

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

CLAUDIA BAUER VISENTINI

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE NANOCOMPÓSITOS DE EVA OBTIDOS
ATRAVÉS DE ARGILA ORGANOMODIFICADA E GLICEROL**

Porto Alegre, 2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

CLAUDIA BAUER VISENTINI

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE NANOCOMPÓSITOS DE EVA OBTIDOS
ATRAVÉS DE ARGILA ORGANOMODIFICADA E GLICEROL**

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Trabalho de Conclusão de Curso - QUI” do Curso de Química, como requisito parcial para a obtenção do grau de Químico Industrial.

Prof(a). Dr(a). Raquel Mauler
Orientador

Prof(a). Dr(a). Suzana Liberman
Co-orientador

Porto Alegre, 2012

Agradeço à Prof^ª. Dra. Raquel Mauler pela orientação e ensinamentos, à Prof^ª. Dra. Susana Liberman pela co-orientação, confiança e suporte, à Braskem S.A. pelo material fornecido e ao senhor Mauro Alfredo Soto Oviedo pelas informações e pelo apoio à pesquisa. Também agradeço à Dra. Kelly Silva dos Santos pela imensa ajuda e ensinamentos, ambos essenciais para o desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

Este trabalho tem como objetivos a obtenção de nanocompósitos de poli(etileno-co-acetato de vinila) e argilas montmorilonitas organomodificadas, com e sem glicerol e a avaliação da influência do glicerol nas propriedades finais desses materiais, além da realização de uma análise de custos para a comercialização desses nanocompósitos na indústria de cabos elétricos. Foram processados, em uma extrusora reativa, nanocompósitos de EVA com 2% e 5% m/m de argila Cloisite 20A e argila Cloisite 30B, com e sem a inserção de 1% de glicerol. A caracterização foi realizada por análise termogravimétrica (TGA), ensaios de tração, testes de flamabilidade, microscopia eletrônica de transmissão (MET), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de Raio X. As análises de TGA mostraram que os nanocompósitos 2C20A/GLI e 5C30B/GLI apresentaram uma maior estabilidade térmica que os demais. Nos ensaios de tração as amostras com glicerol obtiveram um aumento na deformação de ruptura e apesar de sofrerem uma perda no módulo elástico, apresentaram-se mais tenazes do que as demais amostras. Nos testes de flamabilidade, os nanocompósitos não sofreram gotejamento e apenas os que possuíam 5% de argila sofreram uma diminuição na propagação da chama. Na microscopia eletrônica de transmissão, as amostras 2C20A e 2C30B/GLI apresentaram uma morfologia dispersa e parcialmente esfoliada. Na análise de Raio-X verificou-se a intercalação das cadeias do EVA entre as lamelas de argila dos nanocompósitos analisados (2C20A, 2C20A/GLI e 5C30B/GLI). A inserção de glicerol no sistema OMMT/EVA é promissor, pois provoca um efeito positivo nas propriedades dos nanocompósitos, no entanto ainda são necessárias mais investigações, principalmente a realização de análises de MET, imprescindível no estudo de esfoliação e dispersão de argilas em matrizes poliméricas.

Palavras-chave: EVA. Glicerol. Nanocompósitos. Argila.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química do poli(etileno-acetato de vinila). Onde m diminui e n aumenta com o aumento do teor de acetato de vinila.

Figura 2 - Variação da temperatura de fusão e cristalização do EVA em função do teor de acetato de vinila (BHOUMICK, 1998).

Figura 3 - Estrutura da montmorilonita (SANTOS, 2007).

Figura 4 - MMT modificada com sais de amônio (SANTOS, 2007).

Figura 5- Estrutura química do glicerol.

Figura 6 - Reação de transesterificação (produção de biodiesel e glicerol).

Figura 7 - Graus de dispersão da argila no polímero: a) microcompósito de fase separada b) nanocompósito “preso” c) nanocompósito intercalado d) nanocompósito esfoliado (MARINI, 2010).

Figura 8 - Mecanismo de retardância de chama para os nanocompósitos de polímero/argila OMMT (KILIARIS, 2010).

Figura 9 - Matriz de recobrimento de fios e cabos elétricos: (a) matriz de alta pressão, (b) matriz tipo tubular (Brasken, A. R. et al).

Figura 10 - Estrutura química dos modificadores orgânicos das argilas Cloisite 20A e 30B, onde os substituintes T e HT significam cadeia de ácido graxo (65% de C18, 30% C16 e 5% de C14) com 40% de cadeias monoinsaturadas e cadeia de ácido graxo hidrogenada, respectivamente (CERVANTES, 2007).

Figura 11 - Típico corpo de prova para ensaio de tração.

Figura 12 - Esquema para o teste de flamabilidade.

Figura 13 - Nanocompósitos de EVA: (a) 20A 5%, (b) 20A 5% Glicerol, (c) 20A 2% e (d) 20A 2% Glicerol.

Figura 14 - Nanocompósitos de EVA: (a) 30B 2%, (b) 30B 2% Glicerol, (c) 30B 5% e (d) 30B 5% Glicerol.

Figura 15 - Micrografia de transmissão do nanocompósito 2C20A. Onde (b) corresponde ao aumento de 50% da área interna do quadrado vermelho em (a).

Figura 16 - Micrografia de transmissão do nanocompósito 5C30B/GLI.

Figura 17 - MEV do EVA puro.

Figura 18 - MEV da amostra 2C20A.

Figura 19 - MEV da amostra 2C20A/GLI.

Figura 20 - MEV da amostra 5C20A.

Figura 21 - MEV da amostra 5C30B, onde a imagem no interior dos círculos se refere às partículas de argila.

Figura 22 - MEV da amostra 5C30B/GLI, onde a imagem no interior do círculo se refere às partículas de argila.

Figura 23 - Difractogramas dos nanocompósitos 2C20A e 2C20A/GLI, e da argila Cloisite 20A.

Figura 24 - Difractogramas dos nanocompósitos 5C30B e 5C30B/GLI, e da argila Cloisite 30B.

Figura 25 - Termograma das amostras de nanocompósitos e do EVA puro.

Figura 26 - Curvas de TGA (a) e DTGA (b) das argilas Cloisite 20A e 30B.

Figura 27 - Termograma das amostras 2C20A/GLI, 5C30B/GLI e do EVA puro.

Figura 28 - Curvas de DTGA para as amostras 2C20A/GLI, 5C30B/GLI e de EVA puro.

Figura 29 - Termograma dos nanocompósitos com glicerol e do EVA puro.

Figura 30 - Gráfico comparativo tensão versus deformação.

Figura 31 - Módulo elástico e desvio padrão das amostras.

Figura 32 - Tenacidade (área sob a curva) das amostras.

Figura 33 - Aparência dos corpos de prova durante o teste de flamabilidade: (a) EVA, (b) 5C20A e (c) 5C30B.

Figura 34 - Esquema de uma linha de extrusão para a produção de nanocompósitos, onde 1 é uma extrusora reativa, 2 é uma banheira de resfriamento, 3 é um granulador e 4 é uma peneira vibratória (adaptado de Linha de Extrusão PP/PEAD/PS/ABS).

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Influência do teor de VA na Tg.

Tabela 2 - Propriedades físicas e mecânicas do EVA em função do teor de acetato de vinila (BOUMICK, 1998).

Tabela 3 - Processamento do EVA em função do seu índice de fluidez (BHOUMICK, 1998).

Tabela 4 - Propriedades físico-químicas do glicerol.

Tabela 5 - Cálculo das distâncias interplanares dos nanocompósitos EVA/C20A.

Tabela 6 - Cálculo das distâncias interplanares dos nanocompósitos 5C30B e 5C30B/GLI e da argila Cloisite 30B.

Tabela 7 - Temperaturas de perda de 10 e 50% de massa.

Tabela 8. Resultados do ensaio de tração.

Tabela 9 - Custos de produção dos nanocompósitos 5C30B/GLI e 2C20A/GLI.

Tabela 10 - Margem de contribuição, preços de venda e custos de produção do EVA e dos nanocompósito 5C30B/GLI e 2C20A/GLI.

LISTA DE SIGLAS

MMT - Argila montmorilonita

OMMT – Argila montmorilonita organomodificada

EVA - Poli(etileno-co-acetato de vinila)

VA – Acetato de vinila

EPR - Etileno-propileno

XLPE - Polietileno reticulado

PVC - Cloreto de polivinila

XLPE - Polietileno reticulado

LDH - Layered Double Hydroxide

MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

TGA - Análise termogravimétrica

DTGA- Derivada da análise termogravimétrica

MC - Margem de Contribuição

η - Ordem de difração

λ - Comprimento de onda da radiação incidente

d – Espaço interplanar

θ - Ângulo de difração

SUMÁRIO

1.	APRESENTAÇÃO.....	10
2.	ESTADO DA ARTE.....	12
2.1	POLI (ETILENO-CO-ACETATO DE VINILA).....	12
2.2	MONTMORILONITA (MMT).....	14
2.3	GLICEROL.....	15
2.4	COMPÓSITOS.....	17
2.5	NANOCOMPÓSITOS DE ARGILA MMT.....	17
3.	SITUAÇÃO ATUAL.....	20
4.	OBJETIVOS.....	23
5.	PROPOSTA TECNOLÓGICA.....	24
6.	METODOLOGIA.....	25
6.1	MATERIAIS.....	25
6.2	OBTENÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS.....	25
6.3	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	26
6.3.1	Preparação das amostras.....	26
6.3.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	27
6.3.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	27
6.3.5	Análise termogravimétrica (TGA).....	29
6.3.6	Ensaio de Tração.....	29
6.3.7	Avaliação da propagação de chama nos nanocompósitos de EVA.....	31
7.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	32
7.1	CARACTERÍSTICAS FÍSICAS.....	32
7.2	MORFOLOGIA DOS NANOCOMPÓSITOS DE EVA.....	33
7.2.1	Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	33
7.2.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	34
7.2.3	Difração de Raios- X.....	37

7.3 ESTABILIDADE TÉRMICA DOS NANOCOMPÓSITOS: ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS (TGA) .	38
7.4 PROPRIEDADES MECÂNICAS: ENSAIOS DE TRAÇÃO	42
7.5 AVALIAÇÃO DA PROPAGAÇÃO DE CHAMA NOS NANOCOMPÓSITOS DE EVA.....	44
7.8 ANÁLISE DE CUSTOS	46
8. CONCLUSÕES.....	48
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	49

1. APRESENTAÇÃO

Os materiais nanocompósitos de matriz polimérica, obtidos a partir de argilas organomodificadas vêm sendo amplamente estudados nos últimos anos. As lamelas dessas argilas se encontram em escala nanométrica e conseqüentemente apresentam alta interação com a matriz. Portanto, pequenas quantidades de carga, de 2 a 5 % em peso, são suficientes para promover grandes melhoras nas propriedades anti-chamas, térmicas, mecânicas e de permeação de um polímero. No entanto, para se obter esse ganho nas propriedades é necessária uma boa esfoliação da argila e dispersão de suas lamelas, o que não é muito fácil e é visto como um desafio nos estudos científicos.

Alguns fatores importantes devem ser considerados para se obter um nanocompósito com morfologia dispersa e esfoliada: Condições de processamento (temperatura, tempo de residência e perfil de cisalhamento da rosca), polaridade do polímero, tipo de modificador da argila, área superficial e espaçamento basal da argila.

Com o intuito de avaliar os efeitos das variáveis citadas acima na dispersão e esfoliação das partículas de argila, é que vem se investigando o processamento de nanocompósitos com diferentes tipos de polímeros e com argilas com diferentes tipos de organomodificadores. Em alguns casos, principalmente no caso de polímeros apolares, se investiga também a inserção de agentes compatibilizantes polares para promover uma melhor interação entre o polímero e a argila.

As argilas OMMT mais utilizadas são as modificadas com sais de amônio quaternário. Os cátions metálicos naturais que se encontram entre as lamelas dessas argilas são substituídos por cátions de amônio. Esses cátions possuem grupos alquila, funcionalizados ou não, ligados ao átomo de nitrogênio, logo são surfactantes e têm a função de aumentar o espaçamento basal da argila (facilitando a difusão do polímero) e melhorar a dispersão e esfoliação da mesma através das interações entre polímero-modificador-argila.

Nos últimos anos o poli(etileno-co-acetato de vinila) – EVA vem sendo amplamente utilizado como revestimento para cabos elétricos. Os termoplásticos e termofixos até então convencionalmente utilizados para esse fim são caracterizados por emitirem grandes quantidades de fumaça e gases tóxicos, como o gás clorídrico liberado pelo PVC, quando em processo de queima. Além disso, os termofixos (XLPE e EPR) são classificados como grandes propagadores de chama. Logo, é devido à ausência de compostos halogenados e às

boas propriedades mecânicas que o EVA vem ganhando espaço nesse tipo de aplicação, principalmente em cabos usados em locais de grande afluência de pessoas, como aeroportos, hospitais, shoppings e em prédios altos, onde a fuga é dificultada em caso de incêndios. No entanto, ainda se busca uma melhora nas propriedades mecânicas e anti-chamas desse copolímero e é por esse motivo que estudos vêm sendo desenvolvidos para a obtenção de nanocompósitos de EVA, de morfologia dispersa, que apresentem melhora nessas propriedades.

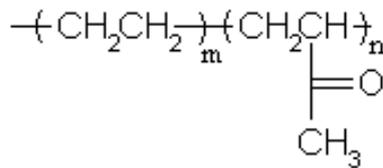
Por fim, esse projeto visa o processamento e a avaliação das propriedades finais de nanocompósitos de EVA obtidos a partir de dois diferentes tipos de argilas organomodificadas utilizando glicerol como auxiliar de fluxo, a fim de obter uma morfologia dispersa e esfoliada.

2. ESTADO DA ARTE

2.1 POLI (ETILENO-CO-ACETATO DE VINILA)

O poli(etileno-co-acetato de vinila), também chamado de EVA, é um copolímero sintetizado a partir da copolimerização do monômero etileno com o monômero acetato de vinila. A sua estrutura está representada na figura 1. A massa molecular e o teor de acetato de vinila afetam as propriedades do copolímero, devido à diminuição da sua cristalinidade. Os copolímeros de EVA são multifásicos, possuem duas fases amorfas (polietileno e EVA) e duas fases cristalinas (polietileno). Quando o teor de acetato de vinila (VA) aumenta se observa um aumento na fase amorfa de polietileno, sendo que em 45% de VA a fase cristalina desaparece totalmente (BROGLY,1997). Sabe-se que EVA's com até 30 % de acetato de vinila ainda possuem propriedades termoplásticas e EVA's com teores de acetato mais elevados possuem propriedades elastoméricas (HOFMANN, 1989).

Figura 1 - Estrutura química do poli(etileno-acetato de vinila). Onde m diminui e n aumenta com o aumento do teor de acetato de vinila.



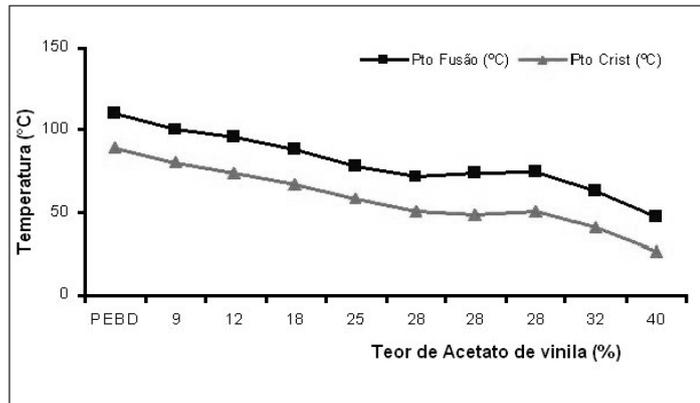
De uma maneira geral, o aumento do teor de acetato de vinila no copolímero de EVA provoca um aumento na resistência ao impacto, na resistência à óleo, na flexibilidade, no índice de fluidez, na densidade e na elongação à ruptura. Por outro lado, a presença desses grupos provoca uma diminuição na resistência à tração, na rigidez, na dureza, no ponto de amolecimento e no módulo elástico (BHOUMICK, 1998). Na tabela 1 abaixo é apresentada a variação da temperatura de transição vítrea com o teor de VA.

Tabela 1 - Influência do teor de VA na Tg.

