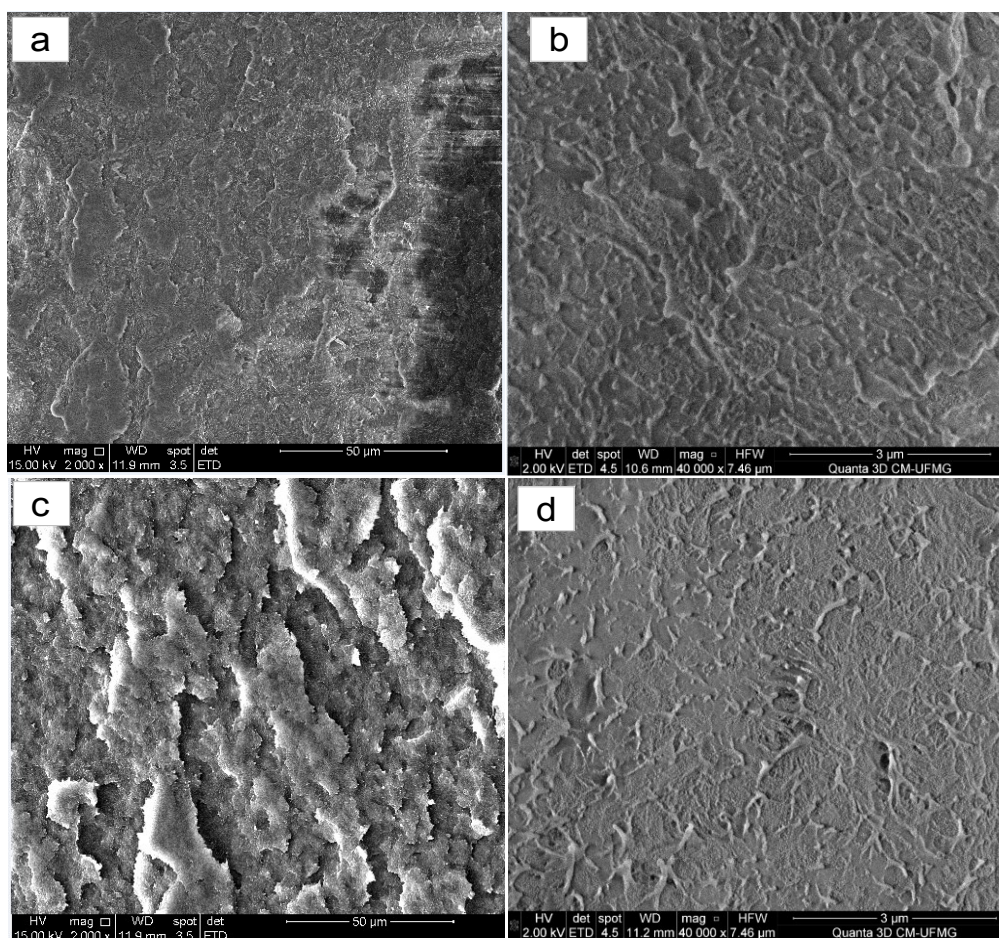


Figura 6.3 - Imagens MEV de superfícies crio-fraturadas de amostras e suas ampliações: (a) PEAD-2kx, (b) PEAD/NTA-40kx, (c) 30EVA-2kx, (d) 30EVA/NTA-40kx.

Imagens de amostras de blendas e nanocompósitos atacadas com o solvente tetraidrofurano (THF) são mostradas na figura 6.4. Esse solvente é capaz de dissolver o EVA, porém não ataca o PEAD. A amostra 30EVA atacada parcialmente com o solvente revelou interfaces nítidas da fase dispersa de EVA em uma fase contínua de PEAD, morfologia típica mar-ilha. A fase EVA apresentou-se na forma majoritariamente esférica na matriz de PEAD, o que pode ser atribuído às altas tensões interfaciais; indicativo de alta incompatibilidade dos componentes de mistura e de fraca adesão nas interfaces. Para as amostras com 50% de EVA, a extração seletiva do EVA com THF revelou que as fases com frações volumétricas semelhantes se mostram muito interconectadas, característica de formação de uma estrutura co-contínua, típica de uma separação de fase por decomposição espinodal. Em pesquisa anterior foi reportado resultados semelhantes com alteração da estrutura de mar-ilha para co-contínua para blendas PEAD/EVA, como 40% m/m da fase EVA [117].

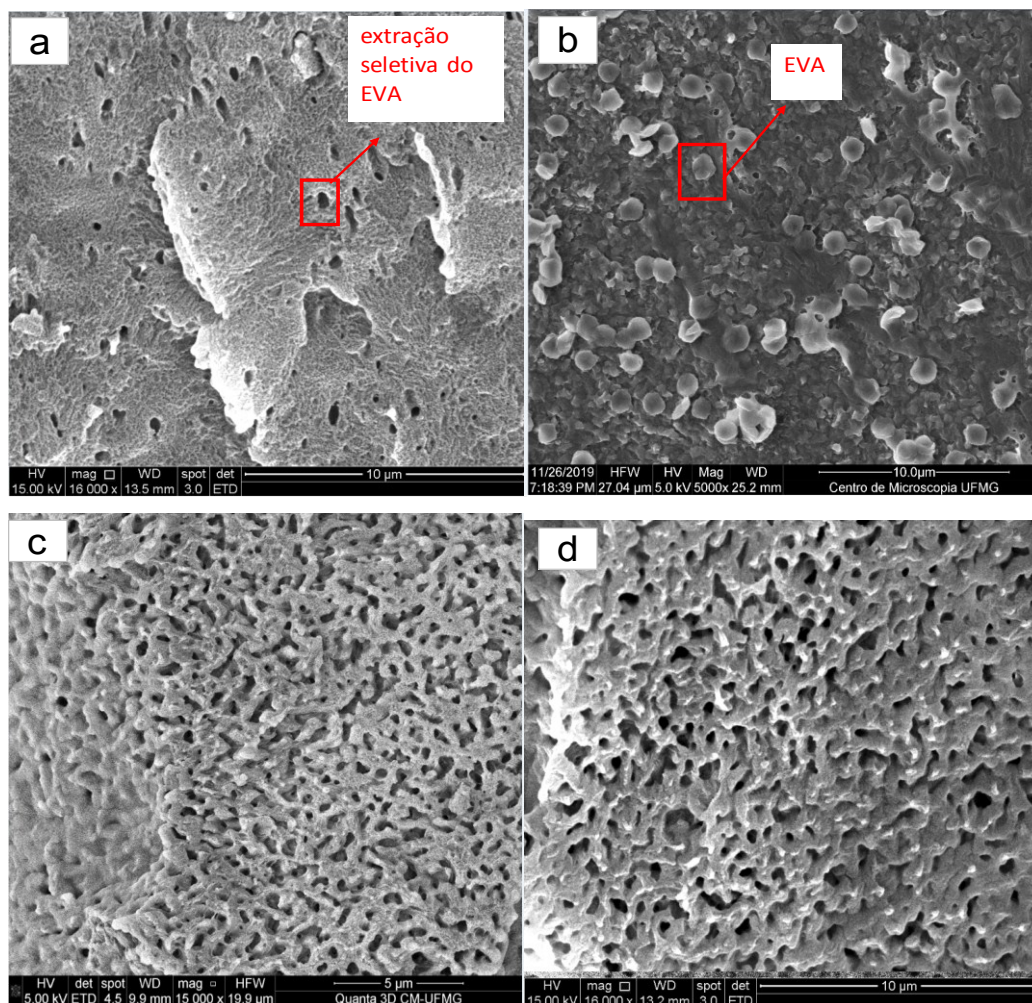


Figura 6.4 - Imagens MEV de superfícies crio-fraturadas e atacadas de amostras e suas ampliações: (a) 10EVA/NTA-16kx, (b) 30EVA-5kx, (c) 50EVA-15kx, (d) 50EVA/NTA-16kx.

Usando o software Image J, foi possível estimar o diâmetro médio dos poros gerados da extração seletiva do EVA na amostra 50EVA e de seu respectivo nanocompósito. Esse parâmetro pode ser diretamente associado ao tamanho do domínio disperso da fase EVA. As frações volumétricas da fase EVA também foram estimadas pelo software e comparadas com os parâmetros teóricos adotados durante a fase de preparação das amostras, via processo de extrusão. A fração volumétrica calculada pelo software ficou em média 8% inferior ao valor teórico médio adotado na etapa de preparação das amostras. A amostra 50EVA/NTA apresentou a menor diferença (50,8% v/v teórico na extrusão contra 48,7% v/v calculada pelo software) e a amostra 10EVA/NTA a maior diferença (10,3% v/v teórico na extrusão contra 4,8% v/v calculada pelo software). Essa

diferença pode ser atribuída a uma menor disponibilidade da fase EVA ao ataque do reagente ou sua parcial miscibilidade com o PEAD. Verificou-se também que a fase EVA da blenda 50EVA (sem NTA) apresentou um diâmetro médio de $0,66\mu\text{m}$, contra $0,39\mu\text{m}$ do nanocompósito correlato, que representa uma diferença significativa de 69%; em termos de volume (considerando uma esfera), equivale a uma fase EVA da amostra 50EVA com volume 4,8x superior ao seu par carregado com NTA. As partículas possivelmente exfoliadas e/ou intercaladas e bem dispersas de NTA supostamente agiram como barreiras que preveniram a coalescência da fase EVA por meio da redução de sua mobilidade, evento também já relatado por outros pesquisadores. Em estudos análogos, a adição de argila suprimiu a coalescência da fase dispersa de PA66 na matriz PEAD [116]. Em outra pesquisa, ao se incorporar diferentes tipos de argila, os tamanhos das gotículas de fase dispersa diminuíram, independentemente da composição da mistura, para o sistema PLA/PLC [118]. O mesmo comportamento foi reportado para outros sistemas [83, 119].

Entre as amostras estudadas, o nanocompósito 50EVA/NTA destacou-se por apresentar uma estrutura refinada, com a fase EVA bem distribuída, morfologia co-contínua, com uma região expandida de interfaces PEAD/EVA, alta conectividade e partículas de NTA bem dispersas. Presume-se que essa estrutura especial apresente fatores favoráveis para intensificar os efeitos do elastômero EVA, o que pode beneficiar o comportamento de deformabilidade do material.

Um mapeamento químico do elemento magnésio foi realizado nas amostras dos nanocompósitos por meio de microanálise por EDS e são mostradas na figura 6.5. A distribuição do magnésio foi estudada sobrepostas às imagens das fases presentes das amostras avaliadas. Cabe salientar que o magnésio está presente exclusivamente na composição química do NTA, com uma concentração de cerca de 20% m/m, portanto a distribuição desse elemento representa indiretamente a distribuição do NTA.

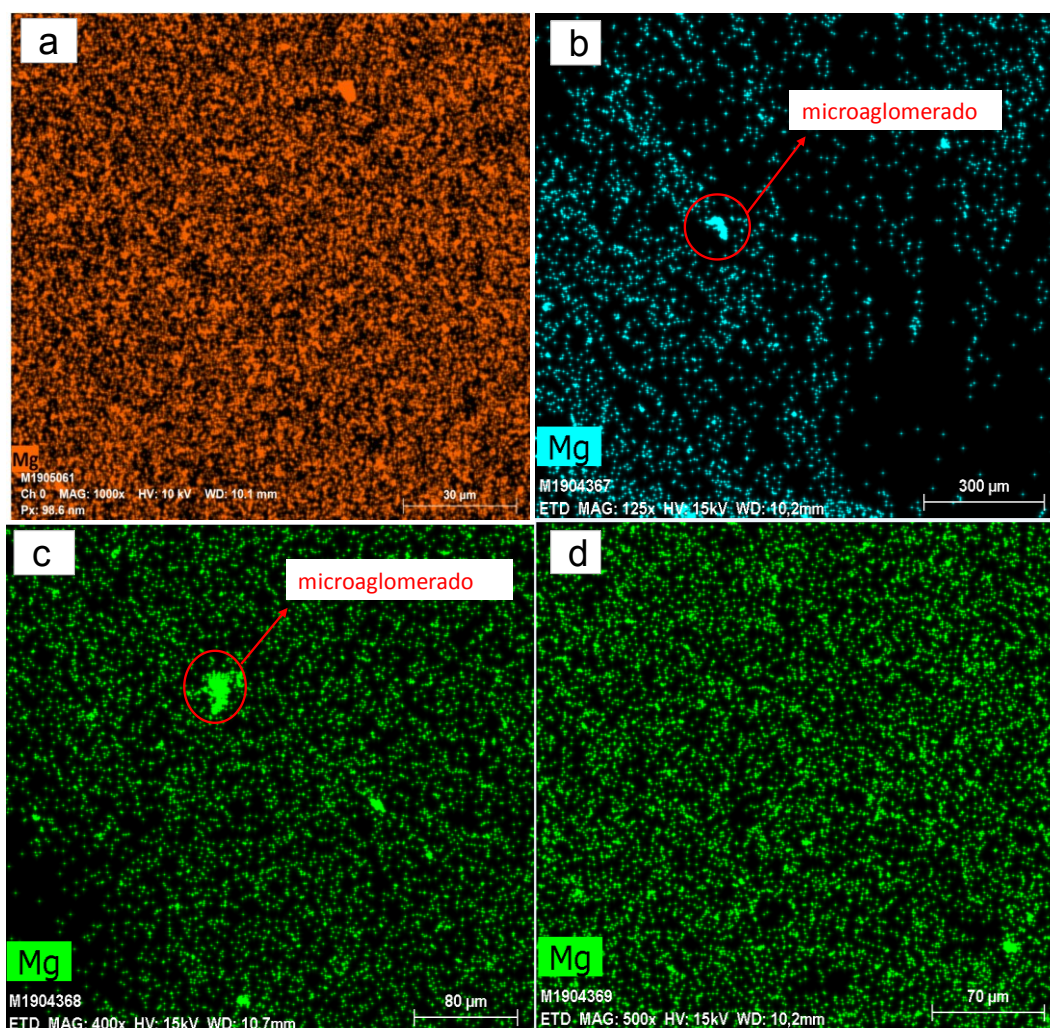


Figura 6.5 - Imagens MEV de superfícies crio-fraturadas de amostras – mapeamento químico do Mg e suas ampliações: (a) PEAD/NTA-1000x, (b) 10EVA/NTA-125x, (c) 30EVA/NTA-400x, (d) 50EVA/NTA-500x.

As imagens reveladas na figura 6.5 indicam uma distribuição bastante uniforme do magnésio e, por consequência, do NTA, com destaque para o nanocompósito 50EVA/NTA que exibiu alta uniformidade na distribuição desse elemento. As áreas escuras são relativas aos vales na superfície de fratura das amostras, topografia que dificulta a detecção de elementos químicos. Também é possível observar algumas regiões com microaglomerados, porém com pouca incidência. Não foi possível constatar uma localização seletiva do NTA, seja na fase PEAD, na fase EVA ou na interfase. Apesar da possível preferência de grupos hidroxilas de caráter polar do NTA, como o silanol (Si-OH) e o hidróxido de magnésio (Mg-OH), pelo grupo funcional polar do acetado de vinila do EVA ($\text{CH}_3\text{COOCH}=\text{CH}_2$), não foi possível constatar uma localização preferencial do NTA. O baixo conteúdo do grupo VA (12% m/m) no EVA e a baixa concentração de

NTA no nanocompósito (1% m/m) possivelmente não foram efetivos para favorecer uma maior interação NTA/EVA. É reportada na literatura interações químicas de grupos hidroxilas presentes em partículas inorgânicas com o grupo polar do acetato do EVA. Cui et al. [17] estudaram nanocompósitos EVA/MMT com diferentes conteúdos de VA. À medida que o conteúdo de VA dos copolímeros de EVA aumentou, o grau de exfoliação das argilas cresceu acentuadamente. Os autores atribuíram esse comportamento à interação de grupos hidroxila da camada orgânica da MMT com grupos polares do EVA. Ainda é reportado na literatura que essas interações são complexas e são esperadas ligações de hidrogênio [120, 121].

Foi realizada uma caracterização incipiente e exploratória dos nanocompósitos por MET. Em função das dificuldades encontradas para preparação das amostras, via crioultramicrotomia, somente uma amostra apresentou as condições adequadas para análise via MET. As demais amostras apresentaram deformação durante o processo de corte (superfície enrugada,) o que gerou um contraste escuro nas imagens. Assim uma análise mais completa e conclusiva com a utilização dessa técnica ficou sensivelmente prejudicada.

O nanocompósito 10EVA/NTA foi examinado por MET e algumas observações foram destacadas. A imagem MET dessa amostra é mostrada na figura 6.6. Na medida do possível, pode ser observada uma boa dispersão das partículas de NTA. As partículas apresentaram um tamanho médio de cerca de 165nm (estimado via software Image J), valor coerente com o tamanho médio determinado via DLS (143nm). Também pode ser notada a presença de microaglomerados submicrométricos de NTA, sendo o maior com tamanho aproximado de 519nm. Apesar da análise MET ter ficado restringida a uma amostra, a interpretação da imagem está em consonância com as observações já realizadas via MEV.

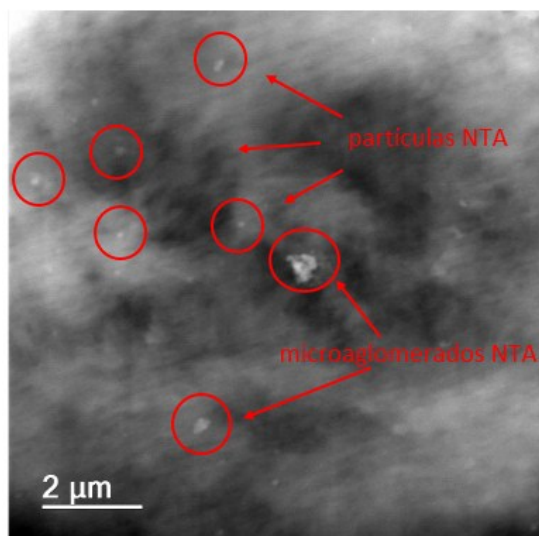


Figura 6.6 - Imagem MET da amostra 10EVA/NTA.

