



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA



Jônatan Josué Anton

**Avaliação térmica, mecânica e morfológica de incorporação de nanopartícula  
de sílica coloidal em matriz de poli(etileno-co-acetato de vinila)**

Porto Alegre, 2009



Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Instituto de Química



**Avaliação térmica, mecânica e morfológica de incorporação de nanopartícula de sílica coloidal em matriz de poli(etileno-co-acetato de vinila)**

Jônatan Josué Anton

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

**Orientadora:** Profa. Dra. Raquel Santos Mauler

Porto Alegre, novembro de 2009

## RESUMO

Neste trabalho foram incorporados nanopartículas de sílica coloidal em matriz de poli(etileno-co-acetato de vinila), através do uso do método de intercalação no estado fundido em câmara de mistura. As seguintes concentrações %/m da nanocarga coloidal adicionadas na matriz de EVA foram avaliadas: 1% (amostra 1L), 3% (3L), 5% (5L) e 10 % (10L). Para efeito de comparação, também foram obtidas amostras com 3% de nanocarga de sílica sólida (3S) e outras com 3% de nanocarga de sílica coloidal em meio aquoso mais 3% de compatibilizante polietileno grafitizado com anidrido maléico (PE-g-MA), amostra (3LC). Processou-se também o EVA puro ( $V_P$ ) para que se pudesse estudar o efeito do processamento nas propriedades do polímero. Foram analisadas a influência de adição da nanocarga na forma líquida ou sólida e seus diferentes teores adicionados, com ou sem adição de compatibilizante sobre as propriedades morfológicas, térmicas e mecânicas dos materiais. As técnicas utilizadas foram análise termogravimétrica (TGA), calorimetria diferencial de varredura (DSC), microscopia eletrônica de Varredura (SEM) e ensaio mecânico de tração. Os resultados dos ensaios de tração mostraram que a amostra 10L apresentou melhor valor para o módulo elástico entre as amostras e os piores resultados para deformação máxima e tensão na ruptura. O inverso ocorreu com a amostra 1L. Para a termogravimetria, as duas faixas de temperatura de degradação das amostras obtidas encontram-se entre 365 e 370 °C e entre 481 e 484°C. A adição de PE-g-MA mostrou pouca eficiência como compatibilizante nas condições experimentais estudadas. As análises de DSC mostraram o mesmo tipo de comportamento térmico para todas as amostras. As micrografias obtidas por SEM, indicam formação de compósitos convencionais.