Teor de Vinil Acetato (VA)	Tg (°C)
0 (HDPE)	- 120
17	- 35
22	- 35
27	- 34
40	- 33
45	- 32
50	- 31
60	- 26
70	-9
80	-4
100 (PVAC)	42

As temperaturas de fusão e de cristalização também são afetadas pelo decréscimo da cristalinidade do copolímero, como pode ser observado no gráfico da figura 2.

Figura 2 - Variação da temperatura de fusão e cristalização do EVA em função do teor de acetato de vinila (BHOUMICK, 1998).



O EVA possui uma temperatura de fratura frágil abaixo de -100°C , logo apresenta uma excelente tenacidade a baixas temperaturas. Outras propriedades físicas podem ser observadas na tabela 2.

Tabela 2 - Propriedades físicas e mecânicas do EVA em função do teor de acetato de vinila (BOUMICK, 1998).

% VA	MI (g/10min)	Pto de Fusão (°C)	Pto de Amolecimento (°C)	Dureza Shore D	Dureza Shore A	Resist. Tensão (MPa)	Elongação (%)	Resist. Impacto (kJ/m ²)	Rigidez (MPa)
PEBD	1,9	110	97	55	96	14	550	345	128
7,5	1,2	99	82	44	96	13	580	-	101
9,5	0,8	96	80	47	98	19	650	450	96
9,3	2,0	100	82	46	97	17	700	485	90
9,0	7,0	98	75	47	95	75	600	400	74
12,0	2,5	96	74	44	95	18	750	505	64
15,0	2,5	92	71	41	92	20	750	545	50
18,0	2,5	88	64	40	90	18	750	555	43
25,0	2,0	78	53	36	87	18	800	880	26
28,0	3,0	73	49	35	86	17	750	945	19
28,0	6,0	75	46	34	85	15	750	695	18
32,0	43,0	63	36	24	73	6,2	950	590	5,5

Para a obtenção de EVA com baixo teor de acetato de vinila a síntese ocorre sob pressão de 1000 a 3000 bar e em temperaturas entre 150 e 350°C. Quando utilizadas pressões entre 200 a 1000 bar e temperaturas entre 50 e 120°C, o EVA obtido apresenta um alto peso molecular e um alto teor de acetato de vinila.

Quanto às aplicações do EVA, deve-se levar em conta o índice de fluidez e o teor de acetato de vinila, pois estas características definem a maneira como o polímero será processado, conforme pode ser visto na tabela 3.

Tabela 3 - Processamento do EVA em função do seu índice de fluidez (BHOUMICK, 1998).

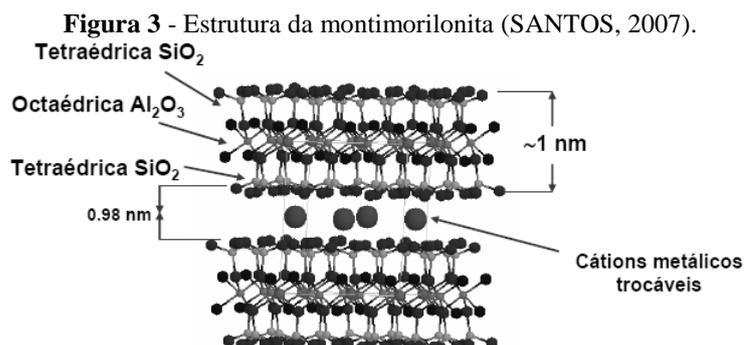
Processamento Aplicação	Índice de Fluidez (g/10min)	Acetato de vinila (%)
Sopro e Extrusão	0,32	2,5
Extrusão e Injeção	2	9
Extrusão e Sopro	0,3	12
Sopro	2	17
Extrusão e Injeção	2,5	18
Injeção e Hot Melt	8	18
Hot Melt	150	20
Injeção e Extrusão	6,6	28
Injeção e Hot Melt	24	28

O EVA, na sua forma expandida, possui ampla aplicação na indústria de calçados. Também é muito utilizado para a produção de cabos industriais, filmes para embalar alimentos, artigos diversos e adesivos do tipo “hot melt”.

2.2 MONTMORILONITA (MMT)

A montmorilonita (MMT) é um argilomineral de estrutura laminada, pertencente à família das esmectitas, de fórmula química $(\text{Na,Ca})_{0,33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. O tamanho de suas partículas pode variar de 0,1 μm a 2,0 μm de diâmetro tendo um diâmetro médio de 0,5 μm . Suas partículas são organizadas na forma de placas ou lâminas constituídas por uma folha octaédrica de alumina localizada entre duas folhas tetraédricas de sílica, ambas as três unidas por átomos de oxigênio, enquanto as folhas adjacentes estão unidas por forças de Van der Walls (SILVA, 2008).

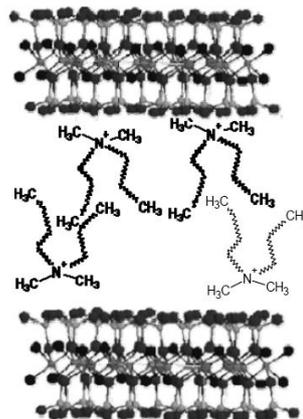
Nas posições tetraédricas o cátion Si^{+4} pode ser substituído pelo Al^{+3} e nas posições octaédricas o Al^{+3} pode ser substituído pelo Mg^{+2} ou Fe^{+2} ocasionando uma carga resultante negativa. Essa carga é estabilizada por cátions metálicos (Ca^+ , Na^+ , Mg^+ , Li^+ , Fe^+) localizados no espaço basal entre as lamelas (figura 3) (SILVA, 2008).



A montmorilonita possui elevada razão de aspecto de 10 a 1000, alto poder de inchamento, capacidade de troca iônica, boa resistência mecânica e ainda possui a possibilidade de delaminação (separação das lâminas). É por essas e outras razões que a MMT vem sendo estudada como carga na obtenção de nanocompósitos (PAVLIDOU, 2008 – ZHANG, 2003). Para esta aplicação, as MMT precisam passar por um processo de organofilização (OMMT-montmorilonita organomodificada), onde seus cátions metálicos interlaminares são substituídos por cátions orgânicos, que podem ser de amônio, fosfônio, imidazol, anilina ou também podem ser utilizados líquidos iônicos ou oligômeros (SANTOS, 2007). Essa troca iônica é necessária, porque a MMT é naturalmente hidrofílica e, portanto não é compatível com polímeros apolares, além do que seu pequeno espaçamento basal não permite a difusão do polímero entre as lamelas dificultando a delaminação (esfoliação) e a dispersão da argila no polímero, ocorrendo uma aglomeração da mesma (PAVLIDOU, 2008).

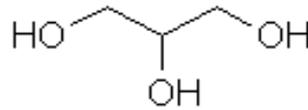
Os cátions orgânicos mais utilizados são os provenientes de sais de amônio quaternário. Esses cátions agem como surfactante, onde uma ou mais cadeias longas de hidrocarbonetos se encontram ligadas ao átomo de nitrogênio. A incorporação desses cátions entre as lamelas da argila (figura 4) promove uma expansão do espaçamento basal e um aumento na compatibilização com polímeros apolares (caráter organofílico). Para o uso com polímeros de frações polares, o modificador orgânico pode ser funcionalizado com grupos hidroxilas ou aminas, por exemplo (SANTOS, 2007; SILVA, 2008).

Figura 4 - MMT modificada com sais de amônio (SANTOS, 2007).



2.3 GLICEROL

O glicerol, ou 1,2,3-propanotriol (figura 5), é um poliálcool que está presente em todos os óleos e gorduras vegetais e animais na forma de triglicerídeos, ou seja, ligado a ácidos graxos.

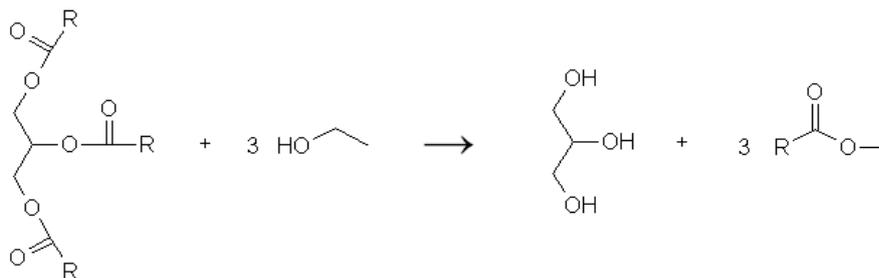
Figura 5- Estrutura química do glicerol.

Devido à sua não toxicidade, ausência de cor e odor e às suas propriedades físico-químicas (tabela 4), o glicerol é uma substância com grande variedade de aplicações. É utilizado na indústria alimentícia como aditivo alimentar em função das suas propriedades antioxidantes, sequestrantes, umectantes e emulsificantes (ARRUDA, 2007). Na indústria Têxtil, é empregado como lubrificante e na indústria farmacêutica é vastamente utilizado devido à sua viscosidade. O glicerol também é empregado na produção de resinas e poliésteres, e como plastificante na produção de alguns polímeros.

Tabela 4 - Propriedades físico-químicas do glicerol.

Peso Molecular	92,09 g/mol
Densidade a 25°C	1,262 Kg/m ³
Viscosidade a 20°C	939 cps
Ponto de Ebulição	290°C
Ponto de Fusão	18°C
Ponto de Inflamação	177°C
Tensão superficial a 20°C	63,4 mN/m
Calor Específico a 26°C	2,435 J/g
Calor de Evaporação a 55°C	88,12 J/mol
Calor de Dissolução	5,8 KJ/mol
Calor de Formação	667,8 KJ/mol
Condutividade Térmica	0,28 W/(m.K)

Atualmente é obtido por via química, como subproduto da indústria de sabão, biodiesel (figura 6) e ácidos graxos, mas também pode ser produzido por via fermentativa utilizando bactérias, leveduras, fungos ou algas (ARRUDA, 2007).

Figura 6 - Reação de transesterificação (produção de biodiesel e glicerol).

Devido ao seu elevado volume de produção como subproduto na síntese do biodiesel, o glicerol, mais precisamente a glicerina loira (glicerol impuro), vem se acumulando no estoque dessas empresas, devido à falta de destino para todo o volume produzido. É por esse motivo que, atualmente, se desenvolveu a necessidade da criação de mais aplicações para esse produto.

2.4 COMPÓSITOS

Cada vez mais as aplicações tecnológicas exigem o uso de materiais com propriedades específicas que não são encontradas nos materiais comuns (polímeros, cerâmicos e metais), logo se desenvolveu a necessidade de modificação e combinação desses materiais para a obtenção das propriedades exigidas. Esses novos materiais são chamados de compósitos estruturais. Materiais compósitos possuem uma fase contínua, chamada de matriz e uma fase dispersa, chamada de reforço ou carga (REZENDE, 2000). O sinergismo entre as propriedades dessas fases resulta nas propriedades finais do compósito, cujo alto desempenho mecânico tem ampliado a sua utilização em diferentes setores da indústria moderna, principalmente nas indústrias automotiva, esportiva, aeroespacial e de construção civil, com um crescimento de uso de 5% ao ano (REZENDE, 2000). Entre os exemplos de compósitos, podemos citar os de matriz polimérica com reforço de fibra de vidro, ou de carbono ou ainda com fibras vegetais.

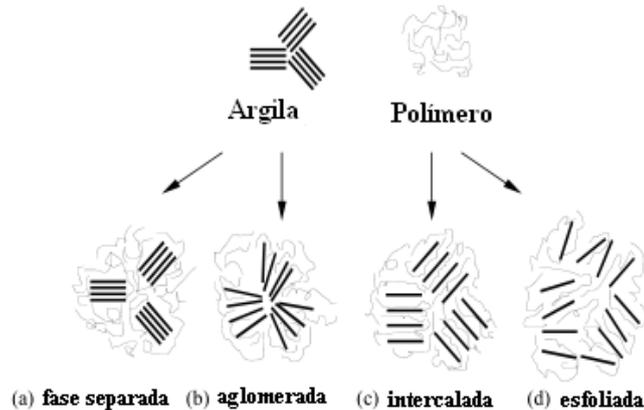
O reforço (cargas) tem como função melhorar o desempenho mecânico da matriz através da transferência de tensão da matriz para as cargas, logo é fundamental que o reforço tenha uma boa adesão (interação interfacial) com a matriz (REZENDE, 2000).

2.5 NANOCOMPÓSITOS DE ARGILA MMT

Nos últimos anos, estudos vêm sendo desenvolvidos na área de nanocompósitos, estes são materiais compósitos que têm como carga partículas em escala nanométrica. Por possuírem dimensões tão pequenas, essas partículas apresentam alta interação com o meio onde se encontram. Portanto, pequenas quantidades de carga, de 2 a 5 % em peso, são suficientes para promover grandes mudanças nas propriedades de um material [1]. Entre os nanocompósitos mais estudados encontram-se os de matriz polimérica com nanopartículas de argila montmorilonita organomodificada. As lamelas da argila MMT possuem elevada razão de aspecto (comprimento/espessura) e, portanto podem ser orientadas conforme o fluxo aplicado (SILVA, 2008). Uma boa esfoliação e dispersão da argila na matriz polimérica e a orientação

paralela entre as mesmas são essenciais para a obtenção de boas propriedades térmicas, mecânicas, de permeação e anti-chamas (ZHANG, 2009; WANG, 2006). A figura 7 apresenta os graus de dispersão e esfoliação da argila organomodificada na matriz polimérica.

Figura 7 - Graus de dispersão da argila no polímero: a) microcompósito de fase separada b) nanocompósito “preso” c) nanocompósito intercalado d) nanocompósito esfoliado (MARINI, 2010).



Entre os fatores determinantes para uma boa dispersão da argila, estão as condições de processamento (temperatura, tempo de residência e perfil de cisalhamento da rosca), a polaridade do polímero, o tipo de modificador da argila, a área superficial e o espaçamento basal da argila (MARINI, 2010 – SANTOS, 2007). Uma alta taxa de cisalhamento pode impedir a esfoliação da argila ou provocar fragmentação desta, diminuindo sua razão de aspecto e consequentemente, seu poder de melhora nas propriedades finais do nanocompósito (PAVLIDOU, 2008; ZHANG, 2003).

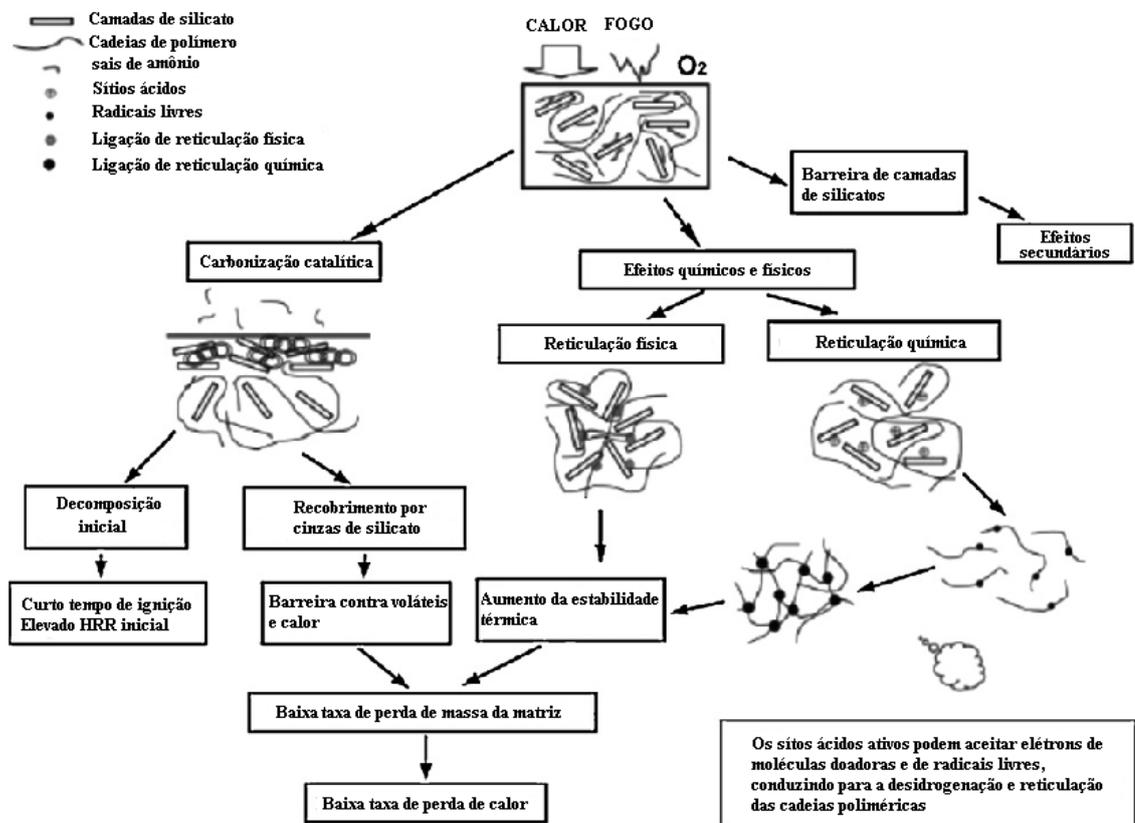
Em se tratando de nanocompósitos obtidos a partir de OMMT e poli(etileno-co-acetato de vinila), segundo a literatura, estes devem ser obtidos sem a necessidade de um agente compatibilizante, pois os grupos acetatos conferem certa polaridade a esse copolímero e consequentemente alta compatibilidade com as argilas (caráter hidrofílico) (ZHANG, 2003). No entanto, segundo Zhang e Ma (2009), a interação entre o EVA e as lamelas de argila são puramente apolares, ou seja, são forças de Van de Walls. Eles concluíram que os nanocompósitos de EVA/OMMT com modificador apolar possuem interações mais estáveis entre o polímero e a argila do que os nanocompósitos EVA/OMMT com modificador polar. Logo, se verifica que o mecanismo de formação desses nanocompósitos é um pouco mais complexo do que se imaginava.

