



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA**

**COMPÓSITOS E NANOCOMPÓSITOS DE  
POLIOLEFINAS/ARGILAS COM PROPRIEDADES  
RETARDANTES DE CHAMAS**

**JAIR FIORI JÚNIOR**

**FLORIANÓPOLIS  
2011**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA**

Jair Fiori Júnior

**COMPÓSITOS E NANOCOMPÓSITOS DE  
POLIOLEFINAS/ARGILAS COM PROPRIEDADES  
RETARDANTES DE CHAMAS**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Henrique Hermes de Araújo

Co-Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup>. Cláudia Sayer

Florianópolis  
2011

Ficha catalogação na fonte pela Biblioteca Universitária da  
Universidade Federal de Santa Catarina

F519c Fiori Júnior, Jair

Compósitos e nanocompósitos de poliolefinas/argilas com  
propriedades retardantes de chamas [dissertação] / Jair  
Fiori Júnior ; orientador, Pedro Henrique Hermes de Araújo. –  
Florianópolis, SC, 2011.  
152 p.: il., grafs., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa  
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Química.

Inclui referências

1. Engenharia química. 2. Compósitos poliméricos. 3. Argila. 4. Retardantes de combustão. I. Araújo, Pedro Henrique Hermes de. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

CDU 66.0

**Jair Fiori Júnior**

**COMPÓSITOS E NANOCOMPÓSITOS DE  
POLIOLEFINAS/ARGILAS COM PROPRIEDADES  
RETARDANTES DE CHAMAS.**

Este (a) Dissertação foi julgado (a) adequado(a) para obtenção do Título de “Mestre”, e aprovada(o) em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

---

Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto  
Coordenador do Curso

---

Prof. Dr. Pedro Henrique Hermes de Araújo  
Orientador

---

Prof.<sup>a</sup>, Dr.<sup>a</sup> Cláudia Sayer  
Co-Orientadora

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr. Michael Peterson  
UNISUL

---

Prof. Dr. Marcos Marques da Silva Paula  
UNISUL

---

Eng. Dr.<sup>a</sup> Ana Paula Romio  
UFSC

Florianópolis, 16 de Dezembro de 2011



Dedico este trabalho a minha esposa e família.



## **AGRADECIMENTOS**

Aos professores orientadores Pedro Henrique Hermes de Araújo e Cláudia Sayer pelo incentivo, apoio e ensinamentos repassados ao longo do trabalho.

A minha esposa Raquel Piletti pela compreensão, apoio, encorajamento ao longo do tempo.

Aos meus pais Jair Fiori e Marlene R. Fiori, pelo apoio e dedicação ao longo da caminhada pessoal e profissional.

Ao meu irmão, Márcio A. Fiori e família por todo apoio incondicional nos momentos difíceis e de dificuldades pessoal e profissional.

Aos meus amigos Jackson Ilha, Marcel F. dos Santos, Felipe Zanette da Silveira e Tais Félix pela ajuda e companheirismo nos momentos de dificuldade.

A acadêmica de iniciação científica Evelin Garbim pela ajuda prestada durante a fase experimental do trabalho.

Aos laboratórios de Controle de Processos – LCP/UFSC e Laboratório de Materiais Avançados e Processamento de Polímeros – LMPP/UNESC pela infraestrutura cedida, sendo de extrema importância para a execução dos trabalhos.

Aos laboristas do Instituto de Tecnologia e Engenharia – IDT/UNESC pelo apoio prestado ao longo do trabalho.



O que destrói a humanidade:  
A Política, sem princípios; o  
Prazer, sem compromisso; a  
Riqueza, sem trabalho; a  
Sabedoria, sem caráter; os  
negócios, sem moral; a  
Ciência, sem humanidade; a  
Oração, sem caridade.

(Mahatma Gandhi)



## RESUMO

Compósitos e nanocompósitos poliméricos são materiais que agregam propriedades mecânicas e de barreira à permeação a gases superiores aos materiais poliméricos tradicionais. O polipropileno e polietileno são poliolefinas derivados da reação de polimerização do propeno e etileno. As poliolefinas tem um amplo campo de aplicação, em particular, o setor de embalagens, recipientes e componentes para o setor eletrônico, sendo em alguns setores de aplicação regulamentado por normas específicas como para o uso de aditivos que lhe confere propriedades anti-chamas. Agentes retardantes de chamas podem ser incorporados em matriz polimérica através de varias técnicas de incorporação ou rotas. No presente estudo, foram desenvolvidos compósitos e nanocompósitos através da técnica de incorporação do estado fundido (extrusão) com a incorporação de argilas e agentes retardantes de chamas. Foram analisadas metodologias de incorporação, propriedades de flamabilidade, degradação térmica e propriedades mecânicas dos compósitos, bem como a morfologia presente para os nanocompósitos. A investigação preliminar através do ensaio de UL-94 vertical permitiu obter resultados preliminares dos compósitos e nanocompósitos que apresentaram bom desempenho. As análises estruturais morfológicas dos nanocompósitos em relação ao polipropileno e polietileno confirmaram a obtenção de uma estrutura com um grau de intercalação com boa dispersão das lamelas de argila ao longo da matriz poliméricas e aditivadas com retardantes de chamas. Análises térmicas constaram a diminuição da taxa de calor liberado tempo de ignição e alta liberação de fumaça, devido à combustão incompleta do material. Os ensaios mecânicos de tração indicaram que a presença de argila ocasiona um aumento das propriedades mecânicas de tração (como força de ruptura, módulo) em comparação ao polímero virgem. Os compósitos obtidos apresentaram resultados satisfatórios de flamabilidade a teores de retardantes de chamas interessantes condizentes a literatura. As análises térmicas mostraram menores tempos de ignição em comparação ao polímero virgem e também menor taxa de calor liberado. Apesar das boas propriedades de flamabilidade, as propriedades mecânicas foram influenciadas negativamente com adição dos agentes retardantes de chamas, obtendo propriedades de tração inferiores em comparação ao polímero virgem.

**Palavras chave:** nanocompósitos, compósitos, argila, retardantes de chamas.



## ABSTRACT

Composites and polymer nanocomposites are materials that add mechanical properties and barrier to permeation by gases superior to traditional polymeric materials. The polyolefin are polypropylene and polyethylene derived from the polymerization of propylene and ethylene. Polyolefin have a wide range of applications, in particular, the packaging industry-packing's, containers and components for the electronics sector, and in some application sectors regulated by specific rules as to the use of additives that give it special properties anti - throwers. Flame retardants can be incorporated into the polymer matrix through the incorporation of various techniques or routes. In this study, composites and nanocomposites were developed using the technique of incorporation of the melt (extrusion) with the addition of clay and flame retardants. Methodologies were analyzed for incorporation, flammability properties, thermal degradation and mechanical properties of composites, as well as the morphology gift for the nanocomposites. The preliminary investigation by testing UL-94 vertical possible to obtain preliminary results of composites and nanocomposites that showed good performance. Structural analysis of morphological nanocomposites compared to polypropylene and polyethylene confirmed to obtain a structure with a degree of intercalation with good dispersion of clay lamellae along the polymeric matrix and doped with flame retardants. Thermal analysis consisted of the reduction rate of heat release ignition timing and high release of smoke due to incomplete combustion of the material. The tensile test indicated that the presence of clay leads to an increase in tensile mechanical properties (such as tensile strength, modulus) compared to virgin polymer. The composites obtained satisfactory results of the flammability levels before Retard-consistent flame interesting literature. The thermal analysis showed me minors ignition times compared to the virgin polymer and lower rate of heat released. Despite the good flammability properties, mechanical properties were negatively impacted witch the addition of flame retardants, getting traction properties lower compared to virgin polymer.

**Key words:** nanocomposites, composite, clay, flame retardants.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática do ciclo de queima e suas fases correspondentes. ....	36
Figura 2 - Representação esquemática das reações de APP-PER durante a combustão. ....	43
Figura 3-Representação esquemática do caminho percorrido de gases no interior do material. (a) Caminho sem barreira e (b) caminho com barreira. ....	44
Figura 4-Representação esquemática de um filossilicato, mostrando as camadas tetraédricas de sílica e uma camada octaédrica de alumina. ....	45
Figura 5-Representação esquemática dos tipos de estruturas de nanocompósitos. ....	48
Figura 6-Representação esquemática do experimento realizado para a produção dos masterbatch de PP e PE com argila organofílica. ....	56
Figura 7-Representação esquemática do experimento realizado para a produção dos nanocompósitos de PP e PE com argila organofílica. ....	57
Figura 8-Teste de Flamabilidade UL-94 vertical. ....	60
Figura 9-Difratograma de Raios-X para argila cloisite 15A e nanocompósitos de PP/C15A com percentual respectivamente de 80/15/5 em condições de processamento 1 e 2. ....	67
Figura 10- Micrografias de MET para as nanocompósitos de PP (PIC15-1) com agente compatibilizante e argila Cloisite 15A, a 20 nm (a), 50 nm (b), 100 nm (c) e 200 nm (d). ....	68
Figura 11- Curva termogravimétrica (derivada da curva de perda de massa) para PP virgem e nanocompósitos de PP /PP-g-MA/C15 em condições de processamento 1 e 2. ....	69
Figura 12-Curva de pico de calor liberado para nanocompósito de PP/PP-g-MA/C15 em condição de processamento 1. ....	71
Figura 13-Análise de calorímetro de cone para nanocompósitos de PP (PIC15-1) e PP virgem. Fotografias das amostras antes e após a queima. ....	72
Figura 14-Difratograma de Raios-X para argila cloisite 20A e nanocompósitos PP/C20A com composição (PP/PP-g-MA/C20A) em condições de processamento 1 e 2. ....	74
Figura 15-Curva termogravimétrica (derivada da curva de perda de massa) para PP virgem e nanocompósitos de PP /PP-g-MA/C15 e PP/PP-g-MA/C20 em condição de processamento 1. ....	75
Figura 16-Difratograma de Raios-X para argila cloisite 20A e nanocompósitos de PE/PE-g-MA/C20A com percentual respectivamente de 80/15/5 em condições de processamento 1 e 2. ....	77
Figura 17-Micrografias de MET para as nanocompósitos de polipropileno com agente compatibilizante e argila cloisite 20A, a 20 nm (a), 50 nm (b), 100 nm (c) e 200 nm (d). ....	78
Figura 18-Curvas termogravimétricas dos nanocompósitos de PE/PE-g-MA/C20 em condição de processamento 1 e 2. ....	79

Figura 19-Curvas da Taxa de Calor Liberado para nanocompósito de PE/PE-g-MA/C20 e PE virgem. ....	80
Figura 20-Fotografias das amostras após a queima pela análise de calorímetro de cone para PE virgem (a) e nanocompósito de PE -E1C20-1 (b). ....	81
Figura 21-Difratograma de Raios-X para argila cloisite 15A e nanocompósitos de PE/PE-g-MA/C20A com percentual respectivamente de 80/15/5 em condições de processamento 1. ....	83
Figura 22-Curvas termogravimétricas dos nanocompósitos de PE com Cloisite 15A e 20A em condição de processamento 1 e 2. ....	84
Figura 23-Curvas termogravimétricas para compósitos de PP contendo agentes halogenados e PP virgem. ....	87
Figura 24-Curvas dos Picos da Taxa de Calor Liberado para compósitos de PP aditivados com agentes halogenados e PP virgem. ....	89
Figura 25-Análise de calorímetro de cone para PP virgem (a) compósitos de PP (P3)-(b) e compósito de PP (P2)-(c). Fotografias das amostras antes e após a queima. ....	89
Figura 26-Curvas da taxa de calor liberado, para nanocompósitos de PP com e sem aditivação com agentes halogenados e PP virgem. ....	92
Figura 27-Análise de calorímetro de cone para PP virgem (a) nanocompósito sem aditivação (b) e nanocompósito de PP com aditivação (c). Fotografias das amostras antes e após a queima. ....	93
Figura 28-Curvas termogravimétricas para nanocompósitos de PP com e sem aditivação de agentes halogenados e PP virgem. ....	94
Figura 29-Curvas dos picos da taxa de calor liberado para nanocompósitos de PP com e sem aditivação com agentes halogenados, compósitos de PP aditivados com agentes halogenados. ....	97
Figura 30-Análise de calorímetro de cone para PP virgem (a); nanocompósito sem aditivação (b); compósitos de PP aditivado com agente halogenado (c) e nanocompósito de PP com aditivação (d). Fotografias das amostras antes e após a queima. ....	98
Figura 31-Curvas termogravimétricas para nanocompósitos de PP com e sem aditivação e PP virgem. ....	99
Figura 32-Curvas dos picos da taxa de calor liberado para compósitos de PE aditivados com agentes halogenados e PE virgem. ....	102
Figura 33-Análise de calorímetro de cone para (a) PE virgem e compósito de PE (b). Fotografias das amostras antes e após a queima. ....	103
Figura 34-Curvas da análise termogravimétrica para nanocompósitos de PP com e sem aditivação e PP virgem. ....	104
Figura 35 - Curvas dos Picos da Taxa de Calor Liberado para nanocompósitos de PE com e sem aditivação com agentes halogenados e PE virgem. ....	106
Figura 36 - Análise de calorímetro de cone para PE virgem (a); nanocompósito de PE (b) e nanocompósito de PE aditivado com agentes halogenados. Fotografias das amostras após a queima. ....	107
Figura 37-Curvas de termogravimétrica para nanocompósitos de PE com e sem aditivação com agentes halogenados e PE virgem. ....	108

Figura 38-Curvas dos Picos da Taxa de Calor Liberado para nanocompósitos de PE com e sem aditivação com agentes halogenados, Compósitos de PE aditivados com agentes halogenados e PE virgem. ....	111
Figura 39-Análise de calorímetro de cone para PE virgem (a); nanocompósito de PE (b); compósitos de PE aditivados (c) e nanocompósito de PE aditivado com agentes halogenados (d). Fotografias das amostras após a queima. ....	112
Figura 40-Curvas de termogravimétrica para nanocompósitos de PE com e sem aditivação, compósitos de PE aditivados com agentes halogenados e PE virgem. ....	113
Figura 41-Curvas dos Picos da Taxa de Calor Liberado para compósitos de PP com aditivados com agente intumescente e PP virgem. ....	116
Figura 42-Análise de calorímetro de cone para PP virgem (a); compósito de PP aditivado em condição de proc. 1 (b); compósitos de PP aditivados em condição de proc. 2 (c). ....	117
Figura 43 - Curvas de termogravimétrica para compósitos de PP aditivados com agente intumescente, em condições de processamento 1 e 2 e PP virgem. ....	119
Figura 44-Curvas dos Picos da Taxa de Calor Liberado para compósitos de PP com aditivados com agente intumescente e PP virgem. ....	121
Figura 45- Análise de calorímetro de cone para PP virgem (a); nanocompósito de PP aditivado em condição de proc. 2 (b); nanocompósitos de PP aditivados em condição de proc. 1 (c). ....	122
Figura 46- Curvas termogravimétricas para compósitos de PP aditivados com agente intumescente, em condições de processamento 1 e 2 e PP virgem. ....	124
Figura 47 - Curvas dos Picos da Taxa de Calor Liberado para compósitos de PP com aditivados com agente intumescente, nanocompósitos com e sem aditivação e PP virgem. ....	126
Figura 48 - Análise de calorímetro de cone para PP virgem (a); nanocompósito de PP aditivado com agente intumescente (b); nanocompósito de PP sem aditivação (c) e compósito de PP aditivado em condição de proc. 2 (d). ....	128
Figura 49 - Curvas termogravimétricas para compósitos de PP aditivados com agente intumescente, em condições de processamento 1 e 2 e PP virgem. ....	129
Figura 50 - Curvas dos Picos da Taxa de Calor Liberado para nanocompósitos de PE aditivados com agente intumescente e PE virgem. ....	131
Figura 51 - Análise de calorímetro de cone para PE virgem (a) e compósito de PE aditivado com agente intumescente (b). Fotografias após a queima. ....	132
Figura 52 - Curvas termogravimétricas para compósito de PE aditivado com agente intumescente, em condições de processamento 2 e PE virgem. ....	133
Figura 53 - Curvas da Taxa de Calor Liberado, para nanocompósitos de PE aditivados com agente intumescente e PE virgem. ....	136
Figura 54 - Análise de calorímetro de cone para PE virgem (a); nanocompósito de PE sem agente intumescente (b) e nanocompósito de PE com agente intumescente (c). Fotografias após a queima. Fotografias após a queima. ....	137
Figura 55 - Curvas da análise termogravimétrica para nanocompósito de PE aditivado com agente intumescente, em condições de processamento 2, nanocompósito de PE sem aditivação e PE virgem. ....	138

Figura 56 - Curvas dos Picos da Taxa de Calor Liberado para nanocompósitos de PE aditivados com agente intumescente, nanocompósitos sem aditivação, compósitos de PE com aditivação. ....	140
Figura 57 - Análise de calorímetro de cone para PE virgem (a); nanocompósito de PE sem agente intumescente (b); compósito de PE com agente intumescente (c) e nanocompósito de PE com agente intumescente (d).....	141
Figura 58 - Curvas termogravimétricas para nanocompósito de PE aditivado com agente intumescente, em condições de processamento 2, nanocompósito de PE sem aditivação e PE virgem. ....	143

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1-Parâmetros de processo de extrusão utilizados para a produção dos nanocompósitos. ....	56
Tabela 2 - Formulações dos nanocompósitos estudados (% em peso) contendo CHARMAX NH2000, Decabromodifenil Éter (DECA) e Trióxido de Antimônio para nanocompósitos de PP e PE. ....	58
Tabela 3-Formulações do polipropileno (PP) e polietileno (PE) estudados (% em peso) contendo CHARMAX NH2000, Decabromodifenil Éter (DECA) e Trióxido de Antimônio. ....	59
Tabela 9 - Dados de perda de massa dos nanocompósitos de PE em condição de processamento 1 e 2. ....	79
Tabela 11 - Resultados dos ensaios de tração para os nanocompósitos de PE com cloisite 20A e PE virgem. ....	82
Tabela 14 - Resultados do teste de flamabilidade para os compósitos de PP estudados. Efeito da adição de diferentes concentrações de retardantes de chama. ....	86
Tabela 15 - dados de perda de massa para compósitos de PP contendo agentes halogenados e PP virgem. ....	87
Tabela 16 - Dados dos picos da taxa de calor liberado, taxa de calor liberado médio, tempo de ignição e total de fumaça liberada para compósitos de PP aditivados com agentes halogenados e PP virgem. ....	88
Tabela 17 - Resultados dos ensaios de tração para os compósitos de PP com agente halogenados PP virgem. ....	90
Tabela 18 - Resultados do teste de flamabilidade para os nanocompósitos de PP estudados (% em massa). Efeito da adição de diferentes teores de concentração de retardantes de chama com condições de processamento 1. ....	90
Tabela 19 - Dados dos picos da taxa de calor liberado, taxa de calor liberado médio, tempo de ignição e total de fumaça liberada para nanocompósitos de PP com e sem aditivação com agentes halogenados e PP virgem. ....	92
Tabela 20 - Dados da perda de massa para nanocompósitos de PP com e sem aditivação com agentes halogenados e PP virgem. ....	93
Tabela 21 - Resultados do ensaio de tração para os nanocompósitos de PP estudados (% em massa). Efeito da adição de diferentes teores de concentração de retardantes de chama com condições de processamento 1. ....	95
Tabela 22 - Resultados do teste de flamabilidade para os nanocompósitos de PP estudados (% em massa). Efeito da adição de diferentes teores de concentração de retardantes de chama com condições de processamento 1. ....	96
Tabela 23 - Dados dos picos da taxa de calor liberado, taxa de calor liberado médio, tempo de ignição e total de fumaça liberada para nanocompósitos de PP com e sem aditivação com agentes halogenados, compósitos de PP aditivados com agentes halogenados. ....	97
Figura 10 e Tabela 24 - Curvas e dados da análise termogravimétrica para nanocompósitos de PP com e sem aditivação e PP virgem. ....	99

Tabela 25 - Resultados do ensaio de tração para o nanocompósito de PP, nanocompósito e compósito de PP com agentes halogenados.....	100
Tabela 26 - Resultados do teste de flamabilidade para os compósitos de PE estudados (% em massa). Efeito da adição de diferentes concentrações de retardantes de chama halogenados.....	101
Tabela 27 - Dados dos picos da taxa de calor liberado para compósitos de PE aditivados com agentes halogenados e PE virgem.....	102
Tabela 28 - Dados de perda de massa para nanocompósitos de PP com e sem aditivação e PP virgem. ....	103
Tabela 29 - Resultados do ensaio de tração para o compósito de PE (6,0% Deca e 2,0% AO) e PE virgem. ....	104
Tabela 30 - Resultados do teste de flamabilidade para os nanocompósitos de PE estudados (% em massa). Efeito da adição de diferentes teores de concentração de retardantes de chama com condições de processamento 1.....	105
Tabela 31 - Dados dos Picos da Taxa de Calor Liberado, Taxa de Calor Liberado médio, tempo de ignição e total de fumaça liberada para os nanocompósitos de PE com e sem aditivação com agentes halogenados e PE virgem.....	107
Tabela 34 - Resultados do teste de flamabilidade para os nanocompósitos de PP estudados (% em massa). Efeito da adição de diferentes teores de concentração de retardantes de chama com condições de processamento 1.....	110
Tabela 35 - Dados dos Picos da Taxa de Calor Liberado, Taxa de Calor Liberado médio, tempo de ignição para nanocompósitos de PE com e sem aditivação com agentes halogenados, Compósitos de PE aditivados com agentes halogenados e PE virgem. ....	110
Tabela 36 - Dados da perda de massa para nanocompósitos de PE com e sem aditivação, compósitos de PE aditivados com agentes halogenados e PE virgem. ....	113
Tabela 37 - Resultados do ensaio de tração para o nanocompósito de PE, nanocompósito de PE com agentes halogenados (E1C15-C) e compósito de PE (E4) com agentes halogenados. ....	114
Tabela 38 - Resultados do teste de flamabilidade para os compósitos de PP estudados (% em massa). Efeito da adição de diferentes concentrações de retardantes de chama intumescentes. ....	115
Tabela 39 - Dados dos Picos da Taxa de Calor Liberado, Taxa de Calor Liberado médio, tempo de ignição e total de fumaça liberada para compósitos de PP com aditivados com agente intumescente e PP virgem. ....	117
Tabela 40 - Dados da análise termogravimétrica para compósitos de PP aditivados com agente intumescente, em condições de processamento 1 e 2 e PP virgem.....	118
Tabela 41 - Resultados do ensaio de tração para o nanocompósito de PP, nanocompósito e compósito de PP com agentes halogenados.....	119
Tabela 42 - Resultados do teste de flamabilidade para os nanocompósitos de PP estudados. ....	120

Tabela 43 - Dados dos Picos da Taxa de Calor Liberado, Taxa de Calor Liberado médio, tempo de ignição e total de fumaça liberada para compósitos de PP com aditivados com agente intumescente e PP virgem. ....	122
Tabela 44 - Curvas e dados da análise termogravimétrica para compósitos de PP aditivados com agente intumescente, em condições de processamento 1 e 2 e PP virgem. ....	123
Tabela 45 - Resultados do ensaio de tração para o nanocompósito de PP, nanocompósito de PP com agentes halogenados. ....	124
Tabela 46 - Resultados do teste de flamabilidade para os nanocompósitos de PP estudados (% em massa). Efeito da adição de diferentes teores de concentração de retardantes de chama com condições de processamento 1. ....	125
Tabela 47 - Dados dos Picos da Taxa de Calor Liberado, Taxa de Calor Liberado médio, tempo de ignição e total de fumaça liberada para compósitos de PP com aditivados com agente intumescente, nanocompósitos com e sem aditivação e PP virgem. ....	127
Tabela 49 - Resultados do ensaio de tração para o nanocompósito de PP, nanocompósito e compósito de PP com agentes halogenados. ....	129
Tabela 50 - Resultados do teste de flamabilidade para os compósitos de PP estudados (% em massa). Efeito da adição de diferentes concentrações de retardantes de chama intumescentes. ....	130
Tabela 51 - Dados dos Picos da Taxa de Calor Liberado, Taxa de Calor Liberado médio, tempo de ignição e total de fumaça liberada para nanocompósitos de PE aditivados com agente intumescente e PE virgem. ....	132
Tabela 52 - Dados da análise termogravimétrica para compósito de PE aditivado com agente intumescente, em condições de processamento 2 e PE virgem. ....	133
Tabela 53 - Resultados do ensaio de tração para PE e compósito de PE com agentes intumescentes. ....	134
Tabela 54 - Resultados do teste de flamabilidade para os nanocompósitos de PP estudados (% em massa). Efeito da concentração de retardantes de chama com condições de processamento 1 e 2. ....	134
Tabela 55 - Dados dos Picos da Taxa de Calor Liberado, Taxa de Calor Liberado médio, tempo de ignição e total de fumaça liberada para nanocompósitos de PE aditivados com agente intumescente e PE virgem. ....	135
Tabela 56 - Dados da análise termogravimétrica para nanocompósito de PE aditivado com agente intumescente, em condições de processamento 2, nanocompósito de PE sem aditivação e PE virgem. ....	137
Tabela 57 - Resultados do ensaio de tração para o nanocompósito de PP, nanocompósito e compósito de PP com agentes halogenados. ....	138
Tabela 58 - Resultados do teste de flamabilidade para os nanocompósitos de PP estudados (% em massa). Efeito da adição de diferentes teores de concentração de retardantes de chama com condições de processamento 1. ....	139
Tabela 59 - Dados dos Picos da Taxa de Calor Liberado, Taxa de Calor Liberado médio, tempo de ignição e total de fumaça liberada para nanocompósitos de PE aditivados com agente intumescente, nanocompósitos sem aditivação, compósitos de PE com aditivação. ....	141

Tabela 60 - Curvas e dados da análise termogravimétrica para nanocompósito de PE aditivado com agente intumescente, em condições de processamento 2, nanocompósito de PE sem aditivação e PE virgem. ....	142
Tabela 61 - Resultados do ensaio de tração para o nanocompósito de PE com e sem aditivo intumescente, compostos de PE com e sem aditivos intumescentes e PE virgem. ....	144

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- AO – Trióxido de Antimônio  
ASTM – American Society For Testing and Materials  
DECA – Decabromodifenil Éter  
DRX – Difração de Raios-X  
DTA – Análise Térmica Diferencial  
MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão  
PE – Polietileno  
PE-g-MA – Polietileno Grafitado com Anidrido Maleico  
PP – Polipropileno  
PP-g-MA – Polipropileno Grafitado com Anidrido Maleico  
TGA – Análise Termogravimetria  
UL 94 – Underwriters Laboratory Tests – 94  
E1 – Formulação 100% PE  
E2 – Formulação 84% PE + 12:4 (Deca/AO)  
E3 – Formulação 88% PE + 9:3 (Deca/AO)  
E4 – Formulação 92% PE + 6:2 (Deca/AO)  
E24-2 – Formulação 76% PE + 24% Charmax NH2000  
E28-2 – Formulação 72% PE + 28% Charmax NH2000  
E32-2 – Formulação 68% PE + 32% Charmax NH2000  
E1C15 – Nanocompósito de PE contendo 5% de argila e 15% de PE-g-MA  
E1C15-A – Formulação 96% E1C15 + 3:1 (Deca/AO)  
E1C15-B - Formulação 94% E1C15 + 4,5:1,5 (Deca/AO)  
E1C15-C – Formulação 92% E1C15 + 6:2 (Deca/AO)  
E1C1424-2 – Formulação 76% E1C15 + 24% Charmax NH2000  
E1C1532-2 – Formulação 68% E1C15 + 32% Charmax NH2000  
P1 – Formulação 100% PP  
P2 – Formulação 84% PP + 12:4 (Deca/AO)  
P3 – Formulação 88% PP + 9:3 (Deca/AO)  
P4 – Formulação 92% PP + 6:2 (Deca/AO)  
P32-1 – Formulação 68% PP + 32% Charmax NH2000 em condição de processamento 1  
P28-1 – Formulação 72% PP + 28% Charmax NH2000 em condição de processamento 1  
P24-1 – Formulação 76% PP + 24% Charmax NH2000 em condição de processamento 1  
P22-1 – Formulação 78% PP + 22% Charmax NH2000 em condição de processamento 2

P20-1 – Formulação 80% PP + 20% Charmax NH2000 em condição de processamento 2

P32-2 – Formulação 68% PP + 32% Charmax NH2000 condição de processamento 2

P28-2 – Formulação 72% PP + 28% Charmax NH2000 em condição de processamento 2

P24-2 – Formulação 76% PP + 24% Charmax NH2000 em condição de processamento 2

P22-2 – Formulação 78% PP + 22% Charmax NH2000 em condição de processamento 2

P20-2 – Formulação 80% PP + 20% Charmax NH2000 em condição de processamento 2

P1C15-1 – Nanocompósito de PP contendo 5% de argila e 15% de PP-g-MA, em condição de processamento 1.

P1C15-2 - Nanocompósito de PP contendo 5% de argila e 15% de PP-g-MA, em condição de processamento 2.

P1C15-A- Formulação 94% P1C15 + 4,5:1,5 (Deca/AO)

P1C15-B- Formulação 92% P1C15 + 6:2 (Deca/AO)

P1C15-C- Formulação 90% P1C15 + 9:3 (Deca/AO)

P1C15-D- Formulação 88% P1C15 + 12:4 (Deca/AO)

P1C1532-2 Formulação 68% P1C15 + 32% de Charmax NH2000, em condição de processamento 2

P1C1528-2 Formulação 72% P1C15 + 28% de Charmax NH2000, em condição de processamento 2

P1C1524-2 Formulação 76% P1C15 + 24% de Charmax NH2000, em condição de processamento 2

P1C1522-2 Formulação 78% P1C15 + 32% de Charmax NH2000, em condição de processamento 2

P1C1520-2 Formulação 80% P1C15 + 32% de Charmax NH2000, em condição de processamento 2

P1C1532-1 Formulação 68% P1C15 + 32% de Charmax NH2000, em condição de processamento 1

P1C1528-1 Formulação 72% P1C15 + 28% de Charmax NH2000, em condição de processamento 1

P1C1524-1 Formulação 76% P1C15 + 24% de Charmax NH2000, em condição de processamento 1

P1C1522-1 Formulação 78% P1C15 + 32% de Charmax NH2000, em condição de processamento 1

P1C1520-1 Formulação 80% P1C15 + 32% de Charmax NH2000, em condição de processamento 1

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>29</b>
1.1 OBJETIVOS .....	31
<b>1.1.1 Objetivo Geral .....</b>	<b>31</b>
<b>1.1.2 Objetivos Específicos.....</b>	<b>31</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>33</b>
2.1 MATRIZES DE POLIPROPILENO (PP) .....	33
2.2 MATRIZES DE POLIETILENO (PE) .....	34
2.3 CICLOS DE COMBUSTÃO DOS POLÍMEROS.....	35
2.4 RETARDANTES DE CHAMAS .....	36
<b>2.3.1 Compostos Halogenados .....</b>	<b>37</b>
2.4.1.1 Decabromodifenil Éter (Decabromo).....	38
<i>2.4.1.1.1 Mecanismo de ação do Decabromodifenil Éter.....</i>	<i>39</i>
<b>2.4.2 Composto Inorgânico – Trióxido de Antimônio .....</b>	<b>39</b>
<b>2.4.3 Compostos Intumescentes.....</b>	<b>41</b>
2.4.3.1 Mecanismo de Retardante de Chamas para Compostos a Base de Fósforo .....	43
2.5 ARGILAS .....	43
2.5 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS.....	45
<b>2.6.1 Mecanismo de Atuação dos Nanocompósitos.....</b>	<b>49</b>
<b>2.6.2 Nanocompósitos de Polipropileno (PP) .....</b>	<b>49</b>
<b>2.6.3 Nanocompósitos de Polietileno (PE) .....</b>	<b>51</b>
<b>2.6.4 Processamento de Nanocompósitos .....</b>	<b>53</b>
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>55</b>
3.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	55
<b>3.1.1 Nanocompósitos.....</b>	<b>55</b>
3.2 METODOS .....	59
<b>3.2.1 Teste de Flamabilidade .....</b>	<b>60</b>
<b>3.2.2 Difração de Raios-X (DRX).....</b>	<b>61</b>
<b>3.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....</b>	<b>61</b>
<b>3.2.4 Análise Termogravimétrica (TGA) .....</b>	<b>62</b>
<b>3.2.5 Calorímetro de Cone.....</b>	<b>63</b>
<b>3.2.5 Calorímetro de Cone.....</b>	<b>63</b>
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>65</b>
4.1 NANOCOMPÓSITOS.....	65
<b>4.1.1 Nanocompósitos de Polipropileno (PP) .....</b>	<b>65</b>
4.1.1.1 Tipos de Argilas .....	73
<b>4.1.2 Nanocompósitos de Polietileno (PE) .....</b>	<b>76</b>
4.1.1.1 Tipos de Argilas .....	82
4.2 RETARDANTES DE CHAMAS HALOGENADOS .....	85

<b>4.2.1 Compósitos e Nanocompósitos de PP com Retardantes de Chamas Halogenados.....</b>	<b>85</b>
4.2.1.1 Compostos de PP com Retardantes de Chamas Halogenados ....	85
4.2.1.2 Nanocompósitos de PP com Retardantes de Chamas Halogenados.....	90
4.2.1.3 Comparativo entre Nanocompósitos de PP e Compósitos de PP com Retardantes de Chamas.....	95
<b>4.2.2 Compósitos e Nanocompósitos de PE com retardantes de Chamas Halogenados.....</b>	<b>100</b>
4.2.2.1 Compósitos de PE com Retardantes de Chamas Halogenados ..	100
4.2.2.2 Nanocompósitos de PE com Retardantes de Chamas Halogenados.....	105
4.2.2.2 Comparativo entre Nanocompósitos de PE e Compósitos de PE com Retardantes de Chamas Halogenados.....	109
4.3 RETARDANTES DE CHAMAS HALOGENADOS .....	114
<b>4.3.1 Compósitos e Nanocompósitos de PP com Retardantes de Chamas Intumescentes .....</b>	<b>114</b>
4.3.1.1 Compósitos de PP com Retardantes de Chamas Intumescentes	115
4.3.1.2 Nanocompósitos de PP com Retardantes de Chamas Intumescentes .....	120
4.3.1.3 Comparativo entre Nanocompósitos de PP e Compósitos de PP com Retardantes de Chamas Intumescentes .....	125
<b>4.3.2 Compósitos e Nanocompósitos de PE com Retardantes de Chamas Intumescentes .....</b>	<b>130</b>
4.3.2.1 Comparativo entre Nanocompósitos de PP e Compósitos de PP com Retardantes de Chamas Intumescentes .....	130
4.3.2.2 Nanocompósitos de PE com Retardantes de Chamas Intumescentes .....	134
4.3.2.3 Comparativo entre Nanocompósitos de PE e Compósitos de PE com Retardantes de Chamas Intumescentes.....	139
<b>5 CONCLUSÃO .....</b>	<b>145</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>147</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Diversos aditivos são utilizados para agregar propriedades específicas aos materiais plásticos conforme as exigências de aplicação. O uso de aditivos retardante de chamas confere a matriz polimérica maior resistência a flama, viabilizando o uso de materiais plásticos em ambientes específicos onde se exige o uso de materiais de baixa combustibilidade.

No mercado, existem diversos tipos e grades de retardantes de chamas para diversas aplicações e diferentes matrizes poliméricas. A partir da década de 60, vários incidentes com incêndios em diversos países provocados em eletrodomésticos feitos com a carcaça em plástico, desencadearam exigências para o uso de aditivos retardantes de chamas em plásticos utilizados para a confecção de equipamentos eletrônicos devido ao risco de incêndios.

A partir da década de 80, foi adotada uma regulamentação que permitia o uso de retardantes de chamas halogenados, principalmente contendo bromo e trióxido de antimônio em produtos à base de poliuretanos. Porém, o uso de aditivos contendo halogênios tem restrições devido ao elevado grau de toxicidade dos compostos gerados durante a queima, que podem ocasionar danos graves à saúde.

Para a minimização deste problema, diversos países regulamentaram o uso dos aditivos retardantes de chamas conforme sua classificação química. Na Europa, foram adotadas as normas REACH (Registration Evaluation Authorisation and Restriction of Chemicals) e a BSEF (Bromine Science Environmental Forum), onde se encontram regulamentadas a utilização de diversos compostos químicos, entre elas os compostos contendo bromo, que podem gerar subprodutos como dibenzofuranos e dioxinas. Estes compostos gerados durante a combustão podem ocasionar danos graves à saúde e ao ambiente por serem considerados bioacumulativos em seres vivos (LAW, 2003). Em 2006, na Europa surgiu uma diretiva que proíbe o uso de diversas substâncias potencialmente tóxicas na fabricação de produtos, como as bifenilas polibromadas e ésteres difenil-polibromados, chamada de RoHS (Restriction of the use of Certain Hazardous Substances).

Devido às restrições crescentes ao uso de diversos compostos retardantes de chamas, há um grande interesse científico/tecnológico na busca de compostos não halogenados, que possam ser utilizados de maneira efetiva como retardantes de chama em materiais plásticos como polipropileno e polietileno, por serem atualmente os polímeros de maior consumo mundial.

Diversos produtos podem ser utilizados como retardantes de chama não halogenados, entre estes compostos destacam-se os compostos intumescentes e a base de fósforo. No entanto, para que o material plástico aditivado com estes compostos atinja a classificação V-0 na norma UL94-vertical, é necessário utilizar uma alta concentração de composto retardante de chama, o que além de aumentar acentuadamente os custos, piora sensivelmente as propriedades mecânicas do material.