**Palavras-chave:** EVA; sílica coloidal; nanocompósitos.

**Área de conhecimento:** Química, polímeros.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1- PRODUTOS FABRICADOS COM UTILIZAÇÃO DE COPOLÍMERO EVA. ....	12
FIGURA 2 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA QUÍMICA DO EVA (VA INDICA OS GRUPOS ACETATO DE VINILA) [7].....	13
FIGURA 3- REPRESENTAÇÃO DA UNIDADE REPETITIVA DO COPOLÍMERO DE EVA [9]. ....	14
FIGURA 4 - VARIAÇÃO DA $T_M$ E $T_C$ VERSUS TEOR DE ACETATO DE VINILA [10]. ....	15
FIGURA 5 - DEPENDÊNCIA DO TAMANHO DA PARTÍCULA COM A TRANSPARÊNCIA DA DISPERSÃO [14].....	17
FIGURA 6 - REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA DA PARTÍCULA DE SÍLICA AMORFA. ....	17
FIGURA 7 - ESTABILIDADE DO SISTEMA SÍLICA COLOIDAL/ÁGUA EM RELAÇÃO AO PH E CONCENTRAÇÃO DE SOLUÇÕES SALINAS.....	18
FIGURA 8 - REPRESENTAÇÃO DA PARTÍCULA DE SÍLICA COLOIDAL EM PH IDEAL. ....	18
FIGURA 9 - ESTRUTURA MOLECULAR PE-G-MA. ....	19
FIGURA 10 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA CÂMARA DE MISTURA HAAKE P600. ....	21
FIGURA 11 – CORPO DE PROVA TIPO V PARA ENSAIO DE TRAÇÃO ADAPTADO DA NORMA ASTM D-638. ....	24
FIGURA 12 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DA SÍLICA NALCO. ....	25
FIGURA 13 - MICROGRAFIA DE SÍLICA COM AMPLIAÇÃO DE 90X, 350X E 2700X. ....	26
FIGURA 14 – COMPORTAMENTO DE FUSÃO DAS AMOSTRAS CONTENDO SÍLICA COLOIDAL ADICIONADA NA FORMA LÍQUIDA NA CÂMARA DE MISTURA. ....	27
FIGURA 15 – COMPORTAMENTO DE FUSÃO DAS AMOSTRAS 3L, 3LC E 3S ..... 28	28
FIGURA 16 - FOTOGRAFIA DOS COMPÓSITOS OBTIDOS.....	28
FIGURA 17 – COMPORTAMENTO DOS CORPOS DE PROVA NO ENSAIO DE RESISTÊNCIA A TRAÇÃO. ....	29
FIGURA 18 – RESULTADO DE TENSÃO VERSUS DEFORMAÇÃO DAS AMOSTRAS V E VP. ....	30
FIGURA 19 – VALORES DE TENSÃO MÁXIMA DE RUPTURA PARA AMOSTRAS DE EVA ADICIONADO DE CARGA LÍQUIDA EM DIFERENTES TEORES. ....	31
FIGURA 20 – VALORES DE DEFORMAÇÃO NA RUPTURA PARA AMOSTRAS DE EVA ADICIONADO DE CARGA LÍQUIDA EM DIFERENTES TEORES. ....	32
FIGURA 21- VALORES DE MÓDULO ELÁSTICO PARA AMOSTRAS DE EVA ADICIONADO DE CARGA LÍQUIDA EM DIFERENTES TEORES. ....	32
FIGURA 22 - VALORES DE TENSÃO VERSUS DEFORMAÇÃO PARA AS AMOSTRAS VP, 3L, 3S E 3LC.....	33
FIGURA 23- DEFORMAÇÃO NA RUPTURA PARA AMOSTRAS DE EVA ADICIONADO DE CARGA LÍQUIDA EM DIFERENTES TEORES. ....	34
FIGURA 24- TENSÃO MÁXIMA NA RUPTURA PARA AMOSTRAS DE EVA 3L, 3S E 3LC. ....	34
FIGURA 25 - MÓDULO PARA AMOSTRAS DE EVA ADICIONADO DE CARGA LÍQUIDA EM DIFERENTES TEORES.....	34
FIGURA 26 - TERMOGRAMA DAS AMOSTRAS DE EVA ADICIONADO DE CARGA LÍQUIDA EM DIFERENTES TEORES..	35
FIGURA 27 - TERMOGRAMA DAS AMOSTRAS DE EVA COM 3% DE SÍLICA NA FORMA LÍQUIDA (3L), SÓLIDA (3S) E LÍQUIDA + ADIÇÃO DE 3% DE COMPATIBILIZANTE (3LC).....	36
FIGURA 28 - COMPORTAMENTO TÉRMICO DE FUSÃO DAS AMOSTRAS OBTIDAS UTILIZANDO SÍLICA EM SUSPENSÃO. ....	39

FIGURA 29 - COMPORTAMENTO TÉRMICO DE FUSÃO DAS AMOSTRAS 3L, 3S E 3LC. ....	39
FIGURA 30 - TERMOGRAMA DE DSC DE CRISTALIZAÇÃO PARA O EVA E OS NANOCOMPÓSITOS. ....	40
FIGURA 31 - TERMOGRAMA DE DSC DE CRISTALIZAÇÃO PARA O EVA E OS NANOCOMPÓSITOS. ....	40
FIGURA 32 – RELAÇÃO ENTRE OS VALORES DE ENTALPIA DE CRISTALIZAÇÃO OBTIDOS PELA ANÁLISE DE DSC PARA AS AMOSTRAS DOS NANOCOMPÓSITOS. ....	42
FIGURA 33 - RELAÇÃO ENTRE $T_c$ , $T_m$ , $\Delta H_c$ E $\Delta H_m$ DAS AMOSTRAS ANALISADAS POR DSC. ....	42
FIGURA 34 - MICROGRAFIA DOS COMPÓSITOS OBTIDOS, AMOSTRAS: A) 1L, B) 5L E C) 10L. ....	43
FIGURA 35 - MICROGRAFIA DOS COMPÓSITOS OBTIDOS, AMOSTRAS: D) 3L, E) 3LC E F) 3S. ....	44