A obtenção de nanocompósitos com morfologia esfoliada e dispersa não depende apenas da polaridade do polímero, mas também da viscosidade (índice de fluidez) do mesmo. Marini e Branciforti (2010) produziram nanocompósitos utilizando a argila organomodificada Cloisite

30B[®] [modificador metiloctadecil-bis-(2-hidroxiethyl)] e diferentes tipos de EVA's (diversos teores de acetato de vinila e índices de fluidez), e concluíram que a viscosidade da matriz deve ser baixa o suficiente para promover a difusão das cadeias do polímero no espaço basal entre as lamelas e alta o suficiente para criar tensões a fim de delaminar e dispersar a argila.

Quanto à propriedade de resistência à chama, como já dito, esta pode ser melhorada com a inserção de argilas montmorilonitas organomodificadas (WANG, 2006). Estudos revelam que uma provável migração das lamelas de MMT para a superfície do polímero, durante a queima, forma uma camada de cinzas protetora que auxilia na redução da chama e propagação do fogo, além de diminuir a incidência de novos focos de incêndio (o nanocompósito não escoou). Esta camada que se forma na superfície do material fornece um ótimo poder isolante, atuando como barreira para o transporte de massa, reduzindo a velocidade de combustão e o escoamento do material (TANG, 2008; KILIARIS, 2010). Na figura 8 está esquematizado o mecanismo de retardância de chama que ocorre nos nanocompósitos de argila OMMT.

Figura 8 - Mecanismo de retardância de chama para os nanocompósitos de polímero/argila OMMT (KILIARIS, 2010).



3. SITUAÇÃO ATUAL

A isolação de fios e cabos elétricos é de extrema importância, pois assegura a proteção dos cabos contra agentes nocivos, tais como, água, substâncias corrosivas e agentes atmosféricos. A eficiência da isolação é diretamente afetada pelas propriedades, espessura e qualidade do processamento (extrusão sobre o material condutor) do material isolante. É importante observar que isolação é diferente de isolamento, pois o primeiro termo refere-se à qualidade do material e o segundo à resistência elétrica deste (GOEKING, 2012).

As primeiras isolações de fios elétricos foram feitas com gutta percha, um líquido leitoso extraído de árvores, com propriedades isolantes. Substâncias como gomas, fibras de vidro, papel, areia e compostos betuminosos foram utilizadas no final do século XIX, sendo que ainda é possível encontrar em alguns circuitos antigos isolações de papel impregnado em óleo fluido. Após o uso do papel, foram utilizadas isolações onde os fios e cabos eram impregnados com óleos e mantidos sob pressão por vasos de compensação ligados a caixas de junção. Em 1910, o esmalte começou a ser produzido em larga escala para a aplicação em isolação de fios para enrolamentos de transformadores e motores, sendo utilizado até hoje, apesar de algumas modificações químicas em sua composição (GOEKING, 2012).

Com a evolução tecnológica, começou-se a utilizar isolações por “materiais sólidos”, ou seja, materiais termoplásticos e termofixos. Os termoplásticos tradicionalmente utilizados são o polietileno (atualmente pouco utilizado no Brasil) e o cloreto de polivinila (PVC), e entre os termofixos estão o etileno-propileno (EPR) e o polietileno reticulado (XLPE). O isolante de PVC possui boa estabilidade química, alta rigidez dielétrica e alto poder indutor, no entanto possui resistência de isolamento mais fraca comparada ao isolante de polietileno. Logo, são apropriados para cabos de potência, em instalações elétricas, de até 10 kV. Um ponto seriamente negativo no uso de isolante de PVC, é que a sua queima produz fumaça com altos níveis de gases tóxicos e corrosivos (gás clorídrico), devido ao seu teor de cloro. Durante incêndios, a intoxicação por fumaça é uma das principais causas de morte nestes casos (GOEKING, 2012).

Os isolantes de EPR apresentam boa resistência aos agentes oxidantes e ao envelhecimento térmico, o que permite manter as densidades de correntes em um nível aceitável quando instalados em ambientes quentes. Outra característica interessante é a sua alta resistência à deformação térmica durante curtos-circuitos de até 250°C. Por ser borrachoso, também possui

alta flexibilidade mesmo em baixas temperaturas. O EPR pode ser usado em condutores para baixa, média e alta tensão, suportando temperaturas de operação de até 105°C.

O polietileno reticulado (XLPE) passa por um processo de reticulação parecido com a vulcanização de uma borracha, que melhora seu comportamento mecânico e aumenta sua resistência às intempéries e ao fogo, apresentando uma resistência às deformações térmicas em até 250°C. Os condutores que utilizam esse material para isolação são utilizados em baixa e em média tensão, e não são recomendados para o uso em ambientes úmidos, pois o XLPE apresenta certa propensão à formação de absorvência (GOEKING, 2012).

Uma inconveniente característica dos isolantes convencionais é que estes emitem grande quantidade de fumaça e gases tóxicos (substâncias halogenadas) quando são consumidos pelas chamas. É por esse motivo que as exigências pelo uso de materiais isolantes livres de compostos halogenados vêm crescendo nos últimos anos. Além dessa característica, esses materiais devem ter baixa emissão de fumaça e propagação de chama. Um exemplo de material não halogenado, que vem ganhando espaço na indústria de cabos isolantes, é o poli(etileno-acetato de vinila), também conhecido como EVA.

No início, os materiais de isolação não halogenados foram desenvolvidos para aplicações específicas, como submarinos, navios e metrô, mas atualmente, as normas ABNT NBR 5410 e a ABNT NBR 13570 obrigam a sua aplicação em locais de grande afluência de pessoas, como aeroportos, hospitais, shoppings e em prédios altos, onde a fuga é dificultada em caso de incêndios (GOEKING, 2012).

Quando expostos ao fogo, os condutores e cabos isolados apresentam diferentes comportamentos que podem ser classificados em distintas categorias. Os isolantes termofixos XLPE e o EPR queimam rapidamente e continuam a queimar mesmo quando não há mais contato com o fogo, portanto fazem parte da categoria “propagadores de chama”. Já os cabos de cobre isolados com PVC possuem propagação reduzida de chama (GOEKING, 2012).

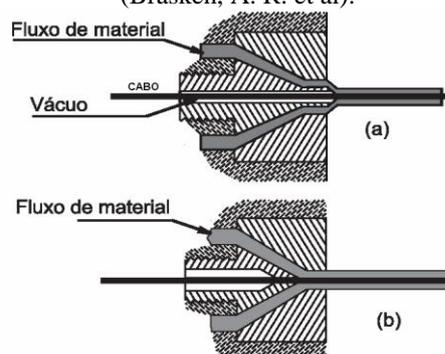
Existem ainda os isolantes resistentes à chama, ou seja, não propagam o fogo mesmo quando expostos a ele por longo tempo. No entanto, muitos materiais resistentes à chama são halogenados ou então são aditivados com esses compostos a fim de obter características anti-chamas. Quanto ao EVA, existem inúmeros estudos científicos que abordam a obtenção de nanocompósitos a partir deste copolímero utilizando nanocargas inorgânicas para conferir melhores propriedades anti-chamas, mecânicas e térmicas a este material. Entre as cargas mais estudadas estão a argila montmorilonita organomodificada (OMMT) e a argila LDH

(Layered Double Hydroxide) (WANG, 2006; AHAMAD, 2011), sendo a primeira de caráter catiônico e a segunda de caráter aniônico. Outros tipos de cargas também são muito estudadas, principalmente na obtenção de polímeros com propriedades anti-chamas, entre elas encontra-se os óxidos de alumínio ou de zircônio e o hidróxido de magnésio (AHAMAD, 2011). Estas partículas são de difícil dispersão na matriz polimérica. No entanto, estudos recentes mostraram que, além de auxiliar na melhoria das propriedades do nanocompósito, as argilas LDH's são capazes de promover a dispersão de partículas de hidróxido de magnésio (YAN, 2011).

Algumas empresas já comercializam EVA's auto-extinguíveis, fabricados com aditivos anti-chamas livres de compostos halogenados, um exemplo é a POLIRON que utiliza cargas de alumina mono hidratada na produção do revestimento "SHF1". Porém, como a dispersão da alumina na matriz polimérica é muito pobre, para que o produto obtenha as propriedades auto-extinguíveis desejadas, é necessária uma grande inserção de cargas na matriz, aproximadamente 50%, o que causa uma grande perda nas propriedades mecânicas do polímero (YAN, 2011).

Em se tratando da produção de fios e cabos isolados com polímeros, o processo de isolamento é realizado através de matrizes transversais à linha de extrusão do polímero. O polímero extrudado alimenta a matriz que recebe o fio a ser revestido (figura 9) (BLASS, 1988). Após o fio receber o recobrimento, o polímero ainda está amolecido e, portanto este é resfriado por uma série de banheiras por onde passa antes de ser embobinado em comprimentos pré-determinados. Em seguida, os cabos embobinados passam por um teste chamado teste de faísca, onde o cabo passa pelo interior de uma bobina que induz alta corrente em uma pequena seção do produto (BLASS, 1988). Se for detectada uma faísca, significa que ocorreu uma falha da isolamento.

Figura 9 - Matriz de recobrimento de fios e cabos elétricos: (a) matriz de alta pressão, (b) matriz tipo tubular (Brasken, A. R. et al).



A extrusão do polímero em torno do fio elétrico para obtenção do produto final é realizada pelas mesmas empresas fabricantes dos condutores elétricos.

A antiga líder brasileira, Pirelli Cabos, foi recentemente comprada por um dos mais fortes grupos de investimentos do mundo, o Goldman Sachs Capital Partners e atualmente possui a razão social Prysmian Cabos e Sistemas. Esta empresa está presente comercialmente em todo o Brasil e América latina, produzindo aproximadamente 60 mil toneladas de cabos por ano e investindo massivamente em pesquisa e desenvolvimento. No entanto, a líder mundial na indústria de cabos é a Nexans, que está presente em mais de 40 países e possui atividades comerciais em todo o mundo. Oferece uma gama completa de cabos e é a pioneira em cabos com alta resistência ao fogo.

A Nexans, já há algum tempo, oferece uma linha de produtos denominada Afitox, à base de EVA e livre de compostos halogenados. No Brasil, a empresa já registra uma inversão da demanda: a linha de cabos Afitox apresenta um volume de produção superior à linha de cabos em PVC (até alguns anos o mais produzido). Entre as empresas nacionais, se destacam a Wirex e a Poliron, ambas localizadas no estado de São Paulo.

4. OBJETIVOS

Os objetivos deste projeto são:

- 1) Obter nanocompósitos de poli(etileno-co-acetato de vinila) e argilas montimorilonitas organomodificadas, com e sem glicerol, através do processamento em extrusora reativa.
- 2) Como inovação tecnológica, utilizar o glicerol para auxiliar na dispersão e esfoliação das argilas, com a intenção de garantir a melhoria nas propriedades dos nanocompósitos.
- 3) Realizar uma comparação entre as características morfológicas (dispersão e esfoliação) dos nanocompósitos obtidos com e sem glicerol.
- 4) Avaliar propriedades térmicas, mecânicas e anti-chamas dos nanocompósitos obtidos através de técnicas instrumentais específicas e compará-las com as propriedades do EVA puro.
- 5) Realizar uma análise dos custos envolvidos no processamento desses nanocompósitos, comparando-os com os custos da tecnologia atual.

5. PROPOSTA TECNOLÓGICA

A proposta deste projeto é a utilização de glicerol para a obtenção de nanocompósitos de EVA e argila montmorilonita organomodificada, de morfologia dispersa e esfoliada, com a finalidade de aplicação na indústria de cabos elétricos.

Nos últimos anos, o EVA vem ganhando grande espaço na indústria de cabos elétricos, devido não apenas às suas propriedades mecânicas, mas principalmente ao seu conteúdo livre de halogênios (GOEKING, 2009).

Os materiais convencionais utilizados como isolantes de cabos elétricos possuem características que são inconvenientes em uma situação de incêndio: os termofixos utilizados possuem alta propagação de chama e emissão de fumaça, já o termoplástico PVC emite gases tóxicos quando queimado devido à presença de cloro em sua composição (GOEKING, 2009).

A preocupação com a segurança de pessoas e animais domésticos e com a preservação de bens fez com que as normas ABNT NBR 13570 e ABNT NBR 5410 fossem desenvolvidas. Essas normas trazem uma série de requisitos para a instalação elétrica em locais de alta afluência de público, entre eles o uso obrigatório de cabos resistentes às chamas sob condições simuladas de incêndio (NBR 6245 e NBR 6812), livres de halogênios e com baixa emissão de fumaça e gases tóxicos e corrosivos. Apesar de o EVA preencher os requisitos, as suas propriedades anti-chamas e mecânicas ainda podem ser melhoradas, o que pode ser conseguido através da inserção de nanopartículas de OMMT na sua estrutura (TANG, 2002; WANG, 2006; TANG, 2008)

No entanto, para se alcançar as propriedades finais desejadas é indispensável que o nanocompósito apresente uma morfologia dispersa e esfoliada. E é com essa finalidade com que o glicerol foi utilizado, para auxiliar a obter esse tipo de morfologia. Por ser uma substância não tóxica, ausente de cor e odor e um subproduto industrial, a sua escolha como inovação neste trabalho foi de grande pertinência (ARRUDA, 2007)

O nanocompósito de EVA poderá substituir o EVA convencional utilizado na indústria de cabos elétricos ou ainda poderá fazer parte de uma nova linha de cabos, de melhor qualidade e conseqüentemente de maior preço agregado.

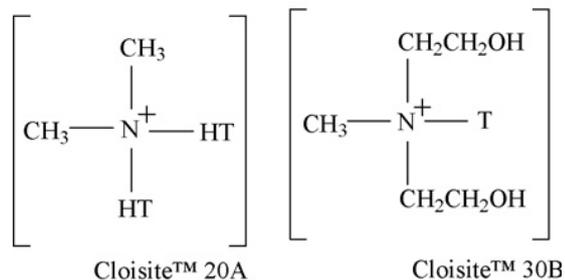
6. METODOLOGIA

6.1 MATERIAIS

Foram utilizados os seguintes materiais:

- Poli(etileno-co-acetato de vinila) fornecido pela Braskem sob o nome comercial EVA HM 728, contendo 28% m/m de acetato de vinila, com um índice de fluidez de 6,6 g/10 min, ponto de fusão de 75°C e densidade de 0.955 g/cm³.
- Argilas montmorilonitas organomodificadas com sal de amônio, fornecidas pela Southern Clay Products, comercializadas com os nomes de Cloisite 30B e Cloisite 20A. A primeira possui um surfactante polar [(CH₃)₂N⁺(CH₂CH₂OH)₂] e um espaçamento basal de 22,4 Å e a segunda possui um surfactante apolar [(CH₃)₂N⁺(CH₂-R)₂] e um espaçamento basal de 18,5 Å (figura 10).