Diversos trabalhos mostram que a adição de argila na matriz polimérica reduz acentuadamente a flamabilidade do material plástico, medido pela taxa de liberação de calor, desde que a argila se encontre bem dispersa na matriz polimérica sob a forma de nanocompósito de polímero argila. Isto ocorre devido ao mecanismo de barreira proporcionado pela argila, que em condições de pirólise forma uma película que atua com camada de proteção na superfície do polímero impedindo a entrada de oxigênio e evitando a saída de gases de combustão. Além disso, esta película atua como um isolante térmico, evitando a exposição da matriz polimérica ao oxigênio e calor. Portanto, a dispersão das lamelas de argila na matriz polimérica proporciona isolamento térmico para a fase condensada, como consequência, aumento da estabilidade térmica da matriz polimérica (WILKIE, 2006). No entanto, vale frisar que a adição de argila não impacta positivamente as propriedades do material polimérico ao submetê-lo a ensaios de ignição, como é o caso do teste UL94. Ou seja, somente a adição da argila não torna o material incomburente.

Estudos recentes mostram uma ação sinérgica ao adicionar agentes retardantes de chama em nanocompósitos de polímero/argila permitindo a redução da quantidade agente retardante de chamas utilizado ao mesmo tempo em que mantém as propriedades mecânicas do material. Este fato é muito interessante, pois abre novas perspectivas para a utilização de compostos retardantes de chama não halogenados em materiais como PP e PE sem que ocorra a redução de suas propriedades mecânicas.

Este trabalho está estruturado em: Revisão bibliográfica (Capítulo 2), tendo como objetivo o levantamento de informações a respeito dos materiais utilizados no trabalho e trabalhos já realizados com o tema. Materiais e Métodos (Capítulo 3), tendo como objetivos apresentar os materiais utilizados e explicar a metodologia que foi aplicada para a realização do trabalho. Resultados e Discussões (Capítulo 4), tendo como objetivo apresentar e explicar os resultados. Conclusão (Capítulo 5) do trabalho e as Referências Bibliográficas citadas ao longo do texto.

## 1.1 OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho podem ser classificados em gerais e específicos.

### 1.1.1 Objetivo Geral

- Estudar o efeito sinérgico entre nanocompósitos de polímero/argila com agentes retardantes de chama halogenados e não halogenados.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

- Estudar a influência do processamento na dispersão da argila na matriz polimérica;
- Estudar a influência do percentual de aditivo retardante de chamas nas propriedades de flamabilidade de compostos e nanocompósitos de polipropileno (PP) e polietileno (PE);
- Estudar as propriedades mecânicas e térmicas dos compostos e nanocompósitos de polipropileno (PP) e polietileno (PE).
- Desenvolvimento de nanocompósitos de polipropileno (PP) e polietileno (PE) com argila organofílica através do método de intercalação em estado fundido;
- Desenvolvimento de compostos de polipropileno (PP) e polietileno (PE) com propriedades antichamas;
- Desenvolvimento de nanocompósitos de polipropileno (PP) e polietileno (PE) com argila organofílica com propriedades antichamas;
- Caracterização das propriedades mecânicas, de flamabilidade, térmicas e microestruturais dos nanocompósitos e compostos obtidos.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste Capítulo será discutido acerca dos polímeros, argilas, agentes retardantes de chamas e nanocompósitos.

### 2.1 MATRIZES DE POLIPROPILENO (PP)

O PP juntamente com o PE, é um dos termoplásticos mais utilizados no mundo, devido às boas propriedades mecânicas, baixo custo de obtenção, e outras propriedades, como a utilização na fabricação de blendas, sendo assim, necessárias à utilização de compatibilizantes adequados, isto se faz necessário pelo fato que o PP é um polímero de natureza apolar (WASCHBURGER, 2006).

O polipropileno (PP) é um material termoplástico originado pela reação de polimerização do propeno. As propriedades do PP no estado fundido dependem da massa molecular e da distribuição de massa molecular do polímero. Já na fase fundido as propriedades do PP dependem do percentual de grau de cristalinidade e fase amorfa. A quantidade relativa de cada fase depende das características estruturais e esteoquímicas das cadeias poliméricas assim como das condições empregadas no processamento do material até sua obtenção dos produtos (DAL CASTEL, 2008).

O polipropileno foi sintetizado no início da década de 50 por Giulio Natta, com a produção de polímero estereorregulares, principalmente na forma isotático a partir de catalisadores, produzindo estruturas químicas controladas e obtendo principalmente o PP isotático (WASCHBURGER, 2006).

*Polipropileno Isotático:* Grupos substituintes aparecem sempre sob o mesmo lado da cadeia principal.

*Polipropileno Sindiotático:* Grupos substituintes estão localizados sobre lados alternados da cadeia principal.

*Polipropileno Atático:* Grupos substituintes aparecem aleatoriamente na cadeia principal.

O PP tem boas propriedades físicas, mecânicas e térmicas quando utilizado a temperatura ambiente. Possuem baixa densidade, elevado ponto de fusão e rigidez relativamente alta associada a uma boa resistência ao impacto. Estas propriedades podem variar de acordo com os métodos relativamente simples como alteração da regularidade da cadeia (taticidade) e incorporação de comonômeros, como etileno, na cadeia polimérica. Desta forma o polipropileno é classificado como: homopolímero, quando contem somente um tipo de monômero ou

copolímero, quando contem mais de um monômero (DAL CASTEL, 2008).

A aplicação do PP em diversos setores industriais requer a incorporação prévia de aditivos retardantes de chamas, pela sua alta flamabilidade, e ainda, com as exigências de órgãos regulamentadores exigindo uma maior segurança na prevenção de incêndios faz com que haja a necessidade de estudos para uma maior eficiência do PP sobre elevadas temperaturas e sobre ação de chama. Os retardantes de chamas mais utilizados para aplicação em PP são os halogenados, como por exemplo, o Decabromodifenil éter (DECABROMO).

Ainda, compostos de caráter inorgânico vem sendo aplicados para a melhoria das propriedades térmicas e de flamabilidade, entre eles argilo minerais, trióxido de alumínio e magnésio e compostos fosforados. Porém, os mesmos não possuem melhor eficiência em comparação com os compostos halogenados.

## 2.2 MATRIZES DE POLIETILENO (PE)

O polietileno (PE) é uma das resinas termoplástica mais utilizada no mundo, totalizando cerca de 40% do mercado mundial. O polietileno pode ser dividido basicamente em três grandes grupos: polietileno de baixa densidade (PEBD); polietileno linear de baixa densidade (PELBD) e polietileno de alta densidade (PEAD). A classificação desses grupos ocorre de acordo com o índice de fluidez e densidade (HORROCKS, 2000).

A obtenção do polietileno ocorre através da reação de polimerização do etileno a altas pressões e temperaturas por adição de radicais livres, utilizando como iniciadores, oxigênio, peróxidos, entre outros. As altas pressões e temperaturas provocam além da reação normal de polimerização, reação secundaria de cadeias intermoleculares e intramoleculares. As reações intramoleculares são responsáveis do surgimento de ramificações curtas, porém reações intermoleculares são responsáveis pelo surgimento de ramificações longas (GUITIÁN, 1995).

Para a obtenção do polietileno de cadeia linear, são obtidos através de reação de polimerização de adição e iniciadas com catalisadores de coordenação, porém utilizam-se baixas pressões e temperaturas. Devido a suaves variações de temperatura e pressão, devido aos catalisadores de coordenação, ocorrendo praticamente somente reações normais de polimerização (GUITIÁN, 1995).

As cadeias do PE ramificado não se aproximam uma das outras como as cadeias do PE linear. Como resultado, os PE ramificados

possuem menor densidade em relação ao PE com cadeias lineares, tendo maior densidade, assim podemos dizer que, o PE obtido com altas pressões e temperaturas é o de baixa de densidade e o obtido com baixas pressões e temperaturas o de alta densidade (HORROCKS, 2000).

Devido a maior densidade decorrente das proximidades das cadeias secundárias, há um aumento das forças secundárias fazendo com que haja um aumento de algumas propriedades físico-químicos do PEAD em relação ao PEBD (GUITIÁN, 1995).

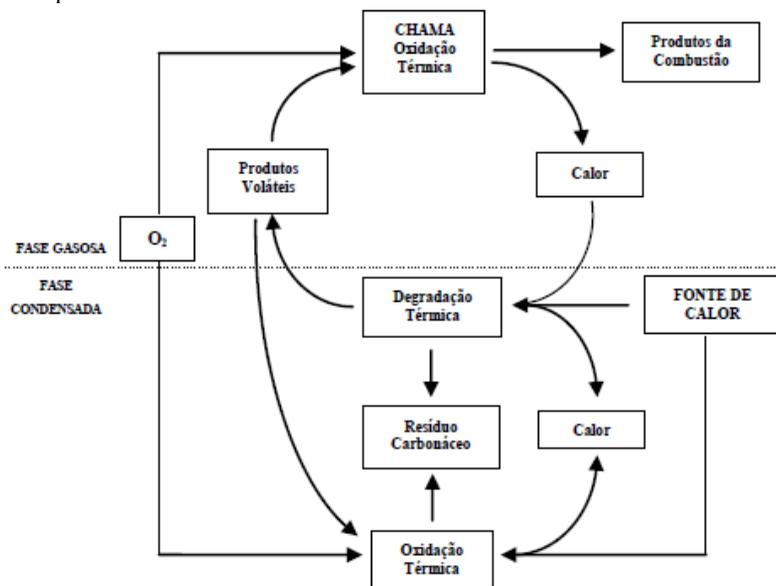
## 2.3 CICLOS DE COMBUSTÃO DOS POLÍMEROS

Polímeros possuem propriedades térmicas inferiores se comparados com outras classes de materiais. O início da degradação térmica para materiais poliméricos inicia a temperatura baixa, quando exposto a uma fonte de calor. O primeiro da degradação térmica é o início da formação de voláteis a partir da matéria. Quando o oxigênio, oriundo do ar, entre em contato com esses voláteis ocorre à ignição e crescimento de chama, com temperaturas entre 350°C a 500°C, atingindo temperaturas máximas na faixa de 900°C a 1000°C. Posterior ocorre o decaimento e extinção da chama, após o consumo do material orgânico (FÉLIX, 2010).

O calor envolvido no processo de ignição deve ser suficiente para que ocorra a decomposição do polímero e suprir a energia exigida para manter a concentração de combustíveis voláteis dentro dos limites de flamabilidade para o sistema, sendo chamado de *ciclo de combustão autossustentável* (FÉLIX, 2010). Na Figura 1, demonstra o ciclo completo para um sistema de combustão de polímeros com suas respectivas etapas.

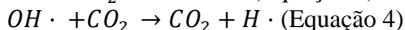
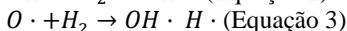
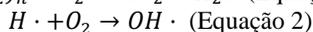
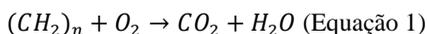
O ciclo de combustão de polímeros é dividido em duas fases: fase condensada e a fase gasosa. A fase condensada ocorre às interações que são responsáveis pelo início do ciclo de queima de um material polimérico. Muitos do retardantes de chamas atuam nesta fase, por exemplo, partícula de material inorgânico que tem como função barreira a oxigênio. Já na fase gasosa, se encontra os gases provenientes da combustão do polímero. Durante a pirolise, os polímeros produzem subprodutos resultantes da queima, essas espécies são capazes de reagir com o oxigênio presente na atmosfera (MOURITZ, 2006).

Figura 1 - Representação esquemática do ciclo de queima e suas fases correspondentes.



Fonte: Félix (2010)

Com a liberação dos gases na atmosfera, ocorrem reações de dehidrogenação, originando radicais H\*, OH\* e O\*, sendo altamente reativos e que impulsionam, a fim de obter equilíbrio termodinâmico, a formação da chama (HASTIE, 1973). Algumas reações podem ser visualizadas através das expressões abaixo.



Fonte: Camino, (1991)

## 2.4 RETARDANTES DE CHAMAS

Os retardantes de chamas são classificados como aditivos reativos que são adicionados a matriz polimérica a fim de lhe conferir

propriedades antichamas ou melhorar a resistência à chama (MOURITZ, 2006).

Os aditivos retardantes de chamas possuem três principais funções:

- Modificar o processo de degradação térmica do polímero através da redução da quantidade de gás inflamável;
- Gerar espécies de decomposição que extinguem a chama através de reações com radicais combustíveis;
- Reduzir a temperatura do material através da modificação da condução de calor, diminuindo a permeabilidade gasosa.

Os aditivos retardantes de chamas podem ser incorporados de diferentes formas, tanto na etapa de polimerização ou na etapa de processamento do polímero, tendo necessidade de estar bem dispersos ao longo da matriz polimérica para obter um desempenho satisfatório.

O mecanismo de ação pode incluir reações ou não, com a matriz polimérica ao longo do ciclo de combustão. No caso de compostos halogenados, ocorre a liberação de compostos altamente reativos, ocasionando a interrupção dos gases voláteis inflamáveis (NUNES, 2009). Os compostos fosforados, por sua vez, atuam como agentes intumescentes, formando filmes passivantes na superfície da matriz polimérica, dificultando a passagem de gases que servem como comburentes para chama.

A utilização de componentes ativos ou sistemas podem atuar com sinergismo com os aditivos retardantes de chamas. Esses componentes têm como função melhorar a eficiência do aditivo, ocasionando a redução do percentual incorporado na matriz polimérica do aditivo (FÉLIX, 2010).

### **2.3.1 Compostos Halogenados**

Os compostos halogenados são estruturas orgânicas contendo elementos halogenados em sua estrutura química, de fórmula geral  $RX$ , sendo  $R$  um radical orgânico e  $X$  um halogênio, interferindo no mecanismo de radicais livres na fase gasosa que dá origem ao processo de combustão (NUNES, 2009).

A eficiência destes compostos retardantes de chamas aumenta conforme a ordem a seguir:  $F < Cl < Br < I$ . Neste caso os compostos contendo Bromo são os mais utilizados, pois retardantes contendo flúor e iodo não interferem no ponto de ignição exato do processo de combustão, onde o flúor não pode se tornar interceptor de radical,

devido a forte ligação química que ele possui com carbono, não dissociando para formar o radical flúor. Para o Iodo, as ligações são muito sensíveis com o carbono, ocasionando a liberação de radical I com aplicação de baixa energia, não sendo capaz de formar ácido iodídrico.

Já retardantes a base de bromo são os mais utilizados, pois interferem no ponto exato do processo de combustão, ou seja, no momento exato da fusão do polímero, iniciando atuação imediatamente, e ainda, gerando com facilidade a formação de ácido bromídrico.

#### 2.4.1.1 Decabromodifenil Éter (Decabromo)

O Decabromodifenil Éter (decabromo) vem sendo empregado amplamente como agente retardante de chamas em poliolefinas, principalmente pela sua afinidade com compostos orgânicos e pelo teor de bromo (83%), em sua estrutura. O decabromo possui estabilidade térmica de aproximadamente 305°C, sendo indicada em aplicações que não utilizem exposições a radiação UV (MOURITZ, 2006).

Para a obtenção de compostos retardantes de chamas de poliolefinas contendo decabromo/trióxido de antimônio, com relação de 3:1, vem sendo utilizado largamente. Para a obtenção de compostos com classificação V-0, conforme norma UI-94 vertical, é usual a utilização de percentual na faixa de 12% de decabromo e 4% de trióxido de antimônio, obtendo um efeito sinérgico dos compostos (EDWARD, 2008).

Mesmo obtendo compostos com classificação V-0 com baixos teores de decabromo, há uma preocupação perante a comunidade científica, devido a geração de dioxinas e dibenzofuranos bromados durante o ciclo de combustão do polímero, podendo ser nocivos ao meio ambiente em geral (WIT, 2002; WEBER, 2003).

Estudos realizado por Weil *et al.* (2009) demonstrando trabalhos na obtenção de polietileno com decabromo e trióxido de antimônio, obtendo classificação V-0, com percentuais iniciais de 22% de Deca e 6% de trióxido de antimônio e ainda obtenção de composto de polietileno de alta densidade (PELBD), com classificação V-2, com percentuais de 6% de deca e 2% de trióxido de antimônio (EDWARD, 2008).

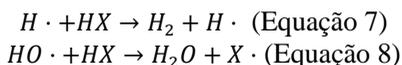
Ainda estudos realizados por Weil e Levchik (2006) mostraram de compostos de polipropileno com decabromo/trióxido de antimônio segue o mesmo percentual de massa do que os compostos obtidos de polietileno com decabromo e trióxido de antimônio (EDWARD, 2008).

#### 2.4.1.1.1 Mecanismo de ação do Decabromodifenil Éter

Para que ocorra o efeito de interrupção do ciclo de combustão do polímero é necessário que ocorra uma sequencias de reações. Os retardantes de chamas halogenados possuem um efeito inibidor na fase gasosa de combustão, pelo fato de conterem elementos reativos, pela sua elevada eletronegatividade, com isso competem com os radicais livres e gases formados na fase gasosa de combustão (FÉLIX, 2010).

Os produtos formados pela degradação dos polímeros e do retardante de chamas halogenados recombina-se através de novas reações exotérmicas, formando espécies HX (FÉLIX, 2010).

Os haletos de HX formados reagem com as espécies H· e OH· presentes na chama, produzindo uma quantidade menor de radicais livres halogenados (GRASSIE, 1989; FEMINORE, 1966).



Fonte: Camino, (1991)

Essas reações ocorrem via processos radicalares, ocasionando então com que a taxa de reação e o calor produzidos sejam dependentes diretos da concentração e da reatividade dos radicais (FEMINORE, 1966).

#### 2.4.2 Composto Inorgânico – Trióxido de Antimônio

O trióxido de antimônio é um mineral usado com agente de sinergismo com os retardantes de chamas orgânicos halogenados. Possuem alta estabilidade térmica, cerca de 655°C e peso molecular de 291,52 g/mol (FÉLIX, 2010).

Estudos do uso de trióxido de antimônio como agente de sinergismo com retardantes de chamas halogenados iniciou na década de 50, tendo sua ação comprovada por diversos estudos e autores, onde evidenciaram a formação de espécies químicas estáveis de Sb-halogênio e SbO-halogênios (PITTS, 1970; SIMON, 1982; LEVCHIK, 2008).

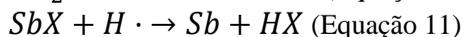
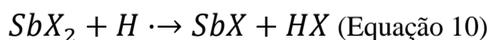
O trióxido de antimônio é muito utilizado em compostos orgânicos bromados como agente de sinergismo em percentuais que variam de 6% a 3% em peso [19]. Estudos realizados por Brauman et al (1986) demonstraram que a melhor relação de compostos halogenados e trióxido de antimônio é na razão de 3:1 (BRAUMAN, 1986).

### 2.4.2.1 Mecanismo de Ação de Sinergismo do Trióxido de Antimônio

Além dos compostos formados pela decomposição do polímero e o retardante de chamas halogenados, subprodutos oriundos da decomposição de trióxido de antimônio são gerados, participando das reações da fase gasosa de combustão (FÉLIX, 2010).

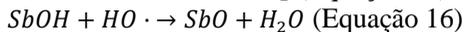
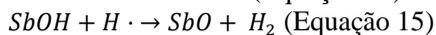
Os radicais X provenientes das equações 6 e 7, combinam-se com o trióxido de antimônio em uma segunda fase. São formados os Oxi-(SbOX) e tri-haletos (SbX<sub>3</sub>) na fase condensada através da reação com o retardante de chamas halogenados (CAMINO, 1991; HASTIE, 1975), ocorrendo a transferência do halogênio e antimônio para a fase gasosa, onde são reativos.

Os haletos voláteis possuem uma ação inibidora superior comparada aos haletos de hidrogênio. Além disso, os haletos metálicos reagem sucessivamente várias vezes, retornando a óxidos e liberando haletos de hidrogênio, como mostram as reações abaixo (FÉLIX, 2010):



Fonte: Camino, (1991)

As partículas de óxido ou hidróxido de antimônio podem recombinar radicais livres através da chamada “wall effect” (FÉLIX, 2010):



Fonte: Camino, (1991)

Através dessa sequencia pode explicar o efeito sinérgico da inibição da chama. O fornecimento á chama de óxidos metálicos juntamente com haletos de hidrogênio auxiliam no mecanismo que antes continham somente as espécies retardantes provenientes de decabromodifenil éter.

### 2.4.3 Compostos Intumescentes

Nos últimos anos o uso de agentes retardantes de chamas halogenados vem sendo limitado pelo fato de gerar subprodutos com alto grau de toxicidade, como as dioxinas. Entre as alternativas para a substituição de compostos halogenados são os agentes intumescentes.

Sistemas intumescentes foram desenvolvidos para aplicação no segmento de revestimentos. Materiais a serem protegidos contra ação de fogo eram materiais inertes como o aço, não contribuindo para a propagação de fogo e geração de produtos voláteis, mas entrando em colapso a temperatura de combustão ou materiais reativos, como a base em materiais celulósicos, interagindo quimicamente com os compostos utilizados para o desenvolvimento do sistema de intumescimento (HASTIE, 1975).

O intumescimento pode ser descrito como um sistema para retardantes de chamas, a tecnologia se faz com que o material inflamável em contato com chama forme uma espuma, formando uma barreira de isolamento entre a chama e o substrato. Em particular, os intumescentes dependem significativamente da proporção de átomos de carbono, nitrogênio e fósforo em um composto. Ainda, compostos intumescentes possuem algumas desvantagens que, porém ser fator limitante para sua aplicação, como por alto percentual de retardante de chama na estrutura do polímero, ocasionando uma influência negativa nas propriedades mecânicas do compósito.

Para aplicações em materiais poliméricos, a propriedade antichamas é obtida através da aditivação com agentes retardantes de chamas durante o processamento. As temperaturas de processamento trabalham na faixa de 200 °C, fazendo necessário que os sistemas intumescentes tenham estabilidade térmica para suporte as temperaturas de processamento, dificultando a aplicação dos agentes intumescentes (HORROCKS, 2000).

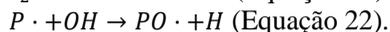
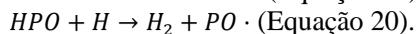
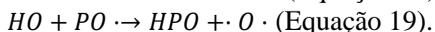
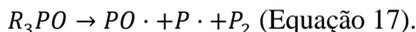
Atualmente existem diversos agentes intumescentes, sendo os mais utilizados para uma ampla gama de aplicação são os agentes intumescentes fosforados, sendo os fosfatos inorgânicos, polifosfato de amônia, organofosforados e fosfonatos. Estes produtos químicos funcionam de formas diferentes em seu mecanismo retardador de chama. Os mecanismos incluem a formação de uma camada de proteção na superfície a fim de proteger o substrato de oxigênio e chama.

### 2.4.3.1 Mecanismo de Retardante de Chamas para Compostos a Base de Fósforo

O mecanismo retardante de chamas fosforado depende do tipo de composto de fosforo e da estrutura química do polímero. Estes compostos podem atuar na fase de condensação ou na fase gasoso, ou ainda, em ambas as fases simultaneamente durante o ciclo de combustão do polímero. Alguns compostos se decompõem termicamente formando ácido fosfórico e ácidos polifosforicos. Estes ácidos podem formar uma camada superficial viscosa, protegendo o substrato do polímero da chama e oxigênio (WILKIE, 2006).

A predominância de qual mecanismo atuará dependerá das características estruturais da matriz polimérica, estrutura presente do composto fosforado. Ainda, os mecanismos de atuação dos retardantes de chamas fosforados podem ser influenciados pelo efeito sinérgico com outros agentes, tais como os compostos nitrogenados e halogenados.

Mecanismos atuantes na fase vapor são propostos na equação X, com base em óxido de trifenilfosfina fosfato. As principais características destas reações são a promoção de recombinações de hidrogênio e a eliminação de radicais de oxigênio pelo fosforo molecular. Esta por sua vez, reduz a chama através da diminuição de radicais abaixo do nível necessário para manter a chama.

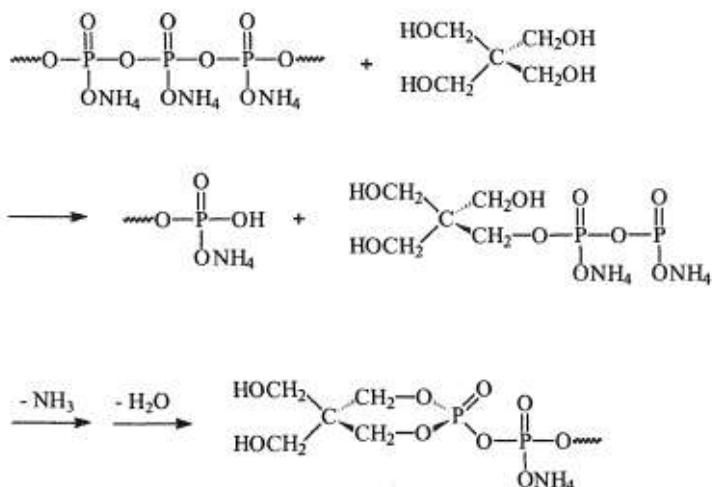


Fonte: Camino, (1991)

Outro modo de ação do fosforo é a formação de um filme de proteção, tendo ação intumescente, geralmente compostos contendo fosforo, como fosfato de amônia, um poliol de formação de promotor de camada, como pentaeritritol (PER), um agente expensor como a melanina. Durante a decomposição, o composto fosforado fornece o agente que vai formar fosfato através de umas séries de etapas de eliminação. Agentes expansores vão formando uma espuma através de reações endotérmicas, gerando produtos gasosos que irá expandir para a formação do filme de proteção (WILKIE, 2006).

A eliminação de amoníaco e água do APP (polifosfato de amônia) em uma mistura de polímero/APP ocorre em duas fases distintas, representado na Figura 2. Durante a primeira etapa, a cerca de 210°C, observa-se que a taxa de eliminação de amônia do APP aumenta à medida que aumenta a quantidade de PER (pentaeritritol). Quando a concentração do PER é baixa, a evolução de água tende a chegar a um valor constante, isto vale também para amônia. Com o aumento do PER, maior quantidade de amônia está completa, aumentando a formação de moléculas de água, ocasionando pela maior formação de amônia (WILKIE, 2006).

Figura 2 - Representação esquemática das reações de APP-PER durante a combustão.



Fonte: Wilkie (2010).

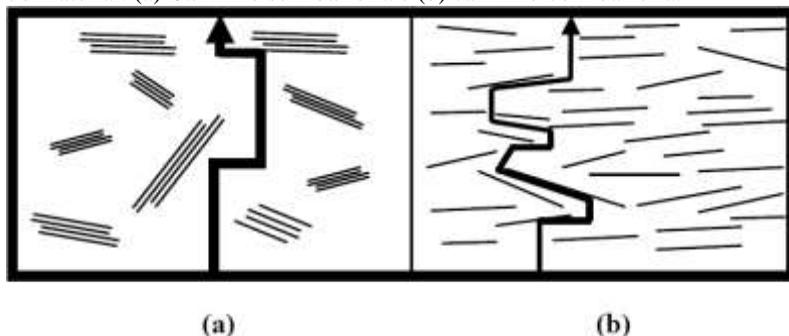
## 2.5 ARGILAS

Para a obtenção de nanocompósitos existem diferentes nanopartículas que podem ser incorporados na matriz polimérica. As nanopartículas podem interagir fisicamente ou quimicamente com a matriz, dependendo da composição química e aplicação do material. Na classe dos argilominerais, os filossilicatos são comumente mais utilizados para agregar propriedades mecânicas e de barreira a

permeabilidade a gases, tendo como consequência, melhorias nas propriedades de flamabilidade (FÉLIX, 2010).

A Figura 3 apresenta uma representação esquemática do caminho percorrido de gases no interior do material contendo argila.

Figura 3-Representação esquemática do caminho percorrido de gases no interior do material. (a) Caminho sem barreira e (b) caminho com barreira.



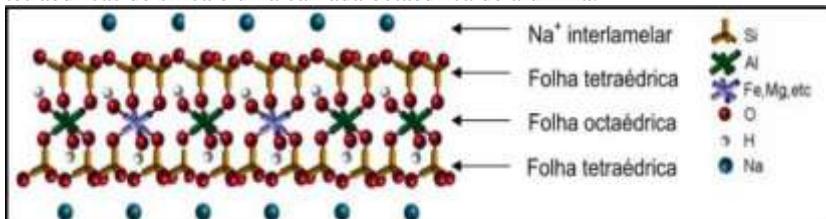
Fonte: Félix (2010)

Os argilominerais filossilicatos possuem a capacidade de se reorganizarem, isto devido a sua estrutura em camadas ou lamelas.

A morfologia dos filossilicatos possui estrutura de longo alcance, ou seja, estrutura cristalina, composta de camadas estruturais sendo duas camadas com estrutura tetragonal de sílica e uma camada central de estrutura octaédrica de alumina, se mantendo unidas por átomos de oxigênio presentes em ambas às camadas (MORALES, 2006). O espaçamento entre essas lamelas são denominados de espaçamento basal, com um distancia que pode chegar a um nanômetro e suas dimensões laterais pode alcançar a 300 Å.

A Figura 4 representa uma estrutura cristalina de uma montmorilonita sódica.

Figura 4-Representação esquemática de um filossilicato, mostrando as camadas tetraédricas de sílica e uma camada octaédrica de alumina.



Fonte: Félix (2010)

A bentonita é formada por alterações de cinzas vulcânicas. Nessa porção, encontra-se principalmente a montmorilonita, mas também se encontra também outros tipos de argilas, como a illita, caulinita, quartzo, zeólita e carbonatos, tendo principal diferença sua organização estrutural (FÉLIX, 2010).

As argilas tendem a ser hidrofílicas e os polímeros organofílicos, o que impedem uma boa dispersão da argila na matriz polimérica. Assim se faz necessário a compatibilização entre a superfície da argila e a do polímero. Para a solução deste problema é necessária a modificação da superfície da argila com o uso de surfatantes catiônicos, onde ocorre a substituição dos cátions trocáveis, geralmente Na<sup>+</sup> por cátions orgânicos de cadeia longa, tornando a argila organofílica, proporcionando a expansão entre as galerias, facilitando a incorporação das cadeias poliméricas (PAIVA, 2006).

## 2.5 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Atualmente os compósitos poliméricos vêm tendo um crescimento de cerca de 30% ao ano, tendo aplicações em diversos segmentos industriais, como por exemplo, o segmento aeroespacial, automobilístico, artigos esportivos, eletrônicos, entre outros (FÉLIX, 2010).

Basicamente os compósitos são materiais compostos por duas ou mais fases (materiais) sendo misturados com a finalidade de agregar propriedades em comparação ao material de origem. Os compósitos podem ser classificados em relação as suas propriedades como (ROSLER, 2007):

- Fase de reforço incorporado em uma matriz contínua;
- A fase de reforço e a matriz são materiais separados e incorporados por processos específicos;

- A fase de reforço são partículas (esferas) em matriz.

Atualmente, as cargas de reforço mais utilizadas são: fibras de vidro, fibras de carbono e cargas mineiras de forma geral. Quanto incorporados em matriz polimérica lhe confere uma aumento nas propriedades mecânicas, como força de ruptura, modulo de elasticidade, entre outros (FÉLIX, 2010).

Grandes esforços vêm sendo realizado a fim de resolver alguns problemas para compósitos poliméricos, entre eles: baixa estabilidade térmica quando exposto à temperatura de aproximadamente 400° C, ocasionado a degradação da matriz polimérica, gerando gases, podendo ser tóxica, fumaça, fuligem, oriundos da decomposição do polímero (MOURITZ, 2006).

## 2.6 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

O termo nanocompósitos vem se destacando em vários segmentos industriais, pelo dinamismo, escala de produção por que vem passando o setor de termoplásticos. A nanotecnologia tem como objetivo criar novos materiais e de desenvolver novos produtos e processos baseados na crescente capacidade da tecnologia moderna de manipular átomos e moléculas (SANTOS 2007).

Os Nanocompósitos poliméricos representam uma classe de compósitos onde a carga presentes na matriz polimérica encontra-se dispersa em dimensões nanométricas ( $10^{-9}$  m), sendo utilizado normalmente em uma matriz polimérica com objetivos diversos. As partículas nanométricas possuem uma relação entre comprimento *versus* largura, denominado relação de aspecto, sendo que, quanto maior esta relação melhor será a interação das partículas no polímero. Outros fatores são importantes, composição, dispersão na matriz, homogeneidade das partículas na matriz polimérica (SANTOS 2007).

No início do ano de 1990, a Toyota *Central R & D Laboratories* iniciou trabalhos de desenvolvimento de compósitos, obtendo nanocompósitos de poliamida 6 com 4% de argila organofílica, comprovando ganhos significativas nas propriedades de resistência a chama do nanocompósito em relação ao polímero puro (SANTOS 2007). Em 1995 a Toyota lançou o produto comercialmente em componentes de seus carros populares.

Com a incorporação de argila na matriz polimérica, é obtido um aumento nas propriedades mecânicas e térmicas em relação ao polímero puro. As cargas nanométricas possuem uma área superficial elevada,

possibilitando assim, um aumento na dispersão na matriz, tendo como consequência, a melhoria das propriedades mecânicas, térmicas, ópticas, outros. Em certos casos, há possibilidade de verificar a relação propriedades *versus* custos, devido à utilização de um percentual baixo de carga e pela elevada eficiência gerada pela sinergia entre os componentes (SANTOS 2007).

Esses materiais apresentam melhores performances quando comparados aos materiais poliméricos convencionais. Características multifuncionais são atribuídas aos nanocompósitos poliméricos como (KOO, 2006):

- Resistência à umidade;
- Decréscimo da permeabilidade a gás e flamabilidade;
- Resistência química;
- Dissipação de carga;
- Acréscimo da biodegradabilidade de polímeros.

Para priorizar ou controlar as propriedades que se deseja faz a alteração dos aditivos inorgânicos em nanoescala, ajustando assim as propriedades conforme a aplicação (FÉLIX, 2010).

Para a produção de nanocompósitos envolve algumas etapas, como a seleção da matriz polimérica e nanopartículas que será incorporado. Após seleção das matérias primas, o próximo passo é escolher qual o melhor método a se utilizar. Existem três principais métodos para a obtenção de nanocompósitos: intercalação em solução, polimerização *in situ* e intercalação no estado fundido. Os métodos estão descritos a seguir (RAY, 2003):

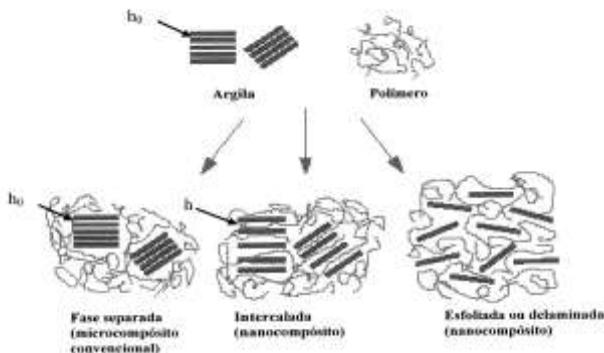
*Intercalação por fusão:* Nesta técnica, o polímero é fundido e misturado com a argila, acima do seu ponto de amolecimento, para polímeros amorfos, ou de fusão, para polímeros cristalinos, de modo que o polímero penetre entre as lamelas da argila, intercalando ou esfoliando. Para que ocorra a intercalação do nanocompósito há necessidade de certo grau de afinidade entre o polímero e argila. A intercalação pode ser através de recozimento estático, por via de extrusão ou misturador (VAIA, 1999).

*Polimerização in situ:* Para este método, o monômero líquido é intercalado dentro das lamelas da argila, após inicia a polimerização. A polimerização se da através de calor ou radiação, através de iniciador de reação ou catalisador, com a finalidade de acelerar a reação. Dependendo das variáveis e do tipo de monômero e argila utilizado, podem-se obter estruturas esfoliadas ou intercaladas.

Intercalação do polímero em solução: De acordo com LIU (1999), as argilas tratadas com modificadores orgânicos, são chamadas de argilas organofílicas e podem ser esfoliadas parcialmente ou totalmente, quando submersas em solventes adequados, sendo que, se o solvente dissolver também o polímero há possibilidade de misturar o polímero com a argila no mesmo solvente, as moléculas do polímero tendem a se adsorver na superfície das lamelas dispersas. Logo após a evaporação do solvente, estas lamelas tendem a formar tactóides, contendo já o polímero intercalado. Para isso, há necessidade de escolher o solvente e o modificador orgânico adequado para cada tipo de polímero e argila a ser utilizado na produção de nanocompósitos polímero/argila (LIU, 1999).

Existem dois tipos basicamente de nanocompósitos polímero/argila de acordo com sua morfologia: intercalados e esfoliados. Quando o polímero interage com a argila, penetrando entre suas lamelas aumentando assim a distância entre elas, mantendo-se a ordenação das mesmas, obtém-se um nanocompósito intercalado, se a interação entre polímero/argila for muito grande, separando as lamelas individualmente, de modo que fiquem uniformemente dispersas na matriz polímeros, tem-se um nanocompósito esfoliado, já se a interação polímero/argila não ocorre à penetração dos polímeros entre o espaçamento das lamelas, tem-se um microcompósito convencional, chamados de tactóides ou aglomerados (KISSEL, 1999). A figura 5 ilustra três tipos de microestruturas.

Figura 5-Representação esquemática dos tipos de estruturas de nanocompósitos.



Fonte: Kissel (2003).

### **2.6.1 Mecanismo de Atuação dos Nanocompósitos**

O mecanismo do efeito de nanocargas sobre as propriedades térmicas dos polímeros vem sendo amplamente estudado. Para cargas de argilo minerais, o mecanismo de atuação pode ser através da migração das partículas de argila para a superfície da matriz polimérica durante a combustão. As partículas da argila são forçadas para superfície pelos gases gerados da decomposição de materiais orgânicos dos polímeros e do fluxo de convecção associadas no estado fundido do interior da amostra para a superfície da amostra. Além disso, o mecanismo de migração da argila pode ser explicado também pela boa aceitação do mecanismo de barreira na fase condensada durante a combustão (WILKIE, 2006).

O mecanismo de barreira sugere que em condições de pirólise, a argila forma uma película que atua com camada de proteção na superfície do polímero e ainda, atuando como uma película isolante térmica, evitando a exposição da matriz polimérica a oxigênio e calor. A função das lamelas de argila pode proporcionar isolamento térmico para a fase condensada, como consequência, aumento da estabilidade térmica da matriz polimérica (WILKIE, 2006).