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - APLICAÇÃO DO EVA EM FUNÇÃO DO TEOR DE VAC E ÍNDICE DE FLUIDEZ [10]. .....	14
TABELA 2 - PROPRIEDADES E CARACTERÍSTICAS DO EVA CONFORME VARIAÇÃO DE TEOR DE VAC [10]. .....	15
TABELA 3 - VALORES DE TENSÃO E DEFORMAÇÃO DAS AMOSTRAS V E VP. ....	30
TABELA 4 – VALORES OBTIDOS DO ENSAIO DE TRAÇÃO PARA AMOSTRAS VP,1L, 3L, 5L,10L.....	31
TABELA 5 – DEFORMAÇÃO NA RUPTURA, TENSÃO MÁXIMA E MÓDULO PARA AS AMOSTRAS 3L, 3LC E 3S.....	33
TABELA 6 – PERDA DE MASSA DAS AMOSTRAS DEVIDO A DEGRADAÇÃO POR CALOR. ....	36
TABELA 7 - TEMPERATURAS OBTIDAS NA DEGRADAÇÃO A 10% E 50%. ....	37

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>8</b>
1.1.	OBJETIVO.....	8
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>9</b>
2.1.	COMPÓSITOS .....	9
2.1.1.	<i>Nanocompósitos</i> .....	9
2.2.	POLÍMEROS .....	11
2.2.1.	<i>Poli(etileno-co-acetato de vinila)</i> .....	12
2.3.	NANOCARGAS .....	15
2.3.1.	<i>Sílica Coloidal</i> .....	16
2.3.2.	<i>Estabilidade de nanopartículas de sílica coloidal</i> .....	17
2.3.3.	<i>Compatibilização entre polímero e carga</i> .....	18
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>20</b>
3.1.	MATERIAIS.....	20
3.2.	OBTENÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS DE EVA.....	20
3.3.	TÉCNICAS UTILIZADAS .....	22
3.3.1.	<i>Difração de raio-X</i> .....	22
3.3.2.	<i>Termogravimetria</i> .....	22
3.3.3.	<i>Calorimetria de Varredura Diferencial</i> .....	23
3.3.4.	<i>Ensaio de resistência à tração</i> .....	23
3.3.5.	<i>Microscopia eletrônica de varredura</i> .....	24
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>25</b>
4.1.	CARACTERIZAÇÃO DA SÍLICA .....	25
4.2.	REOMETRIA DE TORQUE .....	26
4.3.	ENSAIO DE RESISTÊNCIA A TRAÇÃO.....	29
4.4.	TERMOGRAVIMETRIA .....	35
4.5.	CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA .....	38
4.6.	MICROGRAFIA DOS NANOCOMPÓSITOS OBTIDOS .....	43
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>45</b>
<b>6</b>	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>46</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A aplicação de nanopartículas como cargas em polímeros é interessante, pelo fato destas apresentarem propriedades distintas dos materiais macrocristalinos quimicamente análogos. Conforme a aplicação pretendida para o nanocompósito, podem ser usados diversos tipos de cargas que diferem entre si, por exemplo, nas propriedades morfológicas ou em propriedades como a resistência térmica e mecânicas.

Neste trabalho será abordado a adição de uma nanocarga comercial de baixo custo (sílica coloidal) à um polímero de grande importância no setor industrial local, o poli(etileno-co-acetato de vinila). Pretende-se com isto, estudar as propriedades finais dos nanocompósitos obtidos e por consequência a interação e compatibilidade entre estes dois componentes.

Os capítulos desta monografia, apresentam sucintamente uma revisão bibliográfica sobre os tópicos relacionados aos materiais envolvidos e suas peculiaridades. Após será descrito a metodologia de preparo das amostras e detalhes das análises são descritos. Na seqüência, os resultados obtidos são discutidos e suas respectivas conclusões são apresentadas.

### 1.1.OBJETIVO

Esse trabalho tem como objetivos:

- a) Preparar nanocompósitos de poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA) e dióxido de silício (sílica coloidal em meio aquoso e na forma sólida).
- b) Avaliar as características morfológicas e propriedades térmicas e mecânicas dos nanocompósitos utilizando técnicas instrumentais específicas.
- c) Interpretar dados obtidos e inferir sobre compatibilidade entre nanocarga e polímero.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. COMPÓSITOS

Compósitos são materiais híbridos que possuem pelo menos dois componentes imiscíveis (mistura heterogênea). A combinação sinérgica de ambos constituintes pode fornecer características interessantes ao material, tais como propriedades mecânicas e térmicas intermediárias entre as propriedades dos componentes unitários [1,2]. Componentes de compósitos com destaque especial são polímeros (matriz) e cargas (fase de reforço) [3]. A interação na interface entre ambos tem um papel determinante nas propriedades e no desempenho dos compósitos, quando na sua aplicação.