Figura 10 - Estrutura química dos modificadores orgânicos das argilas Cloisite 20A e 30B, onde os substituintes T e HT significam cadeia de ácido graxo (65% de C18, 30% C16 e 5% de C14) com 40% de cadeias monoinsaturadas e cadeia de ácido graxo hidrogenada, respectivamente (CERVANTES, 2007).



- Glicerol P.A. de densidade 1,2490 g/cm³ e viscosidade de 954 cP (25°C) comercializado pela Vetec.

6.2 OBTENÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

Foram obtidos nanocompósitos de EVA com e sem glicerol, utilizando 2 e 5% m/m de argila OMMT. As seguintes amostras foram obtidas:

- 100 % EVA (branco)
- 2C20A (2% Cloisite 20A/ 98% EVA)
- 2C20A/GLI (2% Cloisite 20A/ 1% Glicerol/ 97% EVA)
- 5C20A (5% Cloisite 20A/ 95% EVA)
- 5C20A/GLI (5% Cloisite 20A/ 1% Glicerol/ 94% EVA)

- 2C30B (2% Cloisite 30B/ 98% EVA)
- 2C30B/GLI (2% Cloisite 30B/ 1% Glicerol/ 97% EVA)
- 5C30B (5% Cloisite 30B/ 95% EVA)
- 5C30B/GLI (5% Cloisite 30B/ 1% Glicerol/ 94% EVA)

Os nanocompósitos foram processados em uma extrusora reativa dupla rosca co-rotativa Haake Rheomex PTW16/25 com diâmetro de 16 mm e $l/d = 25$. A velocidade da rosca escolhida foi de 80 rpm, com uma vazão de polímero de 6,4 g/min. Da zona do alimentador até à zona da matriz foi utilizado o seguinte perfil de temperatura: 90°, 130°, 140°, 150°, 150° e 160°C. A rosca possui a seguinte configuração de elementos: 5 T, 3 KB30, 3 KB60, 2 KB90, 3 KB60-LH, 4 T, 4 KB30, 3 KB60, 3 KB90, 2 T, 6 KB30, 2 KB30-LH, 3 KB90, 2 KB60-LH, 4 T. Onde: T é um elemento de condução, filete simples, passo direito, 16 mm de passo e 16 mm de comprimento; KBXX é elemento de malaxagem, bi-lobular, passo direito, com diferença angular de XX° e 4 mm de comprimento; e KBXX-LH é elemento de malaxagem, bi-lobular, passo esquerdo, com diferença angular XX° e 4 mm de comprimento.

6.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

6.3.1 Preparação das amostras

Para a realização das análises térmicas foram preparadas amostras de filmes finos em uma prensa hidráulica (Caver, série Monarch, modelo 3710) a 120°C durante 3 minutos utilizando uma pressão de 4 lbf.

As amostras utilizadas em ensaios mecânicos foram produzidas em uma injetora (Battenfeld Plus 350) com uma temperatura de 160°C utilizando um molde em forma de gravata tipo V, conforme a norma ASTM D 638-10.

Para a microscopia eletrônica de transmissão, pequenos filmes finos foram cortados em um ultramicrotomo (RMC CXL) utilizando uma câmara criogênica acoplada devido à baixa T_g do EVA. A câmara foi mantida a - 110°C, enquanto o polimento das amostras foi realizado com uma navalha de vidro e pequenos pedaços de aproximadamente 70 nm de espessura foram obtidos com uma lâmina de diamante.

Para a realização da análise de microscopia eletrônica de varredura as amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido e metalizadas com ouro.

6.3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Nesta técnica, um feixe de elétrons é acelerado em uma coluna sob alto vácuo em direção à amostra, através de um potencial elétrico positivo. Quando esses elétrons atingem a amostra, produzem interações diferentes, algumas dessas interações acontecem acima da amostra enquanto outras são transmitidas e ocorrem abaixo da amostra. As interações transmitidas (feixe transmitido e elétrons elasticamente espalhados) são analisadas na microscopia eletrônica de transmissão (CORREA, 2007).

A parcela de elétrons transmitida através da amostra é projetada sobre uma tela fosforescente, onde as partes escuras da imagem correspondem a regiões em que poucos elétrons foram transmitidos, ou seja, regiões mais espessas ou mais densas. Logo, é possível observar a dispersão de cargas e aditivos em compostos poliméricos, bem como a separação de fases em sistemas poliméricos multifásicos (blendas e copolímeros) (CORREA, 2007).

O MET possui um alto poder de resolução e permite observar detalhes microestruturais em nível atômico (0,1 nm – 0,3 nm) com uma capacidade de aumento de 100 a 500 000 vezes. As amostras foram analisadas em um microscópio eletrônico de transmissão (JEOL JEM-1200 Ex II) com tensão de aceleração de 80 kV .

6.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As técnicas de microscopia eletrônica são baseadas nos diferentes sinais produzidos pela interação dos elétrons com a amostra, cujo espalhamento pode ser elástico ou inelástico. O espalhamento elástico afeta a trajetória do elétron sem alterar sua energia cinética e é responsável pelo fenômeno de retroespalhamento, que gera um tipo de sinal utilizado em microscopia eletrônica de varredura. O espalhamento inelástico se refere aos processos que causam a perda de energia dos elétrons incidentes. Essa perda produz vários outros efeitos, como, por exemplo, emissão de elétrons secundários, de raios X e de elétrons Auger. Os elétrons secundários são os mais abundantes e sua detecção permite a construção de imagens de microscopia eletrônica de varredura (GONÇALVES, 2007).

As imagens obtidas têm alta profundidade de foco, o que torna possível a obtenção de diferentes relevos da superfície da amostra e resoluções da ordem de 10 nm. O microscópio possui um filamento de tungstênio como fonte de elétrons, lentes eletromagnéticas e bobinas

de varredura, operando sob vácuo. A imagem é formada coletando-se um sinal particular em função da posição do feixe sobre a amostra (GONÇALVES, 2007).

Para analisar um material polimérico multifásico é necessária uma fratura vítrea, ou seja, a baixas temperaturas, a fim de evitar a deformação plástica do material. A fratura criogênica contorna detalhes estruturais, destacando a morfologia interna da amostra.

As amostras dos nanocompósitos produzidos neste trabalho sofreram fratura criogênica e em seguida foram metalizadas com uma fina camada de ouro, para conduzir o excesso de carga negativa sem causar danos às amostras e sem prejudicar a análise. As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura modelo JSM 6060 operando a 10 kV.

6.3.4 Difração de Raio X

Nesta técnica, a amostra é bombardeada por elétrons de alta energia que provocam a ejeção de elétrons próximos do núcleo (camada K) para regiões mais afastadas. Em seguida, elétrons da camada L passam a ocupar as posições remanescentes da camada K, liberando energia na forma de fótons de radiação X (BAUHARDT, 2007).

Através desta técnica e com o auxílio da Lei de Bragg (equação 1) é possível calcular a distância entre as camadas de argila (plano d_{001}) nos nanocompósitos e portanto obter um indicativo da morfologia obtida.

$$\eta \cdot \lambda = 2d \cdot \text{sen}\theta \quad (1)$$

Onde η corresponde à ordem de difração, λ ao comprimento de onda da radiação incidente, d corresponde ao espaço interplanar e θ ao ângulo de difração.

Quando as cadeias do polímero não penetram entre as lamelas de argila, ocorre a formação de um microcompósito e a distância entre as lamelas (d_{001}) não é modificada. No entanto, quando ocorre a mudança do pico correspondente para valores menores de 2θ , significa que as cadeias do polímero difundiram para o interior da argila provocando o afastamento das lamelas e conseqüentemente o aumento da distância interlaminar.

No presente trabalho, as amostras das argilas (Cloisite 20A e 30B) foram analisadas em forma de pó e as amostras de nanocompósitos na forma de filmes finos. As difrações de Raio X foram realizadas em radiação de Cu com filtro de comprimento de onda $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$ em um

Difratômetro Siemens D-500. As condições de análise foram: 1,0 de ângulo inicial, 45,0 de ângulo final e 0,05 de incremento.

6.3.5 Análise termogravimétrica (TGA)

A termogravimetria é uma técnica de análise térmica onde a variação de massa da amostra é determinada em função da temperatura ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada e linear de temperatura. A instrumentação consiste em uma termobalança acoplada a um forno com temperatura programável e controle de atmosfera (O_2 ou N_2) (MATOS, 2007).

Para materiais poliméricos, as curvas de TGA podem fornecer informações sobre a estabilidade térmica, o efeito de aditivos sobre a estabilidade térmica, a determinação dos conteúdos de umidade e de aditivos, a cinética de degradação, entre outros.

Essa técnica foi realizada em um aparelho TA modelo Q A 50, sob atmosfera de nitrogênio, utilizando em torno de $12,0 \pm 0,3$ mg de amostra, as quais foram submetidas a uma taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ até a temperatura de 700°C .

6.3.6 Ensaio de Tração

Os ensaios de tração são executados em uma Máquina Universal de Ensaios, que consiste em um arranjo constituído de uma travessa móvel, uma fixa, uma célula de carga, um mecanismo de direcionamento, acessórios de afixação dos corpos de prova (garras) e extensômetros. Os corpos de prova para os ensaios de tração são preparados sob a forma de halteres com a superfície da seção cruzada plana (figura 11), e as suas dimensões devem ser de acordo com o comportamento mecânico do polímero (rígido ou semi-rígido), conforme a norma ASTM D 638-10 (CANTO, 2007).

Figura 11 - Típico corpo de prova para ensaio de tração.



No ensaio, o corpo de prova é submetido a uma sollicitação sob condições controladas até a ruptura do material e os resultados são representados através de uma curva tensão versus deformação, a qual fornece vários parâmetros, entre eles (CANTO, 2007):

Tensão de tração nominal: Razão entre a carga ou força de tração e a área da seção transversal inicial do corpo de prova.

Resistência à tração nominal: Máxima tensão suportada durante o ensaio de tração.

Deformação de tração: Razão entre a variação do incremento da distância entre marcas (ΔL) e o comprimento original entre marcas (L_0).

Ponto de escoamento: É o primeiro ponto na curva tensão versus deformação no qual um aumento de deformação ocorre sem aumento de tensão.

Tenacidade: Energia necessária para romper o polímero (área sob a curva).

Módulo de Young: Razão entre a tensão de tração nominal e a deformação correspondente. Pode ser pensado como a rigidez ou uma resistência do material à deformação elástica (CALLISTER, 2008).

A maioria dos plásticos não segue a Lei de Hooke (desproporcionalidade entre tensão e deformação), logo o seu módulo de elasticidade é tomado como a inclinação da curva (tangente) tensão versus deformação para baixas tensões e deformações (CANTO, 2007).

Na deformação elástica ocorrem mudanças no espaçamento entre as moléculas e estiramentos das ligações interatômicas. Logo, o módulo de elasticidade é uma medida da resistência à separação de átomos adjacentes (intermoleculares) (CALLISTER, 2008).

A deformação plástica é caracterizada pelo rompimento das ligações entre os átomos vizinhos e em seguida a formação de novas ligações. Depois de retirada a tensão, os átomos e moléculas não retornam às suas posições iniciais, caracterizando uma deformação permanente (CALLISTER, 2008).

A partir da curva tensão versus deformação, o polímero pode ser classificado como frágil ou dúctil. Polímeros frágeis não apresentam ponto de escoamento e, portanto, não se deformam plasticamente. Polímeros dúcteis, por outro lado, apresentam ponto de escoamento e deformam-se plasticamente (CANTO, 2007). A ductilidade é uma importante propriedade mecânica que mede o grau de deformação plástica sustentada até a fratura. Para um material ser tenaz, ele deve exibir tanto resistência mecânica quanto ductilidade; e às vezes, materiais dúcteis são mais tenazes do que outros materiais frágeis (CALLISTER, 2008).

As amostras do presente trabalho foram ensaiadas em uma máquina EMIC DL 10.000, utilizando uma célula de carga de 5.000 N e uma velocidade de ensaio de 500 mm/min.

6.3.7 Avaliação da propagação de chama nos nanocompósitos de EVA.

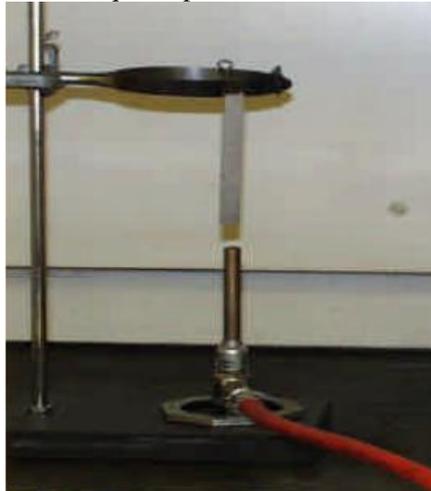
Foram realizados testes de queima (baseados na ASTM D 3801-10) para avaliar a propagação da chama nas amostras. Na realização desse teste o corpo de prova foi fixado com uma garra metálica de modo que ficasse em posição vertical. Em seguida, foi aproximada uma chama, de um bico de Bunsen, à base inferior da amostra até esta entrar em combustão, momento em que a chama foi retirada. A propagação de chama dos materiais foi cessada no momento em que estes estavam totalmente carbonizados.

Na figura 12 está apresentado o esquema para a realização do teste.

Durante a queima da amostra os seguintes parâmetros foram avaliados:

- 1) Se o material pinga ou escorre enquanto queima (causa novos focos de incêndio).
- 2) A velocidade de queda dos pingos.
- 3) A velocidade de propagação da chama no corpo de prova.
- 4) Emissão de fumaça.

Figura 12 - Esquema para o teste de flamabilidade.



7. RESULTADOS E DISCUSSÕES

7.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS

Foi observado que quanto maior a quantidade de argila nos nanocompósitos maior o amarelamento desses materiais. Essa coloração ocorre devido à decomposição do sal de amônio da argila durante o processamento. No entanto, para os nanocompósitos obtidos com a argila Cloisite 30B, o amarelamento diminuiu quando o glicerol foi utilizado no material.

Figura 13 - Nanocompósitos de EVA: (a) 20A 5%, (b) 20A 5% Glicerol, (c) 20A 2% e (d) 20A 2% Glicerol.

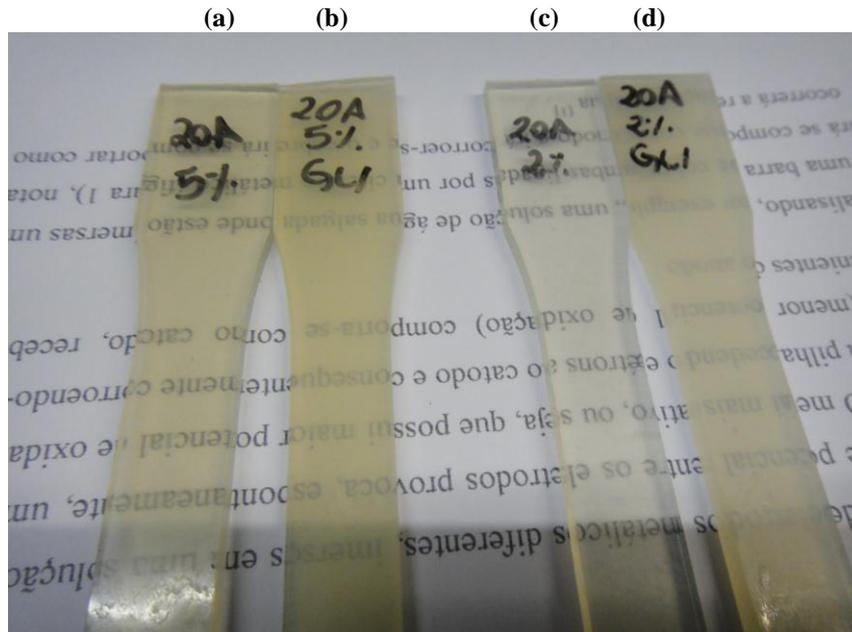
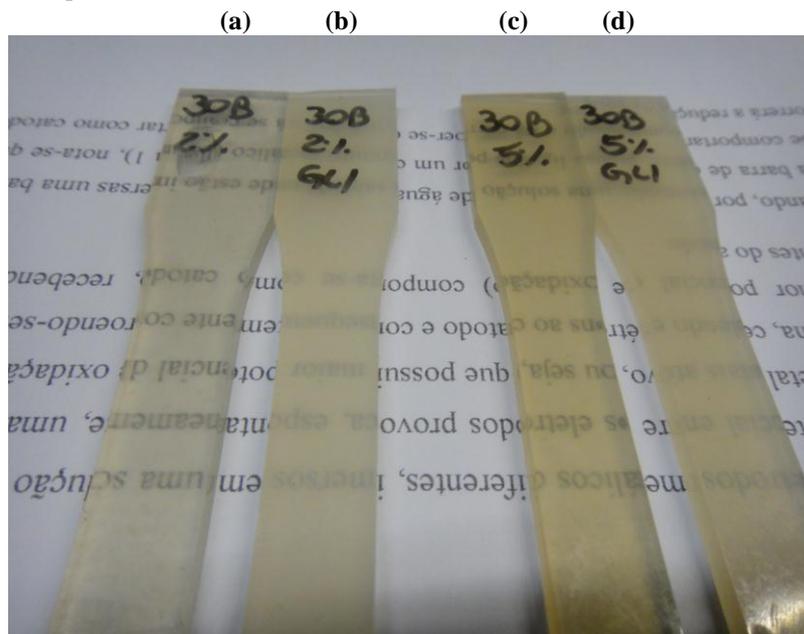


Figura 14 - Nanocompósitos de EVA: (a) 30B 2%, (b) 30B 2% Glicerol, (c) 30B 5% e (d) 30B 5% Glicerol.