6.2.3 Análise dinâmico mecânica

A figura 6.7 mostra as curvas de módulo de armazenamento (E') do PEAD puro, das blendas PEAD/EVA, e seus nanocompósitos em função da temperatura. O valor de E' de todas as amostras decresceu com aumento da temperatura, devido ao efeito já conhecido provocado pela maior mobilidade das cadeias poliméricas com o incremento da temperatura [1, 16, 122].

O parâmetro E' do PEAD diminuiu com a adição do EVA, que indica a redução da capacidade do material em armazenar energia mecânica. O EVA é conhecido por sua natureza elastomérica, já que é um polímero macio devido às cadeias flexíveis [16, 34]. Uma queda discreta do módulo foi observada para amostra 10EVA e muito acentuada para as amostras com maiores concentrações de EVA (amostras 30EVA e 50EVA), decorrente do efeito de diluição.

Pode ser observado que as alterações de E' são menos severas em torno da T_g do PEAD (em torno de -122°C) por causa da sua natureza semicristalina. Na fase EVA, de menor cristalinidade, E' apresenta uma redução mais acentuada em torno da sua T_g (aproximadamente -28°C), o que influencia diretamente as blendas ricas com esse componente (análise da cristalinidade foi apresentada na seção 6.2.1). As amostras ricas em EVA apresentaram um menor valor de E' em praticamente toda a extensão de

temperatura, sendo mais expressivo acima da T_g do EVA. Esses resultados indicam a efetividade da fase EVA na redução da rigidez do sistema estudado e estão em consonância com os ensaios de tração que serão apresentados posteriormente; comportamento análogo foi relatado no estudo de blendas PE/EVA [123] e que também reportaram temperaturas de transições vítreas similares as encontradas nesse trabalho.

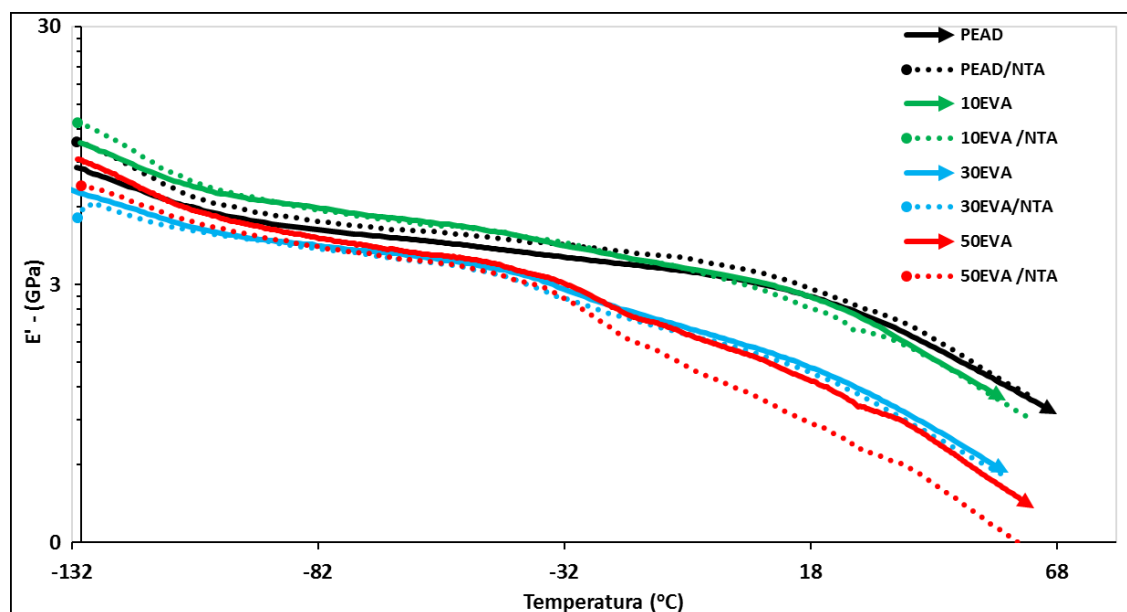


Figura 6.7 - Variação do módulo de armazenamento com a temperatura das amostras estudadas.

Ainda pode ser visto que E' do PEAD puro sofreu um discreto aumento com a incorporação do NTA em toda extensão de temperatura. Nesse caso, as partículas de NTA possivelmente agem como barreiras físicas, que restringem até certo ponto, à mobilidade molecular desse polímero semicristalino. As blendas 10EVA e 30EVA não exibiram alterações significativas de E' com a adição do NTA. Aparentemente o impacto de barreira física do NTA foi compensado pelo efeito da presença da fase flexível do EVA. Já a blenda 50EVA apresentou uma queda apreciável de E' com a adição da carga inorgânica em toda extensão de temperatura, sendo mais acentuada acima da T_g do EVA. Nessa última situação, possivelmente ocorreu uma sinergia de fatores: a característica do NTA, face a sua estrutura pouco rígida e de fácil deslizamento entre camadas, a mudança de morfológica do EVA de fase dispersa para co-contínua, de grãos refinados e com alta conectividade. O resultado obtido foi um nanocompósito com uma mobilidade molecular

substancialmente aprimorada, refletindo em baixa rigidez e evidenciando uma ação de lubrificante interno das partículas de NTA.

As curvas de $\tan \delta$ ($=E''/E'$) em função da temperatura são apresentadas na figura 6.8. Quando se compara o PEAD puro e seu nanocompósito (na ausência da fase EVA), pode ser observado que o comportamento de amortecimento do nanocompósito PEAD/NTA ficou ligeiramente reduzido. Isso sugere que o NTA retarda a mobilidade das cadeias poliméricas do PEAD puro, possivelmente por efeito de restrições mecânicas impostas pelas partículas de NTA dispersas nesse polímero semicristalino, como já descrito para o parâmetro E' .

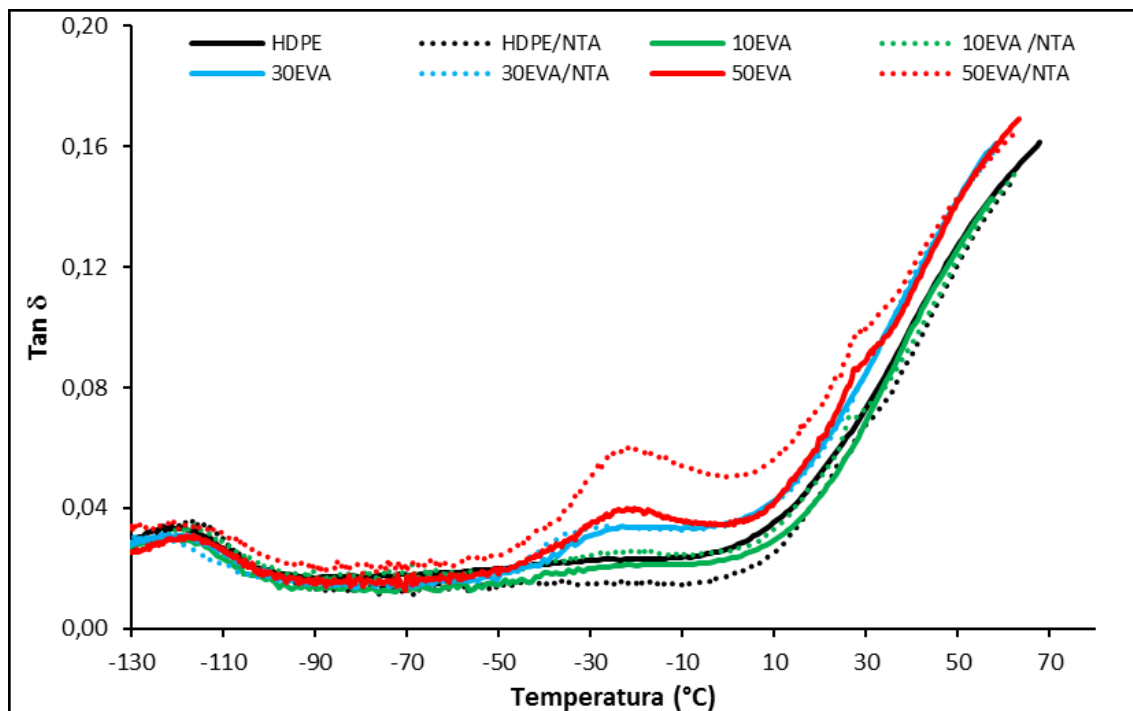


Figura 6.8 - Variação do parâmetro de amortecimento com a temperatura das amostras.

Para as nanocompósitos 10EVA/NTA e 30EVA/NTA não ocorreu alteração significativa no comportamento de amortecimento, quando comparado com suas respectivas blendas. Possivelmente ocorreram efeitos opostos atuando simultaneamente: o impacto da presença da fase flexível de EVA sendo parcialmente compensada pela ação do efeito barreira das partículas de NTA.

Um efeito marcante ocorreu no comportamento de amortecimento do nanocompósito 50EVA/NTA. Esse nanocompósito apresentou um pico intenso de $\tan \delta$ na faixa da T_g do EVA, que representa um ganho acentuado na capacidade de amortecimento ou de dissipar energia vibracional (atrito interno), o que reflete eventos de relaxação molecular expandidos no material [124]. Como já foi observado na análise microestrutural, nessa amostra a morfologia do EVA passou de fase dispersa para co-contínua. Além disso, o EVA apresentou uma estrutura mais refinada, bem distribuída e com alta conectividade com o PEAD. As imagens MEV também revelaram que a carga de NTA se mostrou uniformemente distribuída em todas as fases. A combinação desses aspectos estruturais possivelmente resultou em um mecanismo eficiente de incremento da mobilidade das moléculas poliméricas, gerando uma alta capacidade de amortecimento do material. Isso sugere que o NTA atuou reduzindo a adesão entre as fases, facilitando o deslocamento das moléculas poliméricas, o que lhe confere uma ação lubrificante de alta efetividade.

As curvas $\tan \delta$ novamente evidenciaram a imiscibilidade e incompatibilidade das fases poliméricas presentes, com a identificação de dois picos de transição vítrea distintos, referentes aos dois polímeros puros. O 1º pico a aproximadamente -122°C relativo a T_g do PEAD e um 2º pico a aproximadamente -28°C correspondente a T_g do EVA. Esses resultados estão em conformidade com pesquisas anteriores [16, 83, 122, 124]. Os resultados da análise de DMA corroboram com a investigação realizada via DSC que também indicou imiscibilidade entre as fases e que também foi evidenciada nos estudos morfológicos.

6.2.4 Avaliação reológica

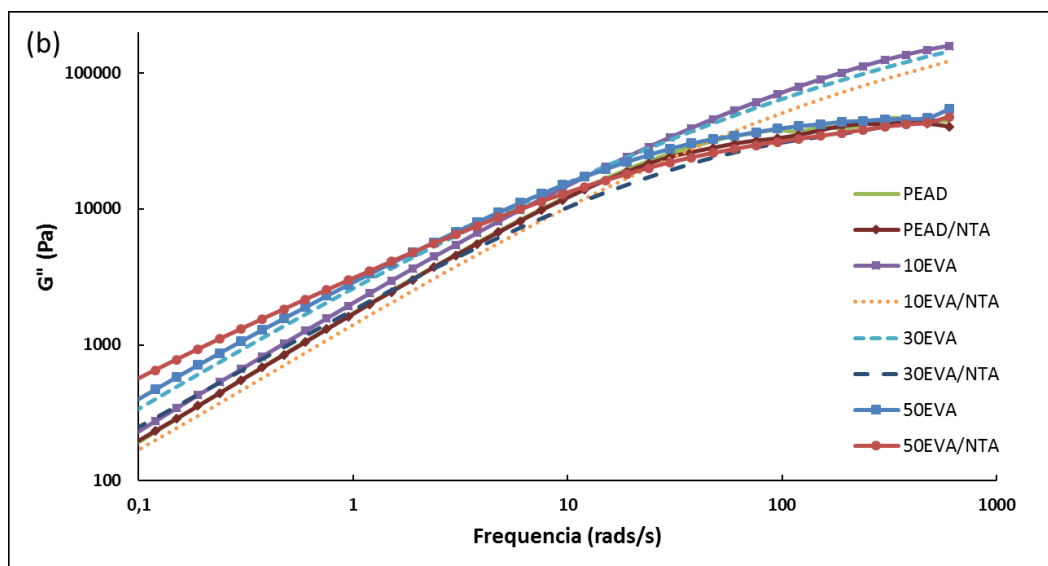
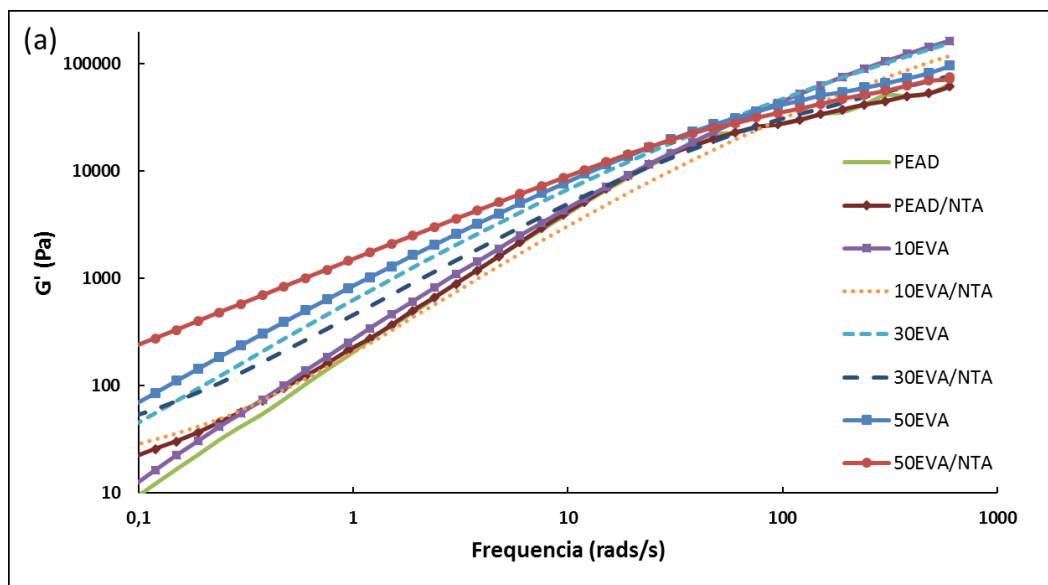
As figuras 6.9(a-d) mostram as respostas do módulo de armazenamento (G'), do módulo de perda (G''), da tangente de perda ($\tan \delta$) e da viscosidade complexa (η^*) em função da frequência de cisalhamento de 0,1 a 600rad/s das amostras estudadas. Nas figuras 6.9(a-b), de modo geral, observa-se uma redução discreta de G' com a incorporação do NTA em altas frequências e aumento de G' em regiões de baixas frequências; também foi constatado uma predominância de redução de G'' com a adição do NTA. Observa-se que o aumento de G' foi mais pronunciada que G'' , o que provocou uma redução de $\tan \delta$

($=G''/G'$). Esses resultados indicam que o NTA atuou na redução do comportamento viscoso e aumento do elástico no estado fundido, que melhor pode ser visualizado na figura 5.9(c). Esse efeito pode ser devido às restrições de mobilidade molecular impostas pelas partículas rígidas NTA em baixas frequências, sendo esse efeito suprimido em regiões de altas de taxas de cisalhamento.

Verificou-se particularmente nas amostras de PEAD puro e 10EVA, altos valores do parâmetro $\tan \delta$ em baixas frequências de cisalhamento, com decréscimo à medida do aumento da frequência. Esse comportamento indica que essas amostras se assemelham a um líquido viscoso, com baixa elasticidade. Em outro extremo, foi observado um efeito marcante de redução de $\tan \delta$ com a incorporação do NTA na blenda 50EVA, indicando aprimoramento do comportamento elástico desse nanocompósito no estado fundido. Na presença do NTA, ocorreu um predomínio de redução de $\tan \delta$, notadamente na faixa de baixa frequência.

Na figura 6.9(d) pode-se verificar que η^* diminuiu em regiões de altas frequência de cisalhamento, comportamento típico de pseudoplásticos. Esse comportamento retrata a resposta mais comum de polímeros fundidos: a viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento. Quando as taxas de cisalhamento são baixas, o gradiente de velocidade não é forte suficiente para desnovelar as macromoléculas e a viscosidade é elevada; quando essas taxas aumentam, as macromoléculas começam a desfazer os nós entre elas (desemaranhar) e a viscosidade começa a diminuir. Quando as taxas são elevadas, as macromoléculas já desfizeram quase todos os nós entre elas e se orientam na direção do fluxo, diminuindo a viscosidade [125].

Em geral, a adição do NTA aumentou η^* dos nanocompósitos em baixas frequências, porém em altas frequências ocorreu inversão desse comportamento com redução de η^* , sendo mais evidente quando se compara a blenda 50EVA e seu nanocompósito correlato. Nessa condição de altas frequências, supostamente o NTA atuou como um lubrificante interno, facilitando o deslizamento das macromoléculas poliméricas. Esse comportamento está em concordância com as observações feitas da análise de DMA.