Os compósitos são facilmente encontrados no cotidiano. Eles são amplamente utilizado em diversos setores como o automobilístico, de alimentos, vestuários, da construção civil, de tintas e revestimentos, de eletrodomésticos e na fabricação de dispositivos e sistemas em geral.

#### 2.1.1. Nanocompósitos

Os nanocompósitos, assim como os compósitos tradicionais, possuem as mesmas definições teóricas, materiais formados por uma fase contínua (podendo ser uma matriz polimérica, metálica ou cerâmica) e uma descontínua, formada pelas partículas de carga dispersa na matriz. Contudo, nanocompósitos devem apresentar a carga com pelo menos uma de sua dimensão na escala nanométrica,  $10^{-9}$  metros, mais precisamente entre 1 e 100 nm [4] Devido ao fato do tamanho de partícula ser diferenciado, entre os compósitos e os nanocompósitos, o comportamento previsto para as propriedades esperadas podem alterar-se drasticamente. Alguns exemplos importantes destas alterações são: materiais isolantes que se transformam em condutores, inertes em reativos e opacos em transparentes. Estes fatos podem ser explicados levando em consideração a grande razão de aspecto da nanopartícula, o que aumenta sua área superficial, que é da ordem  $700 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  para a argila montmorilonita, por exemplo. Por este motivo, maior é o número de átomos que

estarão dispostos na superfície da partícula e assim, poderão interagir com maior intensidade com a matriz, proporcionando características únicas devido a sua morfologia (estrutura) controlada. Como vantagem na utilização de nanocargas em matriz polimérica, se destacam melhorias nas propriedades mecânicas e térmicas da matriz, com pequeno teor da nanopartícula, geralmente inferiores a 5%. Para se obter o mesmo efeito com cargas convencionais, no caso cargas com tamanho micrométrico, é necessário usualmente teores entre 30 e 50% [5].

Estes materiais possuem baixa densidade e são facilmente fabricados por processos de fabricação de polímeros para a utilização em aplicações que exigem esta característica, como por exemplo, na área de engenharia espacial.

Na síntese ou na fabricação dos nanocompósitos, se busca uma distribuição uniforme da carga na matriz polimérica e uma boa adesão na interface entre ambos os componentes. Para a obtenção dos mesmos, usualmente utiliza-se um os seguintes métodos [4]:

- Polimerização “in situ”: as nanocargas são adicionadas ao monômero líquido e posteriormente inicia-se a polimerização através do uso de calor, iniciador ou catalisador. Esta estratégia de preparação de nanocompósitos faz uso das técnicas de síntese de polímeros como polimerização em suspensão, polimerização em emulsão e polimerização em massa.

- Intercalação em solução: um solvente é utilizado para promover a dispersão das cargas e solubilização do polímero. Posteriormente este solvente é evaporado e o nanocompósito é formado. Esta técnica geralmente é utilizada para preparação de nanocompósitos com argilas multicamadas, como por exemplo a montmorilonita. As propriedades mecânicas e térmicas obtidas pelo material dependem diretamente do grau de distribuição das nanocargas na matriz, podendo estas estarem dispersas na forma intercalada ou esfoliada.

- Intercalação no estado fundido: Consiste em misturar polímero e nanocarga numa temperatura superior ao ponto de fusão do polímero. É uma técnica que minimiza o custo para implantação por ser compatível com outros métodos de transformação de polímeros na indústria, como por exemplo o processamento em extrusora de dupla rosca. Apresenta ainda a vantagem de não

utilizar solventes orgânicos voláteis, sendo assim um método mais ecologicamente favorável.

Atualmente, para o desenvolvimento de novos materiais, os pesquisadores utilizam a combinação destes métodos.