7.2 MORFOLOGIA DOS NANOCOMPÓSITOS DE EVA.

7.2.1 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A morfologia dos nanocompósitos de EVA não foi estudada através do MET, devido à não operação do microscópio do centro de microscopia ao longo desses dois últimos meses. No entanto, foram realizadas imagens de MET em amostras que foram processadas em câmara de mistura Haake Rheomix 600p (sistema em batelada), das quais duas possuem a mesma composição de duas das amostras processadas em extrusora reativa (sistema contínuo) para este trabalho: 2C20A e 5C30B/GLI.

A amostra 2C20A apresentou uma ótima dispersão e um alto grau de esfoliação das lamelas de argila na matriz de EVA (figura 15). Já, a amostra 5C30B/GLI (figura 16-a) mostrou uma morfologia dispersa e parcialmente esfoliada. Na figura 16-b é possível observar claramente algumas lamelas esfoliadas e algumas estruturas parcialmente esfoliadas. Este resultado é um indicativo de que o glicerol teve influência na obtenção desta morfologia, pois segundo a literatura a argila Cloisite 30B não sofre dispersão nesse tipo de EVA (28% de VA e 6,6 de índice de fluidez) (MARINI, 2010).

Figura 15 - Micrografia de transmissão do nanocompósito 2C20A. Onde (b) corresponde ao aumento de 50% da área interna do quadrado vermelho em (a).

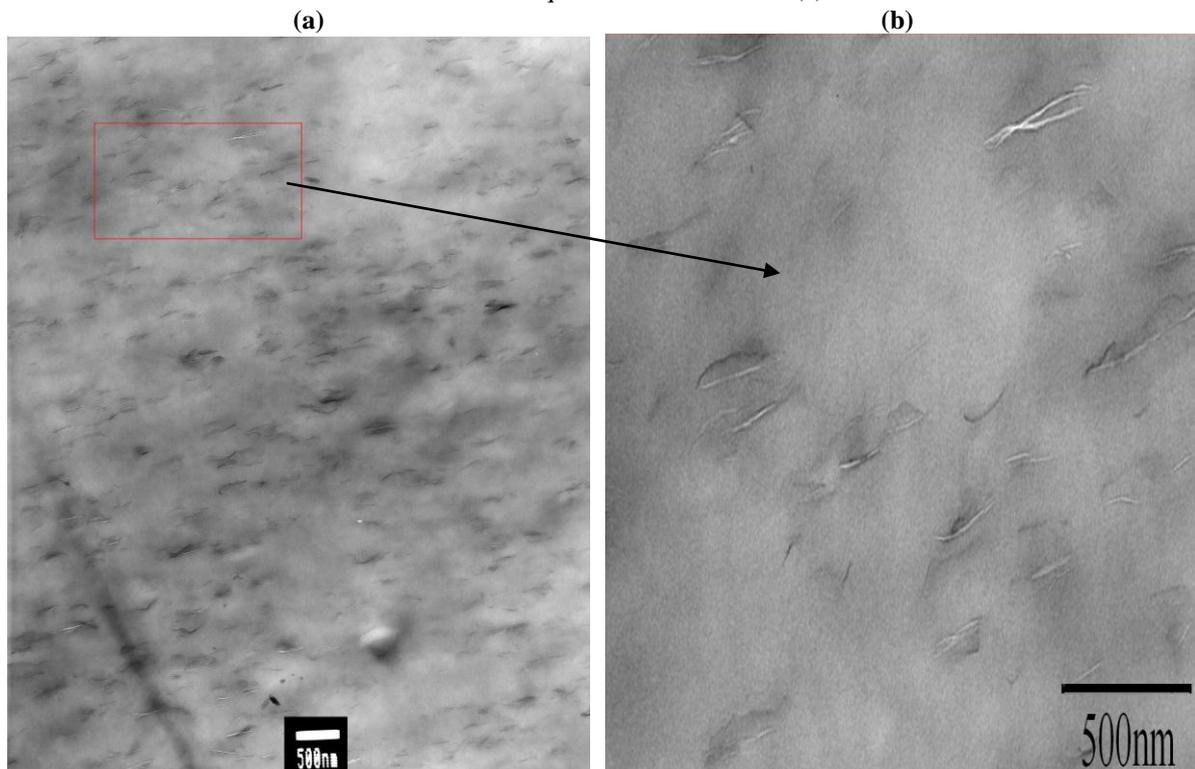
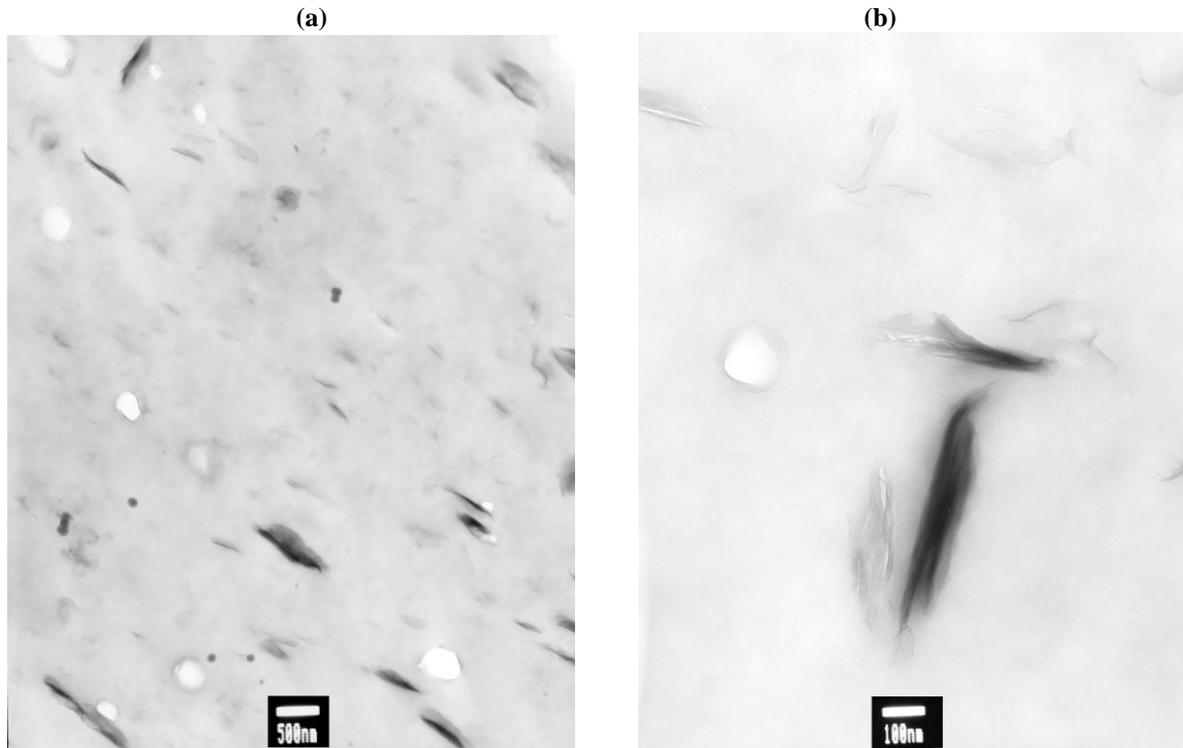


Figura 16 - Micrografia de transmissão do nanocompósito 5C30B/GLI.



7.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Foram realizadas microscopias de varredura em alguns nanocompósitos, com a finalidade de avaliar a morfologia apresentada pelos mesmos. No entanto, essa técnica não é a ideal para avaliar a dispersão e esfoliação da argila.

Uma comparação entre o EVA puro (figura 17) e os nanocompósitos com C20A (figura 18, 19 e 20) foi realizada e a única diferença percebida entre as imagens foi a rugosidade das superfícies, devido à presença das partículas de argila. Não foi possível visualizar as partículas de argila nas superfícies desses nanocompósitos, pois se acredita que os mesmos apresentam uma total esfoliação do sistema.

Nas figuras 21 e 22, referentes aos nanocompósitos com Cloisite 30B, observou-se o aparecimento de algumas estruturas aglomeradas de argila na matriz de EVA.

Figura 17 - MEV do EVA puro.

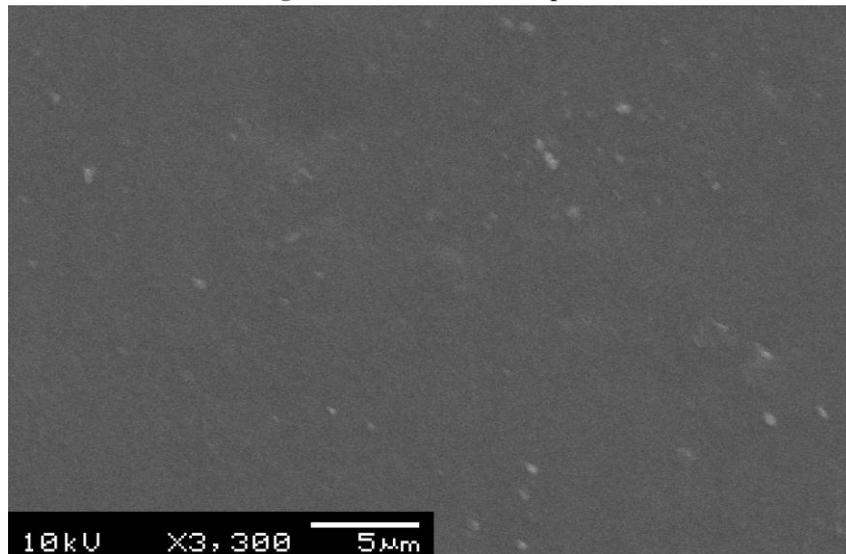


Figura 18 - MEV da amostra 2C20A.

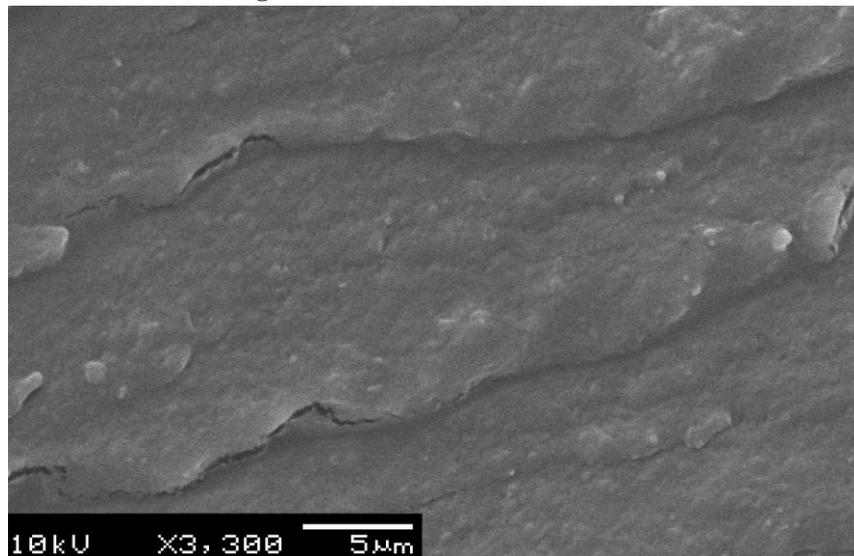


Figura 19 - MEV da amostra 2C20A/GLI.

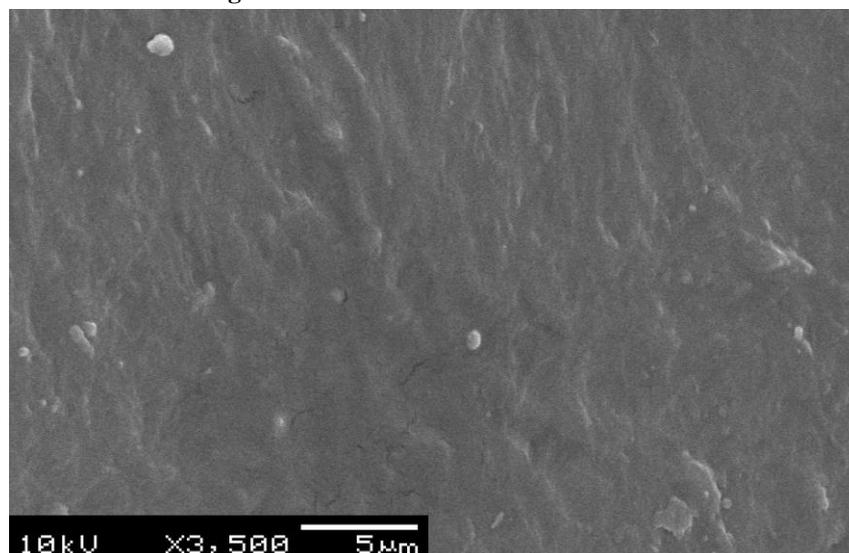


Figura 20 - MEV da amostra 5C20A.

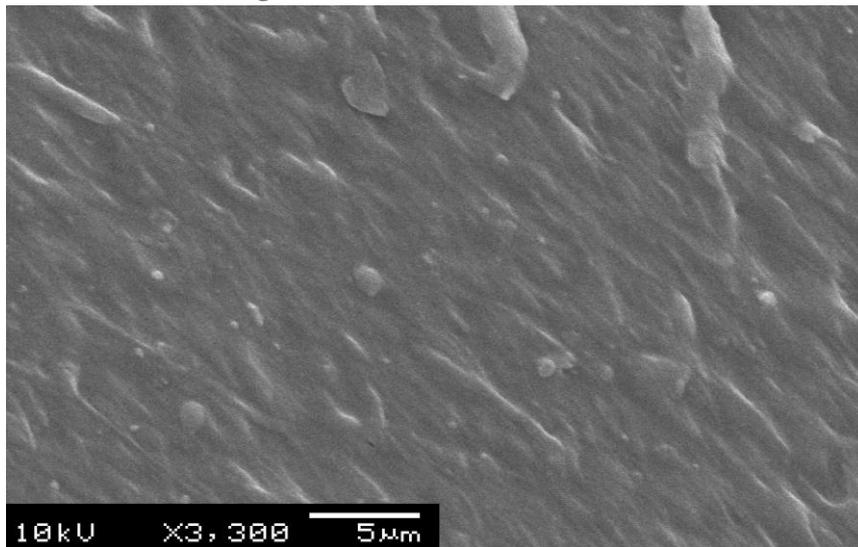


Figura 21 - MEV da amostra 5C30B, onde a imagem no interior dos círculos se refere às partículas de argila.