### **2.6.2 Nanocompósitos de Polipropileno (PP)**

Estudos realizados recentemente por Waschburger *et al.* (2003), demonstram a necessidade da utilização de agentes compatibilizantes para uma maior eficiência do nanocompósito PP/Argila, pelo fato que o polipropileno possui uma baixa compatibilidade com outros materiais, resultado da natureza apolar de sua estrutura. A modificação do PP com grupamentos polares resulta num aumento da compatibilidade com outros materiais, aumentando a adesão entre os componentes dos nanocompósitos (WASCHBURGER, 2006).

Estudos realizados por López – Quintanilla *et al.* (2006), demonstram que com a utilização de polipropileno grafitizado com anidrido maleico, ácido acrílico, glicidil metacrilato para a obtenção de nanocompósitos de PP/Argila, resultaram em uma melhor dispersão das lamelas da argila, resultando em uma melhoria significativa das propriedades mecânicas e térmicas dos nanocompósitos compatibilizados em comparados com os nanocompósitos não compatibilizados (LOPEZ-QUINTANILLA, 2006).

Segundo Paiva *et al.*(2006), utilizando argila montmorilonita modificada organofílica (Cloisite 20A) e o agente compatibilizante

polipropileno grafítico com anidrido maleico (PP-g-MA), realizaram estudos variando concentração de argila e agente compatibilizante para a obtenção de nanocompósitos de PP/Argila, processados em extrusora dupla rosca, pode-se observar com auxílio de difração de Raios-X (DR-X) e microscopia eletrônica de transmissão (MET), que houve uma boa dispersão e delaminação ou intercalação das lamelas da argila, proporcionando melhorias nas suas propriedades mecânicas e térmicas (PAIVA, 2006).

Ainda, Rodrigues e colaboradores (2007), realizaram estudos em relação entre nanocompósitos de PP/Argila e PP/Compatibilizantes/Argila, preparados via técnica de intercalação do estado fundido, através de processo de extrusão por dupla rosca. Foi utilizada a argila bentonítica sendo tratada com sal quaternário de amônia, do tipo Dodigen 1611, fornecido pela empresa Clariant S/A, tornando-a organofílica. Este procedimento se fez através de dispersão com concentrações de argila, sal quaternário e submetido à agitação com tempo determinado. Após, realizados as extrusões com a bentonita tratada e a bentonita não tratada com agente compatibilizante, os resultados obtidos a respeito das propriedades mecânicas e térmicas não foram satisfatórios se comparado com o PP puro (RODRIGUES, 2007).

Estudos Realizados por Zanetti *et al.* (2001), demonstrou que nanocompósitos de PP/Compatibilizante/Argila com adição de aditivos antichamas, decabromo e trióxido de antimônio, via processo de extrusão, obteve nanocompósitos com uma estrutura intercalada com presença de tactóides, avaliadas através da realização de DR-X e MET, ainda, com realização de técnicas de análises térmicas, obteve uma menor taxa de calor liberado se comparado com PP virgem com decabromo e antimônio (ZANETTI, 2001).

Ainda, trabalhos realizados por Paiva *et al.* (2008), obteve nanocompósitos com estrutura intercalada ou levemente esfoliada, estas características foram observadas através da técnica de caracterização por difração de Raios-X (DR-X), observou-se ainda que, com o aumento do percentual de argila se torna mais difícil a esfoliação das lamelas da montmorilonita. Os resultados foram satisfatórios em relação as suas propriedades mecânicas, porém a presença de argila não proporcionou um aumento na estabilidade térmica dos nanocompósitos (PPAIVA, 2006).

Estudos realizados por Bendaoudi *et al.* (2000), demonstrou que nanocompósitos de PP com argila Cloisite 20A compatibilizado com polipropileno grafítico com anidrido maleico obtiveram redução nos resultados de Limit Index Oxygen (LOI) (BENDAOU DI, 2000).

Trabalhos realizados por Duquesne *et al.* (2009) obtendo nanocompósitos de PP com argila Cloisite 20A compatibilizados com PP-g-MA aditivados com retardante chama intumescente (APP), preparados por processo de intercalação do estado fundido, obtiveram resultados de redução da taxa de calor liberado de até 30% em comparação ao PP virgem (DUQUESNE, 2009).

### **2.6.3 Nanocompósitos de Polietileno (PE)**

Estudos realizados por Araújo *et al.* (2008), obtiveram polietileno de baixa densidade com argila bentonita nacional por meio da técnica de intercalação por fusão. Foram realizadas modificações com diferentes sais quaternários de amônia, visando sintetizar as argilas organofílica. As argilas modificadas e não modificadas foram incorporadas em matriz poliméricas. Para nanocompósitos de polietileno, a argila foi tratada com quatro tipos de sais de amônias. A caracterização por difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura foi aplicada para verificação da morfologia do nanocompósito obtido. Os resultados indicaram que nanocompósitos polietileno/argila organofílica apresentaram estruturas intercaladas ou parcialmente esfoliadas na matriz polimérica (ARAÚJO, 2008).

Melo *et al.* (2006), obtiveram argilas organofílicas a partir de sínteses com quatro tipos de sais quaternários de amônia, sendo analisadas por difração de Raios-X, espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), após as argilas tratadas e não tratadas foram incorporadas por meio da técnica de intercalação por fusão, via processo de extrusão. O resultado obtido pela técnica FT-IR, foi a presença de grupos característicos dos sais na argila e a técnica de DR-X confirmou a intercalação da argila no PE, resultado melhoria nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos em comparativo com PE virgem, sendo que, propriedades térmicas não tiveram melhorias significativas (MELO, 2006).

Barbosa *et al.* (2007), obteve nanocompósitos PEAD/Argila via técnica de intercalação por fusão, via processo de extrusão dupla rosca. Foi utilizada para a obtenção dos nanocompósitos, argila organofílicas, que foram modificadas com diferentes sais quaternários de amônia e argila não modificadas. Foram aplicadas técnicas de análises térmicas para avaliar a estabilidade térmica e flamabilidade do nanocompósitos e difração de raios-X (DR-X) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM) para avaliação do grau de dispersão da argila na matriz polimérica. A presença de argila organofílica na matriz polímero teve

como consequência o aumento da temperatura de degradação dos nanocompósitos em relação ao PE puro. Os nanocompósitos ainda obtiveram retardo no tempo de queima, indicando como melhoria no comportamento de flamabilidade se comparado com o PE puro (BARBOSA, 2007).

Yang *et al.* (2006), estudaram as propriedades visco-elásticos de nanocompósitos PE/Argila e obtiveram através da técnica de intercalação por fusão, via processo de extrusão dupla rosca, uma estrutura intercalada podendo possuir uma leve esfoliação, utilizando agentes compatibilizantes adequados e aplicando métodos de processo com otimização de parâmetros de processo. Os resultados obtidos foram conclusivos em relação às propriedades mecânicas dos nanocompósitos, sendo observado que o percentual de argila na matriz polimérica afeta diretamente propriedades mecânicas dos nanocompósitos (YANG, 2006).

Estudos realizados por Song *et al.* (2006), sobre o efeito do copolímero de acetato de vinil etileno (EVA), agindo como agente compatibilizante, na dispersão da argila organofílica na matriz polimérica de PEBD, obtidos através da técnica de intercalação por fusão, via processo de extrusão. Através da utilização da técnica de difração de raios-X, pode-se observar que com a utilização de EVA pode facilitar a intercalação das lamelas da argila, em percentuais baixos, na matriz polimérica de PEBD (SONG, 2006).

Ainda, Moraweic *et al.* (2005), obtiveram nanocompósitos de PEBD/Argila organofílica, com estrutura intercalada através da técnica de intercalação por fusão, com o uso de polietileno grafitizado com anidrido maleico (PE-g-MA), como agente compatibilizante. Houve a esfoliação das lamelas da argila confirmadas pela técnica de DR-X e por microscopia eletrônica de varredura (TEM). Os resultados obtidos foram melhorias nas propriedades térmicas com o uso de PE-g-MA, como agente compatibilizante, se comparado com PEBD puro (MORAWIEG, 2005).

Segundo Durmus *et al.* (2007), obtendo nanocompósitos de PE/Argila, via técnica de intercalação por fuso, via processo de extrusão, utilizou dois tipos de compatibilizante: O PE-g-MA e o polietileno oxidado (OxPE), observou-se que o PE-g-MA teve uma maior eficiência em relação ao OxPE na compatibilização da argila na matriz polimérica, resultando em uma melhor dispersão, esfoliando a argila (DURMUS, 2007).

Estudos realizados por Barbosa *et al.* (2007) com nanocompósitos de PE com bentonita avaliando as propriedades de flamabilidade,

obtiveram resultados positivos em relação ao PE virgem, possivelmente pela formação de barreira a oxigênio (LAW, 2003).

#### **2.6.4 Processamento de Nanocompósitos**

Para o processamento de nanocompósitos de polímero/argila atualmente são aplicadas técnicas tradicionais de processamento de materiais poliméricos com algumas alterações específicas. Devido à necessidade de esfoliação a homogeneização na argila na matriz polimérica se faz necessária à utilização de equipamentos apropriados, o ajuste obrigatório dos parâmetros de processamento.

Atualmente as técnicas mais utilizadas para o processamento de nanocompósitos polímero/argila são: extrusão linear e injeção. Para garantir melhor homogeneização e esfoliação da estrutura da argila se faz necessária utilização de um projeto de rosca que maximize a taxa de cisalhamento sem ocorrer à degradação do material, sendo o perfil de rosca mais indicado para esta função são os sistemas de dupla rosca co-rotoras em formato cônico. Este sistema possibilita uma maior produtividade sem afetar significativamente às propriedades dos nanocompósitos, fazendo com que haja um maior grau de esfoliação da argila na matriz polimérica.

Estudos realizados por Araújo *et al.* (2008), a respeito dos parâmetros de processo em relação à temperatura, com condições de 190 °C e 220 °C e rotação de rosca, com condições de 60 rpm e 120 rpm, para a obtenção de nanocompósitos polímeros/compatibilizantes/argila organofílica, utilizando extrusora dupla rosca com reômetro acoplado, demonstra que, através da técnica de DR-X, que com o aumento da rotação de rosca e temperatura ocorre uma maior eficiência na intercalação das lamelas da argila organofílica com a matriz polimérica, já para a argila não tratada não houve variação da distância basal das lamelas (ARAÚJO, 2008).



### **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

Neste trabalho foi utilizada a argila organofílica (Cloisite 15 A, com d50 de 6 µm e a Cloisite 20 A, com d50 de 6 µm) fornecida pela Southern Clay Products. O polipropileno (PP HP500N) foi produzido e fornecido pela Quartor S/A e o polietileno de alta densidade (EI60070V1) foram produzidos e fornecidos pela RIOPOL S/A.

Como agente compatibilizante foi utilizado o polipropileno grafitizado com anidrido maleico (POLYBOND 3150) e o polietileno grafitizado com anidrido maleico (POLYBOND 3009), fornecido pela empresa Chentura S/A.

Como agentes retardantes de chamas foi utilizado Decabromodifenil Éter (DECABROMO), de nome comercial Saytex 102E (Albermarle Corporation), Trióxido de antimônio, fornecido pela FORMIQUÍMICA e o polifosfato de amônia (CHARMAX NH 2000), fornecido pela Polymer Additives Group/Focus química.

A extrusora dupla rosca co-rotante modelo SJSJL-20, foi adquirida do fabricante NZ Philpolymer, com L/D 32.

#### **3.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

Este capítulo tem o intuito de descrever os matérias e métodos aplicados para o desenvolvimento ao longo do trabalho. Ainda, descrever os procedimentos de análises e caracterização dos corpos de provas obtidos.

##### **3.1.1 Nanocompósitos**

Para a obtenção dos nanocompósitos foi utilizado o método de incorporação em estado fundido, seguindo etapas de preparação de um masterbatch concentrado e posteriormente a produção dos nanocompósitos e aditivção com aditivos anti chamas. As misturas foram realizadas através do processo de extrusão, utilizando uma extrusora dupla rosca com duas condições de parâmetros de processo definidos, com rotação de rosca fixo de 108 RPM, conforme tabela 1 abaixo:

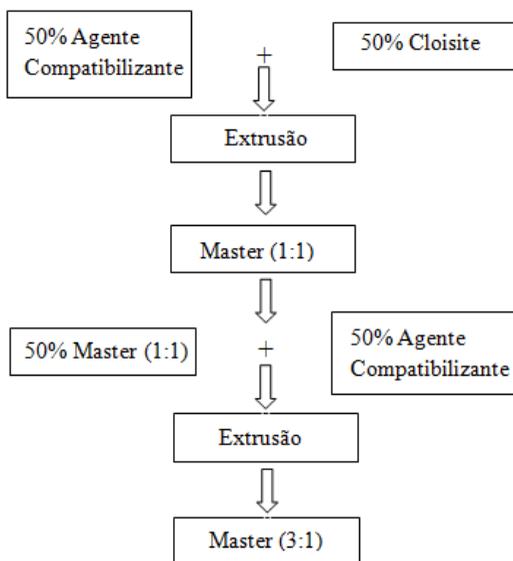
Tabela 1-Parâmetros de processo de extrusão utilizados para a produção dos nanocompósitos.

Simbologia	Z1 (°C)	Z2 (°C)	Z3 (°C)	Z4 (°C)	Z5 (°C)	Z6 (°C)	Z7 (°C)
Cond. de proc.* 1-PF	200	205	210	210	220	225	240
Cond. de proc. 2-PP	170	190	200	205	210	210	215
Cond. de proc. 1-PE	170	175	180	190	200	200	200
Cond. de proc. 2-PE	140	160	180	190	200	200	200

Notas: \*Condição de processamento

*Preparação do Masterbatch:* \_O primeiro passo foi realizada a compatibilização (polipropileno e polietileno grafitizado com anidrido maleico) com argila organofílica (Cloisite 15A e Cloisite 20A), em relação 3:1, em condições de processamento 1 e 2, conforme mostra diagrama da Figura 6 abaixo:

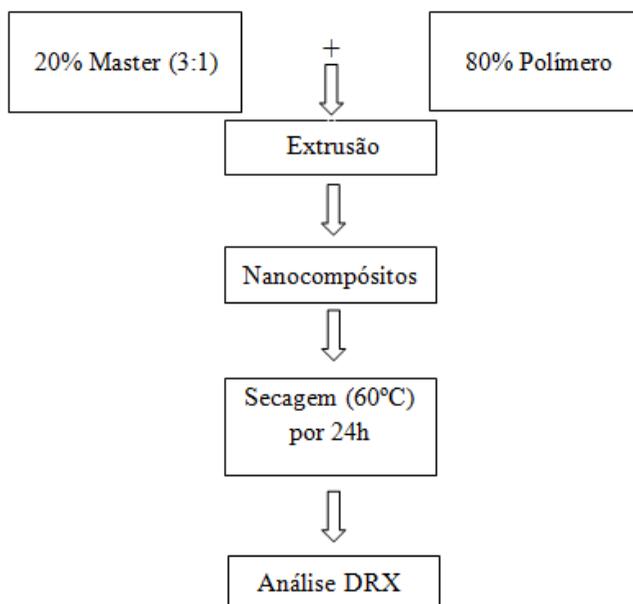
Figura 6-Representação esquemática do experimento realizado para a produção dos masterbatch de PP e PE com argila organofílica.



Preparação dos Nanocompósitos: Esta etapa consiste na preparação dos nanocompósitos utilizando o masterbatch (Master 3:1) obtido na etapa

anterior com Polipropileno (PP) e Polietileno (PE), resultando em compósitos de 80/15/5 em massa (%) em respectiva ordem (PP/PP-g-MA/C15A) e PE/PE-g-MA/C15A) conforme mostra diagrama abaixo:

Figura 7-Representação esquemática do experimento realizado para a produção dos nanocompósitos de PP e PE com argila organofílica.



As análises de Difração de Raios-X (DRX) permitiu avaliar o grau de esfoliação das lamelas da argila ao longo da matriz polimérica, através da avaliação do espaçamento basal da argila utilizada.

Preparação dos Nanocompósitos Anti Chamas: Esta etapa consiste na aditivção dos nanocompósitos com compostos anti chama. Foi elaborado uma série de formulações (Tabela 2) com diferentes concentrações de aditivo anti chama em nanocompósitos de PP, conforme tabela 2.

Os testes preliminares para avaliação da eficiência dos nanocompósitos aditivados foi através do ensaio de flamabilidade conforme norma UL-94 vertical, possibilitando a exclusão de estruturas que não obtiveram comportamento satisfatório. Posteriormente,

prosseguiram-se as caracterizações térmicas, microestruturas e de flamabilidade de nanocompósitos que apresentaram resultados interessantes no ensaio de flamabilidade UL-94 vertical.

Tabela 2 - Formulações dos nanocompósitos estudados (% em peso) contendo CHARMAX NH2000, Decabromodifenil Éter (DECA) e Trióxido de Antimônio para nanocompósitos de PP e PE.

Amostra	P1C15 (%)	E1C15 (%)	NH2000 (%)	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	DECA (%)	CP
P1C15	100	-	-	-	-	1
P1C15-A	94,0	-	-	1,5	4,5	1
P1C15-B	92,0	-	-	6,0	2,0	1
P1C15-C	90,0	-	-	7,5	2,5	1
P1C15-D	88,0	-	-	9,0	3,0	1
P1C1532-1	-	68,0	32,0	-	-	1
P1C1528-1	-	72,0	28,0	-	-	1
P1C1524-1	-	24,0	24,0	-	-	1
P1C1520-2	80,0	-	20,0	-	-	2
P1C1522-2	78,0	-	22,0	-	-	2
P1C1524-2	76,0	-	24,0	-	-	2
E1C15	-	100,0	-	-	-	1
E1C15-A	-	96,0	-	1,0	3,0	1
E1C15-B	-	94,0	-	1,5	4,5	1
E1C15-C	-	92,0	-	2,0	6,0	1
E1C1524-1	-	76,0	24,0	-	-	1
E1C153-2	-	68,0	32,0	-	-	2

Preparação dos Compostos Anti Chamas: Esta etapa tem com finalidade a obtenção de compostos de polipropileno (PP) polietileno (PE) anti chama através da aditivação com compostos Decabromodifenil Éter com Trióxido de Antimônio e CHARMAX NH2000.

Foi elaborada uma serie de formulações conforme mostrado na Tabela 3.

Tabela 3-Formulações do polipropileno (PP) e polietileno (PE) estudados (% em peso) contendo CHARMAX NH2000, Decabromodifenil Éter (DECA) e Trióxido de Antimônio.

Amostra	PP (%)	PE (%)	NH2000 (%)	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	DECA (%)	CP
P1	100	-	-	-	-	
P2	84,0	-	-	4,0	12,0	1
P3	88,0	-	-	3,0	9,0	1
P4	92,0	-	-	6,0	2,0	1
P5	88,0	-	-	9,0	3,0	1
P32-2	68,0	-	32,0	-	-	2
P28-2	72,0	-	28,0	-	-	2
P24-2	76,0	-	24,0	-	-	2
P22-2	78,0	-	22,0	-	-	2
P20-2	80,0	-	20,0	-	-	2
P32-1	68,0	-	32,0	-	-	1
P28-1	72,0	-	28,0	-	-	1
P24-1	76,0	-	24,0	-	-	1
E1	-	100	-	-	-	1
E2	-	84,0	-	4,0	12,0	1
E3	-	88,0	-	3,0	9,0	1
E4	-	92,0	-	2,0	6,0	1
E24-2	-	76,0	24,0	-	-	2
E28-2	-	72,0	28,0	-	-	2
E32-2	-	68,0	32,0	-	-	2

Para avaliação prévia de eficiência dos compostos de polipropileno (PP) e polietileno (PE) aditivado com agentes anti chama, foi utilizado o ensaio de flamabilidade conforme norma UL-94 vertical. Após avaliação, os compostos com melhor comportamento de flamabilidade, foram realização ensaios de caracterização mecânica, microestrutural, térmica e de flamabilidade.

### 3.2 METODOS

A caracterização dos nanocompósitos e compostos de polipropileno (PP) e polietileno (PE) envolvem as análises microestruturais, térmica, mecânicas e de flamabilidade, tendo como intuito verificar o comportamento do material obtido em diferentes condições e métodos de obtenção.

A análise microestrutural é possível através das técnicas de difração de Raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão

(MET). A caracterização do comportamento de flamabilidade pode ser realizada através das técnicas de calorímetro de cone e ensaio de flamabilidade UL-94 vertical, enquanto para as caracterizações mecânicas e térmicas pode ser avaliadas através de ensaios mecânicos de tração e de termogravimetria respectivamente.

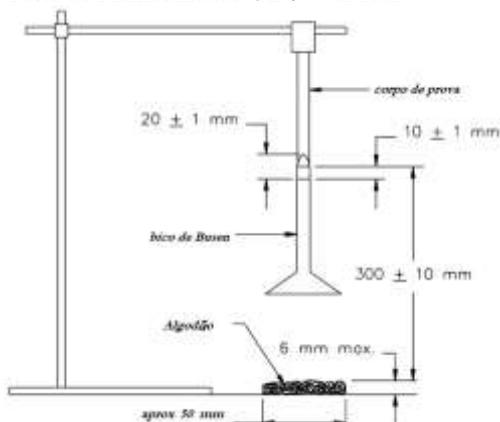
### 3.2.1 Teste de Flamabilidade

O teste de flamabilidade vertical UL-94 permite a obtenção de informações a respeito da resistência a chama de materiais poliméricos, baseado na norma UL 94 vertical. O teste consiste em aplicar em um período de tempo de 10 s uma chama de 20 mm em corpo de prova com dimensões de 125 mm X 13 mm X 10 mm fixados na posição vertical, conforme Figura 8. Como resultado, obtêm-se informações acerca da taxa de queima, tempo de queima e gotejamento.

Os corpos de provas foram obtidos através do processo de injeção, em um equipamento da marca HIMACO LH80-120, no Laboratório de Materiais Avançados e Processamento de Polímeros – LMPP/UNESC.

Os ensaios de flamabilidade foram realizados no Laboratório de Controle de Processos/LCP, Departamento de Engenharia Química e Alimentos, UFSC.

Figura 8-Teste de Flamabilidade UL-94 vertical.



Fonte: Norma UL-94, (2000).

### 3.2.2 Difração de Raios-X (DRX)

Macromoléculas e polímeros podem formar cristais da mesma que compostos inorgânicos, mineiras, outros. Esta técnica utiliza o espalhamento da radiação de raios-X, por estruturas organizadas, permitindo realizar estudos morfológicos em materiais, determinando sua estrutura cristalina e sua fração cristalina (CANEVAROLLO, 2004).

O equipamento de raios-X tem como base a geração de radiação de raios-X, ocorrendo o bombardeamento da radiação na amostra. Ao incidir sobre o alvo, os elétrons de alta energia geram a emissão de fótons de raios-X, com intensidades características conforme alvo que esta sendo bombardeado (CANEVAROLLO, 2004).

As informações obtidas desta análise (decréscimo ou acréscimo dos espaços interlamelares) podem ser usadas para determinar o tipo de nanocompósitos formado, como (FÉLIX, 2010):

- Imiscível (sem variação em  $d$ );
- Não intercalado (o espaço  $d$  decresce);
- Intercalado (o espaço  $d$  aumenta);
- Esfoliado (o espaço entre as lamelas não pode ser determinado).

As amostras foram analisadas em um difratômetro da marca Shimadzu, modelo XRD 6000 (40 KV, 30 mA) 2 $\theta$ , com intervalo de varredura de 1,7 ° - 10,0° e velocidade de varredura de 0,5 °/min com fonte de radiação de Cu ( $\lambda=0,154$  nm) no Laboratório de Caracterização –CECAM/UNESC.

### 3.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A maioria dos sinais gerados pela interação do feixe de alta energia com os átomos constituintes da amostra, podendo ser detectada e analisada microsondas acopladas à coluna do microscópio. Estes sinais fornecem informações microestruturais importantes sobre a amostra a ser analisada e podendo ser utilizados como ferramentas analíticas importantes no estudo da morfologia, composição e microestrutura de materiais, podendo ser associados com propriedades macroscópicas de interesse tecnológico como propriedades mecânicas, térmicas e elétricas (CANEVAROLLO, 2004).

A interação do feixe primário de elétrons e a amostra é o que faz possível o estudo dos materiais por microscopia eletrônica. Os elétrons de alta energia ao atingirem amostra, produzem varias interações que

são analisadas através de detectores. As imagens geradas pelo TEM são obtidas pelo espalhamento elástico decorrente de interação entre elétrons do feixe incidente e elétrons de átomos constituintes da amostra (CANEVAROLLO, 2004).

Para nanocompósitos esta técnica é muito importante, pois as partículas presentes na matriz poliméricas são de proporções extremamente pequenas, fazendo-se necessário o uso desta técnica para avaliar como as nanopartículas estão dispersas na matriz e podendo fornecer dados importantes como:

*Imiscível*: Forma de grandes tactóides de argila, partículas não dispersas;

*Intercalado*: Lamelas de argilas ordenadas;

*Esfoliado*: Lamelas individuais e dispersas de argila.

As análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi realizado com um equipamento da marca JEOL, modelo JEM-1011 com potência de 100 KV. As amostras foram preparadas usando um sistema de corte (Ultramicrotômetro) em cortes ultrafinos 90 nm imobilizados em resina epóxi, no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica – LMCC/UFSC.

### 3.2.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

É definido como um grupo de técnicas por meio das qual uma propriedade física de uma substancia ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura (CANEVAROLLO, 2004).

A termogravimetria baseia-se no acompanhamento da mudança de massa em função da variação de temperatura de programação controlada.

A amostra sólida pode sofrer uma taxa de aquecimento em geral, na faixa de 1 a 50°C/min. O equipamento é composto basicamente de uma microbalança, um forno, termopares e um sistema de fluxo de gás (inerte ou oxidante) (WENDHAUSEN, 2002).

As principais informações obtidas através dessa análise, para compósitos e nanocompósitos, são:

- Investigação da estabilidade térmica/degradação de materiais orgânicos ou inorgânicos;
- Estabilidade térmica/degradação em atmosfera inerte/oxidante/vácuo;
- Determinação teor de orgânico-inorgânicos em misturas.

As análises termogravimétricas foram realizadas em um aparelho TGA da *Ta instruments*, com taxa de aquecimento de 10 °C/min com atmosfera controlada de nitrogênio (100 mL/min), no Laboratório de Materiais Poliméricos do Departamento de Engenharia Química, Univalli.

### **3.2.5 Calorímetro de Cone**

A técnica de calorímetro de cone é uma das mais importantes para a obtenção de informações a respeito do comportamento das propriedades de materiais em função da taxa de propagação de chama.

Baseia-se no princípio de que a combustão orgânica esta relacionada à quantidade de oxigênio para iniciar a combustão, conforme norma ASTM 1354. O equipamento possui um sistema de aquecimento elétrico, gerando radiação, em forma de cone. As dimensões dos corpos de prova são 100 mm X 100 mm X 5 mm, sendo posicionado no centro e recebe um fluxo de calor de aproximadamente 100 kW/m<sup>2</sup>. Os gases gerados pela combustão são captados por sistemas de exaustão e analisando a concentração de oxigênio inicial obtido e após a queima (KOO, 2006).

Através da técnica de calorímetro de cone podem-se obter informações importantes, como:

- Taxa de liberação de calor (kW/m<sup>2</sup>);
- Calor efetivo de combustão (MJ/kg);
- Tempo de ignição(s);
- Taxa de perda de massa (g/s);
- Liberação de fumaça total (m<sup>2</sup>/m<sup>2</sup>).

As análises de calorímetro de cone foram realizadas através de um fluxo de calor de 35 kW/m<sup>2</sup> e sob fluxo de exaustão de 24 L/s utilizando procedimento padronizado pela norma. O Calorímetro de Cone FFT Dual pertence à University of Dayton Research Institute, no estado de Ohio, EUA.

### **3.2.5 Calorímetro de Cone**

Para a determinação das propriedades mecânicas dos materiais pode ser obtido através de ensaios mecânicos diferenciados com corpos de provas específicos para cada um. O ensaio de tração para polímeros baseia-se na norma ASTM D-638, consistindo na aplicação de uma força na direção longitudinal, alongando o material até o rompimento. O

equipamento registra a força aplicada ao longo do ensaio e a deformação sofrida pelo material em função da força aplicada (KOO, 2006).

Esta técnica permite obter informações importantes a respeito das propriedades mecânicas do material, como:

- Força máxima de ruptura;
- Deformação plástica e elástica;
- Módulo;
- Escoamento;
- Outros.

Os corpos de prova para a realização dos ensaios de tração foram preparados através do processo de injeção, no Laboratório de Materiais Avançados e Processamento de Polímeros/LMPP, departamento de Engenharia de Materiais, da UNESC.

Os ensaios de tração foram realizados no Instituto de Engenharia e Tecnologia (IDT), localizado no IPARQ/UNESC, Criciúma/SC. Para a realização dos ensaios foi utilizado uma máquina de ensaio de tração universal, modelo DL10000, da marca EMIC, com taxa de deformação de 50 mm/min.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 NANOCOMPÓSITOS

A primeira etapa do estudo consistiu na avaliação da influência das condições de processamento em função do grau de esfoliação das lamelas da argila para a obtenção de nanocompósitos de polipropileno e polietileno. Análises de DRX permitirá avaliar o grau de esfoliação em função das condições de processamento e compatibilidade do polímero com a argila organofilizada.

Em seguida, foram avaliadas as propriedades de resistência à degradação térmica dos nanocompósitos obtidos através da análise de termogravimetria (TGA), avaliando desta forma o efeito da argila na matriz polimérica. Além disso, análises de flamabilidade (UL94 e calorímetro de cone) foram realizadas para verificar se ocorreram mudanças significativas no comportamento dos nanocompósitos em relação ao polímero virgem.

Posteriormente, foram avaliadas as propriedades mecânicas dos nanocompósitos através de ensaios de tração, tendo como objetivo observar a influência da argila e condições de processo sobre a resistência a tração dos nanocompósitos em comparação ao polímero virgem.

#### 4.1.1 Nanocompósitos de Polipropileno (PP)

A obtenção dos nanocompósitos de polipropileno (PP) com argila organofílica Cloisite 15A foi através do processo de extrusão com dupla rosca, sendo necessário avaliar a influência da temperatura de processamento sobre o grau de esfoliação da argila ao longo da matriz polimérica. Foram realizados trabalhos com duas condições de processamento 1 e 2, mantendo rotação de rosca constante em 108 rpm e como agente de compatibilizante o PP-g-MA.

As análises de difração de Raios-X (Figura 9) apresentam um pico de maior intensidade ( $d_{001}$ ) para Cloisite 15A (C15A) em  $2\theta = 2,85^\circ$  o que equivale ao espaçamento basal de 3,09 nm. Para o nanocompósito de PP (PIC15-1) em condição de processamento 1 não houve alteração do espaçamento basal do pico de maior intensidade ( $2\theta = 2,85^\circ$ ) em relação a argila Cloisite 15A. Para a condição de processamento 2 (PIC15-2) o resultado foi bastante semelhante sendo que o pico de maior intensidade foi determinado para  $2\theta = 2,98^\circ$ , o que equivale a um

espaçamento basal de 2,96 nm. Esta diferença em relação ao valor do espaçamento basal da argila é muito pequena e pode ser considerada como uma variação causada pela metodologia experimental. O que se pode afirmar pelos resultados de DRX é que, aparentemente, não houve intercalamento da argila por polímero (não houve aumento do espaçamento basal) e nem esfoliamento. É interessante notar que todas as amostras apresentaram um 2º pico característico entre 6,86º e 7,15º. Este segundo pico é superior ao que seria de se esperar para a reflexão do plano cristalino ( $d_{002}=d_{001}/2$ ) e um pouco inferior ao da argila montmorilonita sódica (Na-Cloisite), que apresenta seu pico característico ( $d_{001}$ ) em um valor em torno de 7,4º. Portanto, é difícil afirmar que o 2º pico seja referente ao plano  $d_{002}$  ou a uma pequena fração de argila sódica presente na Cloisite 15A após a realização da troca catiônica.

Estes resultados de DRX mostram que em nenhuma das condições de processamento houve esfoliação por completo das lamelas de argila na matriz polimérica, e sim somente uma dispersão dos tactóides de argila no polímero, sendo evidenciados com maior facilidade nas micrografias de TEM, apresentados posteriormente. Estudos realizados por Sarazin *et al.* (2005) mostram que para uma estrutura de nanocompósitos de polímero com argila organofílica obter grau de esfoliação é necessário que não apresentem pico acentuados ao longo do difratograma entre os ângulos de varredura de 2,0 (2 $\theta$ ) a 10,0 (2 $\theta$ ), se houver pico acentuados largos e de baixa intensidade a estrutura esta intercalada, porém não demonstra uma boa dispersão ao longo da matriz polimérica, sendo possível a observação somente a partir do uso de microscopia de transmissão eletrônica – TEM [55].

A dificuldade em se obter a esfoliação das lamelas de argila pode ser explicada pelo fato de o polipropileno ter baixa polaridade ocasionando uma baixa compatibilidade com as lamelas de argila tratadas com sal quaternário de amônio. Além disso, o processo de extrusão dupla rosca pode não ter provocado uma taxa de cisalhamento suficientemente elevada para ocasionar o rompimento das lamelas de argila levando a um aumento dos espaçamentos interlamelares.

Análise de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foi realizada com a finalidade de verificar o grau de dispersão das lamelas de argila na matriz polimérica (Figura 10). Observa-se através das microscopias que não houve esfoliação por completo das lamelas da argila no polímero PP sob condição de processamento 1 (PIC15-1), reforçando os resultados obtidos através de DRX, mas sim uma boa distribuição dos tactóides de argila ao longo do polímero, ocasionado

pela baixa compatibilidade do polímero com a argila ou baixa taxa de cisalhamento da extrusora dupla rosca durante a obtenção dos nanocompósitos. Porém, vale lembrar que as partículas originais de argila organofílica apresentam um tamanho médio de 8  $\mu\text{m}$  com mais de um milhão de lamelas de argila. Os tactóides que foi observado nas micrografias tem uma espessura média inferior a 50 nm indicando um elevado grau de dispersão da argila na matriz polimérica.

Figura 9-Difratograma de Raios-X para argila cloisite 15A e nanocompósitos de PP/C15A com percentual respectivamente de 80/15/5 em condições de processamento 1 e 2.

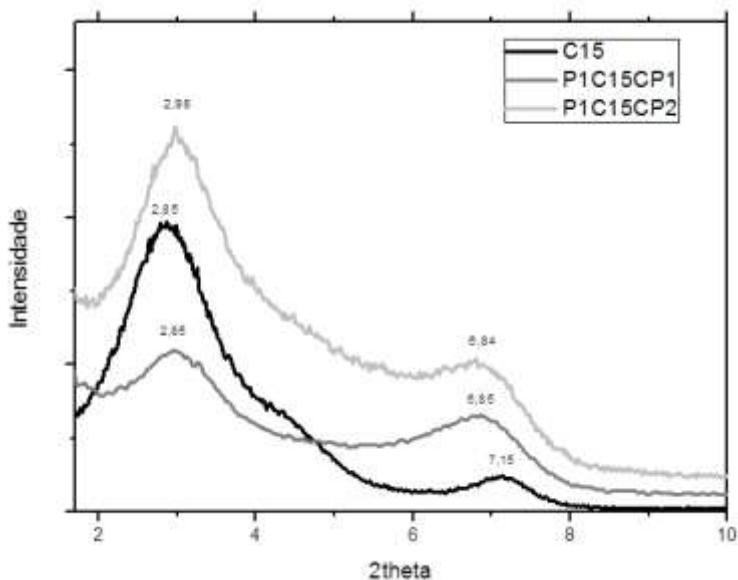
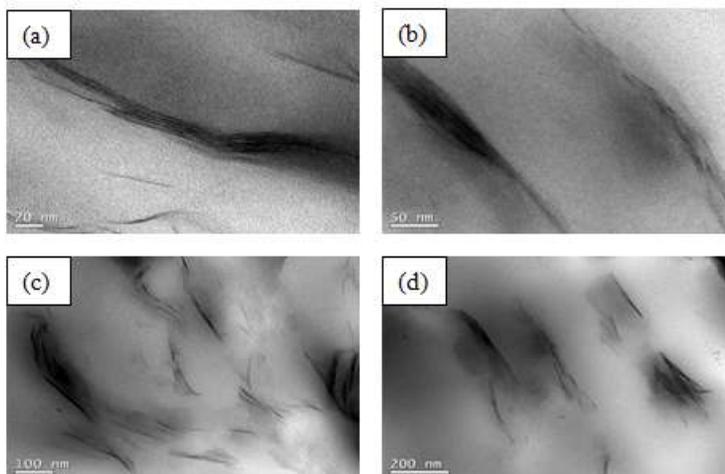


Figura 10- Micrografias de MET para as nanocompósitos de PP (P1C15-1) com agente compatibilizante e argila Cloisite 15A, a 20 nm (a), 50 nm (b), 100 nm (c) e 200 nm (d).



Após avaliar as interações entre polipropileno e a argila, procederam-se estudos das propriedades térmicas, flamabilidade e propriedades mecânicas.

As análises termogravimétricas dos nanocompósitos de polipropileno com Cloisite 15A, foram realizadas para verificar o comportamento térmico dos nanocompósitos. Observa-se pela Figura 11 e Tabela 4 que para o PP virgem ocorre a perda de 10% da massa a uma temperatura de 373°C, perda de 90% da massa a 460°C com um pico da velocidade de degradação a 453°C. Enquanto que para o nanocompósito (condições de processamento 1 e 2) a perda de 10% da massa ocorre a 425°C, perda de massa de 90% em temperatura de 464-468°C e pico de degradação em 451-459°C. Estes resultados indicam que nanocompósitos tem maior estabilidade térmica em comparação ao PP virgem, em especial, na temperatura inicial de degradação. Isto pode ser explicado pelo fato que argila atuar como barreira de proteção contra a liberação de gases voláteis oriundos da degradação do PP. Estes resultados estão de acordo com estudos realizados por Zhang *et al.* (2006), que demonstraram que nanocompósitos de polipropileno e polietileno contendo argilas organofílicas apresentam uma maior estabilidade térmica em relação ao polímero virgem (ZHANG, 2006).