## 2.2. POLÍMEROS

Polímeros são macromoléculas naturais ou sintéticas formadas pela união de unidades fundamentais chamadas monômeros, repetidamente, formando assim longas cadeias [3]. O tipo de monômero utilizado, a massa molar e a morfologia da estrutura da cadeia são os aspectos principais que conferem uma série de características aos polímeros. Materiais poliméricos apresentam usualmente baixa densidade, baixa resistência à temperatura, baixa condutividade elétrica e térmica, exceto alguns polímeros especiais.

Os polímeros são subdivididos entre 2 grupos básicos, os termoplásticos e os termofixos [3]. Os polímeros termofixos possuem fortes ligações entre as cadeias, reticulados, e não permitem o deslizamento da mesma, fazendo com que o material uma vez solidificado não possa ser novamente remoldado através de processos convencionais de moldagem.

Polímeros denominados termoplásticos podem ser fundidos com aplicação de calor, o que permite a moldagem destes a partir da utilização de pressão. Quando resfriados, tais polímeros retomam a sua rigidez inicial. O comportamento desse tipo de polímero viabiliza a produção em larga escala de artefatos através de meios como a extrusão e a moldagem por injeção. Alguns exemplos desse tipo de polímero são o polietileno, polipropileno, poli(cloreto de vinila), poli(metacrilato de metila), politetrafluoretileno e o poli(etileno-co-acetato de vinila).

### 2.2.1. Poli(etileno-co-acetato de vinila)

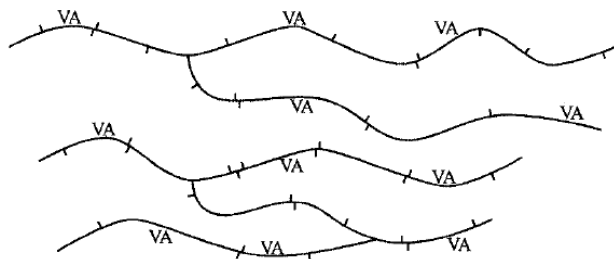
O poli(etileno-co-acetato de vinila), conhecido como EVA, é uma importante matéria-prima na indústria nacional, onde é utilizado na confecção de equipamentos esportivos, brinquedos flexíveis, filmes para agricultura, para fabricação de embalagens e de componentes para o setor de comunicação [6]. Este copolímero também apresenta sua importância no setor industrial local, pois é utilizado na confecção de vestuários e de calçados, Figura 1, especialmente na fabricação de palmilhas, solados e na formulação de adesivos termofusíveis.

O EVA é um termoplástico da família das oleofinas; composto de uma fase cristalina contendo unidades metilênicas, uma região interfacial com segmentos metilênicos e segmentos de acetato de etila (VAc), e uma fase amorfa, com segmentos metilênicos e unidades de acetato de VAc.



Figura 1- Produtos fabricados com utilização de copolímero EVA.

O EVA é obtido pela copolimerização de monômero apolar etileno e de monômero polar acetato de vinila, com sua distribuição aleatória na cadeia polimérica conforme pode ser visto na Figura 2, e é produzido em sistemas de alta pressão, 200 a 1000 bar, e temperatura entre 150° e 350°C [7].



**Figura 2 - Representação esquemática da estrutura química do EVA (VA indica os grupos acetato de vinila) [7].**

Na Figura 3, estão representados a estrutura química dos 2 monômeros que participam da polimerização para obtenção do copolímero de poli(etileno-co-acetato de vinila).

O teor de acetato de vinila em EVA usualmente varia entre 5 a 60%, dependendo da aplicação a qual se destina.

As propriedades do EVA dependem principalmente da massa molar e do teor de acetato de vinila da cadeia polimérica [8]. A Tabela 1 apresenta o tipo de aplicação na indústria a qual se destina o EVA em função do teor de acetato de vinila (VAc) e o índice de fluidez do mesmo.

A modificação do etileno pelo acetato de vinila aumenta a flexibilidade e a transparência do material. O EVA possui excelente tenacidade a baixas temperaturas com temperatura frágil abaixo de -100°C [6]. A Tabela 2 traz informações sobre a tendência das propriedades do EVA conforme o teor de VAc.