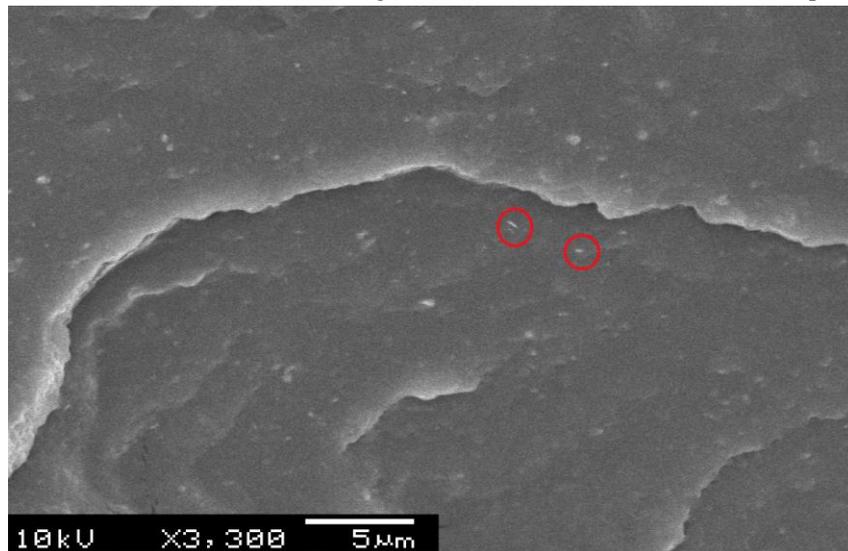
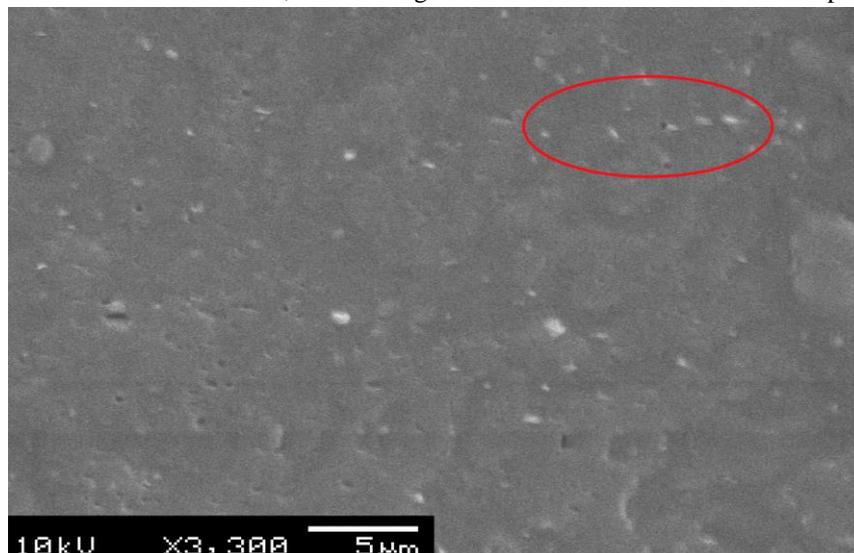


Figura 22 - MEV da amostra 5C30B/GLI, onde a imagem no interior do círculo se refere às partículas de argila.



7.2.3 Difração de Raios- X

Foram realizadas difrações de Raios-X nas amostras que apresentaram melhorias na estabilidade térmica do EVA, bem como nas amostras sem glicerol, a fim de avaliar a influência do glicerol nesses nanocompósitos.

A Cloisite 20A possui dois picos característicos: um pico em $2\theta = 7,0^\circ$ correspondente às lamelas que não foram intercaladas com o modificador orgânico e outro em $2\theta = 3,26^\circ$ referente às lamelas intercaladas pelo sal de amônio. Os nanocompósitos EVA/C20A apresentaram dois picos, em aproximadamente $4,5^\circ$ e $2,2^\circ$ referentes às lamelas de argila que perderam o sal de amônio durante o processamento e à intercalação entre o polímero e as lamelas de argila, respectivamente (figura 23). Na tabela 5 é possível avaliar a distância interplanar da argila Cloisite 20A na matriz polimérica. O uso de glicerol não modificou a distância interplanar das folhas de argila na matriz de EVA.

Figura 23 - Difratogramas dos nanocompósitos 2C20A e 2C20A/GLI, e da argila Cloisite 20A.

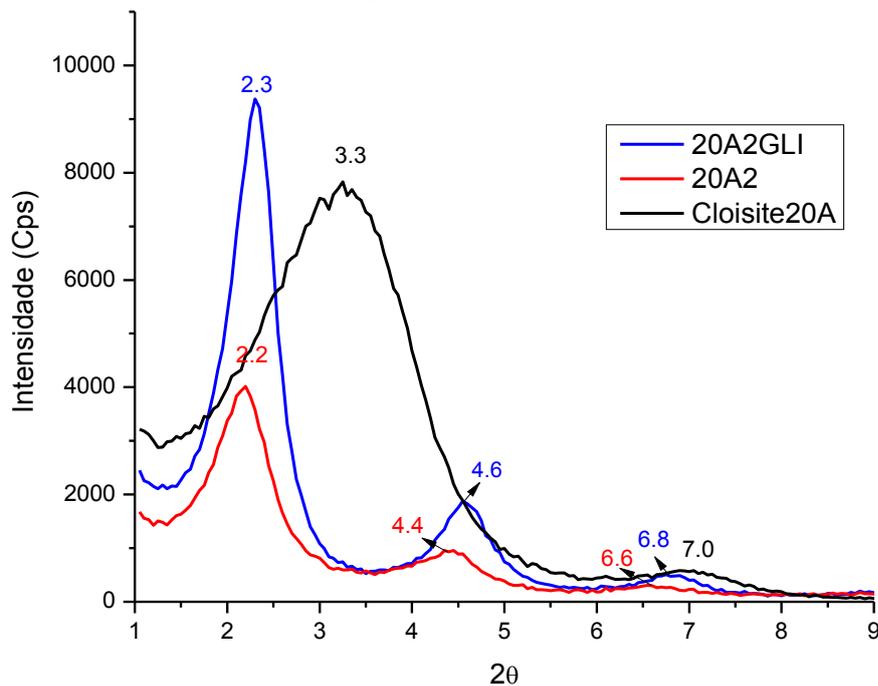


Tabela 5 - Cálculo das distâncias interplanares dos nanocompósitos EVA/C20A.

Amostra	2θ	d_{001} (nm)	2θ	d_{001} (nm)	2θ	d_{001} (nm)
Cloisite 20A	7,0	1,3	-	-	3,3	2,7
2C20A	6,6	1,3	4,4	2,0	2,2	4,0
2C20A/GLI	6,8	1,3	4,6	1,9	2,3	3,8

A Cloisite 30B apresenta um pico em $4,8^\circ$ correspondente à sua distância interplanar (figura 24 e tabela 6). O nanocompósito com glicerol apresentou dois picos, ambos deslocados para ângulos de difração menores, significando uma parcial intercalação do glicerol entre as folhas da C30B, além de uma possível esfoliação deste sistema. Já para a amostra sem glicerol este efeito não foi observado, pois este apresentou um deslocamento para ângulos maiores. Esse fenômeno pode ser atribuído ao colapso das lamelas da argila e à remoção do sal de amônio causado pela alta viscosidade do polímero e pela tensão de cisalhamento durante o processamento (MARINI, 2010).

Figura 24 - Difratogramas dos nanocompósitos 5C30B e 5C30B/GLI, e da argila Cloisite 30B.

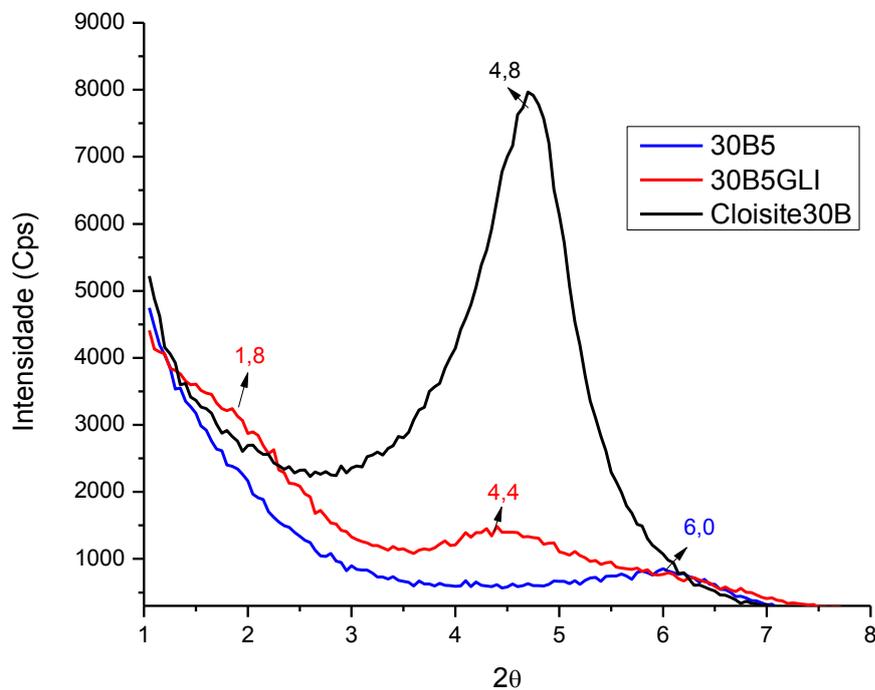


Tabela 6 - Cálculo das distâncias interplanares dos nanocompósitos 5C30B e 5C30B/GLI e da argila Cloisite 30B.

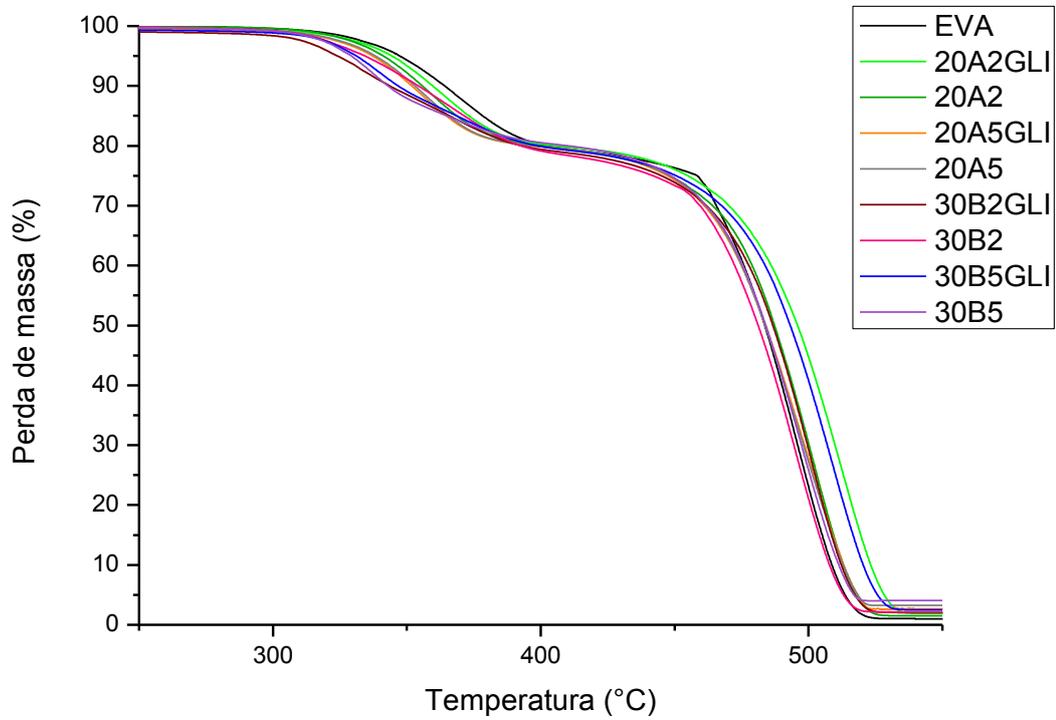
Amostra	2θ	d_{001} (nm)	2θ	d_{001} (nm)
Cloisite 30B	4,8	1,8	-	-
5C30B	6,0	1,5	-	-
5C30B/GLI	4,4	2,0	1,8	4,9

7.3 ESTABILIDADE TÉRMICA DOS NANOCOMPÓSITOS: ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS (TGA)

O comportamento térmico das amostras está apresentado nas curvas de perda de massa versus temperatura na figura 25. A primeira perda de massa ocorre entre 300 e 400 °C que se refere, principalmente, à decomposição do acetato presente no EVA seguida da liberação de ácido

acético. A segunda perda, que ocorre entre, aproximadamente, 420 e 530 °C é referente à degradação dos segmentos de “etileno” do copolímero (ligações C-C e C-H) (ZHANG, 2003).

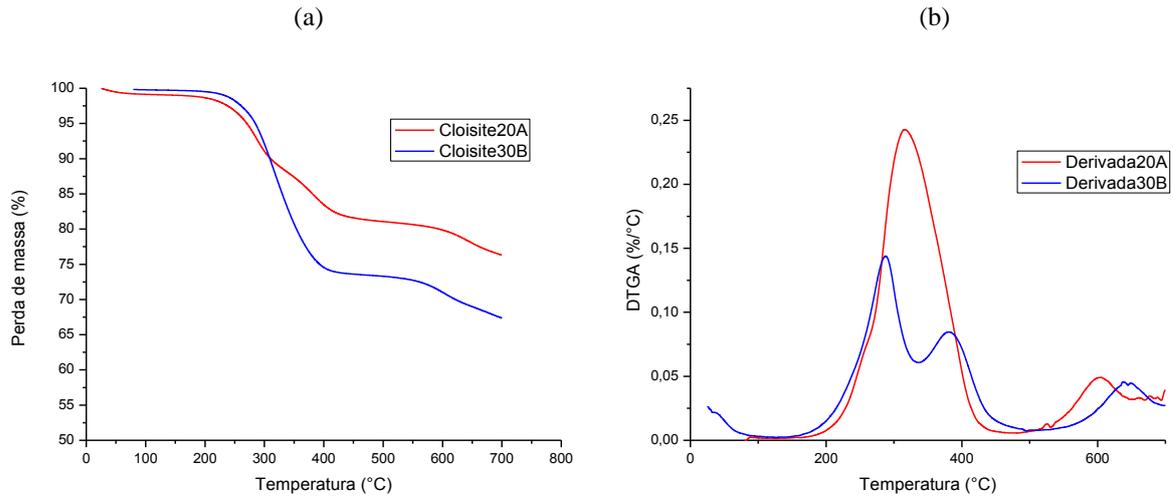
Figura 25 - Termograma das amostras de nanocompósitos e do EVA puro.



Comparando a primeira decomposição da curva do EVA com a primeira decomposição das demais curvas (nanocompósitos), notam-se comportamentos variados, algumas apresentam uma perda de massa mais acentuada do que outras. Essa variação ocorre devido à decomposição dos modificadores orgânicos das argilas e seus efeitos catalíticos sobre a degradação do acetato do copolímero (sítios catalíticos de H^+ são formados na superfície de silicatos da argila). Os organomodificadores da argila Cloisite 30B sofrem eliminação de Hoffman, devido à presença de grupos OH em sua estrutura; já os modificadores da Cloisite 20A sofrem pirólise de alcanos (CERVANTES,2007).

O glicerol sofre decomposição entre 213 e 350 °C (SCHLEMMER, 2010), no entanto, por estar em pequena percentagem (1%) nos compósitos, a sua degradação é pouco perceptível nas curvas termogravimétricas.

Na figura 26 estão apresentadas as curvas de TGA e DTGA das argilas Cloisite 20A e Cloisite 30B, nota-se que a decomposição dos modificadores ocorre de formas distintas para cada argila.

Figura 26 - Curvas de TGA (a) e DTGA (b) das argilas Cloisite 20A e 30B.

Através da tabela 7, é possível perceber que a decomposição do modificador da argila Cloisite 30B provoca maior efeito catalítico na degradação do acetato do que a decomposição do modificador da Cloisite 20A, visto que os 10% de perda de massa ocorre 10°C mais cedo para os nanocompósitos de Cloisite 30B. Na perda de 50% da massa foi observada uma maior estabilidade térmica para os seguintes nanocompósitos: 2C20A/GLI, 2C30B/GLI e 5C30B/GLI, aproximadamente 10°C na temperatura referente aos 50% de perda de massa.

Tabela 7 - Temperaturas de perda de 10 e 50% de massa.