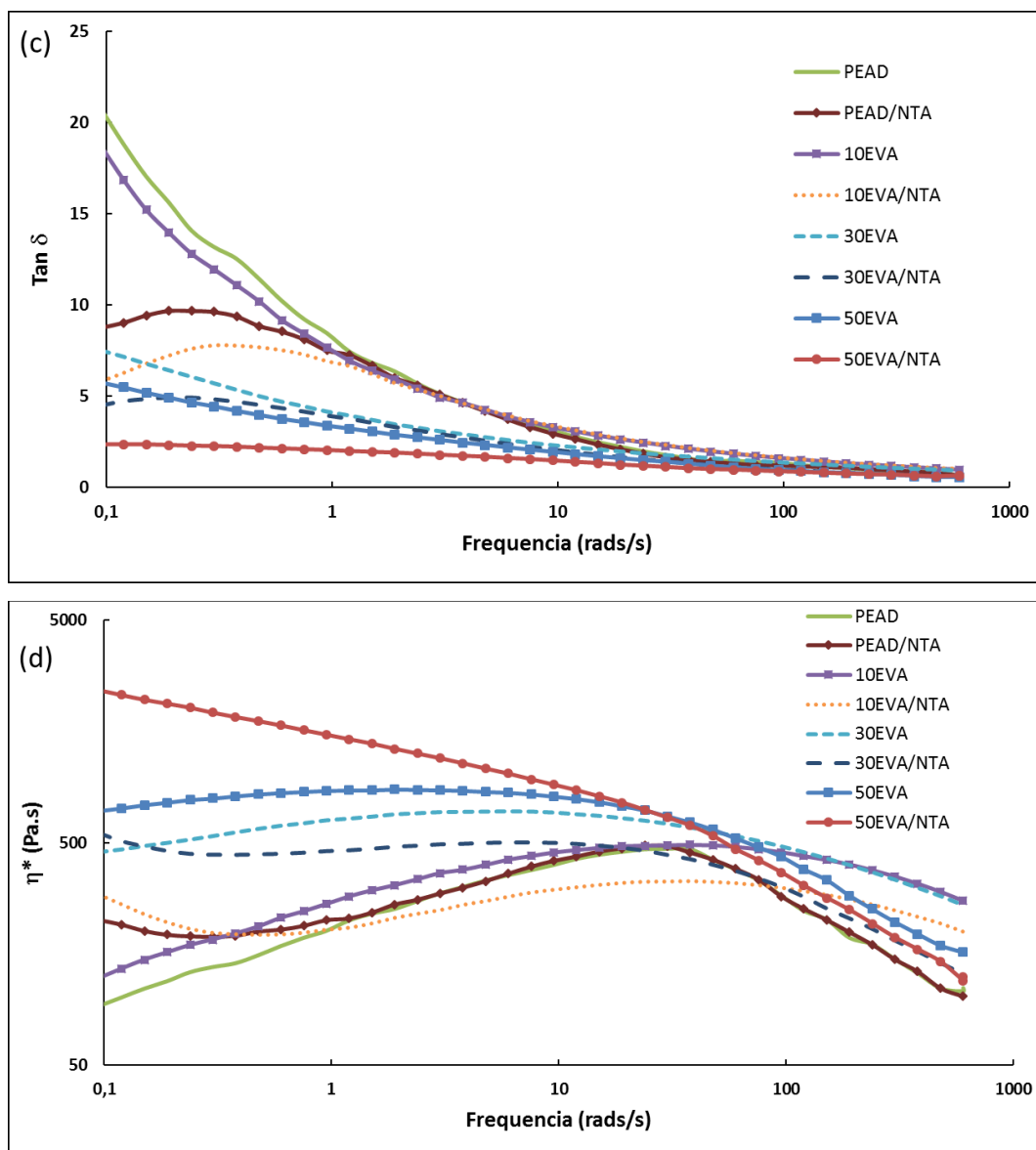


Figura 6.9 - Parâmetros reológicos das amostras em função da frequência de cisalhamento ω ; (a) módulo de armazenamento G' ; (b) módulo de perda G'' ; (c) tangente de perda $\tan \delta$ e (d) viscosidade complexa η^* .

Com relação ao efeito do EVA, verifica-se que a presença desse polímero promoveu aumento de G' e G'' , porém o aumento de G' foi mais pronunciado, o que reduziu $\tan \delta$. Esse efeito foi pouco pronunciado na amostra com 10EVA, e muito expressivo nas amostras 30EVA e 50EVA. Esses resultados indicam que o EVA agiu aprimorando o comportamento viscoelástico, semelhante ao NTA. O EVA aumentou η^* por se tratar de um polímero mais viscoso que o PEAD, o que se mostra coerente com os dados reportados de índice de fluidez (MFI) apresentados na tabela 4.1.

6.2.5 Análise das propriedades mecânicas

As propriedades de tração (módulo de elasticidade E , limite de resistência à tração σ_{\max} ou LRM e alongamento na ruptura ϵ_r) e resistência ao impacto *IZOD* (RI) do PEAD puro, das misturas PEAD/EVA e de seus nanocompósitos são apresentadas na tabela 6.4.

Tabela 6.4 - Propriedades mecânicas de tração e impacto das amostras estudadas.

Amostras	E (MPa)	σ_{\max} (MPa)	ϵ_r (%)	RI (kJ/m ²)
PEAD	426 ± 25	25,3 ± 0,6	158 ± 23	7,1 ± 0,3
PEAD/NTA	445 ± 26	24,3 ± 0,2	237 ± 30	6,5 ± 0,5
10EVA	331 ± 32	21,5 ± 0,2	224 ± 48	17,1 ± 1,2
10EVA/NTA	376 ± 14	19,9 ± 0,3	229 ± 50	12,6 ± 0,4
30EVA	266 ± 9	16,3 ± 0,5	230 ± 21	NR
30EVA/NTA	269 ± 10	16,3 ± 0,4	273 ± 28	28,1 ± 2,2
50EVA	213 ± 12	14,9 ± 0,2	318 ± 69	NR
50EVA/NTA	155 ± 2	11,4 ± 0,2	765 ± 99	NR

Nota: a notação "NR" indica que não houve rompimento dos corpos de prova.

Os dados da tabela 6.4 mostram que o módulo de elasticidade e resistência à tração diminuíram com a incorporação de EVA, pois a matriz PEAD é substancialmente amaciada devido ao baixo módulo de elasticidade da fase EVA. A queda no módulo e da resistência à tração foi progressiva com a adição do EVA. Efeito semelhante foi observado em outros estudos com a incorporação de elastômeros termoplásticos em polímeros semicristalinos [1, 16]. Comportamento análogo relativo à rigidez das amostras também foi observado nos ensaios de DMA.

O nanocompósito PEAD/NTA apresentou um resultado de relativa notoriedade. Foi verificado um leve incremento do módulo de elasticidade do PEAD de cerca de 4,4%, quando 1% m/m (0,51% v/v) de NTA foi incorporado ao polímero puro. Adicionalmente, verificou-se um ganho expressivo de 50% no alongamento na ruptura, contra uma redução moderada de 15,4% na resistência à tração e de 8,4% na resistência ao impacto.

O resultado da adição do NTA na blenda 10EVA foi um aumento de 13,6% no módulo de elasticidade, a ductilidade foi pouco alterada, porém ocorreu uma redução discreta de

7,4% na resistência à tração e uma queda significativa na resistência ao impacto de 26,3%. Já a incorporação do NTA na blenda 30EVA praticamente não resultou em alterações no módulo de elasticidade e na resistência à tração, mas foi observado um ganho de 18,7% na ductilidade, porém com uma queda acentuada de 47,7% na resistência ao impacto. Depreende-se que em ambas amostras não foi verificado um ganho efetivo no equilíbrio rigidez/tenacidade. O ganho em uma determinada propriedade implicou em queda de performance em outras com magnitudes variadas. Supostamente a redução do módulo de elasticidade provocado pela fase flexível de EVA foi parcialmente compensada pela ação do efeito barreira das partículas do NTA, conforme também reportado na análise de DMA.

A literatura técnica indica que as propriedades mecânicas dos nanocompósitos são diretamente influenciadas pelo grau de dispersão das nanocargas na matriz polimérica, ou seja, formação de estruturas aglomeradas, intercaladas ou exfoliadas. Uma dispersão mais homogênea das partículas normalmente resulta em um módulo de elasticidade mais alto, mas geralmente, em detrimento à tenacidade, como alongamento na ruptura e resistência ao impacto. É conhecido que partículas rígidas de carga inorgânica reduzem a mobilidade molecular das cadeias poliméricas, resultando em um material menos flexível, mas com um módulo de elasticidade mais elevado [122, 126], o que justifica o efeito de reforço mecânico sofrido pelas amostras PEAD, 10EVA e 30EVA com a adição do NTA. No entanto, o ganho discreto nessa propriedade pode ser atribuído a natureza do nanotalco amorfo, constituído de partículas relativamente macias, com falhas estruturais e dotadas de ausência de regiões cristalinas, portanto uma partícula pouco efetiva para reforço de rigidez em sistemas poliméricos. A análise morfológica e os ensaios de DMA amparam a interpretação acima.

Inúmeras pesquisas descrevem que a resistência à tração é uma propriedade mais influenciada por mecanismos de interações polímero-carga. Sabe-se que maiores interações desse tipo resultam em ganhos de adesão polímero-carga, o que normalmente geram melhorias de resistência mecânica, mas, em contrapartida, acompanhada geralmente de queda de resistência ao impacto [124, 127, 128]. Observou-se uma redução moderada da resistência à tração de todos os nanocompósitos produzidos, indicando uma

tênu interaçã entre as fases poliméricas e o NTA. A característica apolar do PEAD, a baixa concentraçã de grupos polares do EVA, o baixo conteúdo de NTA, que possui característica hidrofílica e polar, possivelmente resultaram em mecanismos de interaçõs polímero-carga incipientes e pouco efetivos.

Foi verificada reduçã da resistênci ao impacto quando NTA foi incorporado às blendas 10EVA e 30EVA e no PEAD, porém com ganho apreciável de ductilidade. A figura 6.10 ilustra as propriedades relativas de ductilidade e da resistênci ao impacto das amostras estudadas, tendo como base comparativa o PEAD puro. Não foi possível fazer uma avaliaçã comparativa da resistênci ao impacto para as blendas 30EVA e 50EVA com os seus nanocompósitos correlatos, pois não ocorreu integralidade do rompimento dos corpos de prova nesse ensaio. O decréscimo da reduçã da resistênci ao impacto pode ser atribuído à reduçã da mobilidade das cadeias poliméricas nas vizinhanças das partículas de nanotalco, o que possivelmente limitou a capacidade dessas moléculas em se adaptar a uma taxa rápida de soliciçaõ mecânica, que resultou em queda da resistênci ao impacto. Além disso, partículas de NTA (especialmente agregados) podem atuar como um local de concentraçã de tensões e agir como um iniciador de microtrincas. No entanto, no comportamento à baixas taxas de soliciçaõs mecânicas, que melhor representa a ductilidade, as macromoléculas exibiram capacidade para se ajustarem as tensões sofridas, ampliando sua capacidade de deformaçã, possivelmente devido a característica lubrificante do NTA.

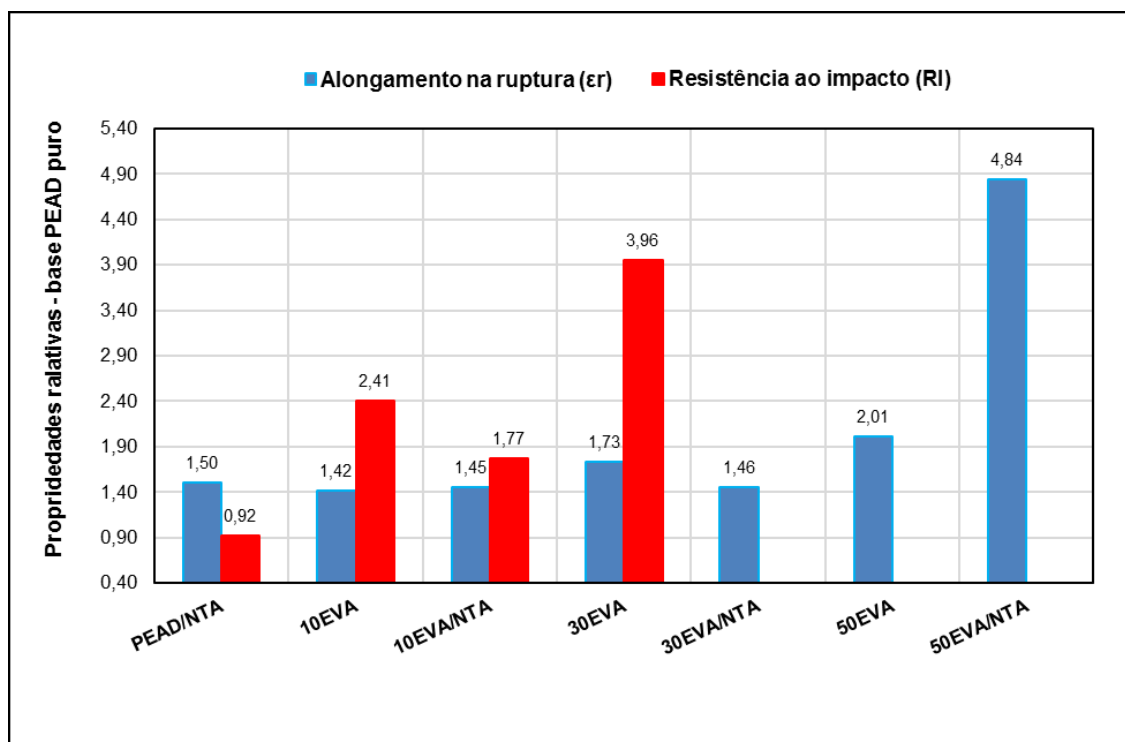
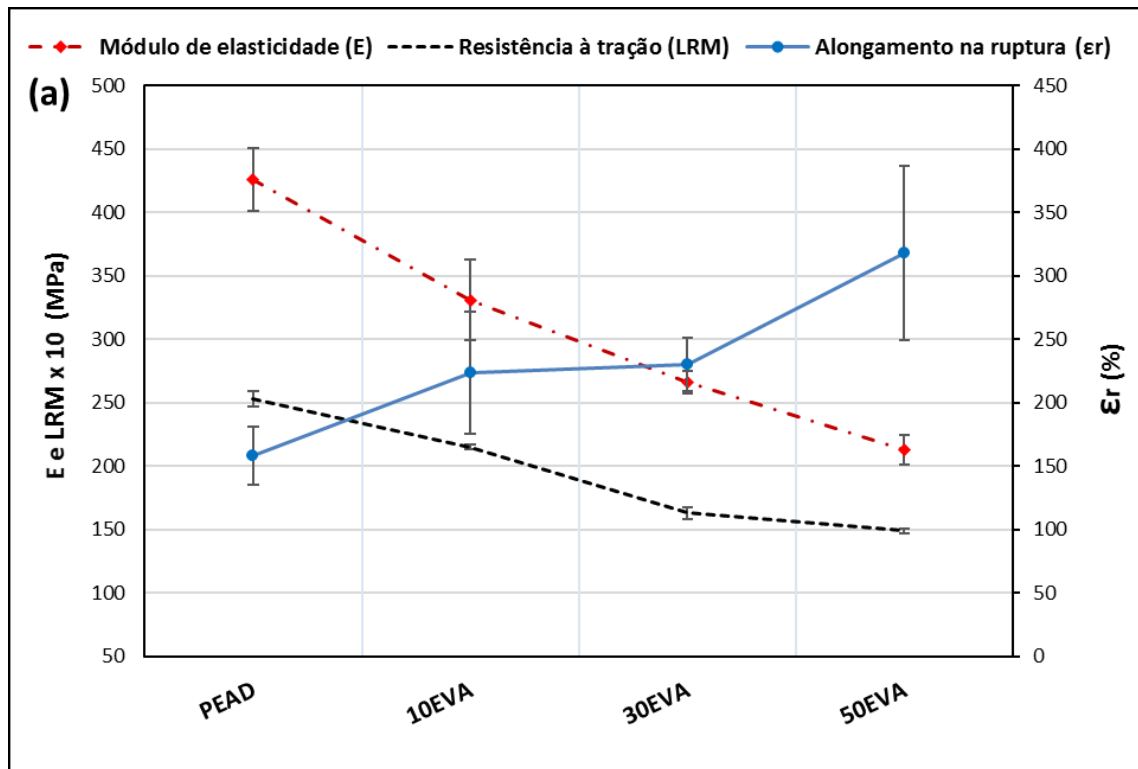


Figura 6.10 – Propriedades relativas referentes ao alongamento na ruptura e da resistência ao impacto das amostras estudadas.

Um resultado notável foi verificado na amostra 50EVA/NTA. Um ganho excepcional foi observado na capacidade de deformação plástica desse nanocompósito. A magnitude do ganho de ductilidade superou fortemente os valores observados de queda das propriedades de resistência à tração e de rigidez. Essa amostra apresentou um aumento acentuado no alongamento na ruptura de 384,2%, se comparado ao PEAD puro, e de 140,6% com relação a blenda 50EVA (sem NTA). Em contrapartida, ocorreu uma queda de 63,6% no módulo de elasticidade e 54,9% na resistência à tração, quando comparado ao PEAD, e queda de 27,2% e 23,5% dessas mesmas propriedades, quando comparado à blenda 50EVA. Esses resultados apontam para um material diferenciado, com uma característica de super ductilidade, com perdas de propriedades de rigidez e resistência à tração não proporcionais ao alto ganho verificado de ductilidade. A interpretação das propriedades mecânicas desse nanocompósito é suportada pelo estudo morfológico e pela análise de DMA. As imagens revelaram uma dispersão homogênea das partículas de NTA sobre uma estrutura morfológica co-contínua, distribuídas uniformemente nas duas fases poliméricas e ainda com granulação refinada da fase EVA. A sinergia dessas características possivelmente redundou em um mecanismo eficiente de mobilidade das

moléculas poliméricas, gerando uma alta capacidade de deformação do material - mais uma evidência que o NTA agiu como uma carga lubrificante de alta efetividade.

A figura 6.11 sintetiza o comportamento geral das propriedades à tração das amostras produzidas. Os resultados evidenciam que o NTA associado com o EVA podem ser usados como materiais de alta eficiência para melhoria da ductilidade de sistemas poliméricos, especialmente para aplicações onde a redução da rigidez e da resistência mecânica são toleradas.