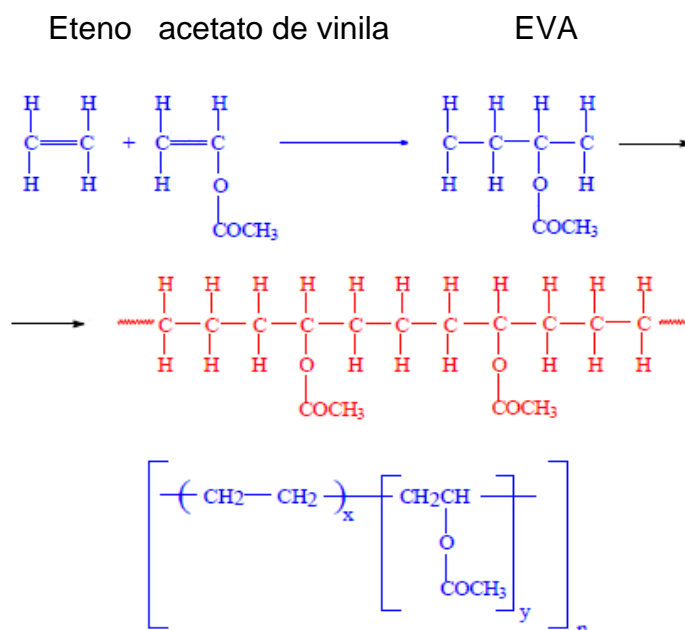


Figura 3- Representação da unidade repetitiva do copolímero de EVA [9].

Com o aumento do teor de VAc na cadeia polimérica, a cristalinidade do polímero diminui e a polaridade aumenta. Isso resulta na redução da rigidez, redução da dureza superficial, aumento da transparência, maior resistência a intempéries, maior resistência a baixas temperaturas [10].

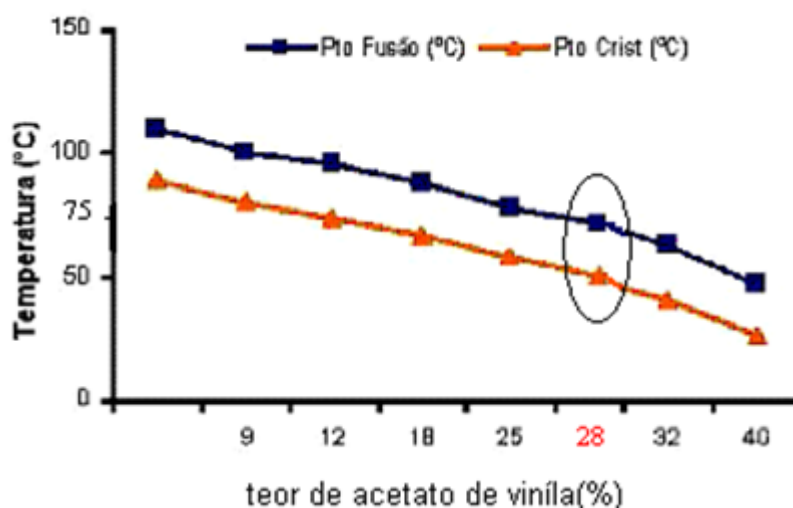
Tabela 1 - Aplicação do EVA em função do teor de VAc e índice de fluidez [10].

Processamento/Aplicação	MFI (g.10 min <sup>-1</sup> )	Acetato de Vinila (%)
Sopro e extrusão	0,32	2,5
Extrusão e injeção	2	9
Extrusão e sopro	0,3	12
Sopro	2	17
Extrusão e injeção	2,5	18
Injeção e <i>Hot Melt</i>	8	18
<i>Hot Melt</i>	150	20
Injeção e Extrusão	6,6	28
Injeção e <i>Hot Melt</i>	25	28

Tabela 2 - Propriedades e características do EVA conforme variação de teor de VAc [10].

Teor de Acetato de Vinila:			
↑	Resistência ao impacto	Ponto de amolecimento	↓
	Flexibilidade	Dureza	
	Transparência	Módulo elástico	
	Índice de Fluidez	Cristalinidade	
	Densidade	Resistência à tração	
	Adesividade	Rigidez	
	Alongamento na ruptura	Encolhimento	

A Figura 4 apresenta a tendência de variação da temperatura de fusão e de cristalização do copolímero em função do teor de acetato de vinila. Observa-se uma diminuição da  $T_c$  e da  $T_m$  em função do aumento do teor de VAc. Em destaque encontra-se os valores esperados para estas características físico-químicas, para o EVA presente neste trabalho.

Figura 4 - Variação da  $T_m$  e  $T_c$  versus teor de acetato de vinila [10].