Figura 11- Curva termogravimétrica (derivada da curva de perda de massa) para PP virgem e nanocompósitos de PP /PP-g-MA/C15 em condições de processamento 1 e 2.

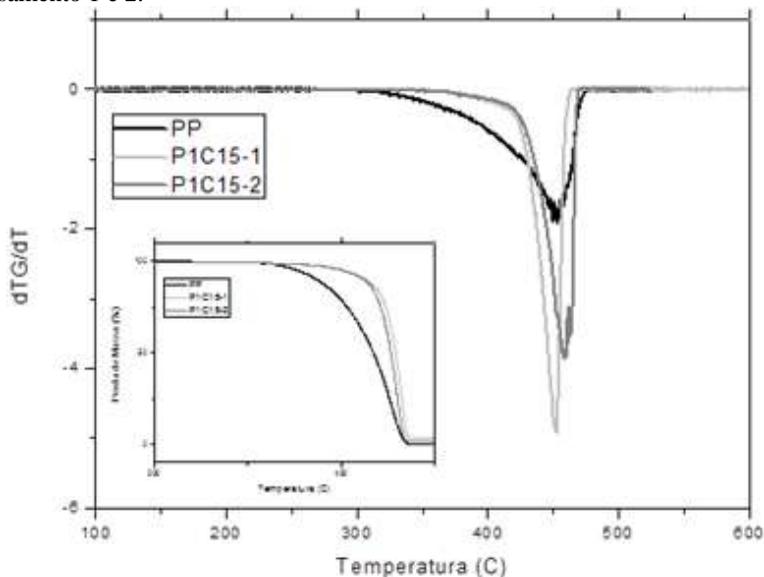


Tabela 4: Dados de perda de massa dos nanocompósitos de PP/PP-g-MA/C15 em condições de processamento 1 e 2.

Amostra	T(C°) – 10% de perda de massa	T(C°) – 90% de perda de massa	T(C°) – Pico de perda de massa
PP	372	460	453
P1C15-1	425	466	464
P1C15-2	425	468	464

Análise de flamabilidade UL-94 vertical e Calorímetro de Cone foram realizados com o objetivo de investigar o comportamento de flamabilidade dos nanocompósitos, verificando a influência da argila sobre o polímero. Os resultados dos ensaios UL-94 vertical mostraram que nanocompósitos e PP virgem não obtiveram classificação perante norma UL-94. Resultados semelhantes foram previamente relatados por outros autores [Si *et al.*, 2007, Morgan e Bundy, 2007, Timochenco *et al.*, 2010], que creditaram o fraco desempenho dos nanocompósitos perante o teste UL94 a presença do compatibilizante presente na argila organofílica. O teste UL94 deve ser visto principalmente como um teste

de ignição e já que a argila organofílica pode diminuir o tempo de ignição, ela pode prejudicar também o desempenho do nanocompósito perante o teste UL94 (SI, 2007; MORGAN, 2007; TIMOCHENCO, 2010).

Os resultados de queima são mais bem explicados através da análise de calorímetro de cone. Uma das informações mais importantes geradas pela análise de calorímetro de cone é a taxa de liberação de calor. A taxa de liberação de calor gerado pela queima é a medida da sua flamabilidade, sendo relacionada à força motriz para propagação do fogo. A Figura 12 e Tabela 4 apresenta a variação da taxa de liberação do calor com o tempo do nanocompósitos de PP com argila e do PP virgem. Os resultados obtidos demonstram uma diminuição do pico da taxa de calor gerado para o nanocompósito de PP (pico de  $838 \text{ kW/m}^2$ ) em comparação ao PP virgem (pico de  $1395 \text{ kW/m}^2$ ). Em geral, quanto maior o pico, maior a probabilidade de auto propagação da chama na ausência de fonte de ignição externa. Observa-se que para nanocompósitos de PP ocorreu um decaimento na taxa de calor gerado em comparação ao PP virgem. Isto pode ser explicado pela presença de lamelas de argila bem distribuídas ao longo da matriz polimérica em forma de pequenos tactóides formando uma barreira à liberação de voláteis oriundos da queima ao mesmo tempo em que diminuem a permeação do oxigênio para a fase condensada. O nanocompósito de PP apresentou tempo de ignição (67s) um pouco superior ao PP virgem (50s), este valor pode ser explicado por certa variabilidade neste método de análise devido a eventuais variabilidades na confecção dos corpos de prova e na realização do ensaio.

O mecanismo de queima do nanocompósito durante o ensaio de calorímetro de cone pode ser melhor compreendido através de análise visual das amostras pós queima (Figura 13). A amostra de PP (a) apresentou comportamento diferente em comparação ao nanocompósito de PP (b) durante o ensaio de calorímetro de cone. O PP teve uma queima instável, gerando um resíduo carbonáceo mínimo sendo praticamente todo material consumido durante a queima. Para o nanocompósito de PP observa-se a formação de um resíduo carbonáceo. A formação dessas estruturas durante a queima indica que as estruturas da argila englobam e retêm o polímero durante o aquecimento. A formação de resíduos carbonáceo e a ausência de ebulição/formação de bolhas no material é típica para nanocompósitos de polímero com argila [53,54]. Neste caso, o resíduo apresentou rachaduras em sua estrutura sendo possível ver a capsula de alumínio entre estas rachaduras. Em geral, quando se forma este resíduo carbonáceo, quanto menor as

rachaduras presentes na estrutura formada, menor a flamabilidade, pois as rachaduras criam caminhos preferenciais por onde os gases formados na queima podem ser liberados da matriz polimérica ao mesmo tempo em que permitem a penetração do oxigênio, o que aumenta a taxa de combustão.

Figura 12-Curva de pico de calor liberado para nanocompósito de PP/PP-g-MA/C15 em condição de processamento 1.

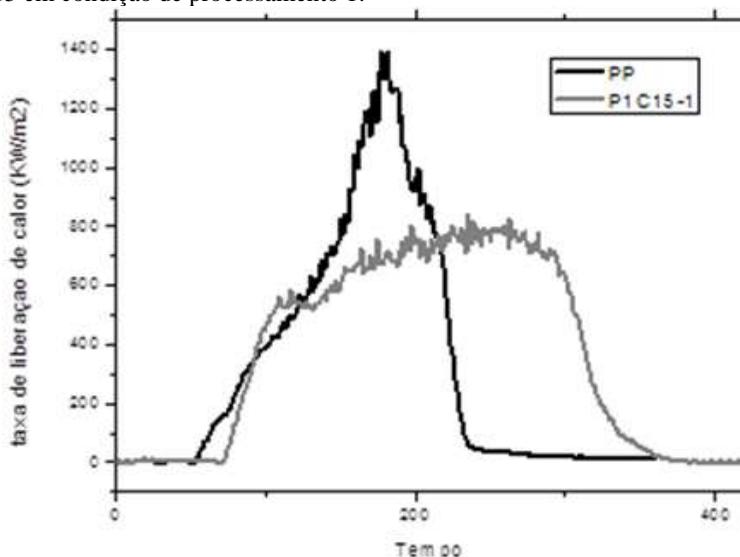
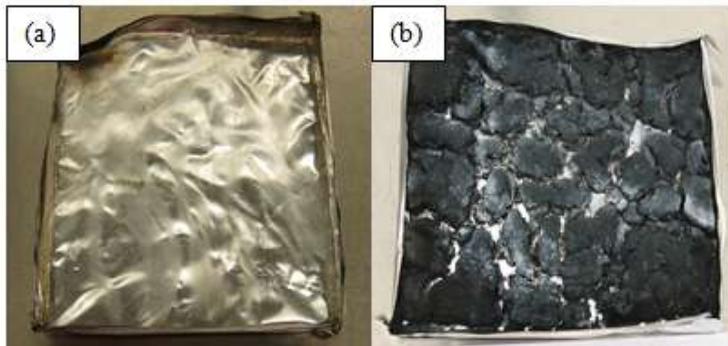


Tabela 5: Dados da taxa de calor médio, pico da taxa de calor, tempo de ignição e total de fumaça para nanocompósito de PP/PP-g-MA/C15 e PP virgem.

Amostra	Média TLC (kW/m <sup>2</sup> )	Pico TLC (kW/m <sup>2</sup> )	Total de fumaça Liberada (m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> )	Tempo de Ignição (s)
PP	520	1395	1150	50
P1C15-1	529	838	2404	67

Figura 13-Análise de calorímetro de cone para nanocompósitos de PP (PIC15-1) e PP virgem. Fotografias das amostras antes e após a queima.



Por fim, ensaios mecânicos de tração foram realizados para verificar a influência da argila na matriz polimérica verificando as propriedades de resistência à tração, módulo e deformação. Observa-se (Tabela 6) que para nanocompósitos as propriedades de força de ruptura e módulo tiveram um aumento comparado com o PP virgem. Isto pode ser explicado pelo fato dos tactóides de argila estar bem dispersos ao longo da matriz polimérica acarretando em um aumento nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos. Os resultados obtidos são similares aos apresentados por Zhang *et al.* (2006) em que se observou que nanocompósitos intercalados de polipropileno com argila organofílica com boa dispersão ao longo da matriz polimérica apresentam aumento das propriedades mecânicas em relação ao PP virgem (ZHANG, 2006).

Tabela 6: Resultados dos ensaios de tração para os nanocompósitos estudados, PP virgem e nanocompósitos PIC15-1.

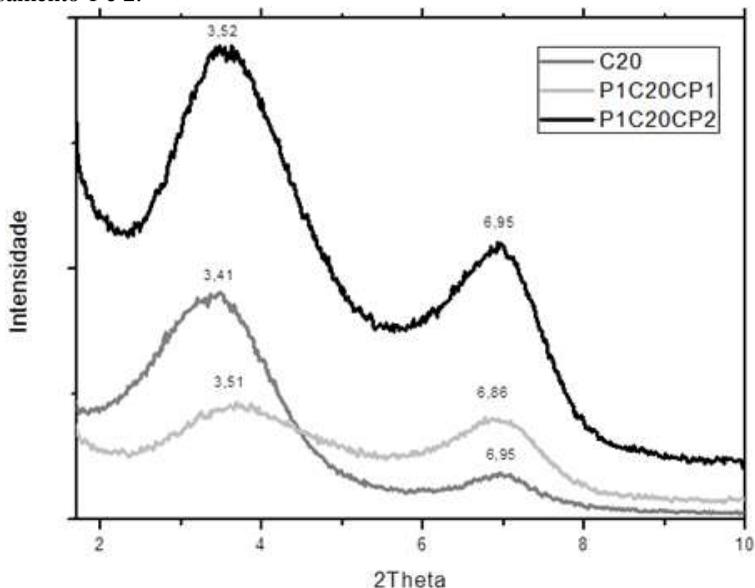
Amostra	F. M (Kgf)	F. Rup (Kgf)	D. Rup. (Kgf)	Modulo (Kgf/mm <sup>2</sup> )	T. Max. (Kgf/mm <sup>2</sup> )
PP	129,0± 2,4	127,6±2	7,3±1	169,8±12,40	3,2±0,1
PP/PP-g-MA	142,1±3,0	141,1±2	7,4±0,5	159,9±11,96	3,4±0,1
PIC15-1	158,9±0,6	154,8±2	6,9±0,2	239,7±19,12	3,6±0,01

#### 4.1.1.1 Tipos de Argilas

Duas argilas organofílicas comerciais da Southern Clay, argila organofílica Cloisite 15A e a Cloisite 20A, apresentando diferença entre elas somente o percentual de sal quaternário de amônia utilizado no processo de organofilização, tem sido muito utilizadas em estudos visando à obtenção de nanocompósitos com poliolefinas via extrusão, mas não há um consenso de qual seria a mais indicada. Estudos realizados por Carastan *et al.*(2006) mostram que argila cloisite 15A e 20A vem tendo uma grande aplicação para a produção de nanocompósitos poliméricos, porém o comportamento morfológico de ambas as argilas são idênticas, por apresentaram o mesmo sal quaternário, alterando somente o percentual utilizado durante o processo de organofilização [63]. Estas argilas são oriundas da mesma argila sódica e contém o mesmo sal catiônico como agente intercalante/compatibilizante. Sendo que a concentração de sal catiônico na argila Cloisite 20A é aproximadamente 20-25% menor que na argila Cloisite 15A, sendo este valor suficiente para impactar as propriedades e a exfoliação do material. Aparentemente, a argila com menor concentração de sal catiônico, permite um melhor contato da argila com o polipropileno graftizado com o anidrido maleico facilitando sua exfoliação. Segundo estudos realizados por Dal Castel *et al.* (2008), nanocompósitos obtidos com a argila Cloisite 15A apresentam melhorias nas propriedades de impacto e com a argila 20A apresentam melhores resultados em relação às propriedades de tração (ZHANG, 2006).

Análises de DRX (Figura 14) mostraram que para nanocompósitos de PP com argila Cloisite 20A (condições de processamento 1 e 2) a distância basal para condição 1 em torno de 2,58 nm e para a condição de processamento 2 em torno de 2,50 nm , valor este muito similar ao da argila pura, que apresentou distância basal de 2,58 nm ( $d_{001}$ ). Ou seja, aparentemente não houve alteração significativa no espaçamento das lamelas da Cloisite 20A após a etapa de extrusão. Pode-se notar também que ocorreu uma diminuição da intensidade do 1º pico em relação ao 2º pico ao utilizar a condição de processamento 1 indicando que, provavelmente, a condição 1 favoreceu a dispersão da argila. Os resultados de DRX mostram que, aparentemente, os resultados obtidos para a argila Cloisite 20A foram similares aos resultados obtidos para a argila Cloisite 15A.

Figura 14-Difratograma de Raios-X para argila cloisite 20A e nanocompósitos PP/C20A com composição (PP/PP-g-MA/C20A) em condições de processamento 1 e 2.

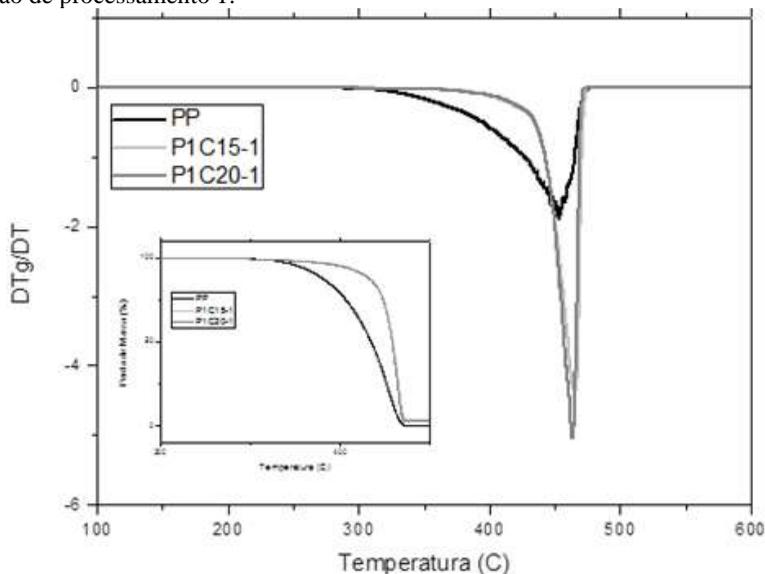


Ao comparar as análises termogravimétricas dos nanocompósitos de polipropileno com Cloisite 15A e Cloisite 20A (P1C15A e P1C20A), (Figura 15 e Tabela 7), observa-se que não houve efeito nas curvas de degradação térmica do nanocompósitos em função do tipo de argila utilizada, sendo as curvas da DTG praticamente iguais. Uma das possíveis explicações é que tenha sido obtido um grau de dispersão para ambas as argilas muito semelhantes, ocasionando efeitos idênticos no comportamento térmico do nanocompósito.

Tabela 7: Dados de perda de massa dos nanocompósitos de PP/PP-g-MA/C15 e PP/PP-g-MA/C20 em condições de processamento 1.

Amostra	T(C°) – 10% de perda de massa	T(C°) – 90% de perda de massa	T(C°) – Pico de perda de massa
PP	372	460	453
P1C15-1	425	466	464
P1C20-1	425	468	464

Figura 15-Curva termogravimétrica (derivada da curva de perda de massa) para PP virgem e nanocompósitos de PP /PP-g-MA/C15 e PP/PP-g-MA/C20 em condição de processamento 1.



Por fim, ensaios mecânicos de tração foram realizados para verificar a influência do tipo de argila na matriz polimérica, observando as propriedades de resistência à tração, módulo e deformação. Observa-se (Tabela 8) que para ambos os nanocompósitos, com Cloisite 15A e Cloisite 20A, houve um aumento do módulo em comparação ao PP virgem. No entanto, o nanocompósito com Cloisite 15A apresentou um maior aumento da Força Máxima e Força de Ruptura. Isto resultados talvez indiquem que ocorreu uma melhor dispersão da argila Cloisite 15A no PP. No entanto, o ponto mais importante é que os nanocompósitos de PP com Cloisite 15A apresentaram de uma forma geral melhores propriedades mecânicas, por isso, resolveu-se continuar o trabalho com PP e esta argila.

Tabela 8: - Resultados dos ensaios de tração para os nanocompósitos de PP com cloisite 15A e 20A estudados (% em massa), PP virgem e PP com agente compatibilizante.

Amostra	F. M (Kgf)	F. Rup (Kgf)	D. Rup. (Kgf)	Modulo (Kgf/mm <sup>2</sup> )	T. Max. (Kgf/mm <sup>2</sup> )
PP	129,0± 2,4	127,6±2	7,3±1	169,8±12,4	3,2±0,1
PP/PP-g- MA	142,1±3	141,1±2	7,4±0,5	159,8±11,9	3,4±0,1
P1C20	128,3±4	128,3±4	4,3±0,68	214,8±42,5	3,2±0,1
P1C15	158,9±0,6	154,8±1,7	6,9±0,2	239,7±19,1	3,6±0,1

#### 4.1.2 Nanocompósitos de Polietileno (PE)

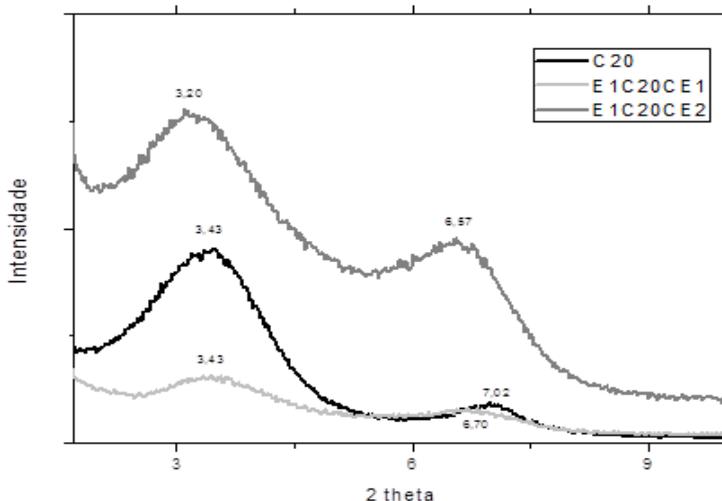
A obtenção dos nanocompósitos de polietileno (PE) com argila organofílica Cloisite 20A foi através do processo de extrusão com dupla rosca, sendo necessário avaliar a influência da temperatura de processamento sobre o grau de esfoliação da argila ao longo da matriz polimérica. Foram realizados trabalhos com duas condições de processamento 1 e 2, mantendo rotação de rosca constante. Como agente compatibilizante foi utilizado o polietileno graftizado com anidrido maleico (PE-g-MA).

A análise de difração de Raios-X (Figura 16) apresenta um pico de maior intensidade ( $d_{001}$ ) para Cloisite 20A (C20A) em  $2\theta = 3,43^\circ$  o que equivale ao espaçamento basal de 2,57 nm. Para o nanocompósito de PE (E1C20-1) em condição de processamento 1 não houve alteração do espaçamento basal do pico de maior intensidade ( $2\theta = 3,43^\circ$ ) em relação a argila Cloisite 20A. Para a condição de processamento 2 o resultado foi bastante semelhante sendo que o pico de maior intensidade foi determinado para  $2\theta = 3,20^\circ$ , o que equivale a um espaçamento basal de 2,76 nm. O que se pode afirmar pelos resultados de DRX é que, aparentemente, não houve intercalamento da argila por polímero (não houve aumento do espaçamento basal) e nem esfoliamento. É interessante notar que todas as amostras apresentaram um 2º pico característico entre  $6,57^\circ$  e  $7,02^\circ$ . Este segundo pico é superior ao que seria de se esperar para a reflexão do plano cristalino ( $d_{002} = d_{001}/2$ ) e um pouco inferior ao da argila montmorilonita sódica (Na-Cloisite), que apresenta seu pico característico ( $d_{001}$ ) em um valor em torno de  $7,4^\circ$ . Portanto, é difícil afirmar que o 2º pico seja referente ao plano ( $d_{002}$ ) ou a uma pequena fração de argila sódica presente na Cloisite 20A após a

realização da troca catiônica. Pode-se notar que a intensidade do 1º pico em relação ao 2º pico foi menor para a condição de processamento 1, o que talvez signifique que houve uma maior dispersão dos tactóides ao se utilizar a condição de processamento 1 com temperaturas mais elevadas de processamento.

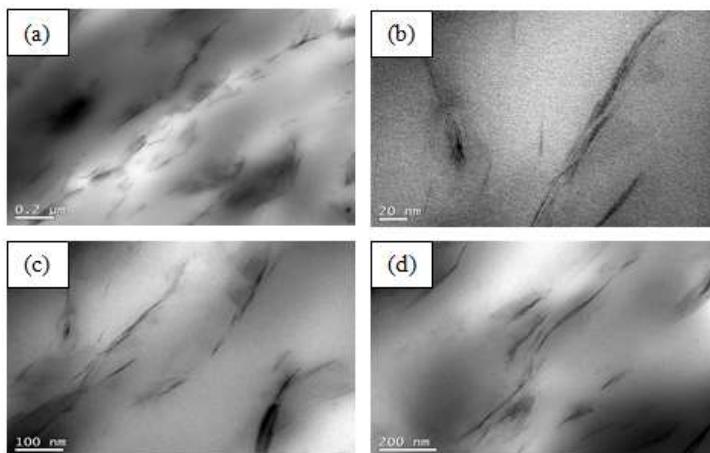
Ainda, através da análise do difratograma, pode-se observar que não houver um aumento na distância basal da argila Cloisite 20A, isto implica em que nenhuma das condições de processo houve esfoliação por completo das lamelas de argila ao longo da matriz polimérica, e sim somente dispersão de tactóides de argila no polímero, sendo evidenciados com maior facilidade nas micrografias de TEM, apresentados posteriormente. Isto pode ser explicado pelo fato do polietileno não ter boa compatibilidade com as lamelas de argila tratadas com sal quaternário de amônia, ou ainda, o processo de extrusão dupla rosca não teve uma taxa de cisalhamento elevada para ocasionar o rompimento ou espaçamentos das lamelas de argila. Estudos realizados por Zhang *et al.* (2006), demonstram que nanocompósitos de contendo poliolefinas e argila organofilica apresentam dificuldades de obtenção de estruturas esfoliadas de lamelas de argilas ao longo da matriz polimérica, ocasionado pela falta de compatibilidade do polímero com a argila (ZHANG, 2006)

Figura 16-Difratograma de Raios-X para argila cloisite 20A e nanocompósitos de PE/PE-g-MA/C20A com percentual respectivamente de 80/15/5 em condições de processamento 1 e 2.



Análise de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foi realizada para verificar o grau de esfoliação ou dispersão das lamelas de argila ao longo da matriz polimérica (Figura 17). Observa-se através das microscopias que não houve esfoliação por completo das lamelas da argila no polímero, reforçando os resultados obtidos através de DRX, mas sim uma boa distribuição de tactóides de argila ao longo do polímero, ocasionando pela baixa compatibilidade do polímero com a argila ou baixa taxa de cisalhamento da extrusora dupla rosca durante a obtenção dos nanocompósitos.

Figura 17-Micrografias de MET para as nanocompósitos de polipropileno com agente compatibilizante e argila cloisite 20A, a 20 nm (a), 50 nm (b), 100 nm (c) e 200 nm (d).



As análises termogravimétricas dos nanocompósitos de polietileno com Cloisite 20A, foram realizadas para verificar o comportamento térmico dos nanocompósitos de PE e Cloisite 20A. Observa-se nas curvas de termogravimetria (Figura 18 e Tabela 9), que os nanocompósitos de PE têm maior estabilidade térmica em comparação ao PE virgem, conforme estudos realizados por Zhang *et al.* (ZHANG, 2006). Isto pode ser explicado pelo fato que argila atua como barreira de proteção contra a liberação de gases voláteis oriundos da degradação térmica do PE. Observa-se que para o PE virgem a perda de 10% da massa ocorre a uma temperatura de 446°C, perda de 90% da massa a 493°C e o pico de degradação se apresenta a 485°C, enquanto

para o nanocompósito, em condição processamento 1, a perda de 10% da massa ocorre a 459°C, a perda de 90% da massa a 500°C e pico de degradação a temperatura de 497 °C. Para nanocompósitos de PE produzidos em condição de processamento 2 as temperaturas de degradação térmica são semelhantes a da condição 1 conforme pode-se observar na Figura 18. Neste caso é interessante notar, que da mesma forma que com o PP, aqui ocorreu um aumento da temperatura de degradação com a incorporação da argila, porém o efeito na temperatura de degradação inicial foi muito menos acentuado, mesmo porque a temperatura inicial de degradação do PE já é bastante elevada.

Figura 18-Curvas termogravimétricas dos nanocompósitos de PE/PE-g-MA/C20 em condição de processamento 1 e 2.

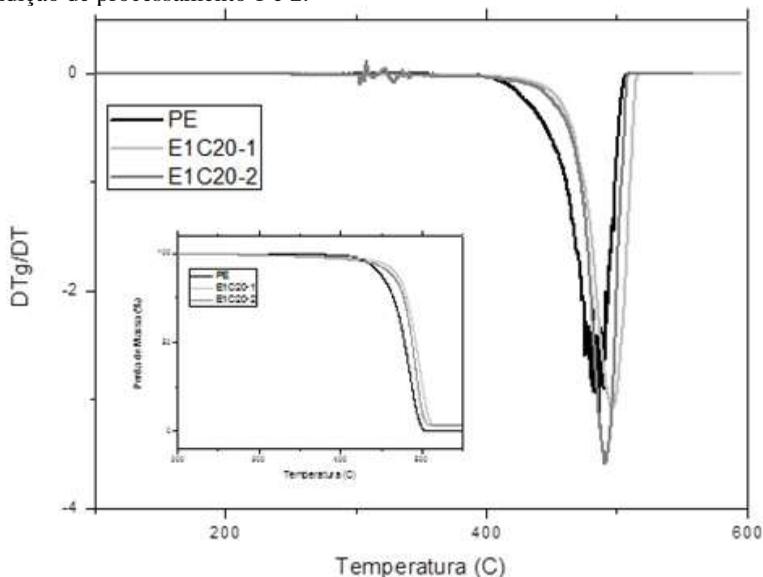


Tabela 4 - Dados de perda de massa dos nanocompósitos de PE em condição de processamento 1 e 2.

Amostra	T(C°) – 10% de perda de massa	T(C°) – 90% de perda de massa	T(C°) – Pico de perda de massa
PE	446	493	485
E1C20-1	459	500	497
E1C20-2	467	506	491

Análise de flamabilidade UL-94 vertical e Calorímetro de Cone foram realizados com a finalidade de investigar o comportamento de flamabilidade dos nanocompósitos. Através dos ensaios UL-94 vertical, os nanocompósitos E1C20-1 e E1C20-2 não obtiveram classificação conforme esperado, por ser o teste UL94 um ensaio basicamente de ignição e a argila organofílica não retarda a ignição do mesmo, muitas vezes atuando no sentido oposto (SI, 2007).

Os resultados de queima são mais bem explicados através da análise de calorimetria de cone, onde o material permanece em um molde de alumínio e a queima é realizada de forma que toda a amostra receba igualmente a mesma taxa de energia. A Figura 19 e Tabela 10 apresenta a variação do calor liberado pelo nanocompósito de PE com argila (E1C20-1) e PE virgem. Os resultados obtidos demonstram uma diminuição da taxa de calor gerado para o nanocompósito de PE (pico de  $986 \text{ KW/m}^2$ ) em comparação ao PE virgem (pico de  $1264 \text{ KW/m}^2$ ). Em geral, quanto maior o pico, maior a probabilidade de auto propagação da chama na ausência de fonte de ignição externa. Observa-se que para nanocompósito de PE ocorreu um decaimento acentuado da taxa de calor gerado em comparação ao PE virgem. Isto pode ser explicado pela presença de lamelas de argila distribuídas ao longo da matriz polimérica em forma de tactóides, formando uma barreira à liberação de voláteis e permeação ao oxigênio.

Figura 19-Curvas da Taxa de Calor Liberado para nanocompósito de PE/PE-g-MA/C20 e PE virgem.

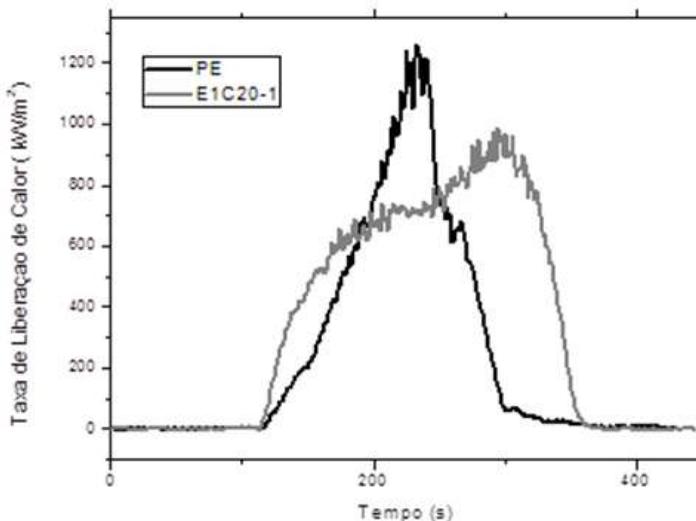


Tabela 10: Dados dos picos da taxa de calor liberado, taxa de calor liberado médio, tempo de ignição e total de fumaça liberada para nanocompósito de PE e PE virgem.

Amostra	TLC médio (KW/m <sup>2</sup> )	Pico TLC (KW/m <sup>2</sup> )	Total de fumaça Liberada (m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> )	Tempo de Ignição (s)
PE	443	1264	759	110
E1C20-1	618	986	1721	110

As fotografias da Figura 20 mostram os corpos de prova após o ensaio de calorímetro de cone. Durante a análise a amostra de PE virgem (Figura 19a) apresentou um comportamento diferente em comparação ao nanocompósito de PE (Figura 19b). O PE teve uma queima instável, gerando um resíduo carbonáceo reduzido. Para o nanocompósito de PE observa-se uma maior formação de depósito sob a forma de “ilhas” de resíduo carbonáceo com a superfície apresentando diversas rachaduras.

Figura 20-Fotografias das amostras após a queima pela análise de calorímetro de cone para PE virgem (a) e nanocompósito de PE -E1C20-1 (b).



Por fim, ensaios mecânicos de tração foram realizados com o intuito de verificar a influência da argila na matriz polimérica, verificando as propriedades de resistência à tração, módulo e deformação sendo os resultados apresentados na Tabela 11. Para nanocompósitos de PE com Cloisite 20A a propriedade de módulo teve um decréscimo se comparado com o PE virgem, enquanto que ocorreu um aumento substancial da Força de Ruptura. Estudos realizados por Tjong *et al.* (2006), demonstraram que se não houver esfoliação ou boa dispersão dos tactóides terá influência negativa nas propriedades

mecânicas do nanocompósito (TJONG, 2006). Talvez isto tenha ocorrido com esta amostra de nanocompósito. No entanto, cabe lembrar que estas análises mecânicas do PE são fortemente influenciadas pelas condições de processamento da amostra, o que pode significar que apenas o grau de dispersão dos tactóides pode não ser suficiente para explicar este comportamento.

Tabela 5 - Resultados dos ensaios de tração para os nanocompósitos de PE com cloisite 20A e PE virgem.

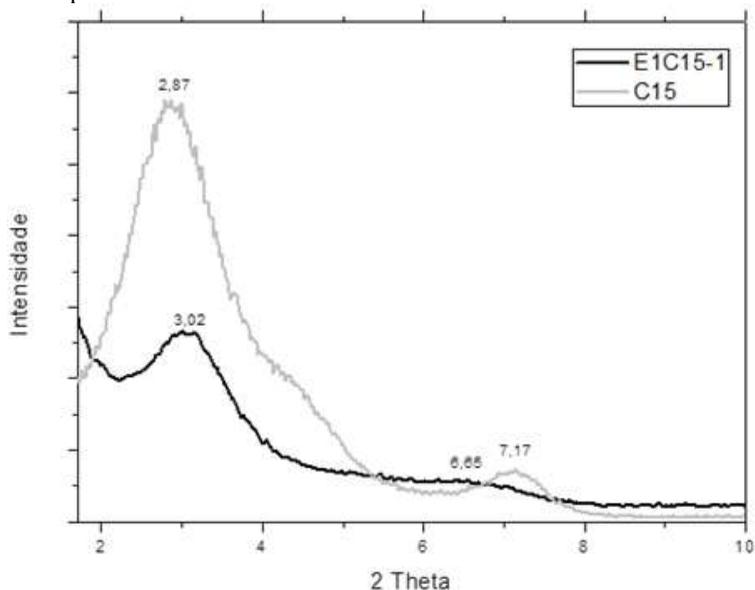
Amostra	F. M (Kgf)	F. Rup (Kgf)	D. Rup. (Kgf)	Modulo (Kgf/mm <sup>2</sup> )	T. Max. (Kgf/mm <sup>2</sup> )
PE	100,0±3,6	28,4±2,7	28,9±3,8	181,4±58,1	2,5±0,1
E1C20	83,3±5,1	82,1±3,5	4,3±0,9	100,8±1	2,1±0,1

#### 4.1.1.1 Tipos de Argilas

Após a etapa de avaliação da influência das temperaturas de processamento, foram realizados trabalhos em relação ao tipo de argila, sendo utilizada a argila organofílica Cloisite 15A. Os nanocompósitos de PE obtidos fora através do processo de extrusão com dupla rosca, com condição de processamento 1, sendo utilizado como agente compatibilizante o polietileno graftizado com anidrido maleico (PE-g-MA). Foi avaliada através da técnica de difração de Raios-X a dispersão das lamelas de argila na matriz de PE. Foram realizados também ensaios de termogravimetria, ensaios mecânicos e de flamabilidade com o intuito de observar qual argila apresenta melhores características para aplicação em polietileno.

Análises de DRX (Figura 21) mostraram que para nanocompósitos de PE com Cloisite 15A a distância basal ficou 3,10 nm praticamente igual a da argila Cloisite 15A pura, com distância basal de 3,09 nm. Ou seja, da mesma forma que ocorreu com o nanocompósito de PE com a argila Cloisite 20A, não houve alteração significativa da distância entre lamelas da argila indicando que os tactóides de argila ficaram simplesmente dispersos na matriz do PE. Isto pode ser explicado pela baixa afinidade do PE com ambas as argilas, ocasionando uma baixa compatibilidade com a estrutura de ambas as argilas, e ainda, a baixa taxa de cisalhamento gerado pelo sistema de extrusão (ARAÚJO, 2008).

Figura 21-Difratograma de Raios-X para argila cloisite 15A e nanocompósitos de PE/PE-g-MA/C20A com percentual respectivamente de 80/15/5 em condições de processamento 1.



As análises termogravimétricas dos nanocompósitos de polietileno com Cloisite 15A e Cloisite 20A (Figura 22 e Tabela 12), foram realizadas para verificar o comportamento térmico dos nanocompósitos de PE com as argilas organofílicas. Observa-se através das curvas de termogravimetria que houve um pequeno efeito nas propriedades térmicas do nanocompósitos em função do tipo de argila utilizado. Para o PE puro, ocorreu a degradação de 10% da massa em aproximadamente 446°C, 90% de perda de massa em 493°C e pico de degradação próxima a 485°C. Já para os nanocompósitos com Cloisite 15A, a degradação em 10% em massa ocorreu a 454°C, perda de 90% da massa em 500°C e pico de degradação de 491°C. Ou seja, os valores da análise de TGA para os nanocompósitos com os dois tipos de argila foram muito semelhantes e ligeiramente superiores ao do PE virgem. Uma das possíveis explicações é devida a esfoliação incompleta para ambas as argilas ocasionando efeitos idênticos no comportamento térmico do nanocompósito. Além disso, vale ressaltar que a temperatura de degradação do PE virgem foi bastante elevada, conforme estudos realizados por Ledur *et al.* (2006), apresentando resultados de

temperatura de degradação para o PE virgem com início em 370°C a final em 520°C (LEDUR, 2006).

Figura 22-Curvas termogravimétricas dos nanocompósitos de PE com Cloisite 15A e 20A em condição de processamento 1 e 2.