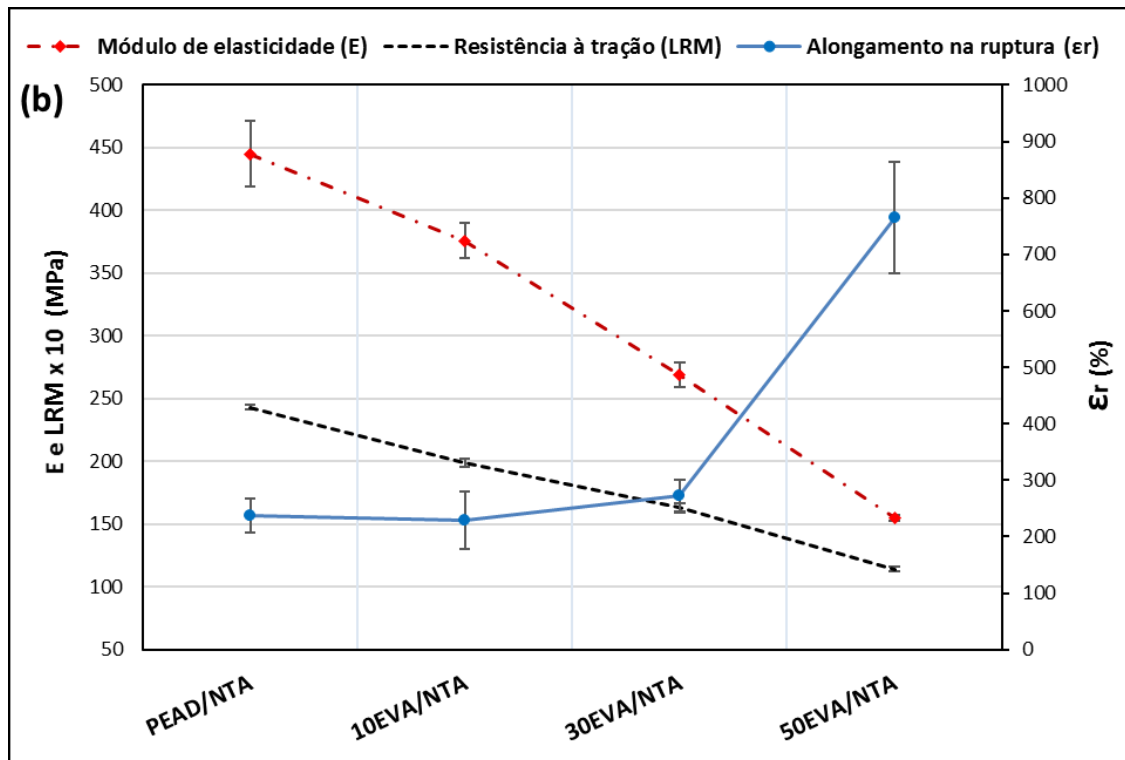


Figura 6.11 - Representação esquemática das propriedades de tração das amostras estudadas; a) blendas e b) nanocompósitos.

Sob o ponto de vista estatístico, os resultados apresentados na tabela 6.4 foram analisados por ANOVA (fator único) ao nível de confiança de 95% e mostraram que o efeito da incorporação do NTA no PEAD puro apresentou significância estatística para as alterações nas médias da resistência à tração, alongamento na ruptura e resistência ao impacto, enquanto a mudança na média do módulo de elasticidade não foi representativa estatisticamente. O efeito da adição de NTA nas blendas foi mais expressivo na blenda 50EVA, que mostrou variações representativas nas médias das três propriedades de tração avaliadas. Finalmente, a adição de EVA no PEAD, causou alterações nas médias das propriedades mecânicas, com significância estatística, em todas as amostras, quando comparadas ao PEAD puro.

6.3 Conclusões associadas à incorporação de nanotalco amorfo em blendas PEAD/EVA

Nesse capítulo, o efeito da incorporação de partículas de NTA na estrutura e propriedades do PEAD e de blendas PEAD/EVA foi estudado. A estabilidade térmica dos nanocompósitos foi levemente ampliada na presença do conteúdo de NTA. A morfologia dos nanocompósitos ternários PEAD/EVA/NTA e binário PEAD/NTA foi investigada por MEV e MET e revelou o NTA bem disperso e profundamente incorporado ao sistema polimérico. Para amostra 50EVA e seu nanocompósito ocorreu mudança de morfologia de mar-ilha para co-contínua. Também foi observado refinamento da fase EVA quando NTA foi incorporado à blenda 50EVA. Os resultados de DMA mostraram redução do módulo de armazenamento decorrente incorporação da fase EVA e um comportamento difuso quando o NTA foi adicionado, sendo observado um leve incremento no módulo de armazenamento para a amostra do PEAD puro e redução significativa para as amostras ricas em EVA. As curvas $\tan \delta$ indicaram imiscibilidade entre o PEAD e o EVA, com destaque para o pico de amortecimento proeminente apresentado pela amostra 50EVA/NTA, próximo a T_g do EVA. Os ensaios reológicos indicaram que o NTA atuou na redução do comportamento viscoso e aumento do elástico no estado fundido em baixa frequência angular. O módulo de elasticidade em tração seguiu o comportamento verificado para o módulo de armazenamento. Os nanocompósitos apresentaram queda da resistência à tração, enquanto a ductilidade foi significativamente aprimorada. Um comportamento notável foi verificado para o nanocompósito 50EVA/NTA que manifestou uma característica de super ductilidade e de uma alta capacidade de amortecimento, sugerindo que o NTA age, com grande eficiência, como um agente lubrificante interno. Os resultados evidenciam que o NTA pode ser usado como uma carga de alta efetividade para melhoria da ductilidade de sistemas poliméricos, especialmente quando acompanhado da presença de características morfológicas especiais.

7 Investigação dos compósitos binários PEAD/TALCOS

7.1 Materiais

A tabela 7.1 apresenta os dados de composição mássica e volumétrica e o código das amostras estudadas nesse capítulo.

Tabela 7.1 - Composição e o código das amostras.

Código das Amostras	PEAD	TN		NTC		NTA	
	χ_{pead} %(m/m)	χ_{tn} %(m/m)	\emptyset_{tn} %(v/v)	χ_{ntc} %(m/m)	\emptyset_{ntc} %(v/v)	χ_{nta} %(m/m)	\emptyset_{nta} %(v/v)
PEAD	100,0						
PEAD/TN	99,0	1,0	0,33%				
PEAD/NTC	99,0			1,0	0,47%		
PEAD/NTA	99,0					1,0	0,52%

7.2 Resultados e discussão

7.2.1 Análise térmica

A figura 7.1 mostra as curvas TG do PEAD e de seus compósitos. Os parâmetros de degradação térmica, tais como a temperatura de degradação inicial (T_{onset}) à 5% de perda de massa, temperatura de decomposição final (T_f), temperatura na máxima taxa de degradação (T_{max}) e a massa residual a 800°C estão listados na tabela 7.2.

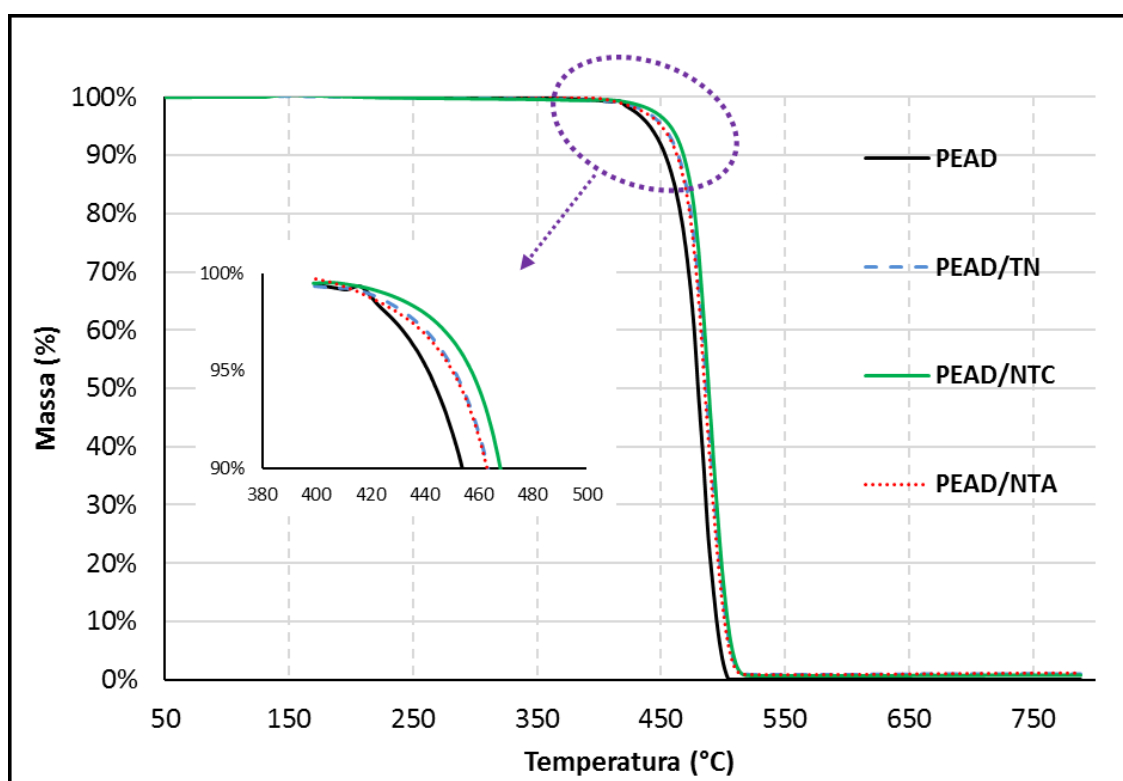


Figura 7.1- Curvas TG das amostras avaliadas.

Tabela 7.2 - Resultados das análises térmicas por TG das amostras avaliadas.

Amostras	T _{onset} (°C)	T _{max} (°C)	T _f (°C)	Massa Residual (%)
PEAD	441	486	505	0,0
PEAD/TN	451	487	516	1,0
PEAD/NTC	457	493	517	0,8
PEAD/NTA	450	486	518	0,8

Pode ser observado que todas as amostras apresentaram degradação em único processo. A temperatura de decomposição inicial do PEAD puro foi de 441°C, enquanto para os compósitos a temperatura média foi de 450°C, o que representa uma moderada melhoria na estabilidade térmica. A incorporação do TN aumentou em 10°C a temperatura inicial de degradação (+2,3%), enquanto para o NTC e NTA esse incremento foi de 16°C (+3,6%) e 9°C (+2,0%), respectivamente. É relatado na literatura que a estabilidade dos polímeros pode ser melhorada pela incorporação de materiais inorgânicos, conforme sua estabilidade térmica e propriedades de barreira [114]. Os talcos estudados aparentemente

atuam exercendo uma barreira térmica, o que explica o incremento da estabilidade térmica do PEAD. A mudança da temperatura inicial de degradação possivelmente está relacionada com a diminuição da permeabilidade e/ou difusividade dos produtos voláteis da decomposição dos polímeros, decorrente da incorporação dessas partículas inorgânicas. No geral, a incorporação dos talcos no PEAD resultou numa alteração positiva, apesar de não muito expressiva, sendo portanto, um fator favorável à sua utilização. Resultados semelhantes foram relatados para compósitos de polietileno preenchidos com argila [60] e da incorporação de nanotalco ao PA6 [23]. A massa residual da amostra carregada com TN à 800°C apresentou o mesmo valor da fração mássica do microtalco introduzida no estágio de processamento desse compósito; menores massas residuais foram encontradas para as amostras carregadas com nanotalcos sintéticos e que pode ser explicado pela mais altas taxas de degradação térmica sofrida por essas partículas, conforme já repostado na seção 5.1.6, assim como a erros experimentais inerentes a esse tipo de ensaio.

A figura 7.2(a) apresenta as curvas de DSC relativas ao 1º aquecimento das amostras estudadas. Em todas as amostras ficou bem evidenciado a temperatura de fusão T_m , na faixa de 130°C a 131°C, relativa ao PEAD [14, 16, 32].

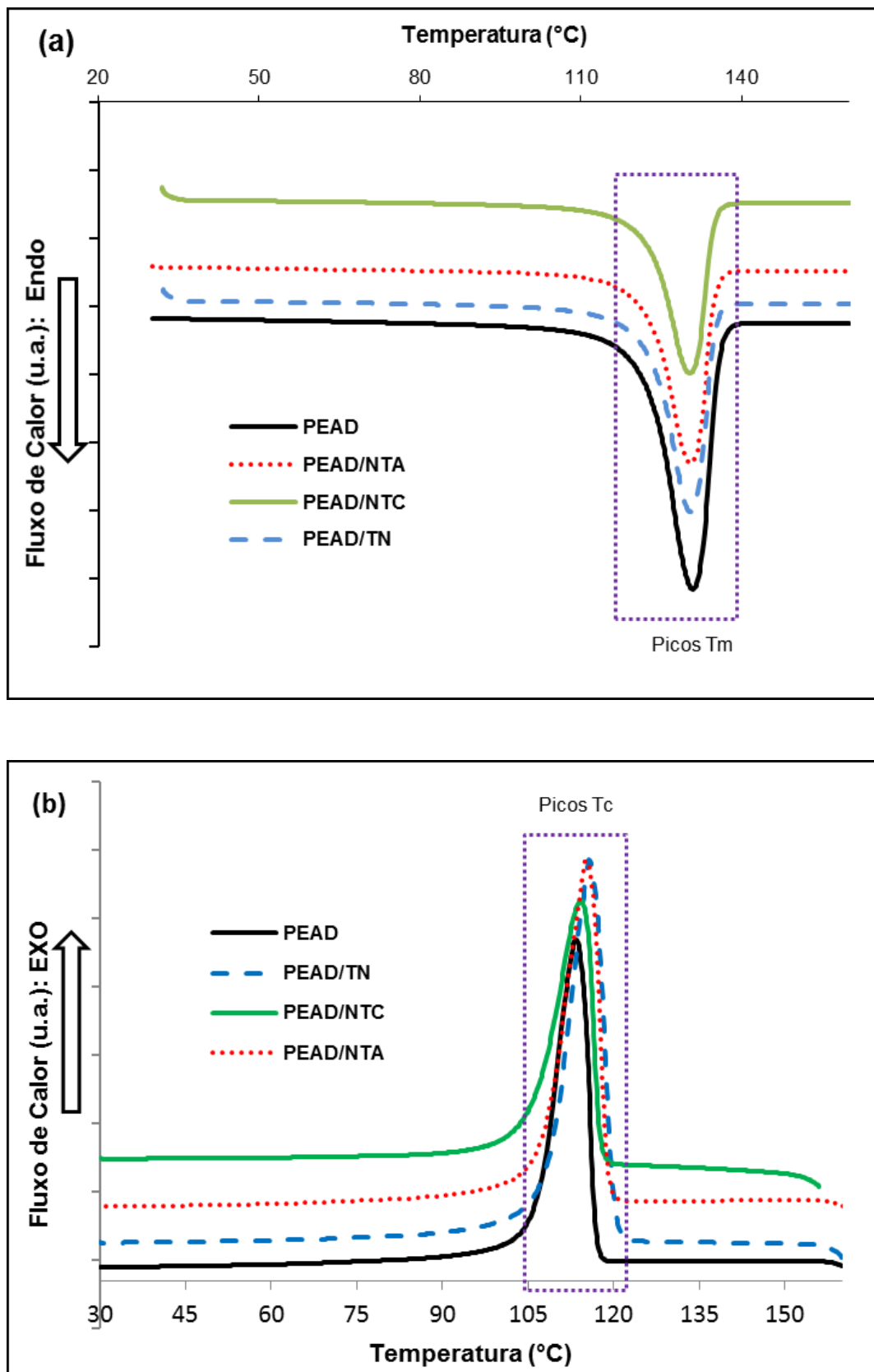


Figura 7.2 - Curvas DSC de aquecimento (a), resfriamento (b); u.a: unidade arbitrária.

As curvas DSC de resfriamento das amostras são mostradas na figura 7.2(b). As amostras apresentaram um temperatura de cristalização entre 113 e 116°C, característica do PEAD [14].

Na tabela 7.3 são apresentados os parâmetros das transições térmicas das amostras como temperatura de fusão (T_m), temperatura de cristalização (T_c), grau de cristalinidade (X_c), bem como as entalpias (ΔH) envolvidas nessas transições.

Tabela 7.3 - Parâmetros DSC de transições térmicas das amostras estudadas.

Amostras	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_m (°C)	ΔH_f (J/g)	X_c (%)
PEAD	113,3	220	130,8	185	63,1%
PEAD/TN	116,1	162	130,4	187	64,5%
PEAD/NTC	114,4	171	130,6	177	61,0%
PEAD/NTA	115,6	204	130,4	167	57,6%

Os resultados sugerem que o compósito formado com o TN tem comportamento de cristalização aparentemente diferente dos compósitos formado pelos talcos sintéticos. No entanto, as amostras mostraram comportamentos semelhantes de fusão, verificado pela pouca variação na T_m , indicando que a estrutura cristalina do componente do PEAD, especialmente na forma do cristal, foi pouco afetada pela incorporação das partículas de talco.

Quando se compara os resultados de X_c das amostras do PEAD puro com o PEAD/TN, verifica-se que talco natural, com faces basais silicosas extensas e bem definidas, provocou um discreto incremento no valor de X_c do PEAD, de 2,2%. Isso sugere que as partículas de talco natural atuaram como locais de nucleação para o PEAD, facilitando sua cristalização; resultado semelhante foi reportado para partículas de alumina incorporadas ao PEAD [32] e em diversos estudos de compósitos de polipropileno com talco natural [16, 40, 42, 46, 60].

Ao se analisar os resultados de X_c das amostras PEAD/NTC e PEAD/NTA, é possível observar que os nanotalcos sintéticos não atuaram como agente nucleante. Eles parecem não alterar a forma dos cristais e não favoreceram o alinhamento das cadeias de PEAD, pelo contrário parecem dificultar tal fenômeno, que refletiu na redução de X_c . Resultados semelhantes foram relatos na literatura para os sistemas PEAD/argila e PA-66/argila [116]. A amostra PEAD/NTC apresentou a uma queda de 3,3% no valor de X_c , enquanto na amostra PEAD/NTA a queda foi mais relevante, de 8,7%.