Amostra	Temperatura (°C) de perda de massa	
	10%	50%
2C20A	356	487
2C20A/GLI	360	496
5C20A	353	484
5C20A/GLI	352	484
2C30B	354	481
2C30B/GLI	344	487
5C30B	343	484
5C30B/GLI	347	493
EVA	364	484

Esse efeito indica uma maior esfoliação e dispersão da argila na matriz polimérica desses nanocompósitos (ZHANG, 2003). Na figura 27, estão apresentadas as curvas de TGA e na figura 28 as curvas de DTGA das amostras 2C20A/GLI e 5C30B/GLI em comparação com as curvas do EVA puro. Enquanto que o segundo pico ocorre em 496°C na curva (DTGA) do EVA, este ocorre apenas em 512 e 509°C na curva da amostra 2C20A/GLI e 5C30B/GLI,

respectivamente. Para a amostra 2C20A/GLI, o efeito catalítico que ocorre no primeiro pico, não é pronunciado, já para a amostra 5C30B/GLI é possível ver claramente uma antecipação do primeiro pico, além de dois máximos, característicos da decomposição do modificador da C30B.

Figura 27 - Termograma das amostras 2C20A/GLI, 5C30B/GLI e do EVA puro.

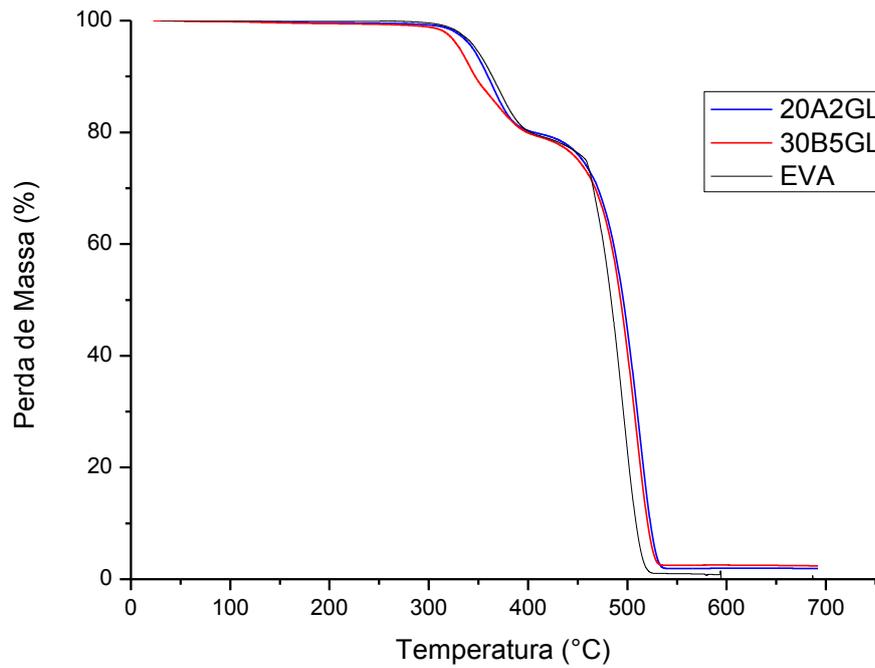
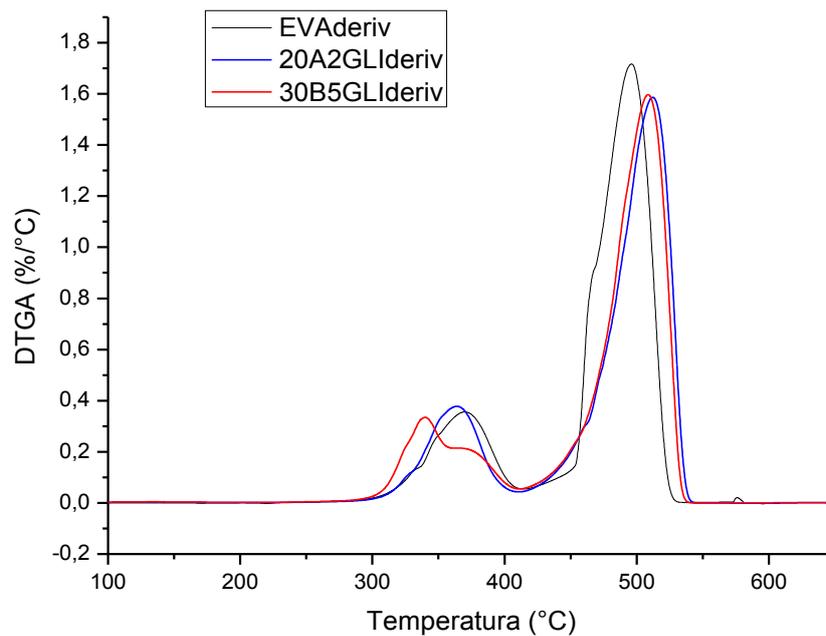
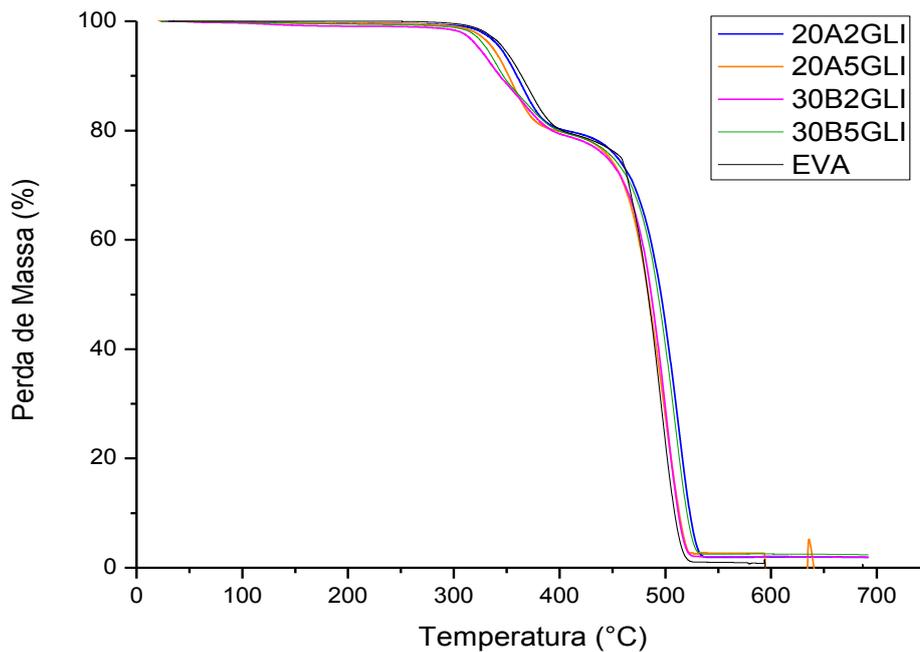


Figura 28 - Curvas de DTGA para as amostras 2C20A/GLI, 5C30B/GLI e de EVA puro.



Na figura 29, estão apresentadas as curvas dos nanocompósitos com glicerol em comparação com a curva do EVA puro. A amostra 2C20A/GLI apresentou uma melhora na estabilidade térmica, mas a amostra 5C20A/GLI não apresentou o mesmo comportamento. Isto se deve ao fato de que para quantidades maiores que 2% de C20A seja necessária uma quantidade maior do que 1% de glicerol para melhorar a dispersão desses sistemas.

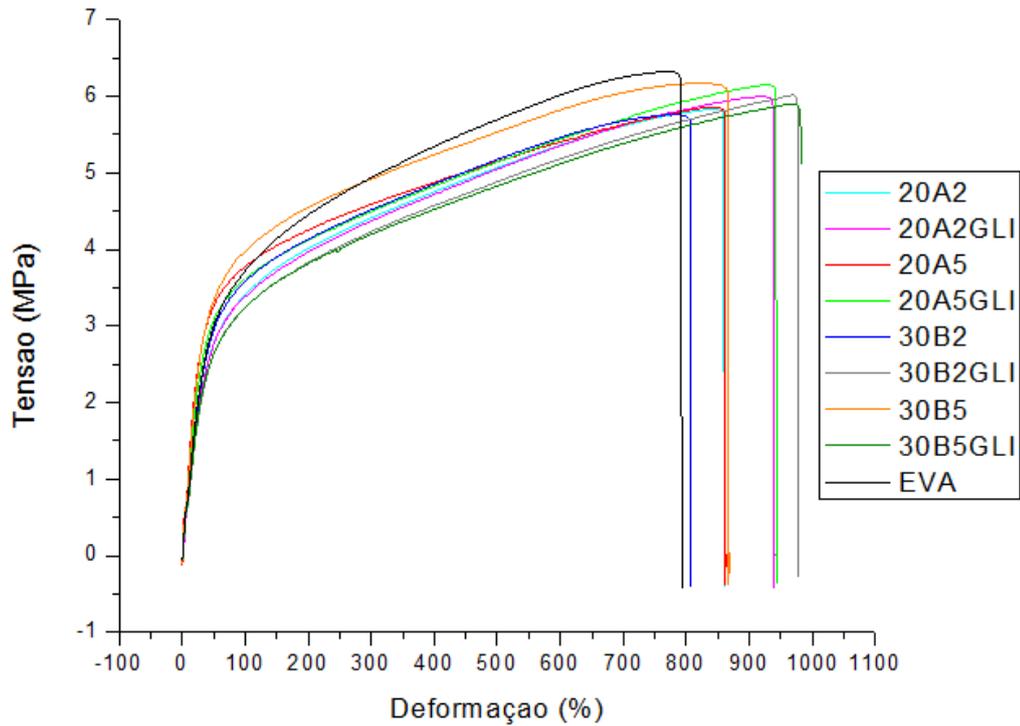
Figura 29 - Termograma dos nanocompósitos com glicerol e do EVA puro.



7.4 PROPRIEDADES MECÂNICAS: ENSAIOS DE TRAÇÃO

Foram avaliadas as propriedades mecânicas dos nanocompósitos de EVA através dos ensaios de tração (figuras 30 e 31). O EVA puro obteve a menor resistência à deformação plástica, rompendo-se primeiro que as demais amostras e portanto demonstrando menor ductilidade.

Figura 30 - Gráfico comparativo tensão versus deformação.



Quando o glicerol foi usado, houve uma diminuição no módulo elástico e um grande aumento na ductilidade dos nanocompósitos de EVA devido às suas propriedades plastificantes que facilitam o movimento entre as cadeias poliméricas. Os nanocompósitos de EVA com maior quantidade de argila (5%) apresentaram maior módulo elástico que o EVA puro devido ao maior efeito reforçante dos tactóides de argila na matriz.

Figura 31 - Módulo elástico e desvio padrão das amostras.

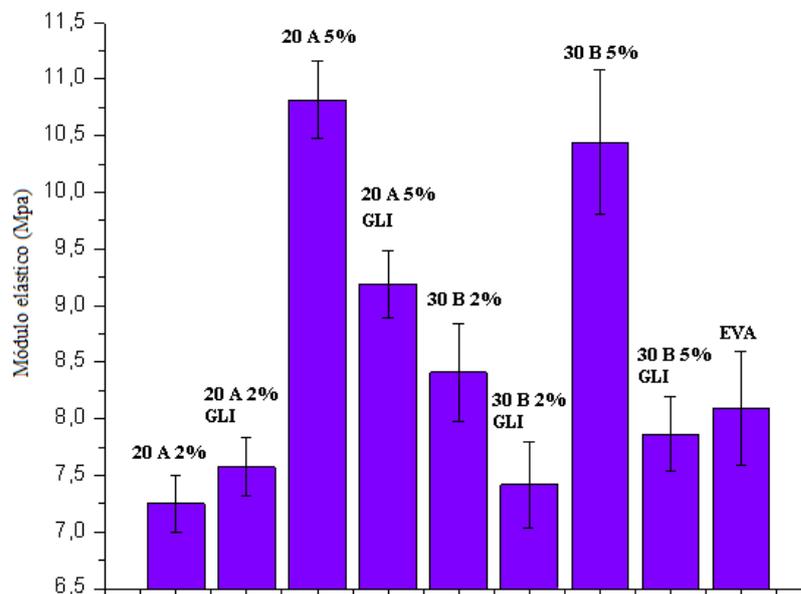
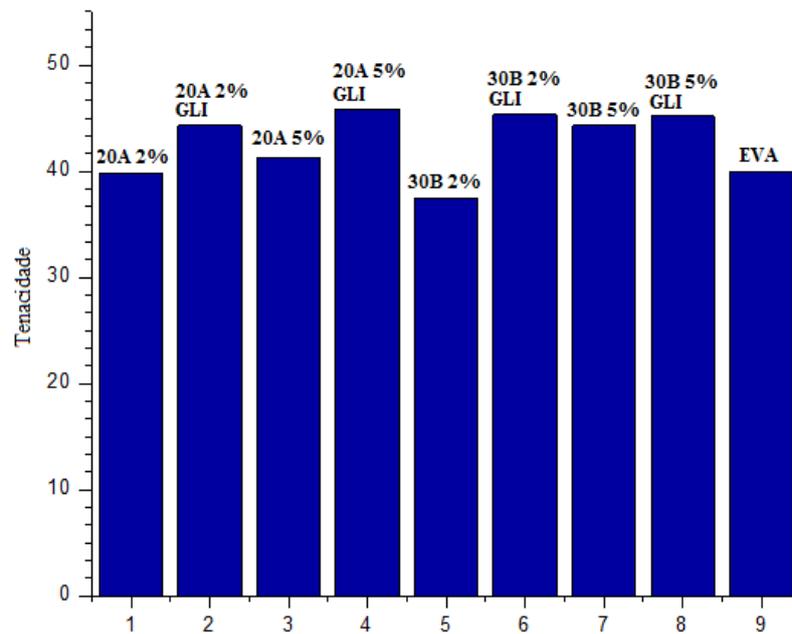


Figura 32 - Tenacidade (área sob a curva) das amostras.

Apesar da perda em rigidez, as amostras com glicerol se mostraram mais tenazes que as demais amostras, ou seja, necessitaram de maior energia para romperem (figura 32).

Os nanocompósitos com glicerol apresentaram um aumento de 20% na deformação de ruptura do EVA em relação àqueles sem glicerol, como pode ser observado na tabela 8. As tensões: máxima e de ruptura dos nanocompósitos não foram modificadas.

Tabela 8. Resultados do ensaio de tração.

AMOSTRA	Deformação de ruptura (%)	Tensão máxima (MPa)	Módulo elástico (MPa)	Tensão de ruptura (MPa)
EVA	742 ± 42	6,2 ± 0,2	8,1 ± 0,5	6,2 ± 0,3
2C20A	841 ± 71	5,8 ± 0,2	7,3 ± 0,3	5,7 ± 0,2
2C20A/GLI	933 ± 36	6,1 ± 0,2	7,6 ± 0,3	5,9 ± 0,1
5C20A	855 ± 67	5,9 ± 0,1	10,8 ± 0,3	5,8 ± 0,2
5C20A/GLI	894 ± 93	6,0 ± 0,3	9,2 ± 0,3	5,9 ± 0,3
2C30B	798 ± 30	5,8 ± 0,2	8,4 ± 0,4	5,8 ± 0,1
2C30B/GLI	965 ± 9	6,0 ± 0,1	7,4 ± 0,4	6,0 ± 0,1
5C30B	814 ± 87	6,1 ± 0,2	10,4 ± 0,6	6,0 ± 0,4
5C30B/GLI	940 ± 48	5,9 ± 0,1	7,9 ± 0,3	5,7 ± 0,3

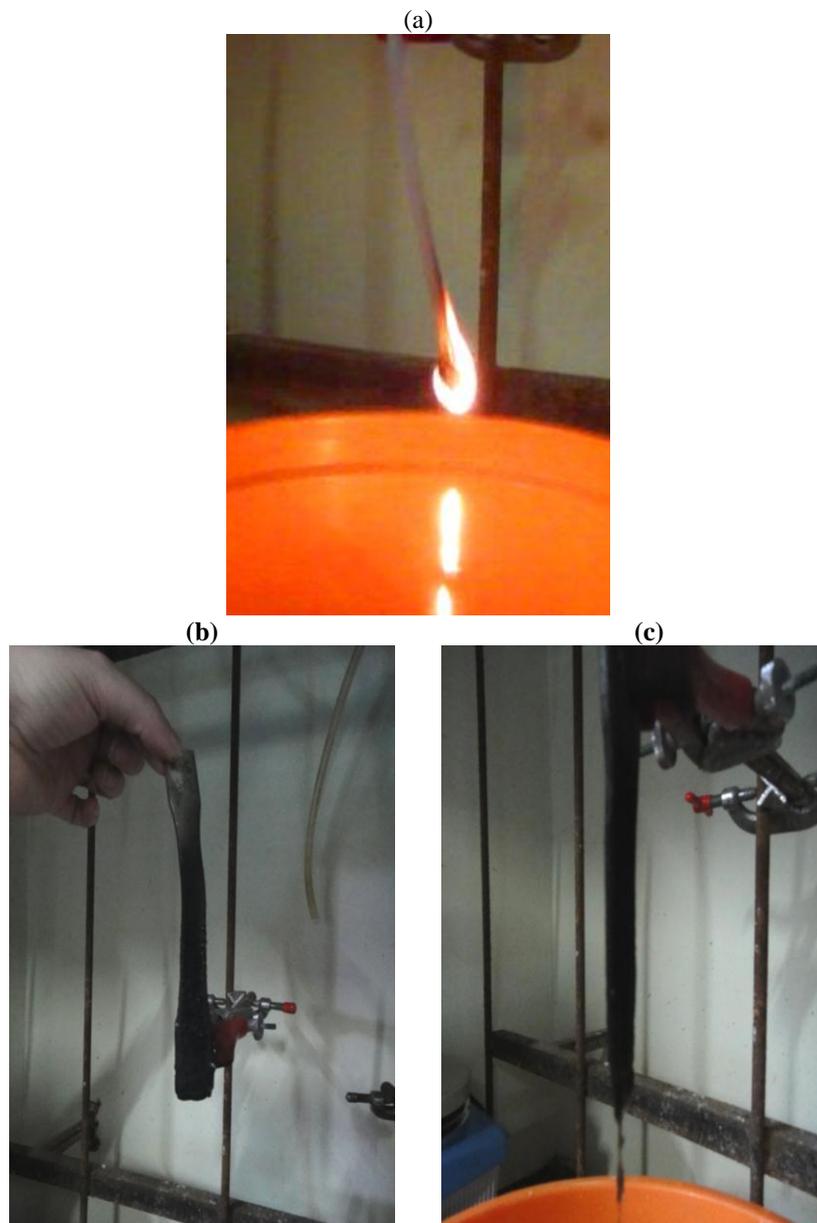
7.5 AVALIAÇÃO DA PROPAGAÇÃO DE CHAMA NOS NANOCOMPÓSITOS DE EVA

A MMT auxilia na redução da chama e propagação do fogo, além de diminuir a incidência de novos focos de incêndio (o material não escoar) (TANG, 2008). Estudos revelam que esta propriedade é alcançada devido a uma possível migração da MMT para a superfície da matriz.