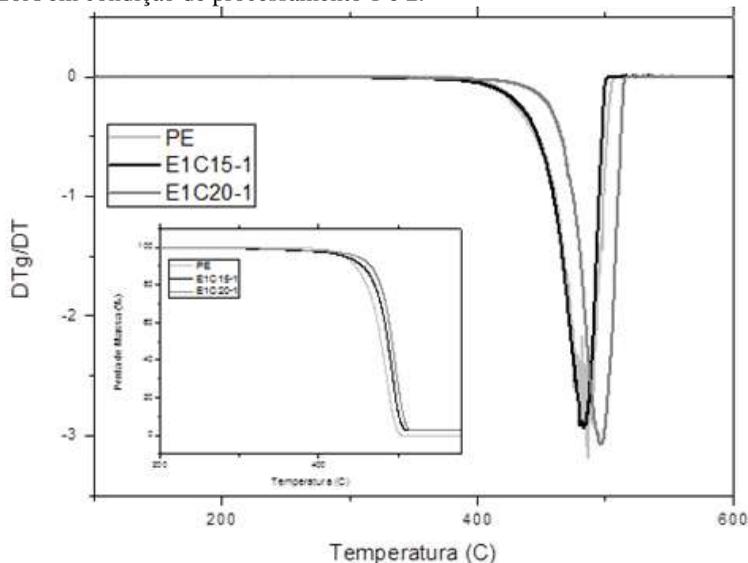


Tabela 20: Dados de perda de massa dos nanocompósitos de PE/PE-g-MA/C15 e PE/PE-g-MA/C20 em condições de processamento 1.

Amostra	T(C°) – 10% de perda de massa	T(C°) – 90% de perda de massa	T(C°) – Pico de perda de massa
PE	446	493	485
E1C20-1	454	500	497
E1C15-1	467	506	491

Por fim, ensaios mecânicos de tração foram realizados para verificar a influência do tipo argila na matriz polimérica, verificando as propriedades de resistência à tração, módulo e deformação. Observa-se (Tabela 13) que para nanocompósitos com Cloisite 15A as propriedades de força de ruptura não teve um aumento em comparação ao PE virgem e o módulo está dentro da faixa de erro da medida. Além disso, as propriedades mecânicas foram todas aumentadas em relação ao nanocompósito de PE com Cloisite 20A. Isto pode ser explicado pelo fato dos tactóides de argila Cloisite 15A estarem mais bem dispersos ao

longo da matriz polimérica de PE se comparado com nanocompósitos de PE com argila Cloisite 20A.

Tabela 13 - Resultados dos ensaios de tração para os nanocompósitos de PE com cloisite 20A e PE virgem.

Amostra	F. M (Kgf)	F. Rup (Kgf)	D. Rup. (mm)	Modulo (Kgf/mm <sup>2</sup> )	T. Max. (Kgf/mm <sup>2</sup> )
PE	100,0±1	28,48±1,3	28,94±1,9	181,41±29	2,58±0,1
E1C15	99,1±2	97,46±2,1	5,14±0,9	151,82±27	2,28±0,1
E1C20	83,31±5	82,12±3,5	4,23±0,9	100,81±1	2,08±0,1

## 4.2 RETARDANTES DE CHAMAS HALOGENADOS

A obtenção de compostos e nanocompósitos de PP e PE com retardantes de chamas halogenados Decabromodifenil éter e trióxido de antimônio foi realizado através do método de extrusão por dupla rosca com a finalidade de melhorar as propriedades de flamabilidade dos compostos e nanocompósitos.

Os nanocompósitos de PE e PP utilizados para a incorporação de agentes retardantes de chamas foi contendo argila Cloisite 15A, pelas melhores propriedades apresentadas anteriormente, principalmente por apresentarem propriedades mecânicas superiores se comparados com nanocompósitos contendo Cloisite 20A.

### 4.2.1 Compósitos e Nanocompósitos de PP com Retardantes de Chamas Halogenados

Esta etapa teve como finalidade a incorporação de aditivos retardantes de chamas halogenados em matriz de PP e nanocompósitos de PP com Cloisite 15A. Para avaliação da eficiência foi empregados às técnicas de termogravimetria, calorímetro de cone, UL-94 vertical e ensaios mecânicos.

#### 4.2.1.1 Compostos de PP com Retardantes de Chamas Halogenados

Nesta etapa foram incorporados em matriz de PP os aditivos retardantes de chamas halogenados conforme um planejamento experimental, tendo como objetivo a obtenção de um composto de PP

retardante de chamas com menor concentração de compostos halogenados possíveis.

A Tabela 14 apresenta a classificação frente aos ensaios de flamabilidade UL-94 vertical para cada formulação estudada.

Tabela 6 - Resultados do teste de flamabilidade para os compósitos de PP estudados. Efeito da adição de diferentes concentrações de retardantes de chama.

Amostra	PP (%) <sup>c</sup>	Deca (%) <sup>d</sup>	AO (%) <sup>e</sup>	UL-94
P1	100,0	-	-	N.C <sup>f</sup>
P2	84,0	12,0	4,0	V-0
P3	88,0	9,0	3,0	V-2
P4	92,0	6,0	2,0	V-2
P5	94,00	4,5	1,5	N.C

<sup>c</sup> Polipropileno; <sup>d</sup> Deca – Decabromodifenil Éter; <sup>e</sup> AO – Trióxido de Antimônio; <sup>f</sup> N.C- Material não classificado conforme norma UL-94.

O composto P2 apresentou classificação V-0 perante norma UL-94 vertical. Para os compostos P3 e P4, apresentaram classificação V-2 e o composto P5 não apresentou classificação conforme norma, apresentando queima com chama persistente acima de 30 segundos para os 5 corpos de prova. Conforme estudos realizados por Weil *et al*(2006), demonstraram que os percentuais de Deca e AO em proporção de 3:1 tem maior eficiência para aplicações em poliolefinas, e ainda, percentuais de 9,0% de Deca e 3,0% de AO incorporados em PP, obtém classificação V-2 e percentuais de 12,0% Deca e 4,0% AO obtém classificação V-0 (WEIL, 2006).

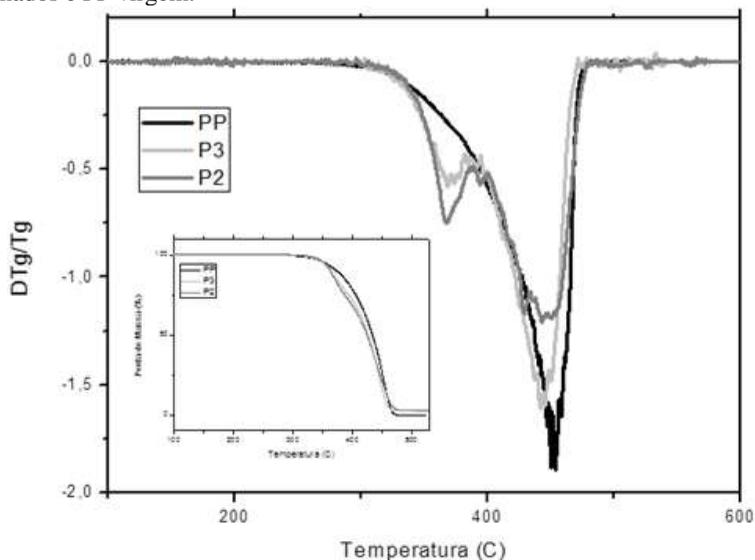
Pode-se observar através da análise de termogravimetria (TGA) as propriedades térmicas para os compostos de PP com retardantes de chamas halogenados.

A Figura 23 e Tabela 15 apresenta as curva e os dados de termogravimetria para compostos de PP contendo percentuais variados de Deca e AO.

Tabela 7 - dados de perda de massa para compósitos de PP contendo agentes halogenados e PP virgem.

Amostra	T(C°) – 10% de perda de massa	T(C°) – 90% de perda de massa	T(C°) – Pico de perda de massa
PP	374	461	452
P3	361	454	442
P2	361	461	442

Figura 23-Curvas termogravimétricas para compósitos de PP contendo agentes halogenados e PP virgem.



A curva de termogravimetria (Figura 23 e Tabela 15) apresenta um comparativo da perda de massa do PP virgem em comparação aos compostos de PP com retardantes de chamas halogenados. Observa-se que para o PP virgem a perda de 10% da massa corresponde a uma temperatura de aproximadamente de 374 °C, a perda de 90% da massa a 461°C e pico de degradação próxima a 452°C. Para compósitos de PP (para P3 e P3) o comportamento da degradação foi similar entre eles, sendo observado um primeiro pico a 367°C, que corresponde a degradação do decabromodifenil éter, sendo que quanto maior a concentração de Deca (P2) maior a intensidade deste pico em detrimento ao segundo pico da DTG que corresponde a degradação do PP. Estes resultados indicam que os compostos Deca e AO não interferem na

degradação do PP (a temperatura do pico de degradação do PP permaneceu praticamente inalterada), mas a degradação do Deca a temperaturas inferiores a degradação do PP é muito importante para que ele possa atuar como retardante de chama antes que o polímero entre em combustão durante uma exposição ao calor reduzindo a flamabilidade do material.

Os resultados de queima são melhores explicados através da análise de calorímetro de cone, onde o material permanece em um molde de alumínio e a queima é realizada expondo a amostra a um fluxo de calor constante de forma que toda a amostra receba igualmente a mesma energia. A taxa de liberação de calor pela queima é a medida da sua flamabilidade, sendo relacionada à propagação do fogo. A Figura 24 e Tabela 16 apresenta a liberação do calor gerado pela queima dos compósitos de PP e do PP virgem. Os resultados obtidos mostram a redução do pico da taxa de calor liberado ao ser incorporado o Deca e AO em PE (pico de 837 KW/m<sup>2</sup>) em comparação ao PE virgem (pico de 1264 KW/m<sup>2</sup>). Isto pode ser explicado pela ação dos agentes halogenados atuando na fase gasosa, reagindo com os gases voláteis e oxigênio.

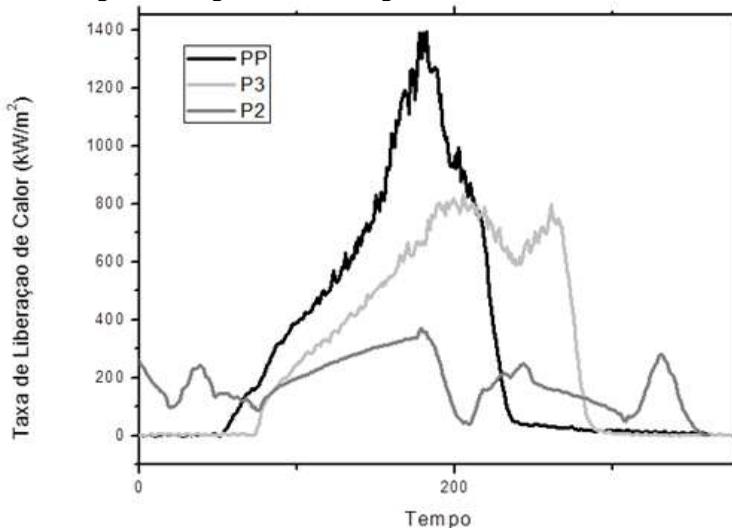
A taxa de liberação de calor gerado pela queima é a medida da sua flamabilidade, sendo relacionada à força motriz para o fogo. A Figura 23 apresenta a variação do calor gerado pelos nanocompósitos de PP com argila. Os resultados obtidos demonstram uma diminuição da taxa de calor gerado para os nanocompósitos de PP (pico de 986 KW/m<sup>2</sup>) em comparação ao PE virgem (pico de 1264 KW/m<sup>2</sup>).

Observa-se que o tempo de ignição aumenta com o aumento do percentual de agentes halogenados, explicado pela ação dos aditivos halogenados.

Tabela 8 - Dados dos picos da taxa de calor liberado, taxa de calor liberado médio, tempo de ignição e total de fumaça liberada para compósitos de PP aditivados com agentes halogenados e PP virgem.

Amostra	TLC médio (KW/m <sup>2</sup> )	Pico TLC (KW/m <sup>2</sup> )	Total de fumaça Liberada (m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> )	Tempo de Ignição (s)
PP	520	1395	1150	50
P3	506	837	4303	65
P2	503	1417	3942	53

Figura 24-Curvas dos Picos da Taxa de Calor Liberado para compósitos de PP aditivados com agentes halogenados e PP virgem.



As fotografias da Figura 25 mostram os corpos de prova após a queima. A amostra de PP virgem (Figura 25a) apresentou comportamento diferente em comparação aos compósitos de PP aditivados com agentes halogenados [P3 (b) e P2 (c)] durante o ensaio de calorímetro de cone. O PP teve uma queima instável, gerando um resíduo carbonáceo mínimo. Para os compósitos de PP aditivados observa-se pouca formação de resíduo carbonáceo. Este resultado é esperado devido a degradação térmica dos agentes halogenados, que atuam principalmente na fase gasosa, apresentando uma pequena formação de material carbonizado.

Figura 25-Análise de calorímetro de cone para PP virgem (a) compósitos de PP (P3)-(b) e compósito de PP (P2)-(c). Fotografias das amostras antes e após a queima.



Os resultados dos ensaios mecânicos realizados com a finalidade de verificar a influência dos percentuais de aditivos retardantes de chamas halogenados nas propriedades mecânicas de tração dos compostos de PP em relação ao PP virgem são apresentados na Tabela 17. Observa-se que com o aumentando do percentual de aditivo retardante de chamas as propriedades mecânicas (Força Máxima, Força de Ruptura e Tensão Máxima) dos compostos diminuem em relação ao PP virgem devido a redução da concentração de PP na amostra.

Tabela 9 - Resultados dos ensaios de tração para os compósitos de PP com agente halogenados PP virgem.

Amostra	F. M (Kgf)	F. Rup (Kgf)	D. Rup. (Kgf)	Modulo (Kgf/mm <sup>2</sup> )	T. Max. (Kgf/mm <sup>2</sup> )
PP	129,0± 2,4	127,6±2,2	7,3±1,1	169,8±12,4	3,2±0,1
P2	96,0±3,1	83,8± 3,0	6,9±2,3	232,1± 11,3	2,8±0,1
P3	97,8± 2,1	76,6±2,7	10,1±1,1	421,4±10,1	2,4± 0,1

#### 4.2.1.2 Nanocompósitos de PP com Retardantes de Chamas Halogenados

Nesta etapa foram incorporados em nanocompósitos de PP com argila Cloisite 15A os aditivos retardantes de chamas halogenados conforme um planejamento experimental (Tabela 18), tendo como objetivo a obtenção de um nanocompósito de PP retardante de chamas com menor concentração de compostos halogenados possíveis com condição de processamento 1.

A Tabela 18 apresenta a classificação frente aos ensaios de flamabilidade UL-94 vertical para cada formulação estudada.

Tabela 10 - Resultados do teste de flamabilidade para os nanocompósitos de PP estudados (% em massa). Efeito da adição de diferentes teores de concentração de retardantes de chama com condições de processamento 1.

Amostra	PP (%) <sup>c</sup>	P1C15 (%) <sup>d</sup>	Deca (%) <sup>e</sup>	AO (%) <sup>f</sup>	UL-94
PP	100,0	-	-	-	N.C <sup>g</sup>
P1C15	-	100,0	-	-	N.C
P1C15-A	-	94,0	4,5	1,5	N.C
P1C15-B	-	92,0	6,0	2,0	N.C

P1C15-C	-	90,0	7,5	2,5	N.C
P1C15-D	-	88,0	9,0	3,0	N.C

<sup>c</sup> Polipropileno; <sup>d</sup> P1C15 – Nanocompósitos de PP/C15; <sup>e</sup> Deca – Decabromodifenil Éter; <sup>f</sup> AO – Trióxido de Antimônio; <sup>g</sup> N.C- Material não classificado conforme norma UL-94.

Conforme ensaios realizados através da técnica de UL-94 vertical, observou-se que a utilização de nanocompósitos de PP não obtiveram resultados satisfatórios quando aditivados com retardantes halogenados. Os resultados não foram classificados perante a norma UL-94, observando-se que a argila atuou de forma negativa nas propriedades de inflamabilidade quando comparado com os compósitos de PP aditivados. Isto pode ser explicado pelo fato de a argila conter um sal quaternário de amônia, tendo como características inflamáveis, levando em consideração que os retardantes de chamas halogenados atuam na fase gasosa do processo de combustão do polímero, esses voláteis oriundo do tratamento da argila ocasionam um aumento nos gases durante a combustão, ocasionando um aumento da inflamabilidade dos nanocompósitos de PP.

Os resultados de queima são melhores explicados através da análise de calorímetro de cone, onde o material permanece em um molde de alumínio e a queima é realizada de forma que toda a amostra receba igualmente a mesma energia. Através do ensaio de calorímetro de cone foi possível verificar o tempo de ignição de chama, sendo considerado o tempo de sustentação da ignição na amostra. Avaliando comparativamente este parâmetro com relação ao PP virgem e os nanocompósitos de PP com agentes retardantes de chamas halogenados é possível obter algumas informações. A Figura 26 e Tabela 19 apresenta a variação do calor gerado pelos nanocompósitos de PP com e sem aditivação com agentes halogenados e PP virgem. Os resultados obtidos demonstram uma diminuição da taxa de calor gerado para os nanocompósitos de PP com e sem aditivação (pico de 838 kW/m<sup>2</sup> para P1C15-1 e pico de 743 kW/m<sup>2</sup> para P1C15-D) em comparação ao PP virgem (pico de 1395 kW/m<sup>2</sup>).

Observa-se que a taxa de calor liberado durante a combustão de nanocompósitos de PP aditivados é inferior se comparado ao PP virgem e ao nanocompósito. Isto é explicado pela ação dos agentes halogenados, que reagem com os voláteis oriundos da combustão do polímero e pela barreira à permeação de oxigênio e liberação dos voláteis gerados pela queima devido à presença da argila dispersa na matriz.

polimérica. O tempo de ignição para os nanocompósitos com e sem aditivação aumentou apenas ligeiramente se comparado ao PP virgem.

Figura 26-Curvas da taxa de calor liberado, para nanocompósitos de PP com e sem aditivação com agentes halogenados e PP virgem.

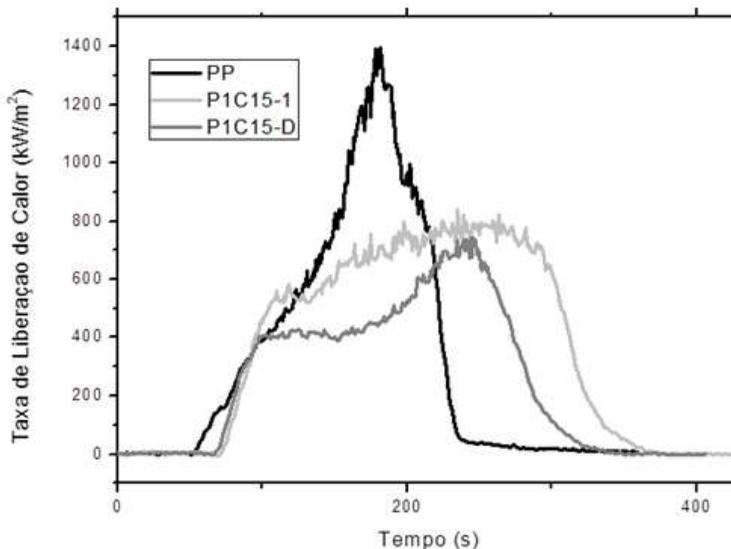


Tabela 11 - Dados dos picos da taxa de calor liberado, taxa de calor liberado médio, tempo de ignição e total de fumaça liberada para nanocompósitos de PP com e sem aditivação com agentes halogenados e PP virgem.

Amostra	TLC médio (KW/m <sup>2</sup> )	Pico TLC (KW/m <sup>2</sup> )	Total de fumaça Liberada (m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> )	Tempo de Ignição (s)
PP	520	1395	1150	50
P1C15-1	529	838	2404	67
P1C15-D	376	743	3892	62

As fotografias da Figura 27 mostram os corpos de prova após a queima. As amostras de PP virgem (Figura 27a) apresentaram comportamentos diferentes em comparação aos nanocompósitos de PP com e sem aditivação com agentes halogenados. O PP teve uma queima instável, gerando um mínimo resíduo carbonáceo. Para os nanocompósitos de PP sem aditivação observa-se que houve a formação de ilhas, apresentando rachadura ao longo da superfície. Para nanocompósitos aditivados ocorreu à formação de ilhas após o

aquecimento, porém em maior quantidade em relação ao nanocompósito não aditivado.

Figura 27-Análise de calorímetro de cone para PP virgem (a) nanocompósito sem aditivação (b) e nanocompósito de PP com aditivação (c). Fotografias das amostras antes e após a queima.

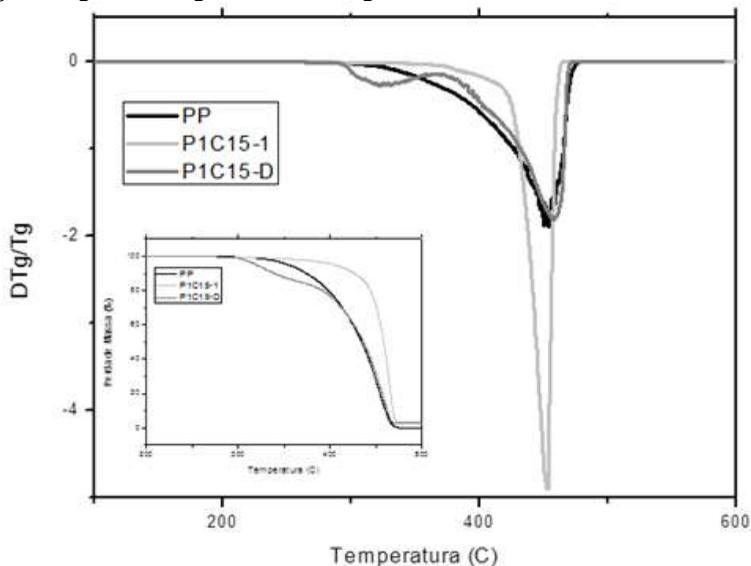


Os ensaios de termogravimetria (TGA) foram realizados com a finalidade de avaliar o comportamento térmico dos nanocompósitos de PP aditivados com retardantes de chamas halogenados (Figura 28 e Tabela 20). Para os nanocompósitos aditivados com 9,0% de Deca e 3,0% de AO (P1C15-D), a perda 10% da massa ocorre a 340°C, 90% de perda de massa a 462°C e o pico de degradação ocorre em 457°C. Observado às curvas de termogravimetria, percebe-se que nanocompósitos aditivados apresentam início da perda de massa a temperaturas inferiores em comparação a nanocompósitos de PP e PP virgem, isto ocorre pelo fato de agentes halogenados iniciarem sua degradação antes do polímero, como esperado pelo fato de atuar na fase gasosa do ciclo de combustão do polímero. O mesmo comportamento foi observado anteriormente para as amostras P2 e P3.

Tabela 12 - Dados da perda de massa para nanocompósitos de PP com e sem aditivação com agentes halogenados e PP virgem.

Amostra	T(C°) – 10% de perda de massa	T(C°) – 90% de perda de massa	T(C°) – Pico de perda de massa
PP	374	461	452
P1C15-1	427	468	452
P1C15-D	340	462	457

Figura 28-Curvas termogravimétricas para nanocompósitos de PP com e sem aditivação de agentes halogenados e PP virgem.



Os ensaios mecânicos foram realizados para avaliar os comportamentos mecânicos do PP virgem, nanocompósitos de PP sem e com retardantes de chamas (Tabela 21). Os resultados mostraram que o uso de argila incorporada na matriz polimérica de PP ocasiona um aumento nas propriedades mecânicas comparados com o PP virgem. Observa-se que nanocompósitos aditivados com percentuais de retardantes de chamas obtiveram resultados superiores das propriedades mecânicas em comparação com o PP virgem. Este resultado é explicado pelo fato da argila esta bem distribuída em forma de tactóides ao longo da matriz polimérica, ocasionando um efeito sinérgico entre a argila e a matriz polimérica.

Tabela 13 - Resultados do ensaio de tração para os nanocompósitos de PP estudados (% em massa). Efeito da adição de diferentes teores de concentração de retardantes de chama com condições de processamento 1.

Amostra	F. M (Kgf)	F. Rup (Kgf)	D. Rup. (Kgf)	Modulo (Kgf/mm <sup>2</sup> )	T. Max. (Kgf/mm <sup>2</sup> )
PP	129,0± 2,4	127,6±2,02	7,3±1,1	169,8±12,4	3,8±0,1
PP/PP-g-MA	142,1±3,0	141,1±2,98	7,4±0,5	159,9±11,9	3,4±0,1
P1C15	158,99±0,5	154,4±1,72	6,9±0,2	239,7±19,1	3,6±0,1
P1C15-A	140,1±0,5	137,7±1,81	5,33±0,5	238,7±30,4	3,5±0,1
P1C15-B	132,8± 0,9	132,6± 0,9	3,6± 0,2	196,8± 38,2	3,3± 0,1
P1C15-C	129,5± 1,4	129,1±0,9	4,2±0,3	205,8±6,1	3,2±0,1
P1C15-D	136,1±0,5	135,2±0,5	4,0±0,3	202,2±25,7	3,5±0,1

#### 4.2.1.3 Comparativo entre Nanocompósitos de PP e Compósitos de PP com Retardantes de Chamas.

Esta etapa tem como objetivo verificar a eficiência dos nanocompósitos de PP contendo retardantes de chamas halogenados em relação aos compósitos de PP contendo retardantes de chamas halogenados. Foram realizados ensaios de termogravimetria (TGA), ensaios de flamabilidade (UL-94 vertical e calorímetro de cone) e ensaios de tração, tendo como finalidade verificar a o comportamento dos nanocompósitos de PP aditivados em relação aos compósitos de PP aditivados.

Ensaio de UL-94 vertical (Tabela 22) foram realizados com a finalidade de observar as propriedades de flamabilidade dos nanocompósitos de PP aditivados com agentes halogenados em relação aos compósitos de PP aditivados com agentes halogenados. Observa-se através da Tabela 22 que os nanocompósitos de PP aditivados com agentes halogenados não obtiveram eficiência nas propriedades flamabilidade em relação aos compósitos de PP aditivados com agentes halogenados. Isto pode ser explicado devido a maior liberação de compostos voláteis inflamáveis durante a combustão dos nanocompósitos (P1C15-D), ocasionada pela degradação térmica do sal quaternário de amônia utilizado durante o processo de organofilização da argila.

Tabela 14 - Resultados do teste de flamabilidade para os nanocompósitos de PP estudados (% em massa). Efeito da adição de diferentes teores de concentração de retardantes de chama com condições de processamento 1.

Amostra	PP (%) <sup>c</sup>	P1C15 (%) <sup>d</sup>	Deca (%) <sup>e</sup>	AO (%) <sup>f</sup>	UL-94
PP	100,0	-	-	-	N.C <sup>g</sup>
P1C15-1	-	100,0	-	-	N.C
P3	88,0	-	9,0	3,0	V-0
P1C15-D	-	88,0	9,0	3,0	N.C

<sup>c</sup> Polipropileno; <sup>d</sup> Deca – Decabromodifenil Éter; <sup>e</sup> AO – Trióxido de Antimônio; <sup>f</sup> N.C- Material não classificado conforme norma UL-94.

A Figura 29 e Tabela 23 apresenta a variação do calor gerado pelos nanocompósitos de PP com e sem aditivação com agentes halogenados e PP virgem durante ensaio de calorímetro de cone. Os resultados obtidos demonstram uma diminuição da taxa de calor gerado para os nanocompósitos de PP com e sem aditivação (pico de 838 KW/m<sup>2</sup> para P1C15-1 e pico de 743 KW/m<sup>2</sup> para P1C15-D) em comparação ao PP virgem (pico de 1395 KW/m<sup>2</sup>). Ao comparar as amostras com a mesma concentração de agentes halogenados (P1C15-D e P3), observa-se curvas um pouco diferentes sendo o pico da liberação de calor do nanocompósito (743 KW/m<sup>2</sup>) inferior ao do compósito (837 KW/m<sup>2</sup>). Ou seja, mesmo para compostos aditivados o nanocompósito consegue reduzir a taxa de liberação de calor devido ao efeito de barreira causado pela presença da argila dispersa na matriz polimérica.

As fotografias da Figura 30 mostram os corpos de prova após a queima. A amostra de PP virgem (Figura 30a) apresentou comportamento diferente em comparação aos nanocompósitos de PP com e sem aditivação (Figura 30d e b) com agentes halogenados e compósitos de PP aditivados (Figura 30c). O PP teve uma queima instável, gerando um mínimo resíduo carbonáceo. Para o nanocompósito de PP sem aditivação observa-se que houve a formação de ilhas, apresentando rachadura ao longo da superfície. Para nanocompósitos aditivados ocorreu a formação de ilhas após o aquecimento, porém em maior quantidade em relação ao nanocompósito não aditivado. Para compósitos de PP houve uma formação mínima de resíduo carbonáceo ocasionado pela utilização somente de agentes halogenados. Este resultado é esperado, pois com o uso de argila na matriz polimérica, ocorre a proteção física do polímero durante aplicação da chama pela

formação de barreira, já para compósitos de PP essa proteção não ocorre, pois o agente halogenado atua somente na fase gasosa.

Figura 29-Curvas dos picos da taxa de calor liberado para nanocompósitos de PP com e sem aditivação com agentes halogenados, compósitos de PP aditivados com agentes halogenados.

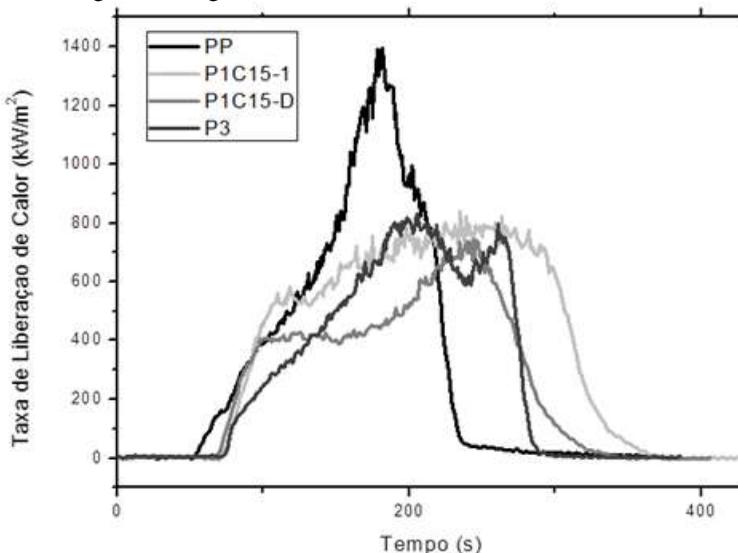
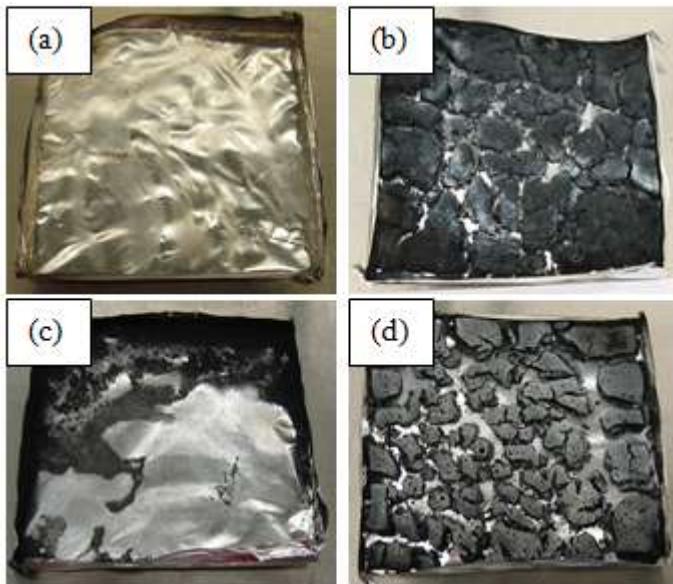


Tabela 15 - Dados dos picos da taxa de calor liberado, taxa de calor liberado médio, tempo de ignição e total de fumaça liberada para nanocompósitos de PP com e sem aditivação com agentes halogenados, compósitos de PP aditivados com agentes halogenados.

Amostra	TLC médio (KW/m <sup>2</sup> )	Pico TLC (KW/m <sup>2</sup> )	Total de fumaça Liberada (m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> )	Tempo de Ignição (s)
PP	520	1395	1150	50
P1C15-1	529	838	2404	67
P1C15-D	376	743	3892	62
P3	506	837	4303	65

Figura 30-Análise de calorímetro de cone para PP virgem (a); nanocompósito sem aditivção (b); compósitos de PP aditivado com agente halogenado (c) e nanocompósito de PP com aditivção (d). Fotografias das amostras antes e após a queima.



Os ensaios de termogravimetria (TGA) foram realizados com a finalidade de avaliar o comportamento térmico dos nanocompósitos de PP aditivados com retardantes de chamas halogenados. Observa-se nas curvas de termogravimetria (Figura 31 e Tabela 24), que nanocompósitos de PP aditivados com agentes halogenados (P1C15-D) iniciam a degradação dos compostos halogenados a temperaturas inferiores as do composto de PP aditivado com agentes halogenados (P3). Aparentemente, o efeito de barreira da argila, que aumenta a temperatura de início de degradação do PP, não impede o início de degradação dos compostos halogenados. De fato, ocorre um efeito oposto com os compostos halogenados sendo decompostos em temperaturas inferiores devido a presença da argila.

Figura 31-Curvas termogravimétricas para nanocompósitos de PP com e sem aditivação e PP virgem.

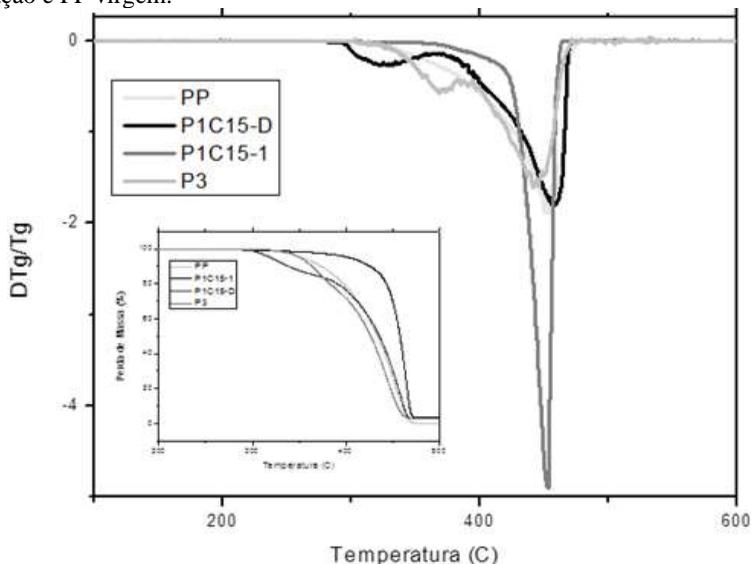


Tabela 16 - Curvas e dados da análise termogravimétrica para nanocompósitos de PP com e sem aditivação e PP virgem.

Amostra	T(C°) – 10% de perda de massa	T(C°) – 90% de perda de massa	T(C°) – Pico de perda de massa
PP	374	461	452
P1C15-1	427	468	452
P1C15-D	340	462	457
P3	361	454	442

Por fim, ensaios de tração foram realizados para verificar as propriedades mecânicas de tração dos nanocompósitos de PP aditivados com agentes halogenados em comparação com compósitos de PP aditivados com agentes halogenados. Observa-se na Tabela 25, que nanocompósitos de PP aditivados com agentes halogenados obtiveram maior eficiência em comparação aos compósitos de PP aditivados com agentes halogenados. Isto pode ser explicado devido à presença de argila bem dispersa na matriz polimérica, ocasionando sinergismo entre a matriz de PP com a argila, apresentando um aumento nas propriedades mecânicas. Estudos realizados por Zanetti *et al.* (2001), demonstram que

o uso de nanocompósitos de PP com argila organofílica aditivados com decabromodifenil Éter e trióxido de antimônio apresentaram propriedades mecânicas superiores aos compostos de PP aditivados com retardantes de chamas halogenados (ZANETTI, 2001).

Tabela 17 - Resultados do ensaio de tração para o nanocompósito de PP, nanocompósito e compósito de PP com agentes halogenados.

Amostra	F. M (Kgf)	F. Rup (Kgf)	D. Rup. (Kgf)	Modulo (Kgf/mm <sup>2</sup> )	T. Max. (Kgf/mm <sup>2</sup> )
PP	129,0± 2,4	127,6±2,0	7,3±1,1	169,8±12,4	3,28±0,1
PP/PP-g- MA	142,1±3,0	141,1±2,9	7,4±0,5	159,9±11,9	3,4±0,02
P1C15-1	158,9±0,5	154,8±1,7	6,9±0,2	239,7±19,1	3,65±0,1
P1C15-D	136,1±0,5	135,2±0,5	4,0±0,3	202,2±25,7	3,45±0,3
P3	97,8± 0,6	76,6±1,6	10,1±0,6	421,4± 12,3	2,47±0,1

#### 4.2.2 Compósitos e Nanocompósitos de PE com retardantes de Chamas Halogenados

Esta etapa teve como finalidade a incorporação de aditivos retardantes de chamas halogenados em matriz de PE e nanocompósitos de PE com Cloisite 15A. Para avaliação da eficiência foi empregados às técnicas de termogravimetria, calorímetro de cone, UL-94 vertical e ensaios mecânicos.

##### 4.2.2.1 Compósitos de PE com Retardantes de Chamas Halogenados

Nesta etapa foram incorporados em matriz de PE os aditivos retardantes de chamas halogenados conforme um planejamento experimental, tendo como objetivo a obtenção de um composto de PE retardante de chamas com menor concentração de compostos halogenados possíveis. A Tabela 26 apresenta a classificação frente aos ensaios de flamabilidade UL-94 vertical para cada formulação estudada.

Tabela 18 - Resultados do teste de flamabilidade para os compósitos de PE estudados (% em massa). Efeito da adição de diferentes concentrações de retardantes de chama halogenados.

Amostra	PE (%) <sup>c</sup>	Deca (%) <sup>d</sup>	AO (%) <sup>e</sup>	UL-94
E1	100,0	-	-	N.C <sup>f</sup>
E2	84,0	12,0	4,0	V-0
E3	88,0	9,0	3,0	V-0
E4	92,0	6,0	2,0	V-2

<sup>c</sup> Polietileno; <sup>d</sup> Deca – Decabromodifenil Éter; <sup>e</sup> AO – Trióxido de Antimônio N.C- Material não classificado conforme norma UL-94.