Em pesquisa anterior em poliolefinas comerciais, sem adição de carga mineral [94], foi reportado que a nucleação é principalmente heterogênea. O efeito nucleante foi atribuído principalmente à presença de resíduos do catalisador do processo de síntese. Em outro estudo [129], sítios de nucleação metaestáveis e estáveis foram observados no polipropileno. No polipropileno carregado com talco, observou-se que o número de sítios de nucleação foi maior que no polipropileno puro. Isso levou ao crescimento de um grande número de unidades cristalinas menores. No caso de cristalização isotérmica, o autor ainda relatou que acima de 10% em volume de talco no polipropileno não ocorreu mais aumento na taxa de cristalização. O autor concluiu que apenas uma fração das partículas de talco desempenhou um papel efetivo na nucleação. Em outra trabalho [130], verificou-se que as cadeias de polipropileno se alinham regularmente nos planos basais das folhas de talco; no entanto essa tendência foi menos expressiva no caso do polietileno. Posteriormente foi relatado que a atividade de nucleação provavelmente envolve algumas faces cristalinas da carga mineral, além de locais preferenciais como poros e rachaduras [115]. No entanto, segundo o mesmo autor, o mecanismo de ação ainda continua pouco conhecido.

Muito possivelmente o efeito nucleante das partículas de talco depende de vários fatores, tais como: características morfológicas, química, físicas, além da distribuição e interação carga-polímero. O talco natural difere, em certo grau, dos talcos sintéticos em todos os fatores citados, com destaque para as diferenças morfológicas. O TN possui uma estrutura altamente cristalina, como planos basais preponderantes e extensos, ao contrário do NTC que apresenta um baixo grau de cristalinidade e ainda o NTA que apresenta uma estrutura totalmente amorfa. O tamanho submicrométrico dos talcos sintéticos e alta ASE em

comparação com os maiores tamanhos de partículas do TN e baixa ASE, supostamente podem ter dificultado o alinhamento e o empacotamento das cadeias poliméricas e contribuído para a redução da cristalização.

Inúmeros estudos de nanocompósitos poliméricos com incorporação de silicatos associam o aumento da cristalinidade com o ganho de rigidez dos materiais [3, 18, 57, 115, 129]. Esse ganho efetivo na cristalinidade não foi constatado para as amostras carregadas com os nanotalcos sintéticos. É possível inferir que tais partículas não contribuíram, sob o ponto de vista exclusivo da cristalinidade, como um agente favorável ao reforço mecânico relacionado à rigidez.

7.2.2 Análise morfológica

A figura 7.3 mostra a morfologia do PEAD puro, e seus respectivos compósitos. Em geral, as imagens revelaram um padrão morfológico de estrutura relativamente grosseira do tipo folhas empilhadas, conforme já descrito no capítulo anterior. Os talcos apresentaram-se profundamente incorporados ao polímero, não sendo possível identifica-los, exceto quando as partículas se encontram aglomeradas. Para uma melhor identificação das partículas de talco e observações quanto à dispersão e orientação dessas partículas, foram produzidas imagens com informações obtidas via EDS, geradas a partir da análise química do elemento magnésio.

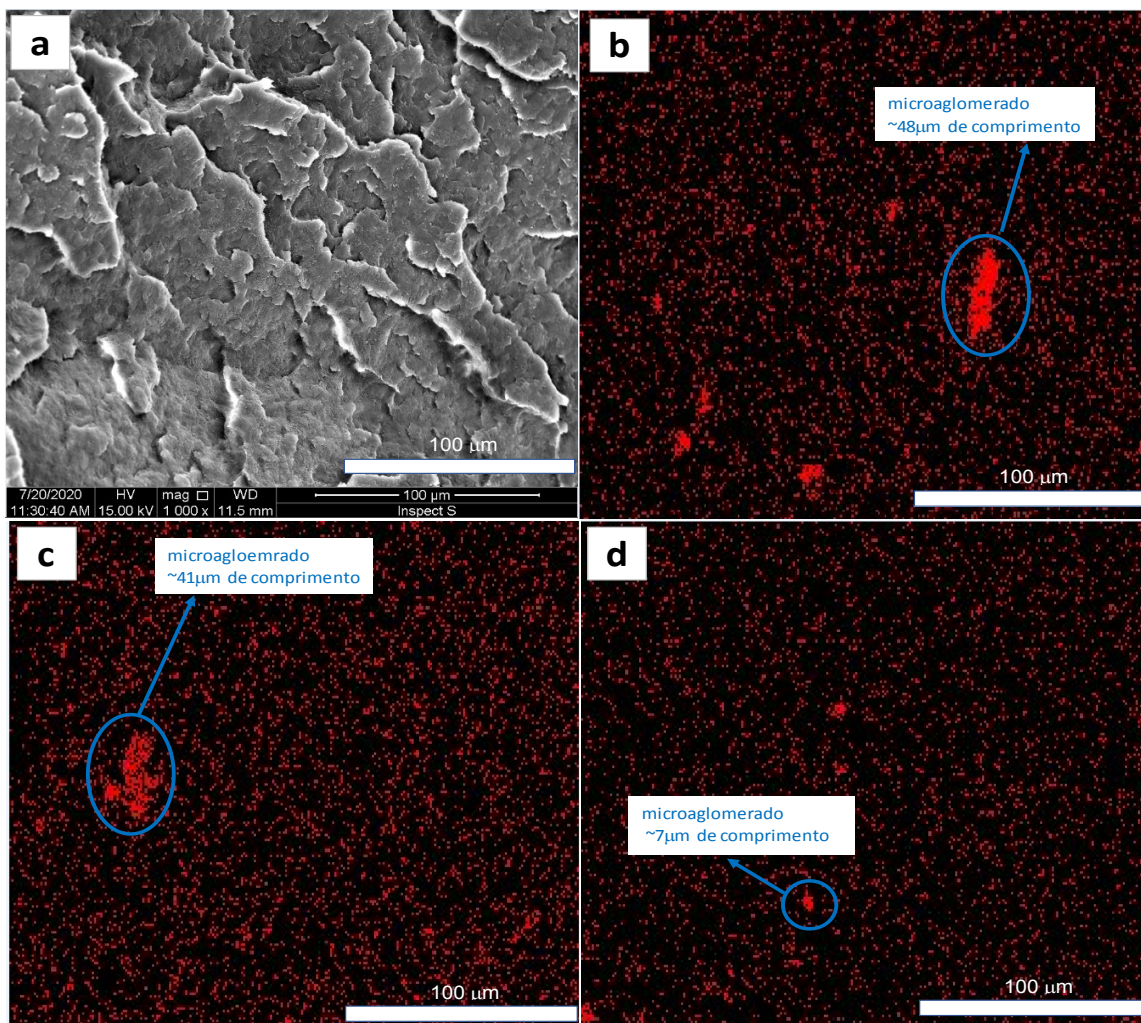


Figura 7.3 - Imagens MEV de superfícies crio-fraturadas das amostras com 1kx de ampliação (a) PEAD puro, (b) PEAD/TN com mapa químico do Mg, (c) PEAD/NTC com mapa químico do Mg, (d) PEAD/NTA com mapa químico do Mg.

De forma geral, as imagens revelam uma distribuição uniforme do magnésio e por consequência dos talcos; no entanto é possível observar algumas regiões com microaglomerados, porém com moderada incidência. A maior incidência de aglomerados ocorreu no compósito formato com TN, sendo alguns deles com até 48 µm de comprimento, compatível com sua condição de pó micrométrico e de baixa ASE. O compósito constituído com NTA apresentou uma dispersão predominantemente homogênea dessa partícula, com raros microaglomerados (comprimento máximo observado de ~7 µm) e com formatos mais arredondados e de menor tamanho. Já o compósito elaborado com NTC apresentou uma condição intermediária entre os dois

compósitos citados. Essa interpretação está em consonância com as observações morfológicas apresentadas na seção 5.1.2 relativas aos talcos em pó.

7.2.3 *Análise dinâmico mecânica*

A figura 7.4 mostra o gráfico do módulo de armazenamento (E') do PEAD puro e de seus compósitos. O parâmetro E' decresceu com aumento da temperatura, devido ao efeito já conhecido provocado pela maior mobilidade das cadeias poliméricas com o incremento da temperatura [1, 16, 122].

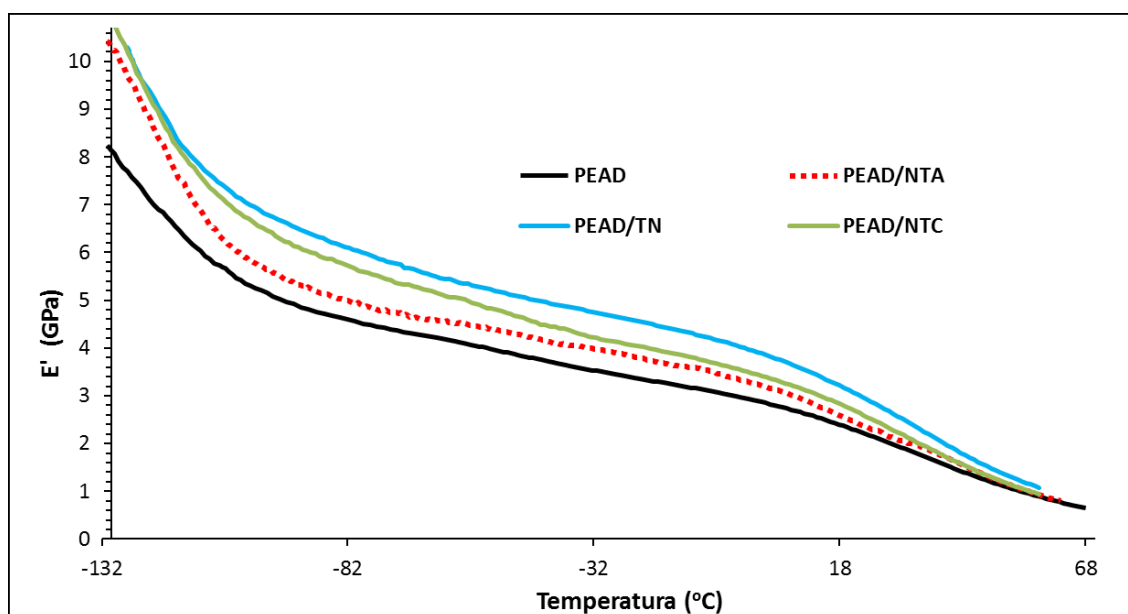


Figura 7.4 - Variação do módulo de armazenamento com a temperatura das compósitos.

Pode ser observado claramente que o módulo de armazenamento (E') do PEAD puro sofreu um aumento apreciável com a incorporação dos talcos, no entanto essa diferença foi reduzida progressivamente com acréscimo da temperatura, sendo pouco expressiva acima de $\sim 40^\circ\text{C}$. Esse comportamento indica que as partículas dos talcos agem como barreiras físicas, que restringem, até certo ponto, à mobilidade molecular desse polímero semicristalino. Verifica-se que o TN foi a partícula mais eficiente para o aprimoramento dessa propriedade, seguido do NTC e do NTA. O resultado mais expressivo do TN no ganho de rigidez do PEAD pode ser atribuído a sua estrutura cristalina protuberante, consistindo de partículas supostamente mais rígidas que as contrapartes sintéticas, além da contribuição do efeito provocado pelo aumento da cristalinidade na matriz

polimérica. Ademais, a boa dispersão geral das partículas dos talcos foi um fator favorável para uma melhor transferência de tensões. Supõem-se ainda, que o TN sendo constituído por plaquetas mais longas e com maior razão aspecto, possivelmente potencializou tal resultado.

O gráfico de $\tan \delta$ em função da temperatura é representado em figura 7.5. As curvas evidenciaram um pico de relaxação dinâmica relativo à transição vítrea do PEAD em torno de -118°C . Na ampla faixa de temperatura de -90 até 30°C , observou-se que a capacidade de amortecimento dos compósitos ficou reduzida quando comparado ao PEAD puro, sendo que no compósito PEAD/NTA esse comportamento foi ligeiramente mais acentuado. Observa-se que a redução de E' foi menos pronunciada que E'' , o que provocou uma redução de $\tan \delta$ ($=E''/E'$). Esses resultados indicam que os talcos atuaram na redução do comportamento viscoso e aumento do elástico. Isso sugere que os talcos retardam a mobilidade das cadeias poliméricas do PEAD, possivelmente por efeito de restrições mecânicas impostas por essas partículas dispersas nesse polímero; sugerindo a formação de compósitos exfoliados e/ou intercalados, face a pouca incidência de aglomerados (especialmente o NTA), o que permite uma melhor transferência de tensões; interpretação amparada pela análise morfológica já relatada.

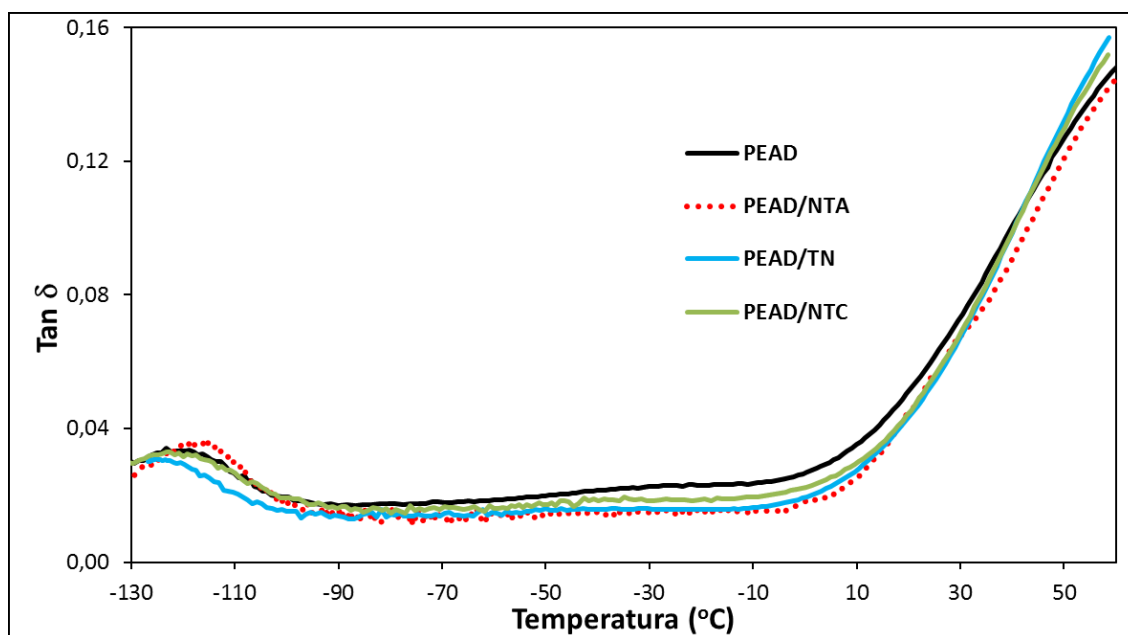


Figura 7.5 - Variação do parâmetro de amortecimento com a temperatura dos compósitos.

7.2.4 Avaliação das propriedades mecânicas

As propriedades de tração e resistência ao impacto do PEAD e seus compósitos são apresentados na tabela 7.4.

Tabela 7.4 - Propriedades mecânicas de tração e impacto dos compósitos.

Amostras	E (MPa)	σ_{\max} (MPa)	ϵ_r (%)	RI (kJ/m ²)
PEAD	426 ± 27	25,3 ± 0,6	158 ± 23	7,1 ± 0,3
PEAD/TN	432 ± 39	23,4 ± 0,7	141 ± 14	6,7 ± 0,2
PEAD/NTC	428 ± 42	23,9 ± 0,3	158 ± 26	6,6 ± 0,2
PEAD/NTA	445 ± 26	24,3 ± 0,2	237 ± 30	6,5 ± 0,1

Verifica-se que o NTA desempenhou um papel de relativo destaque entre os compósitos estudados. Pode ser observado um moderado incremento do módulo de elasticidade, de 4,5%, quando 1% m/m NTA foi incorporado ao PEAD puro; adicionalmente verificou-se um ganho expressivo de 50% no alongamento na ruptura, contra uma leve redução de 3,9% na resistência à tração e de 8,5% na resistência ao impacto. Um destaque deve ser dado ao comportamento de equilíbrio entre rigidez/ductilidade; percebe-se que esse nanocompósito apresentou um ganho significativo na resultante entre essas propriedades, decorrente da adição de uma baixa concentração de NTA, equivalente a 0,52% v/v. O PEAD puro já apresenta uma fratura dúctil, mas com uma resistência à tração e módulo de elasticidade relativamente baixos [32], além de reduzida ductilidade e resistência ao impacto à baixas temperaturas [31]. Os resultados alcançados para o nanocompósito PEAD/NTA demonstram que a ductilidade foi efetivamente aprimorada com a adição do NTA, sem comprometer a rigidez e com uma queda discreta da resistência à tração e da resistência ao impacto.

Quanto a incorporação de TN e do NTC ao PEAD puro, pode ser observado que essas partículas não foram cargas efetivas para o aprimoramento das propriedades de tração e impacto desse polímero, para o conteúdo de carga testado. O módulo de elasticidade do PEAD foi afetado apenas com um discreto incremento de 1,4% e 0,5%, com a adição do TN e NTC, respectivamente. Com relação ao alongamento na ruptura, a adição de TN

promoveu uma queda significativa de 10,8% e o NTC não provocou alteração dessa propriedade. Ambas as cargas também acarretaram queda na resistência à tração, de 7,5% e 5,6% decorrente da adição do TN e NTC, nessa ordem; além de redução de 5,6% na resistência ao impacto para ambas as cargas.