A Figura 33 mostra o processo de combustão do EVA puro e de seus respectivos nanocompósitos. As imagens representam o comportamento geral para todos os materiais

estudados. Observou-se que para o EVA puro ocorreu um gotejamento contínuo de aproximadamente 62 gotas em 36 segundos (figura 33-a). Quando 5% de argila foi usada, o tempo de queima foi superior a 36 segundos (50 segundos), sendo que o nanocompósito com a argila Cloisite 20A (figura 33-b) mostrou maior resistência à chama do que aquele com a argila Cloisite 30B (figura 33-c). Esse comportamento já era esperado, pois ocorre uma provável migração das lamelas de MMT para a superfície do polímero durante sua queima, tal fenômeno causa a formação de uma camada de cinzas protetora que auxilia na redução da chama e da propagação do fogo. Os materiais testados não emitiram fumaça.

Figura 33 - Aparência dos corpos de prova durante o teste de flamabilidade: (a) EVA, (b) 5C20A e (c) 5C30B.



7.8 ANÁLISE DE CUSTOS

Os nanocompósitos deverão ser produzidos pelo mesmo produtor do copolímero de EVA (indústria de segunda geração), o qual é fornecedor de EVA para as indústrias de terceira geração, ou seja, para as fabricantes de fios e cabos elétricos.

O produtor deverá utilizar uma linha de extrusão (figura 36) composta de uma extrusora reativa (com as mesmas características de rosca da extrusora utilizada neste trabalho), uma banheira de resfriamento, um granulador e uma peneira vibratória para o processamento do novo produto. Os custos fixos de produção serão relacionados com a operação e a manutenção e os custos variáveis com a obtenção de matéria-prima (tabela 9), principalmente com a argila organomodificada, visto que esta é importada e seu valor depende da taxa de câmbio e impostos. A vantagem de esse produto ser produzido pelo mesmo produtor do EVA é que a matéria-prima EVA será obtida a preço de custo.

Tabela 9 - Custos de produção dos nanocompósitos 5C30B/GLI e 2C20A/GLI.

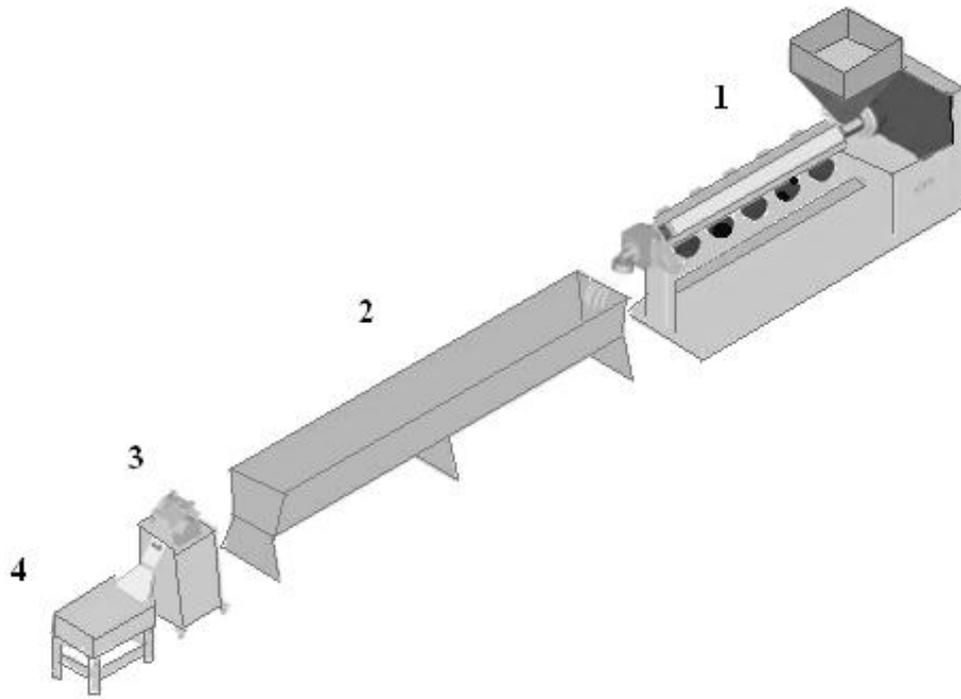
Custos de produção	Preço da matéria-prima por tonelada	Preço do nanocompósito (5C30B/GLI) por tonelada	Preço do nanocompósito (2C20A/GLI) por tonelada
Custos Fixos (Operação e manutenção)	-----	500,00 R\$	500,00 R\$
EVA HM 728 (preço de custo)	3.298,00 R\$	3.100,12 R\$	3.199,06 R\$
Argila Cloisite	15.400,00 R\$	770,00 R\$	308 R\$
Glicerol	550,00 R\$	5,5 R\$	5,5 R\$
Custo TOTAL de produção:		4.375,62 R\$	3.512,56 R\$

Sabendo que a margem de lucro ou contribuição (MC) é igual à diferença entre os custos de produção e o preço de venda e que o novo produto possui características diferenciadas que aumentam seu valor agregado, o produtor pode aumentar a sua margem de lucro cobrando mais na venda do produto, como pode ser visto na tabela 10.

Tabela 10 - Margem de contribuição, preços de venda e custos de produção do EVA e dos nanocompósito 5C30B/GLI e 2C20A/GLI.

	EVA HM 728 (1 tonelada)	Nanocompósito 5C30B/GLI (1 tonelada)	Nanocompósito 2C20A/GLI (1 tonelada)
Custos de Produção (fixos e variáveis)	3.298,00 R\$	4.375,62 R\$	3.512,56 R\$
Preço de Venda	5.022,00 R\$	6.375,62 R\$	6.375,62
Margem de Lucro (MC)	1.724,00 R\$	2.000,00 R\$	2.863,06 R\$

Figura 34 - Esquema de uma linha de extrusão para a produção de nanocompósitos, onde 1 é uma extrusora reativa, 2 é uma banheira de resfriamento, 3 é um granulador e 4 é uma peneira vibratória (adaptado de Linha de Extrusão PP/PEAD/PS/ABS).



8. CONCLUSÕES

Foram processados, em extrusora reativa, nanocompósitos de EVA com e sem glicerol, utilizando 2 e 5% m/m de argila montmorilonita organomodificada. Os nanocompósitos produzidos com 1% de glicerol apresentaram uma maior translucidez do que os demais nanocompósitos, evidenciando uma provável melhora na dispersão da argila na matriz de EVA. As imagens de MET realizadas em amostras semelhantes às amostras 2C20A e 2C30B/GLI deste trabalho, revelaram uma morfologia dispersa e parcialmente esfoliada. A micrografia de varredura realizada não mostrou informações relevantes.

Através da análise de difração de Raio X verificou-se a ocorrência da intercalação das cadeias do EVA entre as lamelas de argila dos nanocompósitos 2C20A, 2C20A/GLI e 5C30B/GLI. No caso do nanocompósito com C30B, o glicerol apresentou grande influência na intercalação da argila e provavelmente, na esfoliação.

Através da análise termogravimétrica verificou-se que as amostras dos nanocompósitos 2C20A/GLI e 5C30B/GLI apresentaram um aumento na estabilidade térmica, visto que ocorreu um aumento de mais de 10°C na temperatura correspondente aos 50% de perda de massa. No ensaio de tração observou-se um aumento no módulo elástico apenas para as amostras com 5% de argila e sem glicerol. Os nanocompósitos com glicerol obtiveram um aumento na deformação de ruptura e apesar de sofrerem uma perda no módulo elástico, apresentaram-se mais tenazes do que as demais amostras. Quanto à flamabilidade, foi verificado que os nanocompósitos não sofrem gotejamento e que apenas os nanocompósitos com 5% de argila sofrem uma diminuição na propagação da chama.

A inserção de glicerol no sistema OMMT/EVA é promissora, pois provoca um efeito positivo nas propriedades dos nanocompósitos, no entanto ainda são necessárias mais investigações, como, por exemplo, um estudo da razão ideal argila/glicerol e a realização de micrografias eletrônicas de transmissão, imprescindível no estudo de esfoliação e dispersão de argilas em matrizes poliméricas. Também seria interessante o estudo do sinergismo entre a OMMT em conjunto do glicerol e agentes anti-chamas.

Concluindo, devido às suas melhores propriedades, os nanocompósitos 2C20A/GLI e 5C30B/GLI possuem potencial para serem produzidos industrialmente, comercializados com um maior valor agregado e empregados como revestimentos de cabos e fios elétricos.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHAMAD, A.; PATIL, C. B.; MAHULIKAR, P. P.; HUNDIWALE, D.G.; GITE, V. V. Studies on the flame retardant, mechanical and thermal properties of ternary magnesium hydroxide/clay/EVA nanocomposites. **Journal of Elastomers e Plastics**, Índia, v. 44, n. 3, p. 251 – 261, 2011.

ARRUDA, P. V.; RODRIGUES, R. L. B.; ALMEIDA, M. G. Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica. **Revista Analytica**, Brasil, n. 26, p. 56 – 62, 2007.

BAUMHARDT, R. Raios X In: CANAVEROLO, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Ed. ArtLiber, 2007. p. 41 - 57.

BLASS, A. **Processamento de Polímeros**. 2. ed. Florianópolis: UFSC, 1988.

BHOUMICK, A.K.; STEPHENS, H. L.; **Handbook of Elastomers** – News developments and technology. 1998. 427p.

BROGLY, M.; NARDIN, M.; SCHULTZ, J. Effect of Vinyl acetate Content on Crystallinity and Second-Order Transitions in Ethylene–Vinylacetate Copolymers. **Journal of Applied Polymer Science**, France, v. 64, p. 1913 – 1912, 1997.

CALLISTER. Jr.; WILLIAM. D. **Ciência e Engenharia de Materiais – Uma Introdução**. 7. ed. Brasil: LTC, 2008. 589 p.

CANTO, L. B.; PESSAN, L. A. Resistência à Tração, flexão e compressão. In: CANAVEROLO, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Ed. ArtLiber, 2007. p. 341 – 360.

CERVANTES, J. M.; RODRIGUEZ, J. V.; TORRES, H.V.; MESÍAS, L. F.; Thermal degradation of commercially available organoclays studied by TGA–FTIR. **Thermochemica Acta**, México/USA, v. 457, p. 92 – 102, 2007.

CORREA, C. A. Microscopia Eletrônica de Transmissão. In: CANAVEROLO, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Ed. ArtLiber, 2007. p. 177 – 200.

GOEKING, W.; Fios e cabos: condutores da evolução humana. **O setor elétrico**, São Paulo, ed. 47, dez. 2009. Disponível em: < <http://www.osetoreletrico.com.br/web/a-revista/edicoes/223-fios-e-cabos-condutores-da-evolucao-humana.html> >. Acesso em: 20 maio 2012.

GONÇALVES, M. C. Microscopia eletrônica de Varredura. In: CANAVEROLO, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Ed. ArtLiber, 2007. p. 165 - 175.

HOFMANN, W. **Rubber Technology Handbook**. Hanser, 1989, p. 100 – 103.

KILIARIS, P.; PAPASPYRIDES, C.D. Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy. **Progress in Polymer Science**, Greece, v. 35, p. 902 – 958, 2010.

Linha de Extrusão PP/PEAD/PS/ABS. Disponível em: < http://www.kie.com.br/extrusao_pp.php >. Acesso em: 15 junho 2012.

MACHADO, L. D. B.; MATOS, J. R. Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial. In: CANAVEROLO, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Ed. ArtLiber, 2007. p. 229 - 261.

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

MATOS, J. R.; MACHADO, L. D. B. Análise Térmica – Termogravimetria. In: CANAVEROLO, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Ed. ArtLiber, 2007. p. 209 – 228.

PAVLIDOU, S.; PAPASPYRIDES, C.D. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. **Progress in Polymer Science**, Greece, v. 33, p. 1119 – 1198, 2008.

REZENDE, M.; BOTELHO, E. C. O Uso de Compósitos Estruturais na Indústria Aeroespacial. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Brasil, v. 10, n. 2, p. E4 – E10, 2000.

SANTOS, K. **Avaliação das propriedades finais dos nanocompósitos de polipropileno com diferentes argilas organofílicas**. 2007. 112 f. Dissertação (mestrado em química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

SCHLEMMER, D.; SALES, M. J. A.; RESCK, I. S. Preparação, caracterização e degradação e blendas PS/TPS usando glicerol e óleo de buriti como plastificantes. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Brasil, v. 20, n. 1, p. 6 – 13, 2010.

SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C. Esmectitas organofílicas: conceitos, estruturas, propriedades, síntese, usos industriais e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Brasil, v. 3, n. 3, p. 01 – 11, 2008.

TANG, Y.; HU, Y.; WANG, S.; GUI, Z.; CHEN, Z.; FAN, W. Preparation and flammability of ethylene-vinyl acetate copolymer/montmorillonite nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, China, v. 78, p. 555 – 559, 2002.

TANG, Y.; LEWIN, M. New aspects of migration and flame retardancy in polymer nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, USA, v. 93, p. 1986 – 1995, 2008.

WANG, D.; WILKIE, C. A. Fire properties of polymer nanocomposites. In: MOURITZ, A. P.; GIBSON, A. G. **Fire Properties of polymer composite materials**. Canadá, Ed. Springer, 2006. Cap. 9, p. 287 – 312.

YAN, D. Y.; LIANG, X.; GENGSHEG, H.. Performance of halogen-free flame retardant EVA/MH/LDH composites with nano-LDHs and MH. **Chinese Science Bulletin**, China, v. 56, n. 35, p. 3878 – 3883, 2011.

ZHANG, Q.; MA, X.; WANG, Y.; KOU, K. Morphology and interfacial action of nanocomposites formed from ethylene-vinyl acetate copolymers and organoclays. **J. Phys.Chem. B.**, China, v. 113, n. 35, p. 11898 – 11905, 2009.

ZHANG, W.; CHEN, D.; ZHAO, Q.; FANG, Y. Effects of different kinds of clay and different vinyl acetate content on the morphology and properties of EVA/clay nanocomposites. **Polymer**, China, v. 44, p. 7953 – 7961, 2003.