Os compostos E2 e E3 apresentaram classificação V-0 perante norma UL-94 vertical. O composto E4 apresentou classificação V-2 e E1 apresentou taxa de queima acima de 30 segundos para 5 corpos de provas, não classificando perante norma UL-94 vertical. Os resultados mostram que o limite mínimo de concentração de aditivos retardantes de chamas halogenados para obter classificação V-0 é de 9,0% de Decabromodifenil Éter e 3,0% de Trióxido de Antimônio, abaixo dessa concentração os percentuais de aditivo não tem eficiência suficiente para atuar na fase gasosa do ciclo de queima reagindo com os voláteis oriundos da combustão do PE evitando a propagação da chama. Estudos realizados por Weil *et al.* (2006) mostraram que os percentuais de Deca e AO em proporção de 3:1 tem maior eficiência para aplicações em poliolefinas, e ainda, percentuais de 6,0% de Deca e 2,0% de AO incorporados em PE, obtém classificação V-2 e percentuais de 12,0% Deca e 4,0% AO obtém classificação V-0 (WEIL, 2006).

A Figura 32 e Tabela 27 apresenta a variação do calor gerado pelos compósitos de PE com aditivação com agentes halogenados e PE virgem. Os resultados obtidos demonstram um aumento da taxa de calor gerado para os compósitos de PE aditivado (pico de 2170 KW/m<sup>2</sup>) em relação ao PE virgem (pico de 1395 KW/m<sup>2</sup>). O valor liberado pela queima do PE condiz com valores apresentados na literatura, mas os valores obtidos para o PE aditivado terão que ser revistos e a análise refeita, pois certamente não condizem com os valores esperados.

Figura 32-Curvas dos picos da taxa de calor liberado para compósitos de PE aditivados com agentes halogenados e PE virgem.

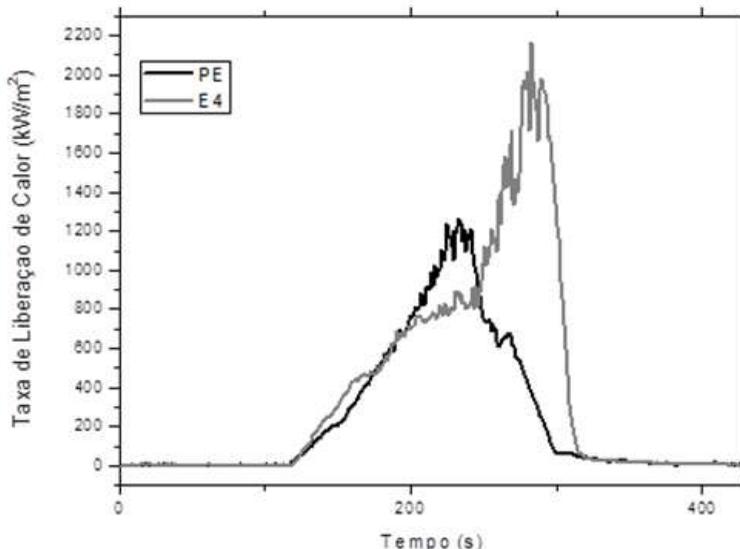
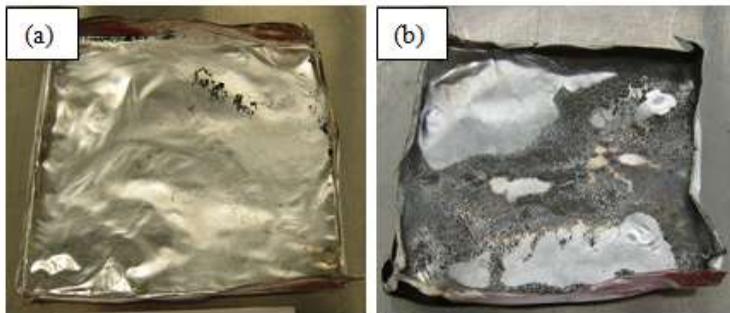


Tabela 19 - Dados dos picos da taxa de calor liberado para compósitos de PE aditivados com agentes halogenados e PE virgem.

Amostra	Pico TLC (KW/m <sup>2</sup> )
PE	1395
E4	2170

As fotografias da Figura 33 mostram os corpos de prova após a queima. As amostras de PE (a) apresentaram comportamentos diferentes em comparação ao compósito de PE com aditivação (b) com agentes halogenados. O PE teve uma queima instável, gerando um mínimo resíduo carbonáceo. Para o compósito de PE com aditivação observa-se um resíduo mínimo carbonáceo, sendo superior em relação ao PE virgem. Isto é explicado pela ação do agente halogenado, pois não permite a combustão por completo da resina polimérica.

Figura 33-Análise de calorímetro de cone para (a) PE virgem e composto de PE (b). Fotografias das amostras antes e após a queima.



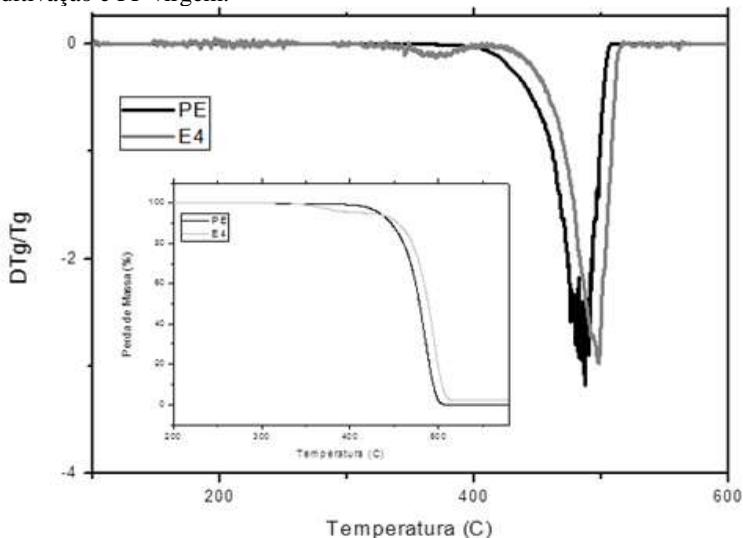
Pode-se observar através da análise de termogravimetria (TGA) as propriedades térmicas para os compostos de PE com retardantes de chamas halogenados. A Figura 34 e Tabela 28 apresenta as curva de termogravimetria para PE virgem e composto de PE contendo percentuais de 6,0% Deca e 2,0% AO. Nas curvas de termogravimetria para compósito de PE com retardantes de chamas halogenados (6,0% Deca e 2,0% AO), observa-se para perda de massa em 10% ocorre à temperatura aproximada de 454°C, perda de massa em 90% ocorre próxima a 504°C e pico de degradação em 498°C. Para PE virgem a perda de massa em 10% ocorre a temperatura aproximada de 445°C, perda de massa em 90% em aproximadamente 504°C e pico de degradação em 498°C.

Observa-se que compósitos de PE aditivados com agentes halogenados obtiveram eficiências térmicas ligeiramente superiores em relação ao PE virgem. É interessante observar a formação de um primeiro pico referente à degradação dos compostos halogenados em uma temperatura de 368°C.

Tabela 20 - Dados de perda de massa para nanocompósitos de PP com e sem aditivção e PP virgem.

Amostra	T(C°) – 10% de perda de massa	T(C°) – 90% de perda de massa	T(C°) – Pico de perda de massa
PE	445	495	485
E4	454	504	498

Figura 34-Curvas da análise termogravimétrica para nanocompósitos de PP com e sem aditivação e PP virgem.



Ensaio mecânico foram realizados para avaliar os comportamentos mecânicos do PE virgem em comparação com composto de PE com retardante de chamas halogenados (6,0% Deca e 2,0% de AO), conforme Tabela 29. Os resultados mostraram que o uso de agentes retardantes de chamas halogenados em matriz de PE ocasiona um decréscimo nas propriedades mecânicas em relação ao PE virgem com exceção do módulo, que aumenta significativamente, ocasionando maior dificuldade em sofrer deformação elástica. Este resultado é explicado pelo fato de compostos de PE aditivados possuir concentrações de retardantes de chamas elevados, fragilizando sua estrutura.

Tabela 21 - Resultados do ensaio de tração para o compósito de PE (6,0% Deca e 2,0% AO) e PE virgem.

Amostra	F. M (Kgf)	F. Rup (Kgf)	D. Rup. (Kgf)	Modulo (Kgf/mm <sup>2</sup> )	T. Max. (Kgf/mm <sup>2</sup> )
PE	129,0± 2,4	127,6±2,2	7,35±1,18	169,8±12,4	3,2±0,1
E4	74,9±3,1	72,3±3,1	6,09±1,76	480,2±21,1	3,2±0,1

#### 4.2.2.2 Nanocompósitos de PE com Retardantes de Chamas Halogenados

Nesta etapa foram incorporados em nanocompósitos de PE com argila Cloisite 15A os aditivos retardantes de chamas halogenados conforme um planejamento experimental (Tabela 30), tendo como objetivo a obtenção de um nanocompósito de PE retardante de chamas com menor concentração de compostos halogenados possíveis.

A tabela 30 apresenta a classificação frente aos ensaios de flamabilidade UL-94 vertical para cada formulação estudada.

Tabela 22 - Resultados do teste de flamabilidade para os nanocompósitos de PE estudados (% em massa). Efeito da adição de diferentes teores de concentração de retardantes de chama com condições de processamento 1.

Amostra	PE (%) <sup>c</sup>	E1C15 (%) <sup>d</sup>	Deca (%) <sup>e</sup>	AO (%) <sup>f</sup>	UL-94
E1	100,0	-	-	-	N.C <sup>g</sup>
E1C15	-	100,0	-	-	N.C
E1C15-A	-	96,0	3,0	1,0	N.C
E1C15-B	-	94,0	4,5	1,5	N.C
E1C15-C	-	92,0	6,0	2,0	N.C

<sup>c</sup> Polietileno; <sup>d</sup> E1C15 – Nanocompósitos de PE/C15; <sup>e</sup> Deca – Decabromodifenil Éter; <sup>f</sup> AO – Trióxido de Antimônio; <sup>g</sup> N.C- Material não classificado conforme norma UL-94.

Conforme ensaios realizados através da técnica de UL-94 vertical, observou que a utilização de nanocompósitos de PE não obtiveram resultados satisfatórios quando aditivados com retardantes halogenados. Os resultados não foram classificados perante norma UL-94, observando que a argila atuou de forma negativa nas propriedades de flamabilidade quando comparado com os compósitos de PE aditivados. Isto pode ser explicado pelo fato de argila conter um sal quaternário de amônia, tendo como características inflamáveis, levando em consideração que os retardantes de chamas halogenados atuam na fase gasosa do processo de combustão do polímero, esses voláteis oriundo do tratamento da argila ocasionam um aumento nos gases durante a combustão, ocasionando um aumentando da flamabilidade dos nanocompósitos de PE.

A Figura 35 e Tabela 31 apresenta a variação do calor gerado pelos nanocompósitos de PE com e sem aditivação com agentes halogenados e PE virgem. Os resultados obtidos demonstram uma diminuição da taxa de calor gerado para os nanocompósitos de PE aditivados (pico de 543 KW/m<sup>2</sup>) em relação ao PE virgem (pico de 1395 KW/m<sup>2</sup>) e nanocompósitos de PE sem aditivação (pico de 986 KW/m<sup>2</sup>). Observa-se que a taxa de calor liberado durante a combustão de nanocompósitos aditivados é inferior se comparado ao PE virgem. Isto é explicado pela ação dos agentes halogenados, reagindo com os voláteis oriundos da combustão do polímero de PE, dificultando a propagação da chama após a retirada de fonte externa e ainda pela ação da estrutura cristalina da argila, servindo como barreira a permeação a gases, tanto voláteis oriundos da combustão do polímero, quanto para o oxigênio.

Figura 35 - Curvas dos Picos da Taxa de Calor Liberado para nanocompósitos de PE com e sem aditivação com agentes halogenados e PE virgem.

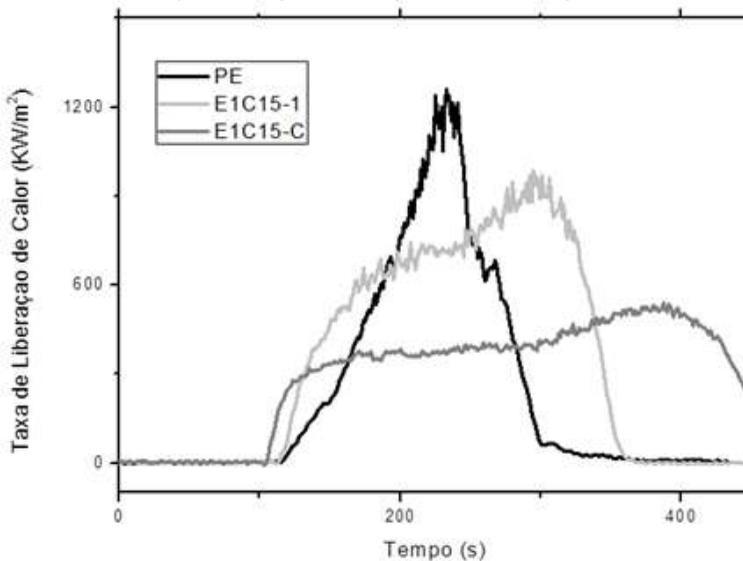


Tabela 23 - Dados dos Picos da Taxa de Calor Liberado, Taxa de Calor Liberado médio, tempo de ignição e total de fumaça liberada para os nanocompósitos de PE com e sem aditivação com agentes halogenados e PE virgem.

Amostra	TLC médio (KW/m <sup>2</sup> )	Pico TLC (KW/m <sup>2</sup> )	Total de fumaça Liberada (m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> )	Tempo de Ignição (s)
PE	443	1264	759	110
E1C15-1	618	986	1721	110
E1C15-C	374	543	3619	100

As fotografias da Figura 36 mostram os corpos de prova antes e após a queima. As amostras de PE (a) apresentaram comportamentos diferentes em comparação ao nanocompósito de PE com aditivação (b) com agentes halogenados e sem aditivação (c). O PE teve uma queima instável, gerando um mínimo resíduo carbonáceo. Para o nanocompósito de PE com aditivação observa-se um resíduo carbonáceo resultante da adição de argila, porém com ilhas com fraturas ao longo da superfície. Para nanocompósitos de PE sem aditivação, observa-se formação de resíduo carbonáceo com formação de ilhas, porém com fraturas inferiores se comparado ao nanocompósito de PE aditivado. Isto é explicado pela ação do agente halogenado, pois não permite a combustão por completo da resina polimérica, ocorrendo a liberação de gases, ocorrendo rachaduras de maior intensidade.

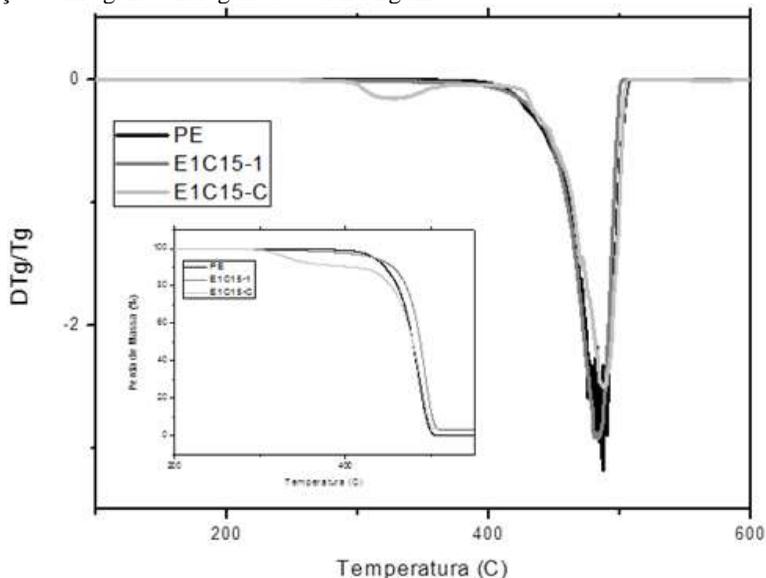
Figura 36 - Análise de calorímetro de cone para PE virgem (a); nanocompósito de PE (b) e nanocompósito de PE aditivado com agentes halogenados. Fotografias das amostras após a queima.



Os ensaios de termogravimetria (TGA) foram realizados com a finalidade de avaliar o comportamento térmico dos nanocompósitos de PE aditivados com retardantes de chamas halogenados. Observa-se nas curvas de termogravimetria (Figura 37 e Tabela 32) que para nanocompósitos de PE sem aditivação a perda de massa em 10% ocorre

aproximadamente a 455°C, perda de massa em 90% ocorre a temperatura próxima a 504°C e pico de degradação a temperatura de aproximadamente a 482°C. Para nanocompósitos de PE aditivados com agentes halogenados a perda de massa em 10% ocorreu próxima a temperatura de 413°C, perda de massa a 90% próximo a temperatura de 495°C e pico de degradação em temperatura próxima a 486°C. Para PE virgem a perda de massa em 10% ocorreu a temperatura aproximada de 446°C, perda de massa em 90% a temperatura próxima de 493°C e pico de degradação em aproximadamente 486°C. Este resultado é decorrente da utilização de argila no polímero, gerando barreira a oxigênio e os voláteis gerados na queima. Observa-se ainda, que a utilização de agentes halogenados ocasiona reações a temperaturas próximas a 324°C decorrente da decomposição do decabromodifenil éter e trióxido de antimônio.

Figura 37-Curvas de termogravimétrica para nanocompósitos de PE com e sem aditivação com agentes halogenados e PE virgem.



Por fim, ensaios mecânicos foram realizados dos nanocompósitos de PE com e sem aditivos retardantes de chamas e PE virgem, a fim de avaliar a eficiência da argila e efeito da incorporação dos aditivos retardantes de chamas halogenados em relação às propriedades mecânicas a tração. Observa-se na Tabela 33, que nanocompósitos de PE aditivados com agentes halogenados (6,0% Deca, 2,0% AO) não

obtiveram eficiência em relação as propriedades mecânicas se comparado aos nanocompósitos PE sem agentes halogenados e PE virgem. Isto pode ser explicado, devido à uma má dispersão dos tactóides de ao longo da matriz polimérica de PE, não ocasionando o sinergismo entre a matriz de PE com a argila, influenciando negativamente nas propriedades mecânicas. Estudos realizados por Tjong *et al.*(2006) demonstraram que para haver um sinergismo entre a argila e o polímero ocasionando um aumento nas propriedades mecânicas, as lamelas de argila devem estar bem dispersas ao longo da matriz polimérica, de preferência de forma esfoliada (TJONG, 2006).

#### 4.2.2.2 Comparativo entre Nanocompósitos de PE e Compósitos de PE com Retardantes de Chamas Halogenados

Esta etapa tem como objetivo verificar a eficiência dos nanocompósitos de PE contendo retardantes de chamas halogenados em relação aos compósitos de PE contendo retardantes de chamas halogenados.

Foram realizados ensaios de termogravimetria (TGA), ensaios de flamabilidade (UL-94 vertical e calorímetro de cone) e ensaios de tração, tendo como finalidade verificar a o comportamento dos nanocompósitos de PE aditivados em relação aos compósitos de PE aditivados.

Ensaio de UL-94 vertical (Tabela 34) foram realizados com a finalidade de observar as propriedades de flamabilidade dos nanocompósitos de PE aditivados com agentes halogenados em relação aos compósitos de PE aditivados com agentes halogenados. Observa-se através da Tabela 34 que os nanocompósitos de PE aditivados com agentes halogenados não obtiveram eficiência nas propriedades flamabilidade em relação aos compósitos de PE aditivados com agentes halogenados. Isto pode ser explicado devido a maior liberação de gases voláteis durante a combustão dos nanocompósitos (E1C15-C), ocasionado pelo sal quaternário de amônia utilizado durante o processo de organofilização da argila.

Tabela 24 - Resultados do teste de flamabilidade para os nanocompósitos de PP estudados (% em massa). Efeito da adição de diferentes teores de concentração de retardantes de chama com condições de processamento 1.

Amostra	PE (%) <sup>c</sup>	E1C15 (%) <sup>d</sup>	Deca (%) <sup>e</sup>	AO (%) <sup>f</sup>	UL-94
PE	100,0	-	-	-	N.C. <sup>g</sup>
E4	92,0	-	6,0	2,0	V-2
E1C15-1	-	100,0	-	-	N.C
E1C15-C	-	92,0	6,0	2,0	N.C

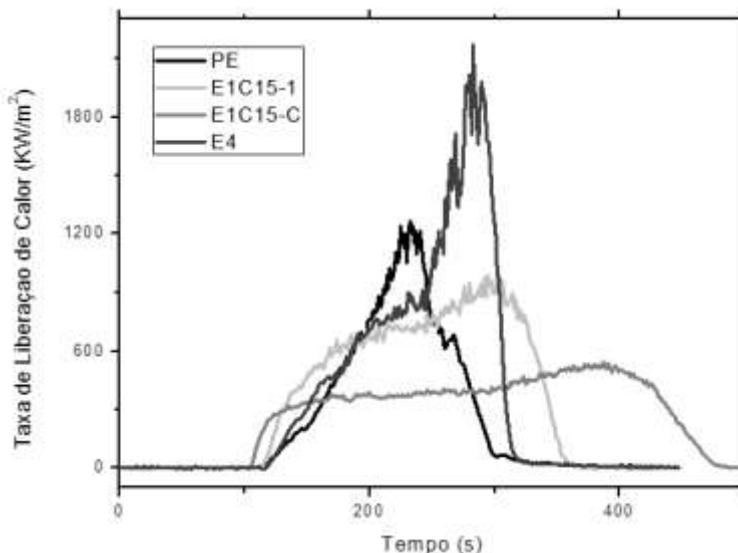
<sup>c</sup> Polipropileno; <sup>d</sup> Deca – Decabromodifenil Éter; <sup>e</sup> AO – Trióxido de Antimônio; <sup>f</sup> N.C- Material não classificado conforme norma UL-94.

A Figura 38 e Tabela 35 apresenta a variação do calor gerado pelos nanocompósitos de PE com e sem aditivação com agentes halogenados e PE virgem. Os resultados obtidos demonstram uma diminuição da taxa de calor gerado para os nanocompósitos de PE aditivados (pico de 543 KW/m<sup>2</sup>) em relação ao PE virgem (pico de 1264 KW/m<sup>2</sup>) e nanocompósitos de PE sem aditivação (pico de 986 KW/m<sup>2</sup>). Observa-se que a taxa de calor liberado durante a combustão de nanocompósitos aditivados é inferior se comparado ao PE virgem. Isto é explicado pela ação dos agentes halogenados, reagindo com os voláteis oriundos da combustão do polímero de PE, dificultando a propagação da chama após a retirada de fonte externa e ainda pela ação da estrutura cristalina da argila, servindo como barreira a permeação a gases, tanto voláteis oriundos da combustão do polímero, quanto para o O<sub>2</sub>. Se comparado com compósitos de PE observa-se que houve uma redução significativa na taxa de calor gerado, explicado justamente pela presença de argila na estrutura polimérica, protegendo da liberação de gases voláteis.

Tabela 25 - Dados dos Picos da Taxa de Calor Liberado, Taxa de Calor Liberado médio, tempo de ignição para nanocompósitos de PE com e sem aditivação com agentes halogenados, Compósitos de PE aditivados com agentes halogenados e PE virgem.

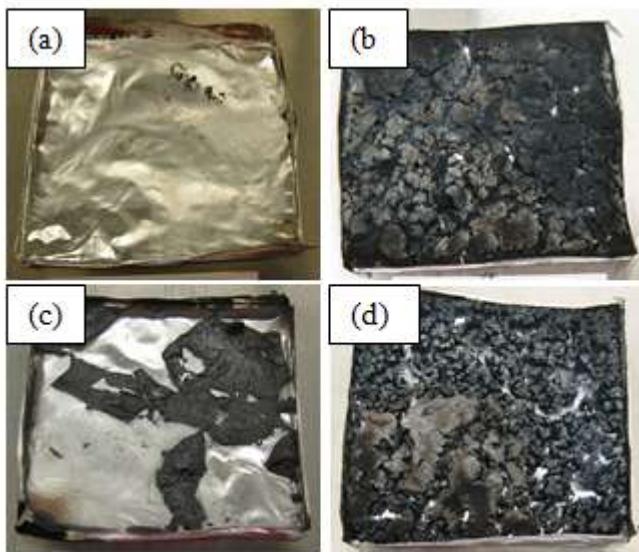
Amostra	TLC médio (KW/m <sup>2</sup> )	Pico TLC (KW/m <sup>2</sup> )	Total de fumaça Liberada (m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> )	Tempo de Ignição (s)
PE	443	1264	759	110
E1C15-1	618	986	1721	110
E1C15-C	374	543	3619	100
E4	687	2170	2256	116

Figura 38-Curvas dos Picos da Taxa de Calor Liberado para nanocompósitos de PE com e sem aditivação com agentes halogenados, Compósitos de PE aditivados com agentes halogenados e PE virgem.



As fotografias da Figura 39 mostram os corpos de prova antes e após a queima. As amostras de PE (a) apresentaram comportamentos diferentes em comparação ao nanocompósito de PE sem aditivação (b); compósitos de PE com aditivação (c) e nanocompósitos de PE com agentes halogenados (d). O PE teve uma queima instável, gerando um mínimo resíduo carbonáceo. Para o nanocompósito de PE com aditivação foi observado um resíduo carbonáceo resultante da adição de argila, porém com ilhas com fraturas ao longo da superfície. Para nanocompósitos de PE sem aditivação, observa-se formação de resíduo carbonáceo com formação de ilhas, porém com fraturas inferiores se comparado ao nanocompósito de PE aditivado. Os compósitos de PE apresentaram mínimo resíduo carbonáceo originado pela reação do agente halogenado na fase gasosa. Isto é explicado pela ação do agente halogenado, pois não permite a combustão por completo da resina polimérica, ocorrendo a liberação de gases, ocorrendo rachaduras de maior intensidade.

Figura 39-Análise de calorímetro de cone para PE virgem (a); nanocompósito de PE (b); compósitos de PE aditivados (c) e nanocompósito de PE aditivado com agentes halogenados (d). Fotografias das amostras após a queima.



Nas curvas de termogravimetria (Figura 40 e Tabela 36), para nanocompósito de PE com retardantes de chamas halogenados (6,0% Deca e 2,0% AO), ocorre a perda de massa em 10% a temperatura aproximada de 413°C, perda de massa em 90% a temperatura de 495°C e pico de degradação a 486°C. Para os nanocompósitos de PE sem aditivação obtém-se perda de massa em 10% próximo a 455°C, perda de massa em 90% próxima a 495°C e pico de degradação aproximadamente a 486°C. Para compósitos de PE, obtém-se perda de massa em 10% a temperatura aproximadamente de 454°C, perda de massa em 90% aproximadamente a 504°C e pico de degradação próximo de 486°C. Para o PE virgem, a perda de massa em 10% ocorre a temperatura próxima a 446°, perda de massa em 90% próximo a 493°C e pico de degradação aproximadamente a 486°C. Observa-se que nanocompósitos de PE aditivados com agentes halogenados não obtiveram eficiência significativa sobre as propriedades térmica em relação aos compostos de PE aditivados com agentes halogenados. Isto pode ser explicado devido ao processo de organofilização da argila, sendo incorporado na estrutura da argila um sal quaternário de amônia, que por si só aumenta os gases

voláteis liberados durante a combustão, ocasionando a diminuição de eficiência dos nanocompósitos, reforçando os resultados obtidos através do ensaio de UL-94 vertical.

Figura 40-Curvas de termogravimétrica para nanocompósitos de PE com e sem aditivação, compósitos de PE aditivados com agentes halogenados e PE virgem.

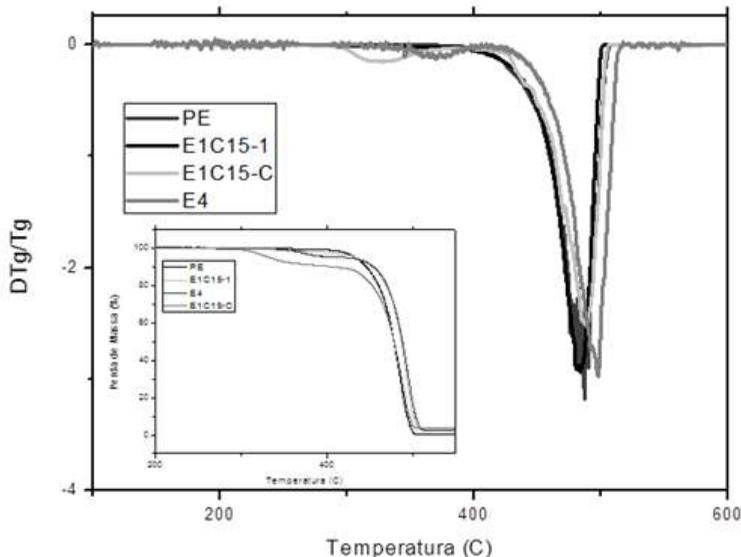


Tabela 26 - Dados da perda de massa para nanocompósitos de PE com e sem aditivação, compósitos de PE aditivados com agentes halogenados e PE virgem.

Amostra	T(C°) – 10% de perda de massa	T(C°) – 90% de perda de massa	T(C°) – Pico de perda de massa
PE	446	493	486
E1C15-1	455	504	482
E1C15-C	413	495	486
E4	454	504	498

Por fim, ensaios de tração foram realizados para avaliar as propriedades mecânicas de tração dos nanocompósitos de PE aditivados com agentes halogenados em comparativo com compósitos de PE aditivados com agentes halogenados. Observa-se na Tabela 37, que nanocompósitos de PE aditivados com agentes halogenados obtiveram maior eficiência em comparação aos compósitos de PE aditivados com agentes halogenados. Isto pode ser explicado, devido à presença de

argila em forma de tactóides. Porém se comparado com o PE virgem, as propriedades mecânicas tiveram um decréscimo, justamente pela para intercalação ocasionada pelo processo de extrusão e pela compatibilidade da argila com o PE.

Estudos apresentados por Zhang *et al.* (2006), demonstram que nanocompósitos de PE possuem dificuldades de esfoliação e intercalação das lamelas de argila, ocasionando um decréscimo das propriedades mecânicas (ZHANG, 2006).

Tabela 27 - Resultados do ensaio de tração para o nanocompósito de PE, nanocompósito de PE com agentes halogenados (E1C15-C) e compósito de PE (E4) com agentes halogenados.

Amostra	F. M (Kgf)	F. Rup (Kgf)	D. Rup. (Kgf)	Modulo (Kgf/mm <sup>2</sup> )	T. Max. (Kgf/mm <sup>2</sup> )
PE	129,0± 2,4	127,6±2,0	7,3±1,1	169,8±12,4	3,2±0,1
E1C15-1	99,1±2,4	97,6±2,	5,1±0,9	151,8±27,2	2,2±0,1
E1C15-C	81,9±1,0	80,0±2,0	3,8±0,8	133,3±13,1	2,0±0,1
E4	74,9± 2,3	72,1± 4,2	6,0±3,1	480,2±2,1	3,2±0,1

### 4.3 RETARDANTES DE CHAMAS HALOGENADOS

A obtenção de compostos e nanocompósitos de PP e PE com retardantes de chamas intumescentes Charmax NH2000 foi realizado através do método de extrusão por dupla rosca com a finalidade de melhorar as propriedades de flamabilidade dos compostos e nanocompósitos.

Os nanocompósitos de PE e PP utilizados para a incorporação de agentes retardantes de chamas foi contendo argila Cloisite 15A, pelas melhores propriedades apresentadas anteriormente, principalmente por apresentarem propriedades mecânicas superiores se comparados com nanocompósitos contendo Cloisite 20A.

#### 4.3.1 Compósitos e Nanocompósitos de PP com Retardantes de Chamas Intumescentes

Esta etapa teve como finalidade a incorporação de aditivos retardantes chamas intumescentes em matriz de PP e nanocompósitos de PP com Cloisite 15A. Para avaliação da eficiência foi empregados às

técnicas de termogravimetria, calorímetro de cone, UL-94 vertical e ensaios mecânicos de tração.

#### 4.3.1.1 Compósitos de PP com Retardantes de Chamas Intumescentes

Nesta etapa foram incorporados em matriz de PP os aditivos retardantes de chamas intumescentes conforme um planejamento experimental, tendo como objetivo a obtenção de um composto de PP retardante de chamas com menor concentração de compostos intumescentes possíveis.

A Tabela 38 apresenta a classificação frente aos ensaios de flamabilidade UL-94 vertical para cada formulação estudada.

Tabela 28 - Resultados do teste de flamabilidade para os compósitos de PP estudados (% em massa). Efeito da adição de diferentes concentrações de retardantes de chama intumescentes.

Amostra	PP (%) <sup>c</sup>	Charmax NH2000 <sup>d</sup>	Cond. Proc. <sup>e</sup>	UL-94
P1	100,0	-	1	N.C <sup>f</sup>
P32-1	68,0	32,0	1	N.C
P32-2	68,0	32,0	2	V-0
P24-1	76,0	24,0	1	N.C
P24-2	76,0	24,0	2	V-0
P22-1	78,0	22,0	1	N.C

<sup>c</sup> Polipropileno; <sup>d</sup> Charmax NH2000 - Retardante de chamas intumescente; <sup>e</sup> Cond. Proc. – Condições de Processamento 1 e 2; <sup>f</sup> N.C - Material não classificado conforme norma UL-94.

O composto P32-1, P24-1 e P22-1 não classificação perante norma UL-94 vertical, apresentando queima persistente acima de 30 segundos para os 5 corpos de prova. Para os compostos P32-2, P24-2, com mesmo percentual de retardante de chamas intumescentes referente aos ensaios P32-1, P24-1, porém com condição de processamento 2. Estes resultados podem ser explicados pela influência da temperatura de processamento dos compostos de PP aditivados, sendo que o agente intumescente possui temperatura de degradação equivalente a 240° C,

ocasionando a degradação do aditivo já na etapa de processamento, gerando perda de eficiência quando submetido ao ensaio de UL-94.

A Figura 41 e Tabela 39 apresenta a variação do calor gerado pelos compósitos de PP contendo agentes intumescentes (24,0% de Charnax), em condição de processamento 1 e 2 e PP virgem durante ensaio de calorímetro de cone. Os resultados obtidos demonstram uma diminuição da taxa de calor gerado para os compósitos de PP aditivados com agente (pico de 270 KW/m<sup>2</sup> para P24-1 e pico de 251 KW/m<sup>2</sup> para P24-2) em comparação ao PP virgem (pico de 1395 KW/m<sup>2</sup>). Observa-se que a taxa de calor liberado durante a combustão de compósitos de PP aditivados é inferior se comparado ao PP virgem. Isto é explicado pela ação dos agentes intumescentes atuam na fase condensada e gasosa, promovendo a formação de um filme de proteção na superfície do material polimérico, promovendo o bloqueio da entrada de oxigênio e barreira na liberação dos gases voláteis oriundos da combustão do polímero. Observando os dados de calorímetro de cone, observa-se que o tempo de ignição reduz consideravelmente em comparação ao PP virgem, ocasionado pelo filme de proteção gerado pelo agente intumescente. A quantidade de fumaça aumenta para os compósitos de PP e comparação PP virgens, justamente pelo fato do filme protetor dificultar a passagem de oxigênio, ocasionando a combustão incompleta do polímero.

Figura 41-Curvas dos Picos da Taxa de Calor Liberado para compósitos de PP com aditivados com agente intumescente e PP virgem.

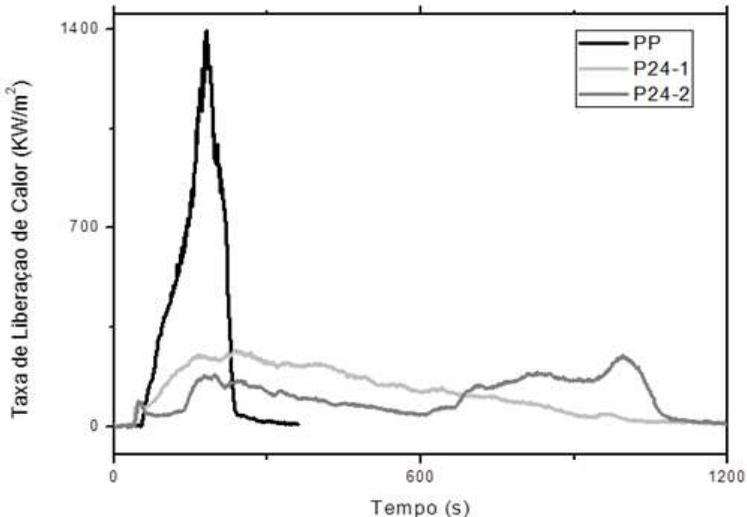


Tabela 29 - Dados dos Picos da Taxa de Calor Liberado, Taxa de Calor Liberado médio, tempo de ignição e total de fumaça liberada para compósitos de PP com aditivados com agente intumescente e PP virgem.

Amostra	TLC médio (KW/m <sup>2</sup> )	Pico TLC (KW/m <sup>2</sup> )	Total de fumaça Liberada (m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> )	Tempo de Ignição (s)
PP	520	1395	1150	50
PP24-1	130	270	1576	32
PP24-2	107	251	1510	35

As fotografias da Figura 42 mostram os corpos de prova após a queima. As amostras de PP (a) apresentaram comportamentos diferentes em comparação aos compósitos de PP contendo agente intumescente (PP24-1 (a); PP24-2 (b)). O PP teve uma queima instável, gerando um mínimo resíduo carbonáceo. Para o compósito de PP contendo agente intumescente, em condição de processamento 1, apresentou quando aquecido bolhas instáveis, formando uma estrutura com alto grau de resíduo carbonáceo sem rachaduras, característico do agente intumescente. Para o compósito de PP aditivado com agente intumescente, em condição de processamento 2, apresentou comportamento durante a queima próximo ao PP aditivado em condição de processamento, porém com uma estrutura mais regular. Isto é explicado pelo fato do agente intumescente em condição de processamento 1, degradar parcialmente, diminuindo a eficiência em comparação a amostra PP24-2.