Os resultados da tabela 7.4 foram analisados por ANOVA (fator único) ao nível de confiança de 95%. O efeito da incorporação dos talcos no PEAD não apresentou significância estatística para alterações no módulo de elasticidade. No entanto, o efeito foi representativo estatisticamente para o ganho apresentado no alongamento na ruptura da amostra PEAD/NTA, assim como as quedas exibidas da resistência à tração e da resistência ao impacto de todos compósitos.

É comum, para nanocompósitos poliméricos, ganhos na resistência à tração, em detrimento à tenacidade. Existe uma compreensão que a resistência à tração é uma propriedade mais influenciada por mecanismos de interações polímero-carga. Sabe-se que maiores essas interações resultam em ganhos de adesão, o que normalmente gera melhorias de resistência mecânica, mas, em contrapartida, acompanhada de queda no alongamento na ruptura e na resistência ao impacto [124, 127, 128]. Nesse sentido, pode-se observar uma redução da resistência à tração de todos os compósitos produzidos nesse estudo, indicando uma fraca interação entre o PEAD e os talcos, porém com ganho acentuado na ductilidade do nanocompósito PEAD/NTA. A característica hidrofílica/polar dos talcos sintéticos possivelmente resultou em baixa afinidade química com a matriz apolar do PEAD. Característica contrária ao do talco natural, que apresenta comportamento apolar, mas aparentemente os mecanismos de interação não foram eficientes para esse nível carregado de partículas (0,33% v/v), além do TN apresentar uma baixa ASE.

Os materiais poliméricos são considerados extremamente sensíveis à taxa de deformação devido ao seu caráter viscoelástico. Solicitações mecânicas onde ocorrem elevadas taxas de deformação são observadas sob impacto [93]. Foi verificada uma redução da resistência ao impacto quando os talcos foram incorporados ao PEAD. O decréscimo da resistência ao impacto pode ser atribuído à redução da mobilidade das cadeias poliméricas

nas vizinhanças das partículas de talcos, o que possivelmente limitou a capacidade dessas moléculas em se adaptar a uma taxa rápida de sollicitação mecânica, que resultou em queda dessa propriedade. Além disso, partículas de talco podem atuar como um local de concentração de tensões e agir como um iniciador de microtrincas. A compreensão acima é amparada pelos resultados obtidos dos ensaios DMA.

A figura 7.6 ilustra o comportamento dos compósitos formados pelos três diferentes tipos de talco nas propriedades mecânicas, tendo como base o PEAD puro. Os resultados evidenciam que o NTA é uma carga conveniente para melhoria da ductilidade do PEAD (ganho de 50%), sem comprometimento do módulo de elasticidade e com discreta redução da resistência à tração e da resistência ao impacto.

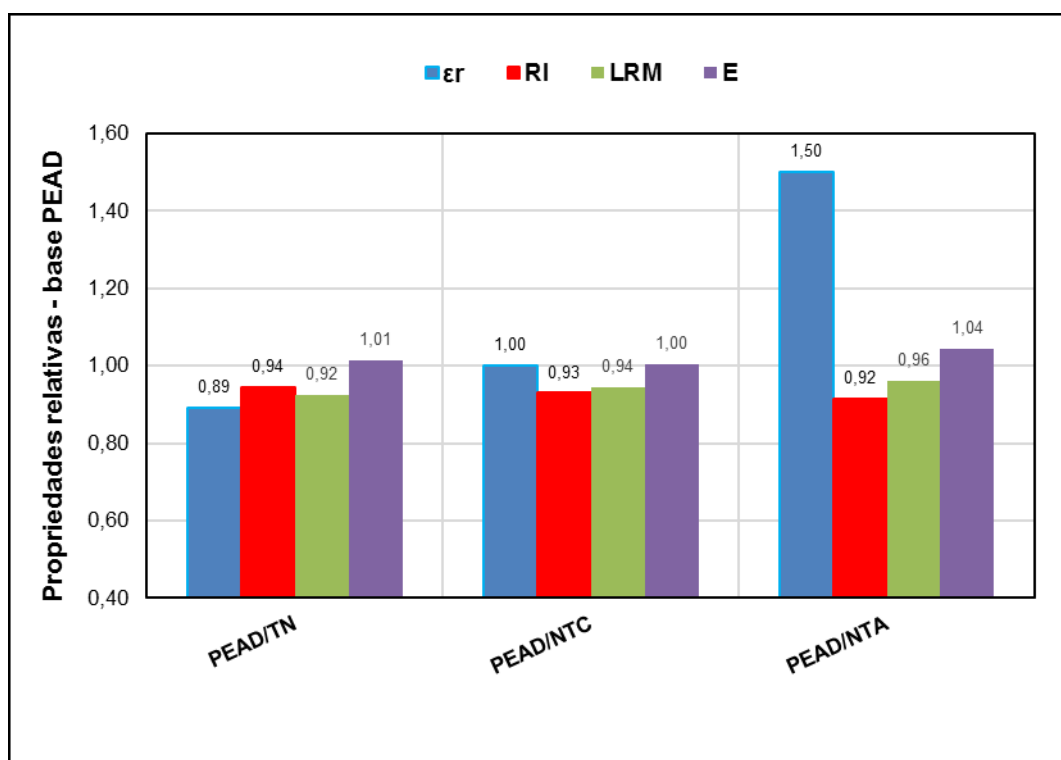


Figura 7.6 – Propriedades relativas de tração e impacto dos compósitos.

Pode-se observar um ganho moderado de rigidez do compósito PEAD/NTA (4,5%). Comportamento que concerne à deformação na região elástica, que pode ser atribuído à boa dispersão da carga NTA na matriz polimérica, caracterizada ainda por apresentar a maior ASE, menor tamanho de partículas e maior fração volumétrica entre as cargas

avaliadas, fatores que provavelmente favoreceram tais resultados. Essas características ampliam a área de contato carga-matriz, e supostamente propiciou uma melhor transferência de tensões, e conseqüentemente reduziu a mobilidade molecular com maior eficiência; resultados também foram evidenciados nos ensaios de DMA, por meio dos incrementos obtidos no módulo de armazenamento e da redução do amortecimento dinâmico.

Para as solicitações na região de deformação plástica, o efeito da adição do NTA foi marcante, com um significativo incremento da ductilidade do PEAD, o que cria um diferencial com relação às cargas inorgânicas convencionais utilizadas em sistemas poliméricos. Nas condições de execução do ensaio de tração, diferentemente do ensaio de impacto, o primeiro sob baixa velocidade de solicitação mecânica, provavelmente o NTA atuou facilitando o deslocamento das moléculas poliméricas, o que confere a essa partícula uma ação lubrificante relevante. Esse comportamento peculiar NTA é provavelmente resultado do baixo ordenamento das camadas empilhadas, mantidas unidas por fracas forças de van der Waals, que permite um deslizamento fácil de camadas sobrepostas, além da baixa adesão PEAD-talco. O NTA difere substancialmente dos demais talcos, por apresentar uma organização cristalina de curto alcance e falhas estruturais, possivelmente resultando em uma partícula pouco rígida. Esses resultados indicam que o NTA é uma carga favorável quando o objetivo principal for o aprimoramento da ductilidade do PEAD e quando alguma perda de resistência à tração e de resistência ao impacto são toleradas. Essa nova característica habilita o PEAD à novas aplicações em que propriedades mecânicas superiores são requeridas, especialmente ductilidade, sem comprometimento da rigidez.

7.3 Conclusões associadas à incorporação de diferentes tipos de talco em PEAD

Compósitos binários de PEAD com uma carga de 1% m/m de TN, NTC e NTA foram preparados por mistura no estado fundido em extrusora dupla rosca seguido de moldagem por injeção. A estabilidade térmica dos compósitos foi moderadamente ampliada na presença dos talcos. O TN atuou como agente nucleante do PEAD, porém esse comportamento não foi observado nos talcos sintéticos. A morfologia dos compósitos binários PEAD/talcos foi investigada por MEV e revelou que as partículas dos talcos sintéticos normalmente se apresentam bem dispersas e profundamente incorporadas ao polímero, enquanto o TN apresentou uma maior incidência de partículas agregadas. Os resultados de DMA mostraram que a adição dos talcos ao PEAD puro provocou aumento apreciável do módulo de armazenamento em uma ampla faixa de temperatura, porém com menor expressividade em regiões de altas temperaturas. As curvas $\tan \delta$ indicaram que comportamento de amortecimento dos compósitos foi reduzido. Os ensaios mecânicos mostraram que os compósitos apresentaram um leve incremento do módulo de elasticidade, em consonância com o módulo de armazenamento. No entanto, os compósitos apresentaram moderada queda da resistência à tração e da resistência ao impacto, enquanto a ductilidade exibiu ganho expressivo para a amostra PEAD/NTA. Os resultados sugerem que o NTA atuou com apreciável relevância como um agente lubrificante interno, facilitando o deslizamento das moléculas poliméricas. Essa pesquisa evidenciou que o NTA, mesmo com um baixo nível de concentração, pode ser usado como uma carga diferenciada, com expressiva efetividade, para aprimoramento da ductilidade e do equilíbrio rigidez/tenacidade do PEAD.

8 Conclusões gerais

As caracterizações realizadas dos pós de talcos permitiram acessar informações físicas, químicas e estruturais das partículas utilizadas na pesquisa. Os talcos sintéticos (NTC e NTA) apresentaram alta ASE, até 80 vezes superior ao talco natural (TN). Os tamanhos médios das partículas do NTA e NTC situaram-se na dimensão submicrométrica, enquanto o TN apresentou-se na condição micrométrica. A análise morfológica mostrou partículas de TN com formato de placas longas sobrepostas e superfície polida, enquanto os talcos sintéticos exibiram partículas menores, uma distribuição mais homogênea e predominância de formas mais arredondadas. A análise de DRX mostrou picos de reflexões característicos para o TN; em contrapartida o NTA não apresentou picos de difração, indicando o seu caráter amorfo; já o NTC exibiu picos pouco intensos e alargados, demonstrando um baixo grau de cristalização. A análise térmica, via TG, mostrou uma alta estabilidade térmica do TN, enquanto o NTC e o NTA apresentaram significativa degradação térmica.

O efeito da incorporação de NTA na estrutura e propriedades do PEAD e de blendas PEAD/EVA foi investigado. A estabilidade térmica dos nanocompósitos foi levemente ampliada na presença do conteúdo de NTA. A morfologia dos nanocompósitos foi examinada por MEV e MET e revelou o NTA bem disperso e profundamente incorporado ao sistema polimérico. Para amostra 50EVA e seu nanocompósito correlato ocorreu mudança de morfologia de mar-ilha para co-contínua. Foi observado refinamento da fase EVA quando NTA foi incorporado à blenda 50EVA. Os resultados de DMA mostraram redução do módulo de armazenamento decorrente incorporação da fase EVA e um comportamento difuso quando o NTA foi adicionado. As curvas $\tan \delta$ indicaram imiscibilidade entre o PEAD e o EVA, e um pico de amortecimento proeminente apresentado pela amostra 50EVA/NTA próximo a T_g do EVA. O módulo de elasticidade em tração apresentou comportamento similar ao verificado para o módulo de armazenamento. Os nanocompósitos apresentaram queda da resistência à tração e da resistência ao impacto, enquanto a ductilidade foi significativamente aprimorada na presença do NTA.

Compósitos binários de PEAD/talcos (TN, NTC e NTA) também foram investigados. A estabilidade térmica dos compósitos foi moderadamente ampliada na presença dos talcos. O TN atuou como agente nucleante do PEAD, porém esse comportamento não foi observado para os talcos sintéticos. A morfologia dos compósitos foi investigada por MEV e revelou que as partículas dos talcos sintéticos normalmente se apresentaram bem dispersas e profundamente incorporadas ao polímero, enquanto o TN apresentou maior incidência de partículas agregadas. Os resultados de DMA mostraram que a adição dos talcos ao PEAD puro provocou aumento apreciável do módulo de armazenamento em uma ampla faixa de temperatura, porém com menor expressividade em regiões de altas temperaturas. As curvas $\tan \delta$ indicaram que comportamento de amortecimento dos compósitos ficou ligeiramente reduzido. Os ensaios mecânicos indicaram que os compósitos apresentaram um leve incremento do módulo de elasticidade. No entanto, os compósitos apresentaram moderada queda da resistência à tração e da resistência ao impacto, enquanto a ductilidade exibiu ganho expressivo para a amostra PEAD/NTA.

Na região de deformação plástica sob tração ocorreram os resultados de maiores destaques do projeto, com ganhos expressivos da ductilidade da matriz polimérica na presença do NTA. O resultado da pesquisa sugere que o NTA atuou com grande eficiência como um agente lubrificante interno, facilitando o deslizamento das moléculas poliméricas, tanto nos compósitos ternários quanto no compósito binário. Um comportamento notável foi verificado para o nanocompósito 50EVA/NTA que manifestou uma característica de super ductilidade e uma alta capacidade de amortecimento, especialmente quando acompanhado da presença de características morfológicas especiais. A pesquisa evidenciou que o NTA, mesmo com um baixo nível de concentração, pode ser usado como uma carga diferenciada, de expressiva efetividade, para melhoria da ductilidade e do equilíbrio rigidez/tenacidade do PEAD e de blendas PEAD/EVA. Essa nova característica habilita o PEAD à novas aplicações em que propriedades mecânicas superiores são requeridas, especialmente ductilidade, assim como qualifica o NTA como um agente lubrificante com potencial de atender requisitos mecânicos de outros sistemas poliméricos.

9 Sugestões para trabalhos futuros

- Substituição dos pós de nanotalcos por hidrogéis carregados com nanopartículas talco para formulação de nanocompósitos poliméricos, como agente lubrificante/plastificante. Essa alteração pode economizar nas etapas de preparação dos nanocompósitos e reduzir as dimensões efetivas das partículas.
- Utilização nanopartículas talco para formulação de nanocompósitos poliméricos, como agente lubrificante/plastificante direcionados aplicações específicas da indústria, como materiais de engenharia com requisitos de alta ductilidade e de alta capacidade de amortecimento, como componentes estruturais de amortecimento para indústria automotiva, civil, petrolífera.

10 Referências

1. Hemlata, Maiti SN (2015) Mechanical, morphological, and thermal properties of nanotalc reinforced PA6/SEBS-g-MA composites. *J Appl Polym Sci* 132:1–10. <https://doi.org/10.1002/app.41381>
2. Chow WS, Mohd Ishak ZA (2015) Polyamide blend-based nanocomposites: A review. *Express Polym Lett* 9:211–232. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2015.22>
3. Gupta B, Lacrampe MF, Krawczak P (2006) Polyamide-6/clay nanocomposites: A critical review. *Polym Polym Compos* 14:13–38. <https://doi.org/10.1177/096739110601400102>
4. Dias G, Prado M, Le Roux C, et al (2018) Analyzing the influence of different synthetic talcs in waterborne polyurethane nanocomposites obtainment. *J Appl Polym Sci* 135:1–8. <https://doi.org/10.1002/app.46107>
5. Norouzi M, Zare Y, Kiany P (2015) Nanoparticles as effective flame retardants for natural and synthetic textile polymers: Application, mechanism, and optimization. *Polym Rev* 55:531–560. <https://doi.org/10.1080/15583724.2014.980427>
6. Zare Y, Garmabi H (2012) Nonisothermal crystallization and melting behavior of PP/nanoclay/CaCO₃ ternary nanocomposite. *J Appl Polym Sci* 124:1225–1233. <https://doi.org/10.1002/app.35134>
7. Vladuta C, Voinea M, Purghel E, Duta A (2009) Correlations between the structure and the morphology of PET-rubber nanocomposites with different additives. *Mater Sci Eng B Solid-State Mater Adv Technol* 165:221–226. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2009.07.004>
8. Zare Y (2016) Study on interfacial properties in polymer blend ternary nanocomposites: Role of nanofiller content. *Comput Mater Sci* 111:334–338. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2015.09.053>
9. Zhu Y jin, Ma Y qiang (2003) Phase separation of a polymer blend driven by oscillating particles. *Phys Rev E - Stat Nonlinear, Soft Matter Phys* 67:415031–415037. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.67.041503>
10. Mallick S, Khatua BB (2011) Morphology and properties of nylon6 and high density polyethylene blends in absence and presence of nanoclay. *J Appl Polym*

- Sci. <https://doi.org/10.1002/app.33580>
11. Pötschke P, Paul DR (2003) Formation of co-continuous structures in melt-mixed immiscible polymer blends. *J. Macromol. Sci. - Polym. Rev.* 43:87–141
 12. Zhou YG, Su B, Turng LS (2016) Fabrication of super-ductile PP/LDPE blended parts with a chemical blowing agent. *J Appl Polym Sci* 133:1–16. <https://doi.org/10.1002/app.44101>
 13. Yuan Q, Shah JS, Bertrand KJ, Misra RDK (2009) On processing and impact deformation behavior of high density polyethylene (HDPE)-calcium carbonate nanocomposites. *Macromol Mater Eng* 294:141–151. <https://doi.org/10.1002/mame.200800300>
 14. Chen Y, Zou H, Liang M, Cao Y (2014) Melting and crystallization behavior of partially miscible high density polyethylene/ethylene vinyl acetate copolymer (HDPE/EVA) blends. *Thermochim Acta* 586:1–8. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.04.007>
 15. Moreira ACF, Cario Júnior FO, Soares BG (2002) Morfologia Co-Contínua na Mistura Poliestireno/Copolímero de Etileno-Acetato de Vinila. *Polímeros* 12:138–146. <https://doi.org/10.1590/s0104-14282002000300005>
 16. Alothman OY (2012) Processing and characterization of high density polyethylene/ethylene vinyl acetate blends with different VA contents. *Adv Mater Sci Eng* 2012:. <https://doi.org/10.1155/2012/635693>
 17. Cui L, Ma X, Paul DR (2007) Morphology and properties of nanocomposites formed from ethylene-vinyl acetate copolymers and organoclays. *Polymer (Guildf)* 48:6325–6339. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.08.040>
 18. Sinha Ray S, Okamoto M (2003) Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing. *Prog Polym Sci* 28:1539–1641. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2003.08.002>
 19. Claverie M, Dumas A, Carême C, et al (2018) Synthetic Talc and Talc-Like Structures: Preparation, Features and Applications. *Chem - A Eur J* 24:519–542. <https://doi.org/10.1002/chem.201702763>
 20. Dumas A, Martin F, Le Roux C, et al (2013) Phyllosilicates synthesis: A way of accessing edges contributions in NMR and FTIR spectroscopies. Example of synthetic talc. *Phys Chem Miner* 40:361–373. <https://doi.org/10.1007/s00269-013->

- 0577-5
21. Mehrjerdi AK, Adl-Zarrabi B, Cho SW, Skrifvars M (2013) Mechanical and thermo-physical properties of high-density polyethylene modified with talc. *J Appl Polym Sci* 129:2128–2138. <https://doi.org/10.1002/app.38945>
 22. Dumas A, Mizrahi M, Martin F, Requejo FG (2015) Local and Extended-Order Evolution of Synthetic Talc during Hydrothermal Synthesis: Extended X-ray Absorption Fine Structure, X-ray Diffraction, and Fourier Transform Infrared Spectroscopy Studies. *Cryst Growth Des* 15:5451–5463. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b01076>
 23. Yousfi M, Livi S, Dumas A, et al (2013) Use of new synthetic talc as reinforcing nanofillers for polypropylene and polyamide 6 systems: Thermal and mechanical properties. *J Colloid Interface Sci* 403:29–42. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.04.019>
 24. Dias G, Prado M, Ligabue R, et al (2018) Synthetic talc as a new platform for producing fluorescent clay polyurethane nanocomposites. *Appl Clay Sci*. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.03.012>
 25. Fiorentino B, Fulchiron R, Bounor-Legaré V, et al (2015) Chemical modification routes of synthetic talc: Influence on its nucleating power and on its dispersion state. *Appl Clay Sci* 109–110:107–118. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.02.026>
 26. Balamurugan GP, Maiti SN (2010) Effects of nanotalc inclusion on mechanical, microstructural, melt shear rheological, and crystallization behavior of polyamide 6-based binary and ternary nanocomposites. *Polym Eng Sci* 50:1978–1993. <https://doi.org/10.1002/pen.21724>
 27. Mano L., Mendes L. (1999) *Introdução a Polímeros*, 2nd ed. Edgard Blucher, São Paulo
 28. Manrich S (2005) *Processamento de Termoplásticos*. Artliber, São Paulo
 29. Canevarolo S (2006) *Ciência dos Polímeros—Um Texto Básico Para Tecnólogos e Engenheiros*, Second
 30. Coutinho FMB, Mello IL, Santa Maria LC de (2003) Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. *Polímeros* 13:01–13. <https://doi.org/10.1590/s0104-14282003000100005>
 31. Guimarães MJOC, Rocha MCG, Coutinho FMB (2002) Polietileno de Alta

- Densidade Tenacificado com Elastômero Metalocênico: 1. Propriedades Mecânicas e Características Morfológicas. *Polímeros* 12:76–84. <https://doi.org/10.1590/s0104-14282002000200006>
32. Liao CZ, Tjong SC (2013) Mechanical and thermal performance of high-density polyethylene/alumina nanocomposites. *J Macromol Sci Part B Phys* 52:812–825. <https://doi.org/10.1080/00222348.2012.733297>
 33. Khatri DK, Han J, Corey R, et al (2015) Laboratory evaluation of installation of a steel-reinforced high-density polyethylene pipe in soil. *Tunn Undergr Sp Technol* 49:199–207. <https://doi.org/10.1016/j.tust.2015.04.013>
 34. Savini G, Oréface RL (2017) Toughening high density polyethylene submitted to extreme ambient temperatures. *J Polym Res* 24:. <https://doi.org/10.1007/s10965-017-1243-2>
 35. Mohan TP, Kanny K (2013) Melt blend studies of nanoclay-filled polypropylene (PP)-high-density polyethylene (HDPE) composites. *J Mater Sci* 48:8292–8301. <https://doi.org/10.1007/s10853-013-7642-9>
 36. Choi YS, Chung MK, Kim JG (2004) Effects of cyclic stress and insulation on the corrosion fatigue properties of thermally insulated pipeline. *Mater Sci Eng A* 384:47–56. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.05.068>
 37. Sun N, Wenzel M, Adams A (2014) Morphology of high-density polyethylene pipes stored under hydrostatic pressure at elevated temperature. *Polymer (Guildf)* 55:3792–3800. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.05.056>
 38. Bremmell KE, Addai-Mensah J (2005) Interfacial-chemistry mediated behavior of colloidal talc dispersions. *J Colloid Interface Sci* 283:385–391. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.09.048>
 39. Dumas A, Martin F, Ferrage E, et al (2013) Synthetic talc advances: Coming closer to nature, added value, and industrial requirements. *Appl Clay Sci* 85:8–18. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.09.006>
 40. Hadal RS, Misra RDK (2004) The influence of loading rate and concurrent microstructural evolution in micrometric talc- and wollastonite-reinforced high isotactic polypropylene composites. *Mater Sci Eng A* 374:374–389. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.03.035>
 41. Leong YW, Bakar MBA, Ishak ZAM, Ariffin A (2005) Effects of filler treatments

- on the mechanical, flow, thermal, and morphological properties of talc and calcium carbonate filled polypropylene hybrid composites. *J Appl Polym Sci* 98:413–426. <https://doi.org/10.1002/app.21507>
42. Makhlof A, Satha H, Frihi D, et al (2016) Optimization of the crystallinity of polypropylene/submicronic-talc composites: The role of filler ratio and cooling rate. *Express Polym Lett* 10:237–247. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2016.22>
 43. Sakthivel S, Pitchumani B (2011) Production of nano talc material and its applicability as filler in polymeric nanocomposites. *Part Sci Technol* 29:441–449. <https://doi.org/10.1080/02726351.2010.510166>
 44. Sánchez-Soto PJ, Wiewióra A, Avilés MA, et al (1997) Talc from Puebla de Lillo, Spain. II. Effect of dry grinding on particle size and shape. *Appl Clay Sci* 12:297–312. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(97\)00013-6](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(97)00013-6)
 45. Yang H, Du C, Hu Y, et al (2006) Preparation of porous material from talc by mechanochemical treatment and subsequent leaching. *Appl Clay Sci* 31:290–297. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2005.10.015>
 46. Ferrage E, Martin F, Boudet A, et al (2002) Talc as nucleating agent of polypropylene: Morphology induced by lamellar particles addition and interface mineral-matrix modelization. *J Mater Sci* 37:1561–1573. <https://doi.org/10.1023/A:1014929121367>
 47. Martin F (2014) Method for preparing a synthetic talc composition from a kerolite composition
 48. Martin F (2008) Method for preparing talcs and compositions comprising synthetic mineral particles containing silicon, germanium and metal
 49. Dumas A (2012) Method for preparing a composition including synthetic inorganic particles
 50. Dumas A (2013) Process for preparing a composition comprising synthetic mineral particles and composition
 51. Nam HJ, Ebina T, Ishii R, et al (2009) Influence of coexistent salt on hydrothermal synthesis of smectite and film-formability of the smectite. *Appl Clay Sci* 46:209–215. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.08.005>
 52. Joncoux-Chabrol K, Bonino JP, Gressier M, et al (2012) Improvement of barrier

- properties of a hybrid sol-gel coating by incorporation of synthetic talc-like phyllosilicates for corrosion protection of a carbon steel. *Surf Coatings Technol* 206:2884–2891. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.12.017>
53. Perlingeiro CAG (2005) Engenharia de processos: análise, simulação, otimização e síntese de processos químicos. Blucher
 54. Liu X, Wu Q (2001) PP / clay nanocomposites prepared by grafting-melt intercalation. 42:10013–10019
 55. Buthainah a, B DR a, Alnuami W, et al (2013) Review article : Applications of Nano- composites in Industrial Systems. *J purity,Utility React Environ* 2:92–114
 56. Mansur H (2014) Nanotecnologia, Nanomaterias e Aplicações - Notas e bibliografias de aulas. Belo Horizonte
 57. Ray SS (2014) Recent trends and future outlooks in the field of clay-containing polymer nanocomposites. *Macromol Chem Phys* 215:1162–1179. <https://doi.org/10.1002/macp.201400069>
 58. Alexandre M, Dubois P (2000) Polymer-layered silicate nanocomposites: Preparation, properties and uses of a new class of materials. *Mater Sci Eng R Reports* 28:1–63. [https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(00\)00012-7](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(00)00012-7)
 59. Tang Y, Hu Y, Wang S, et al (2003) Preparation of poly(propylene)/clay layered nanocomposites by melt intercalation from pristine montmorillonite (MMT). *Polym Adv Technol* 14:733–737. <https://doi.org/10.1002/pat.420>
 60. Krook M, Gällstedt M, Hedenqvist MS (2005) A study on montmorillonite/polyethylene nanocomposite extrusion-coated paperboard. *Packag Technol Sci* 18:11–20. <https://doi.org/10.1002/pts.670>
 61. Okamoto M (1993) Polymer / Clay Nanocomposites
 62. Médéric P, Razafinimaro T, Aubry T, et al (2005) Rheological and structural investigation of layered silicate nanocomposites based on polyamide or polyethylene: Influence of processing conditions and volume fraction effects. *Macromol Symp* 221:75–84. <https://doi.org/10.1002/masy.200550308>
 63. Médéric P, Razafinimaro T, Aubry T (2006) Influence of melt-blending conditions on structural, rheological, and interfacial properties of polyamide-12 layered silicate nanocomposites. *Polym Eng Sci* 46:986–994. <https://doi.org/doi:10.1002/pen.20587>

-
64. Aït Hocine N, Médéric P, Aubry T (2008) Mechanical properties of polyamide-12 layered silicate nanocomposites and their relations with structure. *Polym Test* 27:330–339. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2007.12.002>
 65. Wang D, Bierwagen GP (2009) Sol-gel coatings on metals for corrosion protection. *Prog Org Coatings* 64:327–338. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.08.010>
 66. Ranade A, Nayak K, Fairbrother D, D'Souza NA (2005) Maleated and non-maleated polyethylene-montmorillonite layered silicate blown films: Creep, dispersion and crystallinity. *Polymer (Guildf)* 46:7323–7333. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.04.085>
 67. Karrad S, Lopez Cuesta JM, Crespy A (1998) Influence of a fine talc on the properties of composites with high density polyethylene and polyethylene/polystyrene blends. *J Mater Sci* 33:453–461. <https://doi.org/10.1023/A:1004392318226>
 68. Saxena D, Soundararajan N, Katiyar V, et al (2019) Structural, mechanical, and gas barrier properties of poly(ethylene terephthalate) nanohybrid using nanotalc. *J Appl Polym Sci* 48607:1–12. <https://doi.org/10.1002/app.48607>
 69. Wang G, Zhao G, Dong G, et al (2018) Lightweight and strong microcellular injection molded PP/talc nanocomposite. *Compos Sci Technol* 168:38–46. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2018.09.009>
 70. Beuguel Q, Ville J, Crépin-Leblond J, et al (2015) Elaboration and relationships between structure and rheological properties of microtalc or nanotalc/polyamide composites. *J Appl Polym Sci* 132:8–15. <https://doi.org/10.1002/app.42299>
 71. González I, Eguiazabal JI, Nazabal J (2006) Rubber-toughened polyamide 6/clay nanocomposites. *Compos Sci Technol* 66:1833–1843. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.10.008>
 72. Kusmono, Mohd Ishak ZA, Chow WS, et al (2008) Compatibilizing effect of SEBS-g-MA on the mechanical properties of different types of OMMT filled polyamide 6/polypropylene nanocomposites. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 39:1802–1814. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2008.08.009>
 73. Li Y, Shimizu H (2005) Co-continuous polyamide 6 (PA6)/Acrylonitrile-Butadiene-Styrene (ABS) nanocomposites. *Macromol Rapid Commun* 26:710–

715. <https://doi.org/10.1002/marc.200400654>
74. Chow WS, Abu Bakar A, Mohd Ishak ZA, et al (2005) Effect of maleic anhydride-grafted ethylene-propylene rubber on the mechanical, rheological and morphological properties of organoclay reinforced polyamide 6/polypropylene nanocomposites. *Eur Polym J* 41:687–696. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.10.041>
75. Kelnar I, Rotrekl J, Kotek J, et al (2009) Effect of montmorillonite on structure and properties of nanocomposite with PA6/PS/elastomer matrix. *Eur Polym J* 45:2760–2766. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2009.06.024>
76. Chiu FC, Lai SM, Chen YL, Lee TH (2005) Investigation on the polyamide 6/organoclay nanocomposites with or without a maleated polyolefin elastomer as a toughener. *Polymer (Guildf)* 46:11600–11609. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.09.077>
77. Balakrishnan H, Nematzadeh N, Wahit MU, et al (2014) Epoxidized natural rubber toughened polyamide 6/organically modified montmorillonite nanocomposites. *J Thermoplast Compos Mater* 27:395–412. <https://doi.org/10.1177/0892705712461517>
78. Chabrol K, Gressier M, Pebere N, et al (2010) Functionalization of synthetic talc-like phyllosilicates by alkoxyorganosilane grafting. *J Mater Chem* 20:9695–9706. <https://doi.org/10.1039/c0jm01276a>
79. Duchet J, Gerard JF, Chapel JP, Chabert B (2000) Grafting of alkylchlorosilanes onto silica from solution for adhesion enhancement. *J Adhes Sci Technol* 14:691–718. <https://doi.org/10.1163/156856100742834>
80. Kim DH, Fasulo PD, Rodgers WR, Paul DR (2007) Structure and properties of polypropylene-based nanocomposites: Effect of PP-g-MA to organoclay ratio. *Polymer (Guildf)* 48:5308–5323. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.07.011>
81. Maiti P, Yamada K, Okamoto M, et al (2002) New polylactide/layered silicate nanocomposites: Role of organoclays. *Chem Mater* 14:4654–4661. <https://doi.org/10.1021/cm020391b>
82. Beyer FL, Tan NCB, Dasgupta A, Galvin ME (2002) Polymer-layered silicate nanocomposites from model surfactants. *Chem Mater* 14:2983–2988. <https://doi.org/10.1021/cm011639k>

83. Dikobe DG, Luyt AS (2009) Morphology and properties of polypropylene/ethylene vinyl acetate copolymer/wood powder blend composites. *Express Polym Lett* 3:190–199. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2009.24>
84. (2010) 2010 ASME Boiler and Pressure Vessel Code (BPVC), Section VIII, Division 1: Rules for Construction of Pressure Vessels, Includes 2011 Addenda Reprint. ASME Int
85. Lowell S, Shields JE (1991) Powder Surface Area and Porosity. Springer Netherlands
86. Brandão P (2016) Métodos de Instrumentação e Análise - Notas e bibliografias de aulas. Belo Horizonte
87. Merkus HG (2009) Particle Size Measurements Fundamentals, Practice, Quality. Springer, [London]
88. Echlin P (2009) Handbook of Sample Preparation for Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis
89. Mansur H (2017) Análise e caracterização de superfícies e interfaces - Anotações e bibliografias de aulas. Belo Horizonte
90. Cullity, B.D; Stock S. (2014) Elements of X-Ray Diffraction, Third. Pearson
91. Skoog, Douglas A.; Holler, F. James; Crouch SR (2018) Principles of Instrumental Analysis, seventh. Cengage Learning
92. Mendes I (2016) Tópicos em Química Inorgânica Avançada A - Experimentos Básicos de Infravermelho - Notas e bibliografias de aula
93. Canevarolo S (2004) Técnicas De Caracterização de Polímeros
94. Wunderlich B (1976) Macromolecular Physics, 1st ed. Academic Press, New York
95. Sawyer LC, Grubb D, Meyers G (2008) Polymer microscopy: Third edition. *Polym Microsc* Third Ed 1–540. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-72628-1>
96. Han CD (2007) Rheology and Processing of Polymeric Materials. Oxford University Press
97. Menard HP (2008) Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction, SECOND. CRC PRESS
98. Oréfice R (2014) Processamento de Polímeros - Notas e bibliografias de aulas. Belo Horizonte
99. Grellman W, Seidler S (2014) Polymer Solids and Polymer Melts–Mechanical and

Thermomechanical Properties of Polymers

100. Swallowe GM at all (1999) Mechanical Properties and Testing of Polymers: An A–Z Reference
101. ASTM-D638-14 (2014) Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. ASTM Stand
102. ASTM-D256-18 (2018) Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics 1. Astm D256. <https://doi.org/10.1520/D0256-10R18>
103. Beuguel Q, Ville J, Crepin-Leblond J, et al (2017) Influence of formulation on morphology and rheology of polypropylene/polyamide blends filled with nanoclay mineral particles. *Appl Clay Sci* 147:168–175. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.07.031>
104. Gibertoni C (2004) Desenvolvimento de um novo fundente para substituir o feldspato em composições de grês porcelanato. Universidade Federal de São Carlos
105. Camara AL (2003) Uso de talco nacional como aditivo adsorvente de piches e materiais pegajosos no processo de fabricação do papel Uso de talco nacional como aditivo adsorvente de piches e materiais pegajosos no processo de fabricação do papel. Universidade Federal de Minas Gerais
106. Cruz MC (2008) Avaliação do Comportamento Reológico e Propriedades Mecânicas Contendo Partículas de Talco Obtidas por Diferentes Rotas de Processamento. Universidade Federal de Minas Gerais
107. Pontes IF, Almeida SLM de (2005) Talco. *Rochas e Minerais Ind – CETEM/2005* 607–628
108. Dos Santos LM, Ligabue R, Dumas A, et al (2015) New magnetic nanocomposites: Polyurethane/ Fe₃O₄-synthetic talc. *Eur Polym J* 69:38–49. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.05.026>
109. Petit S, Martin F, Wiewiora A, et al (2004) Crystal-chemistry of talc: A near infrared (NIR) spectroscopy study. *Am Mineral* 89:319–326. <https://doi.org/10.2138/am-2004-2-310>
110. Hazwani Dzulkafli H, Ahmad F, Ullah S, et al (2017) Effects of talc on fire retarding, thermal degradation and water resistance of intumescent coating. *Appl*