Figura 42-Análise de calorímetro de cone para PP virgem (a); compósito de PP aditivado em condição de proc. 1 (b); compósitos de PP aditivados em condição de proc. 2 (c).



Pode-se observar através da análise de termogravimetria (Figura 43) as propriedades térmicas para os compostos de PP com retardantes de chamas intumescentes em condições de processamento 1 e 2.

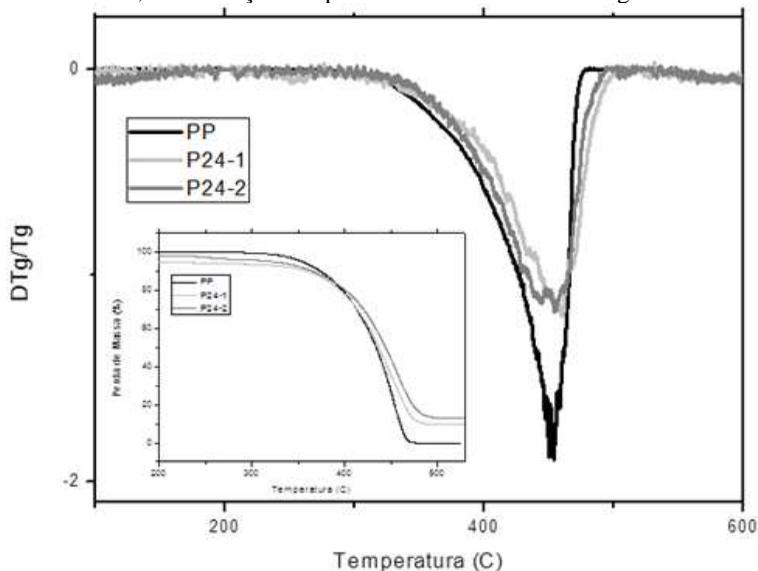
Nas curvas de termogravimetria (Figura 43 e Tabela 40), para compósitos com retardantes de chamas intumescente (24% Charmax NH2000), em condição de processamento 1, apresentaram perda de massa em 10% em temperatura próxima a 358°C, perda de massa em 80% a temperatura aproximadamente de 465°C e pico de degradação próximo a 459°C. Para compósitos de PP aditivados em condição de processamento 2, a perda de massa em 10% ocorreu aproximadamente em 364°C, perda de massa em 80% próximo de 474°C e pico de degradação em aproximadamente 453°C. Para o PP virgem a perda de massa em 10% ocorreu próximo de 374°C, perda de massa em 80% aproximadamente em 453°C e pico de degradação a temperatura aproximada de 452°C.

Observa-se que para compósitos de PP com agente intumescente produzido em condição de processamento 2 obtém melhor eficiência térmica em relação ao compósito de PP com agente intumescente produzido em condição de processamento 1 e o PP virgem. Isto pode ser explicado devido que o agente intumescente Charmax NH2000 possuem temperatura de degradação térmica de 240°C, assim quando incorporado na matriz polimérica do PP em condição de processamento 1, que trabalha com temperatura de matriz na faixa de 240°C, ocorre a degradação parcial do aditivo, ocasionando uma menor eficiência nas propriedades térmicas. Vale ressaltar, que o Charmax atua durante fase condensada e gasosa do ciclo de combustão polímeros, promovendo a formação de uma camada superficial que protege o núcleo do polímero do oxigênio e dificulta a liberação dos gases voláteis, assim devido a degradação parcial do Charmax na condição de processamento 1, ocorre a má formação do filme de proteção, possibilitando a entrada de oxigênio no núcleo do polímero.

Tabela 30 - Dados da análise termogravimétrica para compósitos de PP aditivados com agente intumescente, em condições de processamento 1 e 2 e PP virgem.

Amostra	T(C°) – 10% de perda de massa	T(C°) – 80% de perda de massa	T(C°) – Pico de perda de massa
PP	374	453	452
P24-1	358	465	459
P24-2	364	474	453

Figura 43 - Curvas de termogravimétrica para compósitos de PP aditivados com agente intumescente, em condições de processamento 1 e 2 e PP virgem.



Ensaio de tração foram realizados para avaliar as propriedades mecânicas de tração dos compósitos de PP aditivados com agentes intumescentes Charmax NH2000 em comparativo com o PP virgem. Observa-se na Tabela 41, que compósitos de PP aditivado com agente intumescente obtiveram menor eficiência das propriedades mecânicas em comparação PP virgem. Isto pode ser explicado, devido à presença de alto teor de agente intumescente incorporado na matriz polimérica do PP para a obtenção de eficiência nas propriedades de flamabilidade, em consequência ao elevado teor de aditivo, ocasiona uma fragilização da estrutura do composto de PP, prejudicando as propriedades mecânicas.

Tabela 31 - Resultados do ensaio de tração para o nanocompósito de PP, nanocompósito e compósito de PP com agentes halogenados.

Amostra	F. M (Kgf)	F. Rup (Kgf)	D. Rup. (Kgf)	Modulo (Kgf/mm <sup>2</sup> )	T. Max. (Kgf/mm <sup>2</sup> )
PP	129,0± 2,4	127,6±2,0	7,3±1,1	169,8±12,4	3,2±0,1
P24-1	85,3± 3,1	71,4± 4,3	6,2± 2,7	390,1±13,9	2,3±0,1
P24-2	78,5± 2,1	64,8±2,7	6,2±4,9	455,7±11,5	2,1±0,1

#### 4.3.1.2 Nanocompósitos de PP com Retardantes de Chamas Intumescentes

Nesta etapa foram incorporados em nanocompósitos de PP com argila Cloisite 15A os aditivos retardante de chama intumescente (Charmax NH2000), conforme um planejamento experimental (Tabela 42), tendo como objetivo a obtenção de um nanocompósito de PP retardante de chamas com menor concentração de composto intumescente possível.

A Tabela 42 apresenta a classificação frente aos ensaios de flamabilidade UL-94 vertical para cada formulação estudada.

Tabela 32 - Resultados do teste de flamabilidade para os nanocompósitos de PP estudados.

Amostra	PP (%) <sup>c</sup>	P1C15 (%) <sup>d</sup>	Charmax NH2000 <sup>e</sup>	Cond. Proc. <sup>f</sup>	UL-94
PP	100,0	-	-	1	N.C <sup>g</sup>
P1C1532-1	-	68,0	32,0	1	N.C
P1C1532-2	-	68,0	32,0	2	V-0
P1C1528-1	-	72,0	28,0	1	N.C
P1C1524-1	-	76,0	24,0	1	N.C
P1C1524-2	-	76,0	24,0	2	V-0
P1C1522-2	-	78,0	22,0	2	V-0
P1C1520-2	-	80,0	20,0	2	N.C

<sup>c</sup> Polipropileno; <sup>d</sup> Nanocompósito de PP/C15A; <sup>e</sup> Charmax NH2000 - Retardante de chamas intumescente; <sup>f</sup> Cond. Proc. – Condições de Processamento 1 e 2; <sup>g</sup> N.C - Material não classificado conforme norma UL-94.

Conforme ensaios realizados através da técnica de UL-94 vertical, observou que as condições de processamento tem influência significativa nas propriedades de flamabilidade, evidenciados com maior clareza através do ensaio de calorímetro de cone. Verifica-se que para compósitos contendo mesmo percentual de retardante de chama intumescente, obtiveram comportamentos opostos no ensaio UL-94 vertical. Para compósito de PP contendo 24,0% de Charmax NH2000 em condição de processamento 1, com temperaturas de processo finais

de 240°C, não obtiveram classificação perante norma, apresentando queima persistente acima de 30 segundos para os 5 corpos de prova. Já para compósitos com mesmo percentual de Charmax NH2000 (24,0%), porém produzidos em condições de processamento 2, com temperaturas inferiores (temperatura final de 210°C), obtiveram classificação V-0 perante norma.

A Figura 44 e Tabela 43 apresenta a variação do calor gerado pelos nanocompósitos de PP com e sem aditivação com agentes intumescente e PP virgem. Os resultados obtidos demonstram uma diminuição da taxa de calor gerado para os nanocompósitos de PP aditivados (pico de 247 kW/m<sup>2</sup> em condição de proc. 2 e 277 kW/m<sup>2</sup> para condição de proc. 1) em relação ao PP virgem (pico de 1395 kW/m<sup>2</sup>) e nanocompósitos de PP sem aditivação (pico de 2404 kW/m<sup>2</sup>). Observa-se que a taxa de calor liberado durante a combustão de nanocompósitos aditivados é inferior se comparado ao PE virgem. Isto é explicada pela ação dos agentes intumescentes atuando na fase condensada e na gasosa, formando a película protetora dificultando a permeação do oxigênio para o núcleo da chama e dificultando a passagem dos voláteis oriundos da combustão do polímero. Ainda, as lamelas da argila atuam como barreira contra gases e oxigênio, trabalhando em sinergismo com o agente intumescente.

Figura 44-Curvas dos Picos da Taxa de Calor Liberado para compósitos de PP com aditivados com agente intumescente e PP virgem.

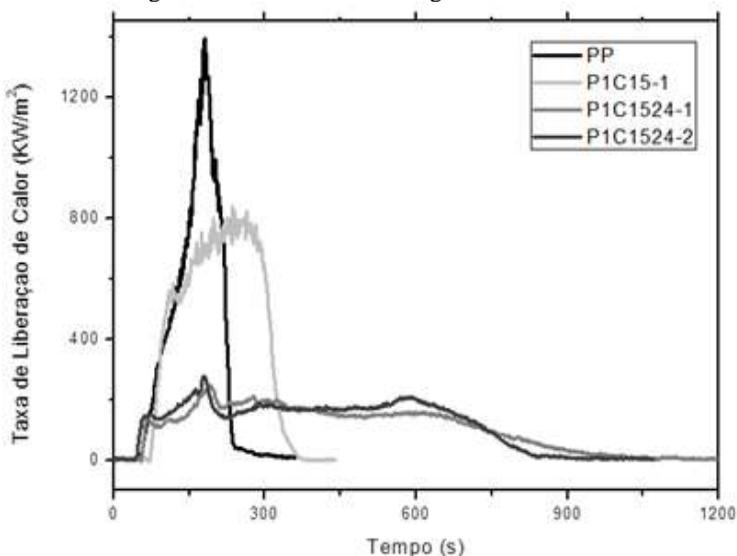


Tabela 33 - Dados dos Picos da Taxa de Calor Liberado, Taxa de Calor Liberado médio, tempo de ignição e total de fumaça liberada para compósitos de PP com aditivados com agente intumescente e PP virgem.

Amostra	TLC médio (KW/m <sup>2</sup> )	Pico TLC (KW/m <sup>2</sup> )	Total de fumaça Liberada (m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> )	Tempo de Ignição (s)
PP	520	1395	1150	50
P1C15-1	529	838	2404	67
P1C1524-1	114	247	1366	50
P1C1524-2	146	277	1134	39

Na Figura 45, apresenta fotografias do ensaio de calorímetro de cone após queima para nanocompósitos de PP aditivados com agentes intumescente em condição de processamento 1 e 2, nanocompósitos de PP sem aditivação e PP virgem.

O PP teve uma queima instável, gerando um mínimo resíduo carbonáceo. Para o compósito de PP contendo agente intumescente, em condição de processamento 2, apresentou quando aquecido bolhas instáveis, formando uma estrutura com alto grau de resíduo carbonáceo sem rachaduras, característico para um sistema intumescente. Para os nanocompósitos de PP sem aditivação observa-se que houve a formação de ilhas, apresentando rachadura ao longo da superfície. Para nanocompósitos aditivados em condição 2, observou-se a formação de bolhas durante a queima, tendo um aumento no volume, característica de um sistema intumescente com chamas pontuais brancas, característica de compostos contendo fosforo, formando um filme de proteção devido a presença de argila e ação do agente intumescente. Para o nanocompósito de PP aditivado em condição 2, observa-se um comportamento ao nanocompósito aditivado em condição de processamento 1, gerando um aumento no volume, formando uma superfície de proteção.

Figura 45- Análise de calorímetro de cone para PP virgem (a); nanocompósito de PP aditivado em condição de proc. 2 (b); nanocompósitos de PP aditivados em condição de proc. 1 (c).



Pode-se observar através da análise de termogravimetria (Figura 46) as propriedades térmicas para os nanocompósitos de PP com retardantes de chamas intumescentes em condições de processamento 1 e 2.

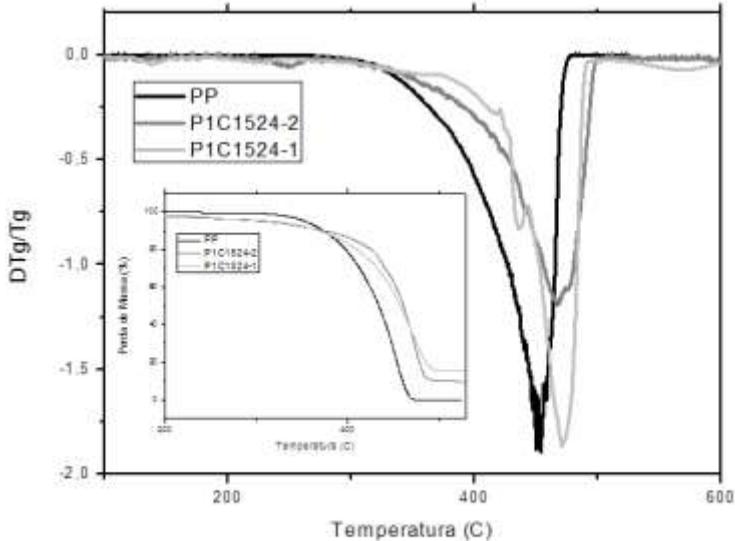
Nas curvas de termogravimetria (Figura 46 e Tabela 44), para nanocompósitos com retardantes de chamas intumescente (24% Charmax NH2000), em condição de processamento 1, obtiveram perda de massa em 10% próximo a 368°C, perda de massa em 80% em aproximadamente 486°C e pico de degradação próximo a 472°C. Para nanocompósito aditivado com agente intumescente, em condição de processamento 2, a perda de massa em 10% ocorreu próximo a 374°C, perda de massa em 80% em aproximadamente 478°C e pico de degradação em aproximado 468°C. Para o PP virgem a perda de massa em 10% ocorreu próxima a 374°C, perda de massa em 80% aproximadamente 453°C e pico de degradação próxima a 452°C.

Observa-se que para nanocompósitos de PP com agente intumescente produzido em condição de processamento 2 obtém melhor eficiência térmica em relação ao nanocompósitos de PP com agente intumescente produzido em condição de processamento 1 e o PP virgem. Isto pode ser explicado devido que o agente intumescente Charmax NH2000 possuem temperatura de degradação térmica de 240°C, assim quando incorporado na matriz polimérica do PP em condição de processamento 1, utilizando temperatura de matriz na faixa de 240°C, ocorre a degradação parcial do aditivo, ocasionando uma menor eficiência nas propriedades térmicas. Vale ressaltar, que o Charmax atua durante fase condensada e gasosa do ciclo de combustão do polímero, promovendo a formação de uma camada superficial que protege o núcleo do polímero do oxigênio e dificulta a liberação dos gases voláteis, devido a degradação parcial do Charmax na condição de processamento 1, ocorre a má formação do filme de proteção, possibilitando a entrada de O<sub>2</sub> no núcleo do polímero, fornecendo agente comburente a chama.

Tabela 34 - Curvas e dados da análise termogravimétrica para compósitos de PP aditivados com agente intumescente, em condições de processamento 1 e 2 e PP virgem.

Amostra	T(C°) – 10% de perda de massa	T(C°) – 80% de perda de massa	T(C°) – Pico de perda de massa
PP	374	453	452
P1C1524-2	374	478	468
P1C1524-1	368	486	472

Figura 46- Curvas termogravimétricas para compósitos de PP aditivados com agente intumescente, em condições de processamento 1 e 2 e PP virgem.



Ensaio de tração foram realizados com o intuito de avaliar as propriedades mecânicas de tração dos nanocompósitos de PP aditivados com agentes intumescentes, em condição de processamento 1 e 2, em comparativo com nanocompósitos PP aditivados. Observa-se na Tabela 45, que os nanocompósitos de PP aditivado com agente intumescente obtiveram um decaimento nas propriedades mecânicas se comparado ao PP virgem. Isto pode ser explicado, pela presença do aditivo intumescente em grandes concentrações dificultando a compatibilização da argila, fragilizando as propriedades mecânicas do nanocompósito de PP aditivado.

Tabela 35 - Resultados do ensaio de tração para o nanocompósito de PP, nanocompósito de PP com agentes halogenados.

Amostra	F. M (Kgf)	F. Rup (Kgf)	D. Rup. (Kgf)	Modulo (Kgf/mm <sup>2</sup> )	T. Max. (Kgf/mm <sup>2</sup> )
PP	129,0± 2,4	127,6±2,0	7,3±1,1	169,8±12,4	3,2±0,1
PP/PP-g-MA	142,1±3,0	141,1±2,9	7,4±0,5	159,9±11,9	3,4±0,1
P1C15-1	158,9±0,5	154,8±1,7	6,9±0,2	239,7±19,1	3,6±0,01
P1C1524-1	76,4±5,2	61,4±3,0	8,9±1,7	163,0±9,0	1,9±0,1
P1C1524-2	82,7±4,5	76,7±2,3	4,5±2,3	282,0±13,4	2,4±1,0

#### 4.3.1.3 Comparativo entre Nanocompósitos de PP e Compósitos de PP com Retardantes de Chamas Intumescentes

Esta etapa tem como objetivo verificar a eficiência dos nanocompósitos de PP contendo retardantes de chama intumescente em relação aos compósitos de PP contendo retardantes de chama intumescente.

Foram realizados ensaios de termogravimetria (TGA), ensaios de flamabilidade (UL-94 vertical e calorímetro de cone) e ensaios de tração, tendo como finalidade verificar a o comportamento dos nanocompósitos de PP aditivados em relação aos compósitos de PP aditivados.

Tabela 36 - Resultados do teste de flamabilidade para os nanocompósitos de PP estudados (% em massa). Efeito da adição de diferentes teores de concentração de retardantes de chama com condições de processamento 1.

Amostra	PP (%) <sup>c</sup>	P1C15 (%) <sup>d</sup>	Charmax NH2000 <sup>e</sup>	Cond. Proc. <sup>f</sup>	UL-94
PP	100,0	-	-	-	N.C <sup>g</sup>
P1C15-1	-	100,0	-	-	N.C
PP24-2	76,0	-	24,0	2	V-0
P1C1524-2	-	76,0	24,0	2	V-0

<sup>c</sup> Polipropileno; <sup>d</sup> P1C15 – Nanocompósitos de PP/C15A; <sup>e</sup> Charmax NH2000 – Retardante de chama intumescente; <sup>f</sup> Cond. Proc. – Condição de processamento; <sup>g</sup> N.C- Material não classificado conforme norma UL-94.

Ensaio de UL-94 vertical (Tabela 46) foram realizados com a finalidade de observar as propriedades de flamabilidade dos nanocompósitos e compósitos de PP aditivados com agente intumescente contendo 24,0% de Charmax NH2000 em condição de processamento 2, por apresentarem melhores comportamentos térmicos e de flamabilidade em relação a condição de processamento 1. Observa-se através da Tabela 24, que nanocompósitos de PP e compósitos de PP contendo Charmax NH2000 obtiveram classificação V-0, conforme norma UL-94 vertical. Já para nanocompósitos de PP sem aditivação de retardante de chamas não obteve classificação perante norma. Para PP virgem observa-se o mesmo comportamento em relação ao nanocompósito de PP sem aditivação, persistindo a queima acima de 30 segundos.

Os resultados demonstram que em condição de processamento 2 a agente retardante de chamas não apresentou degradação durante o processamento, apresentando eficiência para compósitos de PP. Para nanocompósitos de PP, os resultados demonstraram que houve a mesma eficiência durante o ensaio de UL-94 vertical se comparado a compósitos de PP, porém apresentaram maior estabilidade durante a queima.

A Figura 47 e Tabela 47 apresenta a variação do calor gerado pelos nanocompósitos de PP com e sem aditivação com agentes intumescente e PP virgem. Os resultados obtidos demonstram uma diminuição da taxa de calor gerado para os nanocompósitos de PP aditivados (pico de 247 KW/m<sup>2</sup> em condição de proc. 2) em relação ao PP virgem (pico de 1395 KW/m<sup>2</sup>) e nanocompósitos de PP sem aditivação (pico de 838 KW/m<sup>2</sup>). Para compósitos de PP aditivado (pico de 251 KW/m<sup>2</sup>) com agente intumescente obteve comportamento próximo dos nanocompósitos de PP aditivado. Observa-se que a taxa de calor liberado durante a combustão de nanocompósitos aditivados é inferior se comparado ao PE virgem. Isto é explicada pela ação dos agentes intumescentes atuando na fase condensada e na gasosa, formando a película protetora dificultando a permeação do oxigênio para o núcleo da chama e dificultando a passagem dos voláteis oriundos da combustão do polímero. Ainda, as lamelas da argila atuam como barreira contra gases e oxigênio, trabalhando em sinergismo com o agente intumescente.

Figura 47 - Curvas dos Picos da Taxa de Calor Liberado para compósitos de PP com aditivados com agente intumescente, nanocompósitos com e sem aditivação e PP virgem.

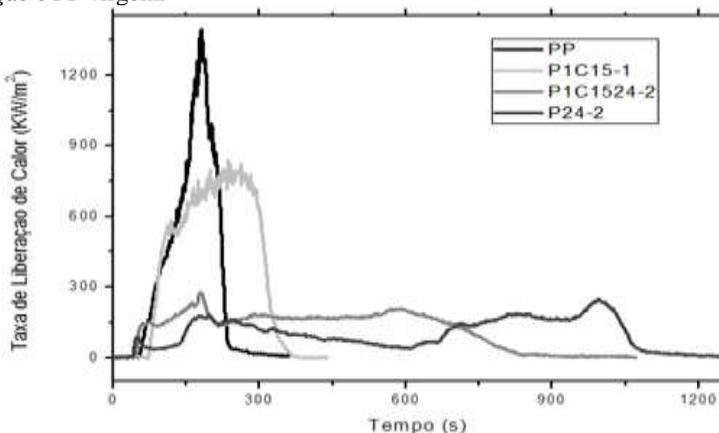


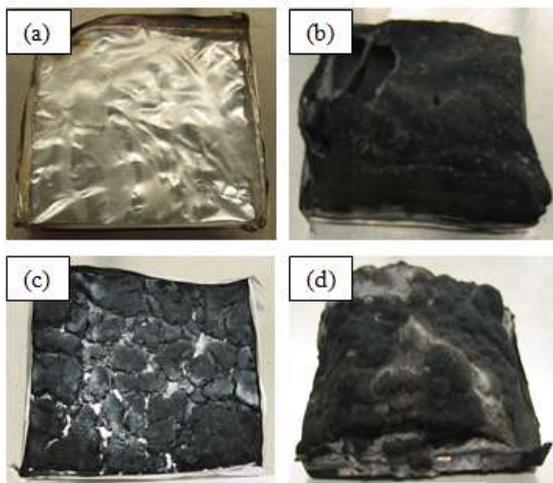
Tabela 37 - Dados dos Picos da Taxa de Calor Liberado, Taxa de Calor Liberado médio, tempo de ignição e total de fumaça liberada para compósitos de PP com aditivados com agente intumescente, nanocompósitos com e sem aditivação e PP virgem.

Amostra	TLC médio (KW/m <sup>2</sup> )	Pico TLC (KW/m <sup>2</sup> )	Total de fumaça Liberada (m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> )	Tempo de Ignição (s)
PP	520	1395	1150	50
P1C15-1	529	838	2404	67
P1C1524-2	146	277	1134	39
PP24-2	107	251	1510	35

As fotografias da Figura 48 mostram os corpos de prova após a queima. As amostras de PP (a) apresentaram comportamentos diferentes em comparação aos nanocompósitos de PP contendo agente intumescente (b); nanocompósitos de PP sem aditivação (c) e compósito de PP aditivado com agente intumescente (d).

O PP teve uma queima instável, gerando um mínimo resíduo carbonáceo. Para o compósito de PP contendo agente intumescente, em condição de processamento 2, apresentou quando aquecido bolhas instáveis, formando uma estrutura com alto grau de resíduo carbonáceo sem rachaduras, característico para um sistema intumescente. Para os nanocompósitos de PP sem aditivação observa-se que houve a formação de ilhas, apresentando rachadura ao longo da superfície. Para nanocompósitos aditivados observa-se a formação de uma camada superficial originada pelo sinergismo do agente intumescente e as lamelas de argila, formando uma superfície de proteção, ainda observa-se que em uma das extremidades do corpo de prova há presença de vazios, podendo ser originados por falhas durante a preparação dos corpos de prova. Estes resultados estão de acordos com os esperados, principalmente pela presença da argila, ocasionando um sistema de proteção ao polímero e pela ação do agente intumescente atuando em sinergismo com a argila.

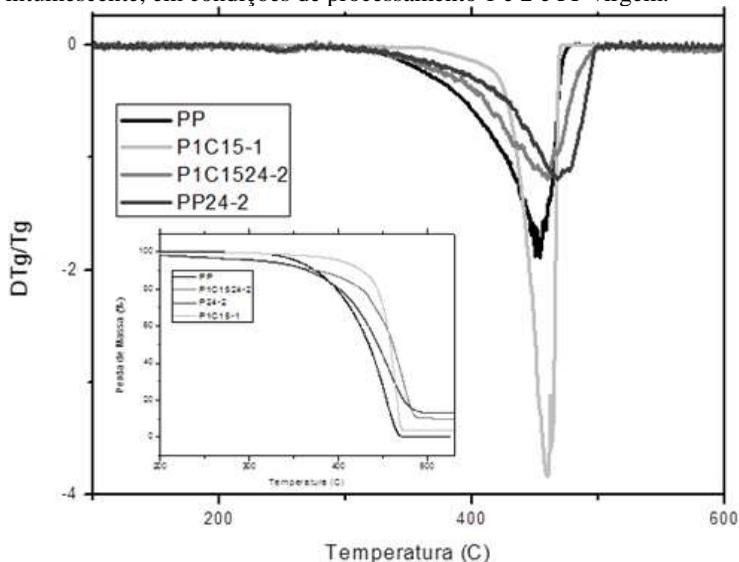
Figura 48 - Análise de calorímetro de cone para PP virgem (a); nanocompósito de PP aditivado com agente intumescente (b); nanocompósito de PP sem aditivação (c) e compósito de PP aditivado em condição de proc. 2 (d).



Nas curvas de termogravimetria (Figura 49 e Tabela 48), para nanocompósito de PP com retardantes de chamas intumescente (24,0 % Charmax NH2000), com condição de processamento 2, obtendo temperatura de início de degradação de 295,78°C, sendo referente ao início da ação do agente intumescente, e temperatura final de degradação de 460,32°C. Para compósito de PP com retardantes de chamas intumescente (24,0% de Charmax NH2000), em condição de processamento 2, a temperatura de início de degradação foi de 295,78°C, referente ao início da ação dos agentes intumescentes, e temperatura final de degradação 467,00°C. Para nanocompósitos de PP, a temperatura de início de degradação foi de 353,55°C e temperatura final de degradação de 459,38°C. Para o PP virgem, a temperatura de início de degradação foi de 295,78°C e temperatura final de degradação de 450,71°C.

Observa-se que nanocompósitos de PP aditivados com agente intumescentes se apresentaram comportamento térmico idêntico ao composto de PP aditivado com retardante de chamas intumescentes, porém os nanocompósitos de PP aditivados apresentaram uma atuação mais rápida se comparado com o PP. Isto pode ser explicado a presença de argila na estrutura dos nanocompósitos, ocasionando maior barreira dos voláteis gerados durante a combustão.

Figura 49 - Curvas termogravimétricas para compósitos de PP aditivados com agente intumescente, em condições de processamento 1 e 2 e PP virgem.



Por fim, ensaios de tração foram realizados com o intuito de avaliar as propriedades mecânicas de tração dos compósitos de PP aditivados com agentes intumescentes Charmax NH2000 em comparativo com nanocompósitos PP aditivados. Observa-se na Tabela 49, que os nanocompósitos de PP aditivado com agente intumescente obtiveram um aumento nas propriedades mecânicas se comparado aos compostos de PP aditivados. Isto pode ser explicado, pela presença da argila na estrutura do PP, estando bem dispersas ao longo da matriz polimérica, ocasionando um aumento nas propriedades mecânicas à tração.

Tabela 38 - Resultados do ensaio de tração para o nanocompósito de PP, nanocompósito e compósito de PP com agentes halogenados.

Amostra	F. M (Kgf)	F. Rup (Kgf)	D. Rup. (Kgf)	Modulo (Kgf/mm <sup>2</sup> )	T. Max. (Kgf/mm <sup>2</sup> )
PP	129,0± 2,4	127,6±2,0	7,3±1,1	169,8±12,4	3,2±0,1
PP/PP-g-MA	142,1±3,0	141,1±2,9	7,4±0,5	159,9±11,9	3,4±0,1
P1C15-1	158,9±0,5	154,8±1,7	6,9±0,2	239,7±19,1	3,6±0,1
P1C1524-2	82,7±4,5	76,7±2,3	4,5±2,3	282,0±13,4	2,4±1,0
P24-2	78,5± 2,1	64,8±2,7	6,2±4,9	455,7±11,5	2,0±0,1

### 4.3.2 Compósitos e Nanocompósitos de PE com Retardantes de Chamas Intumescentes

Esta etapa teve como finalidade a incorporação de aditivos retardantes chamas intumescentes em matriz de PE e nanocompósitos de PE com Cloisite 15A. Para avaliação da eficiência foi empregados às técnicas de termogravimetria, calorímetro de cone, UL-94 vertical e ensaios mecânicos de tração.

#### 4.3.2.1 Comparativo entre Nanocompósitos de PP e Compósitos de PP com Retardantes de Chamas Intumescentes

Nesta etapa foram incorporados em matriz de PE os aditivos retardantes de chamas intumescentes conforme um planejamento experimental, tendo como objetivo a obtenção de um composto de PE retardante de chamas com menor concentração de compostos intumescentes possíveis.

A Tabela 50 apresenta a classificação frente aos ensaios de flamabilidade UL-94 vertical para cada formulação estudada.

Tabela 39 - Resultados do teste de flamabilidade para os compósitos de PP estudados (% em massa). Efeito da adição de diferentes concentrações de retardantes de chama intumescentes.

Amostra	PE (%) <sup>c</sup>	Charmax NH2000 <sup>d</sup>	Cond. Proc. <sup>e</sup>	UL-94
E1	100,0	-	1	N.C <sup>f</sup>
E32-2	68,0	32,0	1	N.C
E24-1	76,0	32,0	2	N.C
E24-2	76,0	24,0	1	N.C

<sup>c</sup> Polietileno; <sup>d</sup> Charmax NH2000 - Retardante de chamas intumescente; <sup>e</sup> Cond. Proc. – Condições de Processamento 1 e 2; <sup>f</sup> N.C - Material não classificado conforme norma UL-94.

Os compostos E24-1, E24-2 não apresentaram classificação perante norma UL-94 vertical, apresentando queima persistente acima de 30 segundos para os 5 corpos de prova. Para o composto E32-2, não apresentou classificação perante norma UL-94. Ainda, pode-se constatar que não influência significação nas condições de processamento 1 e 2,

isto devido que ambas os perfis de temperatura não ultrapassam a temperatura de degradação térmica do agente intumescente Charmax NH2000. Estes resultados demonstram que para haver influência nas propriedades de flamabilidade analisadas pelo ensaio UL-94, há necessidade de uso de percentual elevado de Charmax em matriz de PE. Uma das explicações podem ser verificadas pela falta de compatibilidade do tipo de aditivo retardante de chamas intumescente utilizado em função da matriz polimérica utilizada.

Para verificar melhor as propriedades de flamabilidade foi utilizada a técnica de calorímetro de cone. A Figura 50 e Tabela 51 apresenta a variação do calor gerado pelos nanocompósitos de PE com aditivação (32,0% de Charmax NH2000) e sem aditivação e PE virgem. Os resultados obtidos demonstram uma redução acentuada na taxa de liberação de calor do compósito de PE com agente intumescente em relação ao PE virgem. Para o compósito de PE aditivado apresentou valor de pico de liberação de calor de  $420 \text{ KW/m}^2$ , já para o PE virgem o pico da taxa de liberação de calor é de  $1264 \text{ KW/m}^2$ . Este resultado demonstra a eficiência do agente intumescente sobre a taxa de liberação de calor, devido à formação da superfície de barreira, dificultando a permeação de oxigênio para o núcleo da chama e criando uma proteção, dificultando a passagem dos voláteis oriundo da combustão de PE.

Figura 50 - Curvas dos Picos da Taxa de Calor Liberado para nanocompósitos de PE aditivados com agente intumescente e PE virgem.

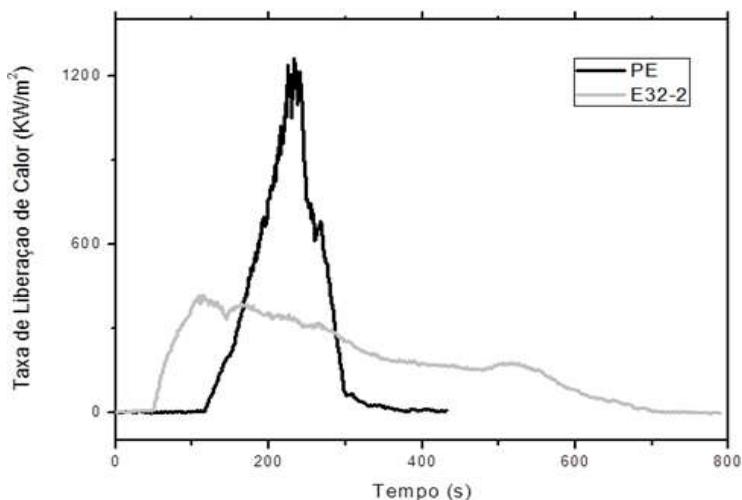
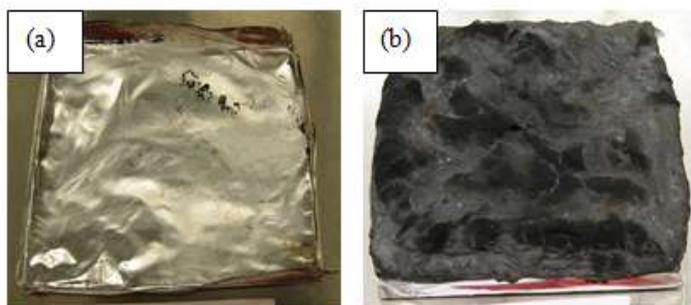


Tabela 40 - Dados dos Picos da Taxa de Calor Liberado, Taxa de Calor Liberado médio, tempo de ignição e total de fumaça liberada para nanocompósitos de PE aditivados com agente intumescente e PE virgem.

Amostra	TLC médio (KW/m <sup>2</sup> )	Pico TLC (KW/m <sup>2</sup> )	Total de fumaça Liberada (m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> )	Tempo de Ignição (s)
PE	443	1264	759	110
E32-2	215	420	1723	46

A Figura 51 apresenta as fotografias obtidas após ensaio de calorímetro de cone do nanocompósito de PE com agentes intumescente e PE virgem. Para o PE apresentou queima instável, com chama azul, típico da combustão do PE, com gotejamento constante até a degradação total do PE. Para o compósito de PE com agente intumescente, apresentou queima instável, tendo variação de volume, característico de sistemas intumescentes, até a formação de grande quantidade de resíduo carbonáceo, formando um filme de proteção na superfície do material.

Figura 51 - Análise de calorímetro de cone para PE virgem (a) e compósito de PE aditivado com agente intumescente (b). Fotografias após a queima.



Pode-se observar através da análise de termogravimetria (TGA) as propriedades térmicas para os compostos de PP com retardantes de chamas halogenados.

Nas curvas de termogravimetria (Figura 52 e Tabela 52), para compósito de PE contendo retardantes de chamas intumescentes (32,0% de Charmax NH2000), em condição de processamento 2, apresenta perda de massa em 10% a temperatura aproximada de 390°C, perda de massa em 80% de aproximadamente de 508°C e pico de degradação

próximo a 495°C. Para o PE virgem a perda de massa em 10% ocorre a uma temperatura aproximada de 446°C, perda de massa em 80% próxima a 498°C e pico de degradação aproximada em 485°C. Observa-se que para compostos contendo agente intumescente, a degradação ocorreu em temperatura inferior ao PE virgem, indicando que os agentes intumescentes iniciam a ação, ocasionando a formação do filme de proteção contra oxigênio e barreira contra os voláteis.

Figura 52 - Curvas termogravimétricas para compósito de PE aditivado com agente intumescente, em condições de processamento 2 e PE virgem.

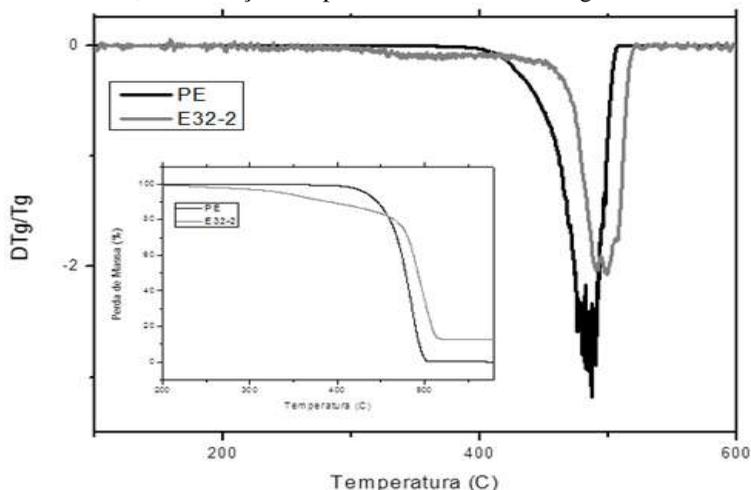


Tabela 41 - Dados da análise termogravimétrica para compósito de PE aditivado com agente intumescente, em condições de processamento 2 e PE virgem.