- Clay Sci 146:350–361. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.06.013>
111. Hull TR, Price D, Liu Y, et al (2003) An investigation into the decomposition and burning behaviour of Ethylene-vinyl acetate copolymer nanocomposite materials. *Polym Degrad Stab* 82:365–371. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(03\)00214-3](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(03)00214-3)
112. Dlamini DS, Mishra SB, Mishra AK, Mamba BB (2011) Ethylene Vinyl Acetate and Polycaprolactone-Organoclay Nanocomposite: Thermal, Mechanical and Morphological Properties. *J Inorg Organomet Polym Mater* 21:229–236. <https://doi.org/10.1007/s10904-011-9460-3>
113. Boyron O, Marre T, Delauzun A, et al (2019) An Advanced Technique for Linear Low-Density Polyethylene Composition Determination: TGA–IST16–GC–MS Coupling. *Macromol Chem Phys* 220:1–9. <https://doi.org/10.1002/macp.201900162>
114. Gilman JW, Jackson CL, Morgan AB, et al (2000) Flammability Properties of Polymer–Layered-Silicate Nanocomposites. *Polypropylene and Polystyrene Nanocomposites* †. *Chem Mater* 12:1866–1873. <https://doi.org/10.1021/cm0001760>
115. Rybníkář F (1989) Orientation in composite of polypropylene and talc. *J Appl Polym Sci* 38:1479–1490. <https://doi.org/10.1002/app.1989.070380806>
116. Mehrabzadeh M, Kamal MR (2004) Melt processing of PA-66/clay, HDPE/clay and HDPE/PA-66/clay nanocomposites. *Polym Eng Sci* 44:1152–1161. <https://doi.org/10.1002/pen.20108>
117. Wang Y, Na B, Fu Q (2003) Super polyolefin blends achieved via dynamic packing injection molding: Morphology and properties. *Chinese J Polym Sci (English Ed)* 21:505–514
118. Lee S, Kim M, Song HY, Hyun K (2019) Characterization of the Effect of Clay on Morphological Evaluations of PLA/Biodegradable Polymer Blends by FT-Rheology. *Macromolecules* 52:7904–7919. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b00800>
119. Komalan C, George KE, Kumar PAS, et al (2007) Dynamic mechanical analysis of binary and ternary polymer blends based on nylon copolymer/EPDM rubber and EPM grafted maleic anhydride compatibilizer. *Express Polym Lett* 1:641–653. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2007.88>

120. Huang NH, Chen ZJ, Yi CH, Wang JQ (2010) Synergistic flame retardant effects between sepiolite and magnesium hydroxide in ethylene-vinyl acetate (EVA) matrix. *Express Polym Lett* 4:227–233. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2010.29>
121. Padhi S, Achary PGR, Nayak NC (2017) Mechanical and morphological properties of halloysite nanotubes filled ethylene-vinyl acetate copolymer nanocomposites. *Indian J Chem Technol* 24:184–191. <https://doi.org/10.1515/nano.0036.00085>
122. Sewda K, Maiti SN (2013) Dynamic mechanical properties of high density polyethylene and teak wood flour composites. *Polym Bull* 70:2657–2674. <https://doi.org/10.1007/s00289-013-0941-0>
123. John B, Varughese KT, Oommen Z, et al (2003) Dynamic mechanical behavior of high-density polyethylene/ethylene vinyl acetate copolymer blends: The effects of the blend ratio, reactive compatibilization, and dynamic vulcanization. *J Appl Polym Sci* 87:2083–2099. <https://doi.org/10.1002/app.11458>
124. Kuila T, Khanra P, Mishra AK, et al (2012) Functionalized-graphene/ethylene vinyl acetate co-polymer composites for improved mechanical and thermal properties. *Polym Test* 31:282–289. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2011.12.003>
125. Bretas RES, D'Ávila MA (2005) Reologia de polímeros fundidos. EdUFSCar
126. Joseph S, Focke WW (2016) Polyvinyl Alcohol-Modified Pithecellobium Clypearia Benth Herbal Residue Fiber Polypropylene Composites. *Polym Compos* 37:915–924. <https://doi.org/10.1002/pc>
127. Xiang F, Wu J, Liu L, et al (2011) Largely enhanced ductility of immiscible high density polyethylene/polyamide 6 blends via nano-bridge effect of functionalized multiwalled carbon nanotubes. *Polym Adv Technol* 22:2533–2542. <https://doi.org/10.1002/pat.1796>
128. Sánchez-Valdes S, Méndez-Nonell J, Medellín-Rodríguez FJ, et al (2009) Effect of PEGMA/amine silane compatibilizer on clay dispersion of polyethylene-clay nanocomposites. *Polym Bull* 63:921–933. <https://doi.org/10.1007/s00289-009-0170-8>
129. Rybníkář F (1982) Character of crystallization nuclei in isotactic polypropylene. *J Appl Polym Sci* 27:1479–1486. <https://doi.org/10.1002/app.1982.070270507>

130. Rybnikar F (1981) Interactions in the system polyethylene-solid filler. *J Macromol Sci - Phys* B19:1–11

11 Apêndice A

Estudos exploratórios iniciais foram realizados com concentrações dos talcos de 0,5%, 1% e 5% m/m e o conteúdo de EVA variando de 3 a 50% m/m. As figuras 11.1, 11.2 e 11.3 mostram os resultados das propriedades de tração dos compósitos ternários PEAD/EVA/talcos produzidos e comparados com o PEAD puro.

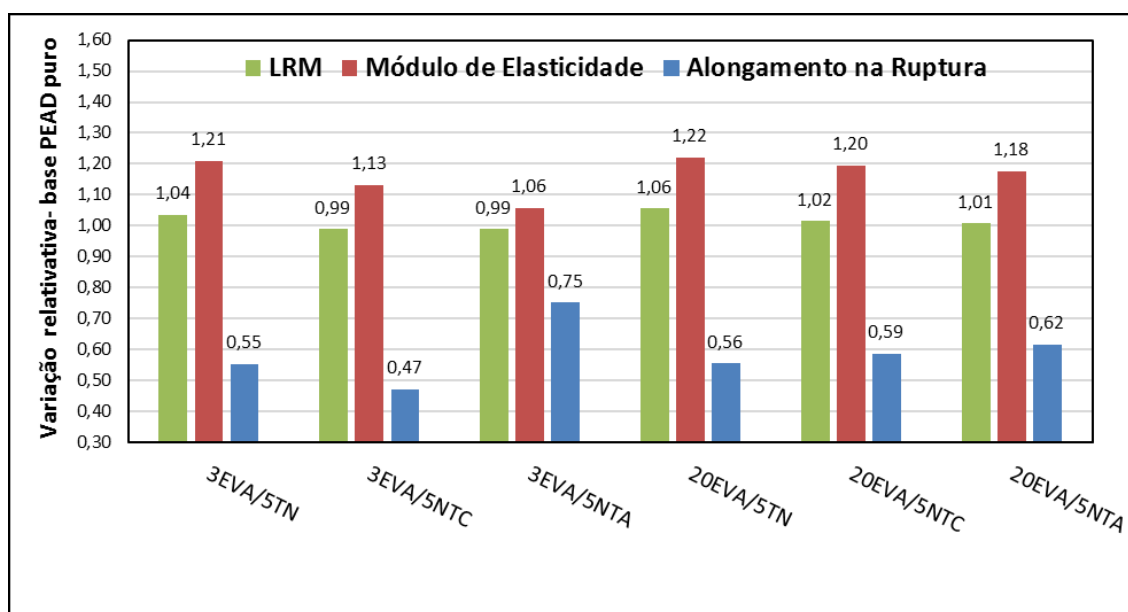


Figura 11.1 - Ensaio inicial de tração - propriedades relativas de tração com 5% m/m de talcos.

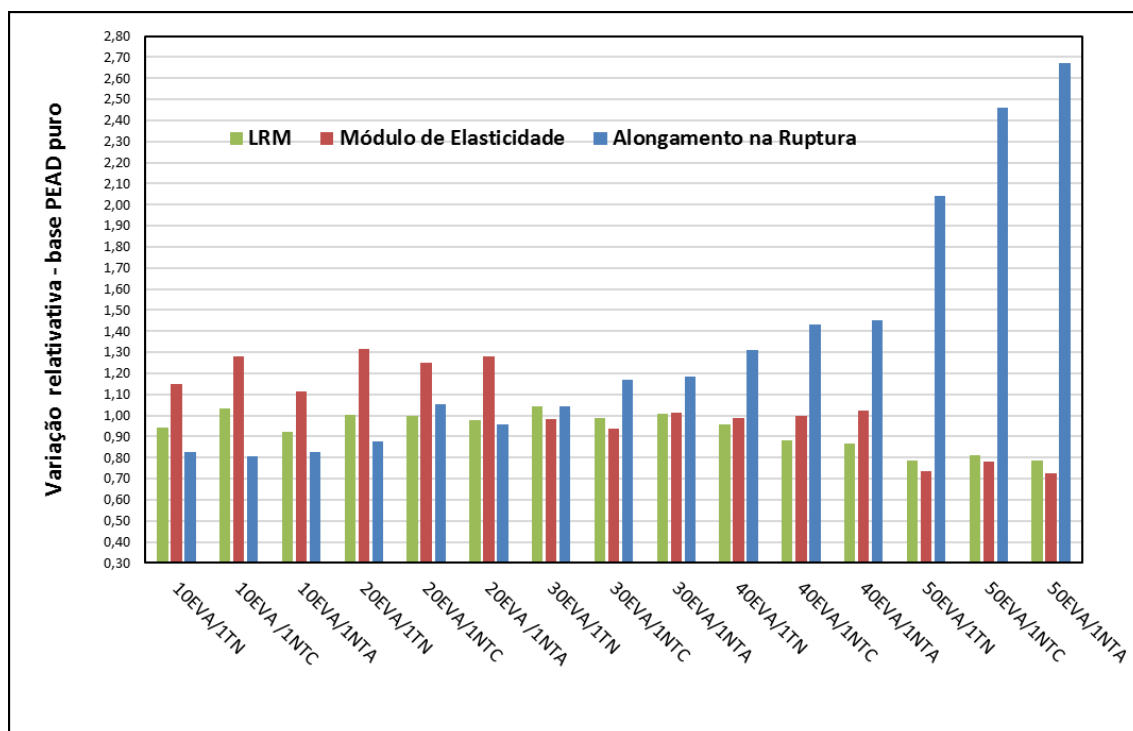


Figura 11.2 - Ensaios iniciais de tração - propriedades relativas de tração com 1% m/m de NTA.

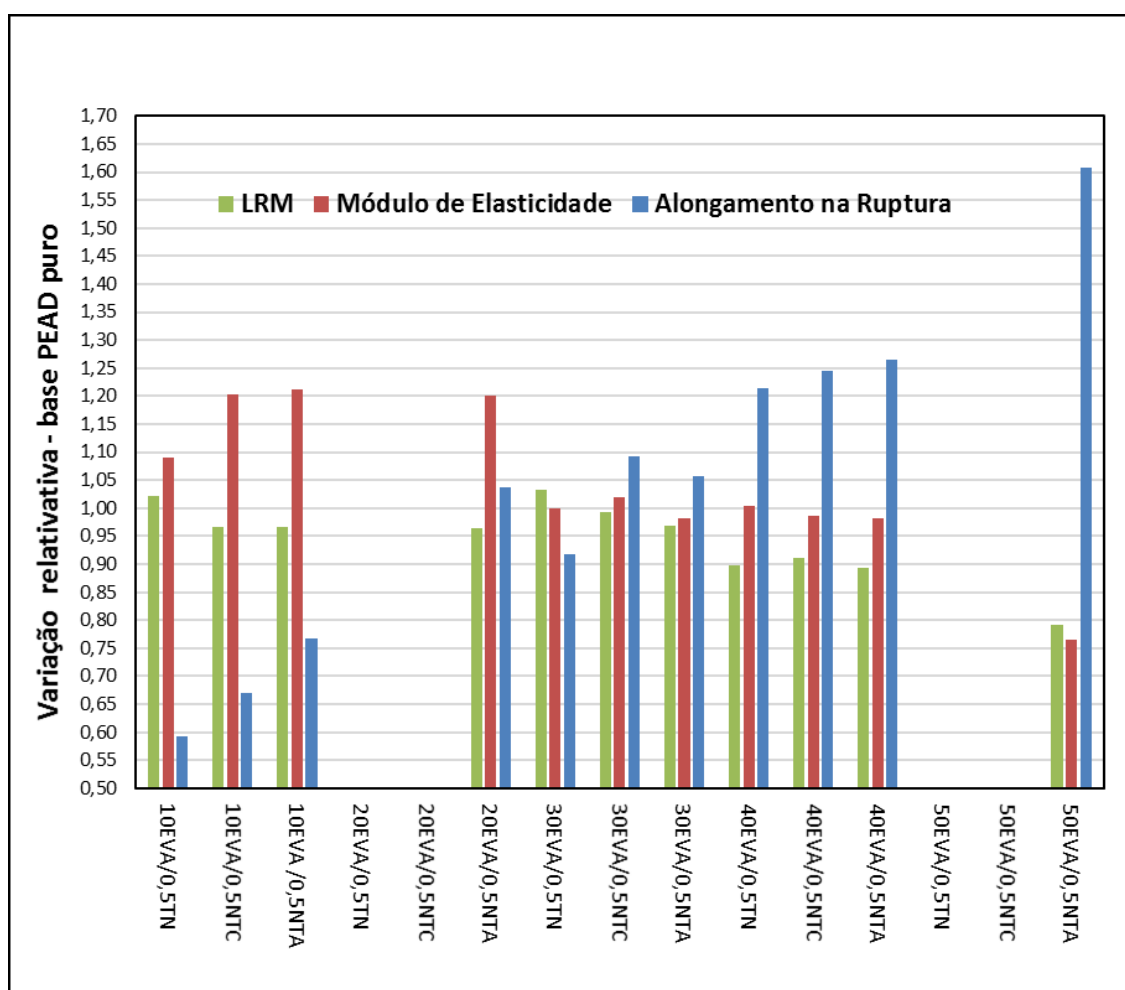


Figura 11.3 - Ensaios iniciais de tração - propriedades relativas de tração com 0,5% m/m de talcos.

Os resultados iniciais indicaram ganhos de 6 a 22% no módulo de elasticidade com incorporação de 5% m/m dos talcos, a resistência à tração foi pouco afetada, mas ocorreu queda significativa de ductilidade; o alongamento na ruptura foi reduzido de forma expressiva de 25 a 53% ; resultados típicos de microcompósitos.

A incorporação de 1% m/m dos talcos resultou em ganhos expressivos de ductilidade para as amostras com conteúdo de EVA de 30 a 50%, com destaque para amostra 50EVA/NTA. A formulação com 1% m/m de talcos se mostrou muito promissora quanto ao equilíbrio das propriedades rigidez/resistência/ductilidade.

As amostras com adições de 0,5% m/m de talcos, no geral, se mostraram efetivas para melhoria do módulo de elasticidade para baixos conteúdos de EVA, mas com reduções

moderadas de rigidez e resistência. Para amostras com conteúdos de EVA de 30 a 50% predominou ganhos significativos de ductilidade, porém em menor magnitude que amostras carregadas com 1% m/m de talcos.

12 Apêndice B

No estágio inicial da pesquisa também foram explorados os parâmetros de tração de outros polímeros e de blendas com PEAD com conteúdos acima de 50% m/m de EVA. Os resultados exploratórios são mostrados na tabela 12.1.

Tabela 12.1 - Propriedades de tração de outros polímeros e de blendas ricas em EVA.

Amostras	σ_{\max} (MPa)	E (MPa)	ϵ_r (%)	CPs (n)
50EVA	14,9	213	318	9
50EVA/1NTA	11,4	155	765	18
60EVA	10,6	131	617	5
70EVA	9,6	102	427	5
80EVA	8,1	75	439	5
90EVA	8,3	41	376	2
EVA	7,9	24	347	2
PEBD	8,2	54	204	5
PEBDL	9,8	129	226	5
PP	19,9	344	137	5
PEAD	25,3	426	158	7

Os dados apresentados na tabela 12.1 indicam que a amostra 50EVA/NTA supera todas as demais amostras em termos de ductilidade e ainda exibe rigidez e resistência em níveis relativamente atrativos. Os resultados evidenciam o potencial do NTA como carga de alta efetividade para melhoria da deformabilidade do PEAD, especialmente quando esse polímero é combinado com EVA.

13 Apêndice C

A tabela 13.1 ilustra a planilha de cálculos desenvolvida em Excel para preparação das misturas por extrusora. A preparação envolveu 2 estágios, sendo o primeiro constituído da preparação de um lote *masterbatch* de EVA/talco; num segundo estágio ocorreu a mistura final do *masterbatch* com o PEAD e EVA extra. A planilha propiciou confiabilidade, padronização e rastreabilidade dos cálculos para obtenção compósitos com a composição desejada.

Tabela 13.1 - Planilha de cálculo da carga para a extrusora – exemplo para amostra 50EVA/NTA.

Master Batch (MB)				Qde Desejada		
%		(g)				364
Talco	2,50%	5,00		Talco	1,00%	3,64
EVA	97,50%	195,00		EVA + PEAD	99,00%	360,36
PEAD	0,00%	0,00	→			
Total	100,00%	200,00		Total	100,00%	364,00
	relação	39,0				
Matrix Polimerica				Dosagem na extrusora		
					(g)	
EVA	50%		→	MB	145,60	
PEAD	50%			EVA do MB	141,96	
				EVA extra	38,22	
				PEAD	180,18	
Total	100%			Total	364,00	
				Composição final		
					(g)	%(m/m)
				Talco	3,64	1,00%
				EVA	180,18	49,50%
				PEAD	180,18	49,50%
				Total	364,00	100%