Amostra	T(C°) – 10% de perda de massa	T(C°) – 80% de perda de massa	T(C°) – Pico de perda de massa
PE	446	489	484
E32-2	390	508	495

Por fim, ensaio mecânicos de tração foi realizado com a finalidade de avaliar a influência do agente retardante de chamas intumescente nas propriedades mecânicas da matriz polimérica de PE.

Observam-se na Tabela 53, que compostos de PE aditivados apresentam menores propriedades mecânicas em relação ao PE virgem, isto pode ser explicado pelo grande percentual de agente intumescente

incorporado na matriz polimérica, ocasionando uma fragilização das propriedades mecânicas dos compostos de PE.

Tabela 42 - Resultados do ensaio de tração para PE e compósito de PE com agentes intumescentes.

Amostra	F. M (Kgf)	F. Rup (Kgf)	D. Rup. (Kgf)	Modulo (Kgf/mm <sup>2</sup> )	T. Max. (Kgf/mm <sup>2</sup> )
PE	129,0± 2,4	127,6±2,0	7,3±1,1	169,8±12,4	3,28±0,1
E32-2	58,0±6,1	52,6±3,4	7,47±0,73	234,2±15,2	1,65±4

#### 4.3.2.2 Nanocompósitos de PE com Retardantes de Chamas Intumescentes

Nesta etapa foram incorporados em nanocompósitos de PP com argila Cloisite 15A os aditivos retardante de chama intumescente (Charmax NH2000), conforme um planejamento experimental (Tabela 54), tendo como objetivo a obtenção de um nanocompósito de PP retardante de chamas com menor concentração de composto intumescente possível.

A Tabela 54 apresenta a classificação frente aos ensaios de flamabilidade UL-94 vertical para cada formulação estudada.

Tabela 43 - Resultados do teste de flamabilidade para os nanocompósitos de PP estudados (% em massa). Efeito da concentração de retardantes de chama com condições de processamento 1 e 2.

Amostra	PE (%) <sup>c</sup>	E1C15 (%) <sup>d</sup>	Charmax NH2000 <sup>e</sup>	Cond. Proc. <sup>f</sup>	UL-94
PE	100,0	-	-	1	N.C <sup>g</sup>
E1C1532-2	-	68,0	32,0	2	N.C
E1C1524-1	-	76,0	32,0	1	N.C
E1C1524-2	-	76,0	28,0	2	N.C

<sup>c</sup> Polietileno; <sup>d</sup> Nanocompósito de PE/C15A; <sup>e</sup> Charmax NH2000 - Retardante de chamas intumescente; <sup>f</sup> Cond. Proc. – Condições de Processamento 1 e 2; <sup>g</sup> N.C - Material não classificado conforme norma UL-94.

Conforme ensaios realizados através da técnica de UL-94 vertical, observou que as condições de processamento durante incorporação de agente intumescente em nanocompósitos não tiveram

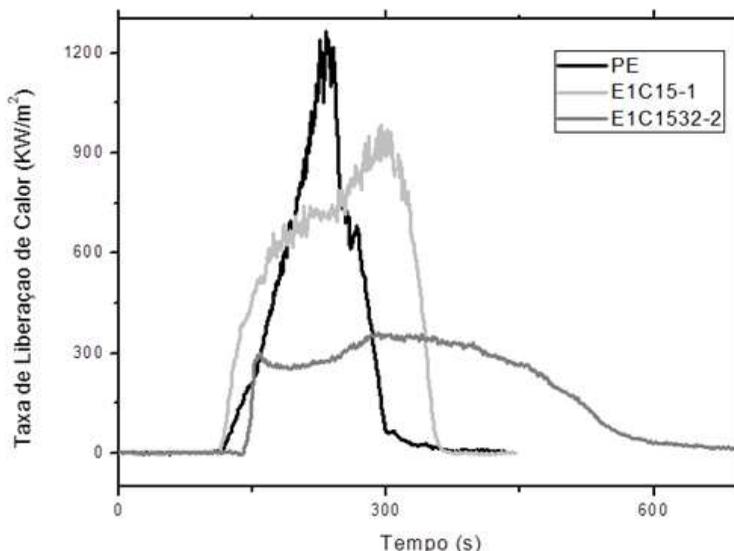
influência significativa nas propriedades de flamabilidade, isto pelo fato de o Charmax NH2000 possuir temperatura de degradação de 240°C, sendo que as condições de processamento 1 e 2 não possuem temperaturas finais superiores a 210°C. Verifica-se que os nanocompósitos E1C1524 (24,0% Charmax NH2000), em condições de processamento 1 e 2, não apresentaram classificação perante norma UL-94 vertical, persistindo a chama com tempo superior a 30 segundos. Para nanocompósitos E1C1532-2 (32,0% Charmax) também não obteve classificação conforme norma. Isto pode ser explicado pelo fato de não haver percentual suficiente de agente intumescente para ser capaz de formar o filme de proteção homogêneo capaz de impedir a passagem de oxigênio e bloquear a liberação dos gases voláteis durante a combustão da matriz ou a incompatibilidade do agente intumescente em relação a matriz polimérica de PE.

Para verificar melhor as propriedades de flamabilidade foi utilizada a técnica de calorímetro de cone. A Figura 53 e Tabela 55 apresenta a variação do calor gerado pelos nanocompósitos de PE com aditivação (32,0% de Charmax NH2000) e sem aditivação e PE virgem. Os resultados obtidos demonstram uma diminuição da taxa de calor gerado para os nanocompósitos de PE aditivados (pico de 360 KW/m<sup>2</sup>) em relação ao PE virgem (pico de 1264 KW/m<sup>2</sup>) e nanocompósitos de PE sem aditivação (pico de 986 KW/m<sup>2</sup>). Observa-se que a taxa de calor liberado durante a combustão de nanocompósitos aditivados é inferior se comparado ao PE virgem. Isto é explicada pela ação dos agentes intumescentes atuando na fase condensada e na gasosa em sinergismo com a estrutura da argila incorporada no PE, formando na superfície durante a queima um filme de proteção, dificultando a permeação de oxigênio e a liberação dos gases voláteis durante a combustão do polímero.

Tabela 44 - Dados dos Picos da Taxa de Calor Liberado, Taxa de Calor Liberado médio, tempo de ignição e total de fumaça liberada para nanocompósitos de PE aditivados com agente intumescente e PE virgem.

Amostra	TLC médio (KW/m <sup>2</sup> )	Pico TLC (KW/m <sup>2</sup> )	Total de fumaça Liberada (m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> )	Tempo de Ignição (s)
PE	443	1264	759	110
E1C15-1	618	986	1721	110
E1C1532-2	144	360	2559	132

Figura 53 - Curvas da Taxa de Calor Liberado, para nanocompósitos de PE aditivados com agente intumescente e PE virgem.



A Figura 54 apresenta as fotografias do nanocompósito de PE com agente intumescente, nanocompósito de PE sem aditivação e PE virgem. Para o PE apresentou queima instável, com chama azul, típico da combustão do PE, com gotejamento constante até a degradação total do PE. Para o nanocompósito de PE sem aditivação apresentou durante a queima a formação de rachaduras ao longo da superfície, ocasionado pela presença de argila, ocasionando uma maior proteção do polímero contra a degradação. Para nanocompósito de PE com agente intumescente, durante a queima apresentou a formação de rachaduras menos intensas em comparação ao nanocompósito de PE sem aditivação, explicado pela atuação do agente intumescente em sinergismo com a argila durante a queima.

Figura 54 - Análise de calorímetro de cone para PE virgem (a); nanocompósito de PE sem agente intumescente (b) e nanocompósito de PE com agente intumescente (c). Fotografias após a queima. Fotografias após a queima.



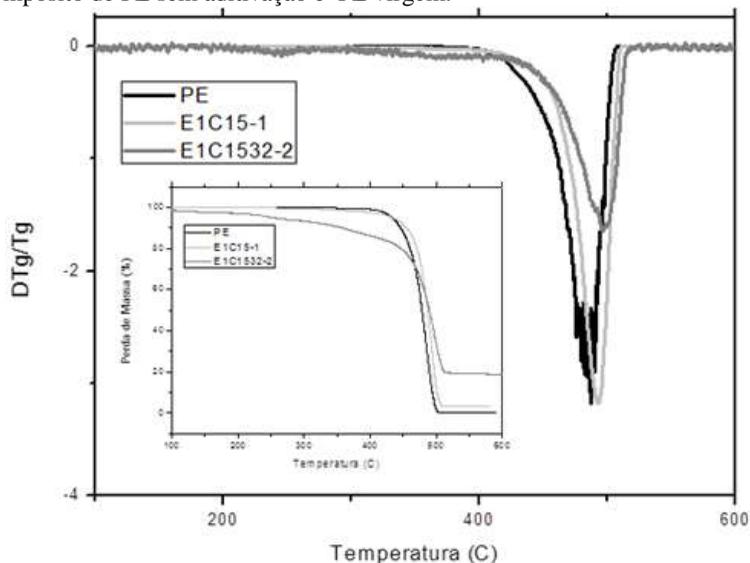
Pode-se observar através da análise de termogravimetria (TGA) as propriedades térmicas para os compostos de PP com retardantes de chamas halogenados.

Nas curvas de termogravimetria (Figura 55 e Tabela 56), para nanocompósito de PE contendo retardantes de chamas intumescentes (32,0% de Charmax NH2000), em condição de processamento 2, apresenta início de perda de massa em 10% a temperatura próxima de 357°C, perda de massa em 80% de aproximadamente 511°C e pico de degradação em aproximadamente 496°C. Para nanocompósitos de PE sem aditivação observa-se a perda de massa em 10% a temperatura de aproximadamente 456°C, perda de massa em 80% próxima a 496°C e pico de perda de massa próximo a 492°C. Para PE virgem observa-se a perda de massa em 10% a temperatura próxima a 446°C, perda de massa em 80% em aproximadamente 489°C e pico de degradação próxima a 484°C. Observa-se que para nanocompósitos contendo agente intumescente apresentam maior estabilidade térmica, ocorrendo à degradação em temperatura inferior ao PE virgem e ao nanocompósito de PE sem aditivação, indicando que os agentes intumescentes iniciam a ação, formando uma camada protetora contra a liberação dos gases voláteis e permeação a oxigênio.

Tabela 45 - Dados da análise termogravimétrica para nanocompósito de PE aditivado com agente intumescente, em condições de processamento 2.

Amostra	T(C°) – 10% de perda de massa	T(C°) – 80% de perda de massa	T(C°) – Pico de perda de massa
PE	446	489	484
E1C15-1	456	496	492
E1C1532-2	357	511	496

Figura 55 - Curvas da análise termogravimétrica para nanocompósito de PE aditivado com agente intumescente, em condições de processamento 2, nanocompósito de PE sem aditivação e PE virgem.



Por fim, ensaio mecânicos de tração foi realizado para avaliar a influência do agente retardante de chamas intumescente nas propriedades mecânicas da matriz polimérica de PE.

Observam-se na Tabela 57, que compostos de PE aditivados apresentam menores propriedades mecânicas em relação ao PE virgem, isto pode ser explicado pelo grande percentual de agente intumescente incorporado na matriz polimérica, ocasionando uma fragilização das propriedades mecânicas dos compostos de PE.

Tabela 46 - Resultados do ensaio de tração para o nanocompósito de PP, nanocompósito e compósito de PP com agentes halogenados.

Amostra	F. M (Kgf)	F. Rup (Kgf)	D. Rup. (Kgf)	Modulo (Kgf/mm <sup>2</sup> )	T. Max. (Kgf/m <sup>2</sup> )
PE	129,0± 2,4	127,6±2,0	7,3±1,1	169,8±12,4	3,2±0,1
E1C15	99,1±2,4	97,4±2,1	5,1±0,9	151,8±27,0	2,2±0,1
E1C1532-2	74,3±4,3	72,6±6,7	1,5±1,1	139,4±12,4	2,3±0,1

#### 4.3.2.3 Comparativo entre Nanocompósitos de PE e Compósitos de PE com Retardantes de Chamas Intumescentes

Esta etapa tem como objetivo verificar a eficiência dos nanocompósitos de PE contendo retardantes de chama intumescente em relação aos compósitos de PE contendo retardantes de chama intumescente.

Foram realizados ensaios de termogravimetria (TGA), ensaios de flamabilidade (UL-94 vertical e calorímetro de cone) e ensaios de tração, tendo como finalidade verificar a o comportamento dos nanocompósitos de PP aditivados em relação aos compósitos de PP aditivados.

Ensaio de UL-94 vertical (Tabela 58) foram realizados com a finalidade de observar as propriedades de flamabilidade dos nanocompósitos e compósitos de PE aditivados com agente intumescente contendo 32,0% de Charmax NH2000 em condição de processamento 2. Observa-se através da Tabela 30, que nanocompósitos de PE e compósitos de PE contendo Charmax NH2000 não obtiveram classificação conforme norma UL-94 vertical, persistindo queima acima de 30 segundos para os 5 corpos de prova. Para nanocompósitos de PE sem aditivação e PE virgem observa-se o mesmo comportamento em relação ao nanocompósito de PE com aditivação, persistindo a queima acima de 30 segundos, não obtendo classificação conforme norma.

Os resultados demonstram que o percentual de aditivo retardante de chamas intumescente não foi suficiente para a formação o filme de proteção contra oxigênio e contra a liberação de voláteis durante a combustão, e ainda, a uma possível incompatibilidade do aditivo intumescente com a matriz polimérica de PE tanto para os nanocompósitos ou para os compósitos de PE aditivados.

Tabela 47 - Resultados do teste de flamabilidade para os nanocompósitos de PP estudados (% em massa). Efeito da adição de diferentes teores de concentração de retardantes de chama com condições de processamento 1.

Amostra	PE (%) <sup>c</sup>	E1C15 (%) <sup>d</sup>	Charmax NH2000 <sup>e</sup>	Cond. Proc. <sup>f</sup>	UL-94
PE	100,0	-	-	-	N.C <sup>g</sup>
E1C15-1	-	100,0	-	1	N.C
E32-2	68,0	-	32,0	2	N.C
E1C1532-2	-	68,0	32,0	2	N.C

<sup>c</sup> Polietileno; <sup>d</sup> PIC15 – Nanocompósitos de PE/C15A; <sup>e</sup> Charmax NH2000 – Retardante de chama intumescente; <sup>f</sup> Cond. Proc. – Condição de processamento; <sup>g</sup> N.C- Material não classificado conforme norma UL-94.

Para a verificação mais aprofundada das propriedades de flamabilidade, foram realizados ensaios de calorímetro de cone. A Figura 56 e Tabela 59 apresenta a variação do calor gerado pelos nanocompósitos de PE com aditivação (32,0% de Charmax NH2000) e sem aditivação e PE virgem. Os resultados obtidos demonstram uma diminuição da taxa de calor gerado para os nanocompósitos de PE aditivados (pico de 360 KW/m<sup>2</sup>) em relação ao PE virgem (pico de 1264 KW/m<sup>2</sup>) e nanocompósitos de PE sem aditivação (pico de 986 KW/m<sup>2</sup>) e a compósito de PE com aditivação. Observa-se que a taxa de calor liberado durante a combustão de nanocompósitos aditivados é inferior se comparado ao PE virgem e ao compósito de PE aditivado. Isto é explicado pela ação dos agentes intumescentes atuando na fase condensada e na gasosa em sinergismo com a estrutura da argila incorporada no PE, tendo uma maior eficiência na formação da superfície durante a queima um filme de proteção, dificultando a permeação de oxigênio e a liberação dos gases voláteis durante a combustão do polímero.

Figura 56 - Curvas dos Picos da Taxa de Calor Liberado para nanocompósitos de PE aditivados com agente intumescente, nanocompósitos sem aditivação, compósitos de PE com aditivação.

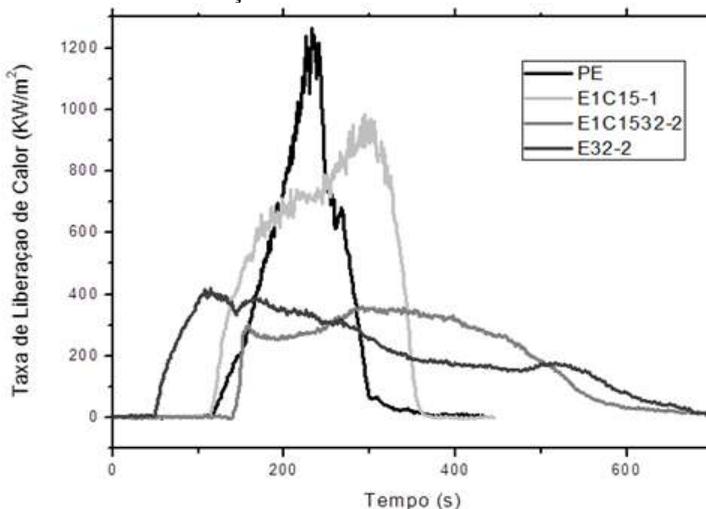
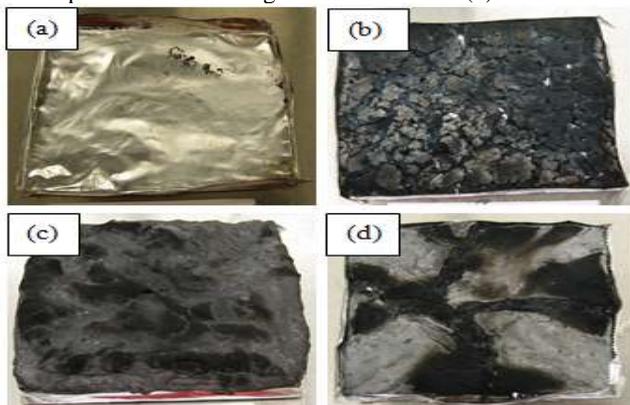


Tabela 48 - Dados dos Picos da Taxa de Calor Liberado, Taxa de Calor Liberado médio, tempo de ignição e total de fumaça liberada para nanocompósitos de PE aditivados com agente intumescente, nanocompósitos sem aditivação, compósitos de PE com aditivação.

Amostra	TLC médio (KW/m <sup>2</sup> )	Pico TLC (KW/m <sup>2</sup> )	Total de fumaça Liberada (m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> )	Tempo de Ignição (s)
PE	443	1264	759	110
E1C15-1	618	986	1721	110
E1C1532-2	144	360	2559	132
E32-2	215	420	1723	46

A Figura 57 apresenta as fotografias dos compósitos de PE aditivados, nanocompósitos de PE com e sem agentes intumescentes e PE virgem. Observa-se que para o PE virgem ocorre a degradação por completa do polímero, se comportando durante a queima de forma instável. Para o nanocompósito de PE sem aditivação, observação a formação de ilhas com rachaduras na superfície, comportamento característico devido a presença da argila. Para o compósito de PE com agente intumescente, ocorre o inchamento do material, formando uma camada de proteção com gases. Para o nanocompósito de PE com agente intumescente apresenta a formação de estrutura com película de proteção, sendo mais eficiente se compara ao compósito de PE aditivado justificado pela presença da argila que atua em sinergismo com o agente intumescente, obtendo maior poder de barreira a gases.

Figura 57 - Análise de calorímetro de cone para PE virgem (a); nanocompósito de PE sem agente intumescente (b); compósito de PE com agente intumescente (c) e nanocompósito de PE com agente intumescente (d).



Pode-se observar através da análise de termogravimetria (TGA) as propriedades térmicas para os compostos de PP com retardantes de chamas halogenados.

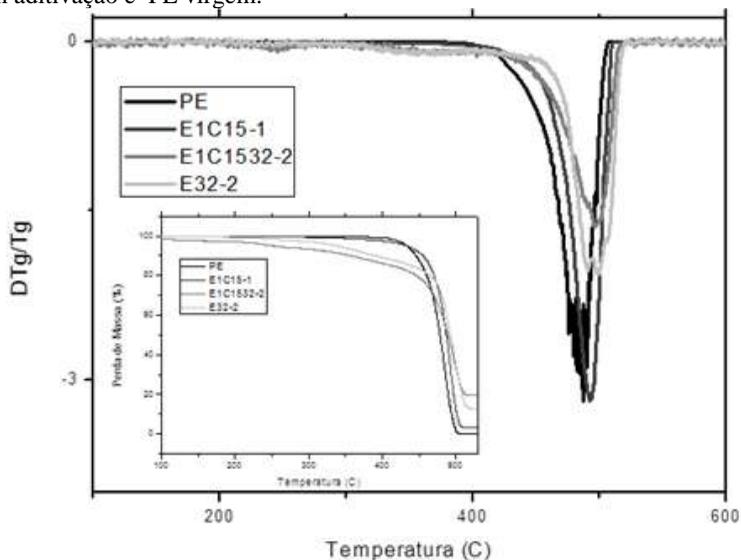
Nas curvas de termogravimetria (Figura 58 e Tabela 60), para nanocompósito de PE contendo retardantes de chamas intumescentes (32,0% de Charmax NH2000), em condição de processamento 2, observa-se perda de massa em 10% próximo a 357°C, perda de massa obtém temperatura de início de degradação de 334,33°C, sendo referente ao início da ação dos agente intumescente, e temperatura final de degradação de 495,53°C. Para nanocompósitos de PE sem aditivação, observa-se temperatura de início de degradação de 401,60°C e temperatura final de degradação de 493,02 °C. Para PE virgem, a temperatura de início de degradação foi de 391,05°C e temperatura final de degradação 484,35°C e compostos de PE aditivados com agente intumescente (32,0% Charmax NH2000) apresentou temperatura de início de degradação de 315,10°C, sendo referente ao início da ação dos agentes intumescente, e temperatura final de degradação de 495,94°C.

Observa-se que para nanocompósitos compostos de PE contendo agente intumescente, a degradação ocorreu em temperatura inferior ao PE virgem e ao nanocompósito de PE sem aditivação, indicando que os agentes intumescentes iniciam a ação, formando o filme de proteção para a permeação a oxigênio e liberação de voláteis. Em relação ao compósito de PE contendo agente intumescente, observa-se que não obteve eficiência térmica igual ao nanocompósito de PE aditivado, isto é explicado pelo fato da presença de argila no nanocompósito, aumenta o poder de barreira, atuando com sinergismo com o agente intumescente.

Tabela 49 - Curvas e dados da análise termogravimétrica para nanocompósito de PE aditivado com agente intumescente, em condições de processamento 2, nanocompósito de PE sem aditivação e PE virgem.

Amostra	T(C°) – 10% de perda de massa	T(C°) – 80% de perda de massa	T(C°) – Pico de perda de massa
PE	446	489	484
E1C15-1	456	496	492
E1C1532-2	357	511	496
E32-2	390	508	495

Figura 58 - Curvas termogravimétricas para nanocompósito de PE aditivado com agente intumescente, em condições de processamento 2, nanocompósito de PE sem aditivação e PE virgem.



Por fim, ensaio mecânicos de tração foi realizado com a finalidade de avaliar a influência do agente retardante de chamas intumescente nas propriedades mecânicas da matriz polimérica de PE.

Observam-se na Tabela 61, que compostos de PE aditivados apresentam menores propriedades mecânicas em relação ao PE virgem, isto pode ser explicado pelo grande percentual de agente intumescente incorporado na matriz polimérica, ocasionando uma fragilização das propriedades mecânicas dos compostos de PE. Ainda, compostos de PE aditivados se comparados com nanocompósitos de PE aditivados apresentaram propriedades mecânicas inferiores. Este resulta é esperados, pelo fato dos nanocompósitos de PE com agente intumescente possuir em sua estrutura a argila, ocasionando um efeito sinérgico com o agente intumescente, ocasionando um aumento das propriedades mecânicas.

Tabela 50 - Resultados do ensaio de tração para o nanocompósito de PE com e sem aditivo intumescente, compostos de PE com e sem aditivos intumescentes e PE virgem.

Amostra	F. M (Kgf)	F. Rup (Kgf)	D. Rup. (Kgf)	Modulo (Kgf/mm <sup>2</sup> )	T. Max. (Kgf/m <sup>2</sup> )
PE	129,0± 2,4	127,6±2,0	7,3±1,1	169,8±12,4	3,2±0,1
E1C15	99,1±2,4	97,4±2,1	5,1±0,9	151,8±27,2	2,2±0,1
E1C1532-2	74,3±4,3	72,6±6,7	1,5±1,1	139,4±12,4	2,3±0,1
E32-2	58,0±6,1	52,6±3,4	7,4±0,7	234,2±15,2	1,6±4,0

## 5 CONCLUSÃO

Os compósitos produzidos permitiram definir as formulações com valores mínimos de agentes retardantes halogenados (decabromodifenil éter) em matriz polimérica de PP e PE para que fosse atingida a classificação V-0 pela norma UL94-vertical. Para substituição dos compostos retardantes de chama halogenados foi utilizado um composto intumescente a base de polifosfato de amônio (CHARMAX NH2000®) encontrando-se também a composição mínima de retardante de chama para atingir classificação V-0.

Foram realizados estudos para determinar as melhores formulações de argila organofílica, agente compatibilizante e de processamento em uma extrusora do tipo dupla rosca para cada tipo de polímero, PP e PE, de tal forma que fossem obtidos a melhor dispersão possível da argila na matriz polimérica. Os nanocompósitos de PP e PE com argila Cloisite 15A produzidos em condições de processamento 1 (maior temperatura de processamento) obtiveram melhores propriedades, principalmente mecânicas, em relação aos nanocompósitos de PP e PE com argila Cloisite 20A. Os nanocompósitos resultantes apresentaram uma morfologia parcialmente esfoliada com a presença de pequenos tactóides distribuídos de forma uniforme na matriz polimérica. Estes nanocompósitos, de PP e PE, mostraram propriedades de barreira superior ao polímero virgem, como consequência, melhores propriedades térmicas e de flamabilidade determinada por calorimetria de cone.

Os nanocompósitos de PP e PE aditivados com agentes halogenados (decabromo difenil éter) não apresentaram efeito sinérgico pela análise de flamabilidade determinada pelo ensaio UL94 vertical. Já pelo teste de calorimetria de cone, foi possível observar uma acentuada redução na taxa de calor liberado. Já os nanocompósitos de PP e PE com argila aditivada com agentes intumescentes, apresentaram um efeito sinérgico entre a argila e o agente intumescente, proporcionando um aumento nas propriedades mecânicas com a redução da quantidade agente intumescente utilizado e diminuição do calor liberado durante a combustão em relação ao polímero virgem.

Como sugestões para trabalhos futuros, podemos citar:

- ✓ Verificar a influência do percentual de argila sobre as propriedades mecânicas, térmicas e de flamabilidade;
- ✓ Verificar o efeito das condições de processamento, tendo como variáveis de rotação de rosca e

temperatura, sobre o grau de esfoliação da argila na matriz polimérica;

- ✓ Estudar a adição de outros agentes retardantes de chamas não halogenados em matriz polimérica de PP e PE;
- ✓ Estudar a incorporação de outras argilas em matriz de PP e PE, juntamente com agentes retardantes de chamas.

## REFERÊNCIAS

- Araújo, E.M.; Kojuch, L. R.;Barbosa, R.; Nobrega, K. C.; Melo, T. J. Influência das Condições de Processamento em Nanocompósitos de PE/Argila Organofílica. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 3.3, p. 20-25, 2008.
- Araújo, E.M.; Kojuch, L. R.;Barbosa, R.; Nobrega, K. C.; Mélo, T. J. Influência das Condições de Processamento em Nanocompósitos de PE/Argila Organofílica. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 3.3, p. 20-25, 2008.
- Brauman SK, Broly AS. Journal of Fire Retardancy Chemistry, 1986. vol.3:p.66.
- Barbosa, R.; Araújo, E. M; Melo, T. J. A.; Ito, E. N. Comparison of flammability behavior of polyethylene/Brasilian clay nanocomposites and polyethylene/flame retardants. Materials Letters, v. 61, p. 2575-2578, 2007.
- Bendaoudi, A.; Duquesne,S.; Jama,C.; Bras, C., Delobel,R.; Ecourt,P.; Gloaguen, J.R.; Lefebvre, JM. andAddad, A. Retardant and Thermomechanical Properties of PP–Clay Nanocomposites. Fire Retardancy of Polymers.N 433, p. 114-125, 2000.
- Barbosa, R.; Araújo, E. M; Mélo, T. J. A.; Ito, E. N. Comparison of flammability behavior of polyethylene/Brasilian clay nanocomposites and polyethylene/flame retardants. Materials Letters, v. 61, p. 2575-2578, 2007.
- Camino G, Costa L, Luda MP. Overview of Fire Retardant Mechanisms.Polym.Degrad. Stabil.1991.vol.33: p.131-154.
- Canevarollo, S. Técnicas de Caracterização de Polímeros. Artliber Editora., p. 448, 2004.
- Centro Paula Souza. Escola Técnica Estadual Cel. Fernando Febeliano da Costa. Apostila de Ensaios Tecnológicos, São Paulo.
- Carastan, J.C. Obtenção e Caracterização Reológica de Nanocompósitos de Polímeros Estirênicos. 2007.

Durmus, A.; Kasgoz, A.; Macosko, C. W. Linear low density polyethylene /clay nanocomposites. Part I: Structural characterization and quantifying clay dispersion by melt rheology. *Polymer*, n. 48, p. 4492-4502, 2007.

Duquesne, S.; Bourbigot, S.; Bras, M.; Jama, C. and Delobel, R. Use of Clay–Nanocomposite Matrixes in Fire Retardant Polyolefin-Based Intumescent Systems. *Fire Retardancy of Polymers*, n. 433, p. 239 – 247, 2009.

Dal Castel, C. Estudo sobre a compatibilizantes em nanocompósitos de polipropileno-montmorilonita. Porto Alegre/RS, 2008.

Edward D. Weil and Sergei V. Levchik Flame Retardants in Commercial Use or Development for Polyolefins. *Journal of Fire Sciences*, 2008; 26; 5.

Félix, T. Produção de compósitos e nanocompósitos de poliestireno de alto impacto com propriedades antichamas. Florianópolis/SC, 2010.

Fenimore P, Jones PGW. Mode of Inhibition Polymer Flammability. *Combust.Flame*. 1966 vol.10: p.295-301.

Gutián, R. Os polietilenos. *Plástico Moderno*, n. 257, p. 45-48, 1995.

Grassie N, Scott G. *Polymer Degradation and Stabilization*. Cambridge: Cambridge University Press, 1989.

Horrocks A.,R.; Price, D. *Fire Retardant Materials*, n. 442, p. 321 -322, 2000.

Hastie W. Molecular Basic of Flame Inhibition. *J. Res. Natl. Bur. Stand.*1973.vol.77A: p.733-754.

Hastie JW, McBee CL. Mechanistic Studies of Triphenylphosphine Oxide- poly(ethylene terephthalate) and Related Flame Retardant Systems. *Natl. Bureau of Standards Report*, 1975.NBSIR Washington, DC.p.75–741.

Jakab E, UddinMdA, Bhaskar T, Sakata Y. Thermal Decomposition os Flame-Retarded High Impact Polystyrene. J. Anal. Appl. Pyrolysis.2003. 68-69.p.83-99.

Koo JH. Polymer Nanocomposites: Processing, Characterization and Applications.United States: McGraw-Hill; 2006.

Kissel, W.J.; Han, J.H.; Meyer, J.A. In Handbook of Polypropilene and Polypropilene Composites; Karian, H. (Edit), Marcel Dekker: New York, 2003.

Koo JH. Polymer Nanocomposites: Processing, Characterization and Applications. United States: McGraw-Hill; 2006.

Levchik SV, Weil ED. Flame Retardants in Commercial Use or Development for Polyolefins. J. Fire Sciences. Jan 2008; vol.26: p.5-36.

Liu, L. M.;Qi, Z.N.; Znu, X.G.; Journal Of Aplied Polymer Scienc, 1999, 71, 133.

Lopez-Quintanilla, M. L.; Sanches-Valdez, S.; De Valle, L. F. R.; Medellin-Rodriguez, F. J. Journal of Applied Polymer Science. 2006, 100, 4748.

Law R J, Alaae M, Allchin C R, Boon J P, Lebeuf M, Lepom P, and Stern G A. Levels and trends of polybrominated diphenyl ethers and other brominated flame retardants in wildlife. Environ. Int., 29, 2003. p.757–770.

Ledur,J.G., Bianchi, O., Canto, L.B., Gonella, L.B., Zeni, M., Zattera, A.J. Desenvolvimento de Coletores Urbanos A partir da Mistura de PE/EVA. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, 2006.

Moore, Jr.; E.P.; Polipropilene Handbook. New York: Hanser. P. 115-117, 89, 90, 254, 92, 217, 218-220, 150-151, 1996.

Mouritz AP, Gibson AG. Fire Properties of Polymer Composite Materials.Netherlands: Springer; 2006.p.237-286.

Morales G, Leon RD, Acuña P, Flores RF, Robles AM. Improved Toughness in HIPS Obtained from Different Styrene/Butadiene-Graded Block Copolymers through Modification of the Polydispersity index of the PS block. *Polymer. Eng. Sci.*2006.vol 46:1333.

Melo, T. J. A.; Araújo, E. M; Oliveira, A. D. Preparação de argilas organofílicas e desenvolvimento de nanocompósitos com matriz poliméricas de polietileno e nylon 6. Parte 1: Comportamento mecânico. *Polímeros: Ciência e Tecnologia, São Carlos-SP, v. 16, n. 1, 2006.*

Morawieg, J.; Pawlak, A.; Slouf, M.; Galeski, A.; Piorkowska, E.; Krasnikowa, N. Preparation and properties of compatibilizer LDPE/organ modified montmorillonite nanocomposites. *European Polymer Journal, n. 41, p. 1115-1122, 2005.*

Morgan A. B., Bundy M.: Cone calorimeter analysis of UL-94 V-rated plastics. *Fire and Materials, 31, 257–283 (2007).*

Nunes, S. N.; Retardantes a Chama Halogenados e Não Halogenados Aplicados em Poliolefinas. Florianópolis: UFSC, 2009.

Paiva, L. B.; Morales, A.R.; Guimarães, T. R. Propriedades mecânicas de nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita organofílica. *Polímeros: Ciência e Tecnologia, São Carlos, v.16, n. 2, p. 136-140, 2006.*

Perrin-Sarazin, F., Ton-That, M.-T., Bureau, M. N., and Denault, J. Micro- and nano-structure in polypropylene/clay nanocomposites, *Polymer (2005), 46, 11624–11634*; (b) Causin, V., Marega, C., Mariog, A., and Ferrara, G. Assessing organo-clay dispersion in polymer layered silicate nanocomposites: A SAXS approach, *Polymer (2005), 46, 9533–9537.*

Rösler J, Harders H, Bäker M. Mechanical Behaviour of Engineering Materials. Berlin: Springer; 2007.

Ray SS, Okamoto M. Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: a Review from Preparation to Processing. *Progr.Polymer Science.*2003. vol.28, p.1539-1641.

Rodrigues, W. A.; Brasileiro, I. M.; Araújo, W. D.; Araújo, E. M., Neves, A. N.; De Melo, T. J. A. Desenvolvimento de nanocompósitos polipropileno/argila bentonita brasileira: I tratamento da argila e influência de compatibilizantes polares nas propriedades mecânicas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, São Carlos, v. 17, n. 3, p. 219, 227, 2007.

Simon J, Kántor T, Kozma T, Pungor E. Thermal Analysis of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Organohalide-Based Flame Retardants Including Atomic Absorption Detection of the Evolved Species. *J. Thermal Analysis*, 1982. vol.25: p.57-77.

Song, Yi-Hu; X. B; Zheng Q.; Yang H.M. Preparation of exfoliated low-density polyethylene/montmorillonite nanocomposites through melt extrusion. *Chem. Res. Chinese U.*, v. 22, p. 383-387, 2006.

Santos, K. S.; Avaliação das propriedades finais dos nanocompósitos de polipropileno com diferentes argilas organofílicas. Dissertação de mestrado. UFRGS. 2007.

Si M., Zaitsev V., Goldman M., Frenkel A., Peiffer D. G., Weil E. D., Sokolov J. C., Rafailovich M. H.: Self-extinguishing polymer/organoclay nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, **92**, 86–93 (2007).

Tjong, S.C. Structural and Mechanical Properties of Polymer Nanocomposites, *Materials Science and Engineering*, 53(3–4): 73–197, 2006.

Timochenco, L., Grassi, V. G., Pizzol, M. Dal, Costa, J.M., Castellares, L. G., Sayer, C., Machado, R. A. F., Araújo, P. H. H., Swelling of organoclays in styrene. Effect on flammability in polystyrene nanocompósitos, *Express Polymer Letters* Vol.4, No.8 (2010) 500–508

Vaia, R. A; Ishi, J; Giamellis; E. P.; *Chemistry Of Materials*, 1993, 5,1694.

Xiaomin, Z.; Zhiui, Y.; Jinghua, Y; *Intern. J. Polymeric Mater.* V. 33, p. 167-175, 1996.

Zanetti, M.; Camino, G.; Reichert, P.; Mullhaupt, R. Macromolecular Rapid Communications. 2001, 22, 176.

Wit CA. An overview of brominated flame retardants in the environment. Chemosphere. 2002.vol.46: p.583-624.

Weber R, Kuch B. Relevance of BFRs and Thermal Conditions on the formation pathways of Brominated and Brominated-chlorinated Dibenzodioxins and Dibenzofurans. Environment International, 2003. vol.29:p.699-710.

Wendhausen PAP, Rodrigues GV, Marchetto O. Análises Térmicas. UFSC, 2002.

Waschburger, R.,M.; Compósito de Polipropileno com Nanocarga, Porto Alegre/RS, 2006.