Copolímeros de EVA com até 30% de VAc geralmente apresentam propriedades predominantemente termoplásticas. Com teores superiores a este patamar, o copolímero apresenta comportamento elastomérico [11].

### 2.3. NANOCARGAS

A utilização de cargas em matriz polimérica com a função de melhorar propriedades mecânicas, térmicas, ópticas, magnéticas ou elétricas vem sendo

amplamente estudada nas últimas décadas. Com a evolução da tecnologia nos processos de fabricação de novos materiais, houve o surgimento de diferentes tipos de nanocargas empregadas na área de polímeros. Estas proporcionam características únicas à matriz devido a sua morfologia (estrutura) controlada, pequeno volume e por conseqüência grande área superficial.

Pode se classificar as nanocargas, de acordo com o número de dimensões que ela possui na escala nanométrica, nos seguintes grupos [12]:

- lamelares: uma das três dimensões da partícula de reforço é na escala nanométrica. Ex: grafite e argilas (montmorilonita).

- fibrosas: duas dimensões nanométricas. Ex: nanowiskers de celulose, nanotubos de carbonos.

- Isodimensionais ou esféricas: todas dimensões encontram-se na escala nanométrica. Ex: nanopartículas metálicas, negro de fumo e nanocarga de sílica.

### 2.3.1. **Sílica Coloidal**

Utiliza-se o termo sílica coloidal para uma suspensão de aglomerados amorfos de partículas de dióxido de silício, com tamanho entre 1 e 1000 nm e tipicamente na forma esférica, dispersa em fase líquida (geralmente água ou álcoois). Podem apresentar mono ou polidispersão no tamanho dos aglomerados. Esta suspensão apresenta geralmente concentração de sólidos entre 5 e 40% , densidade entre 1,3 e 2,3 g.cm<sup>-3</sup> e pH entre 7 e 10,5 [13]. As cores das suspensões variam de transparente a branca, dependendo do tamanho e do teor das partículas (Figura 5).

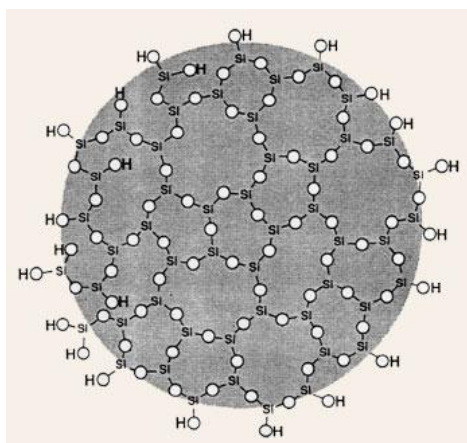
Muitas são as aplicações para a sílica coloidal, destacando-se uso desta para fabricação de moldes para peças em indústrias e de agentes abrasivos, no processamento de papel, Auxiliar em formulações de surfactantes e em formulações para concreto de construção civil [14].





**Figura 5 - Dependência do tamanho da partícula com a transparência da dispersão [14].**

Na superfície da partícula de sílica, Figura 6, encontra-se hidroxilas que lhe conferem polaridade acentuada e fazem com que seja possível estabelecer ligações de hidrogênio entre esta carga e o polímero EVA, por exemplo.



**Figura 6 - Representação da estrutura da partícula de sílica amorfa.**

### 2.3.2. Estabilidade de nanopartículas de sílica coloidal

O pH da suspensão é aspecto extremamente relevante para a sua estabilização, Figura 7, das nanocargas no meio aquoso. Abaixo de pH 7 as partículas de nanosílica coloidal encontram-se agregadas, formando gel. Na faixa de pH entre 7.5 e 10.5 as partículas encontram-se em suspensão. As hidroxilas do meio básico abstraem os hidrogênios do grupo silanol (Si-OH), formando água. Sendo assim, a superfície da nanocarga apresenta grupos  $\text{-Si-O}^-$  com carga negativa, que evitam a aglomeração e precipitação das nanopartículas. Normalmente às suspensões são adicionados sais ou óxidos (comumente NaO) para estabilização eletrostática desta carga, Figura 8. Em meio alcalino, acima de

pH 10.5, o dióxido de silício apresenta-se dissociado na forma de ânions  $\text{HSiO}_3^-$  e  $\text{SiO}_3^{2-}$ .

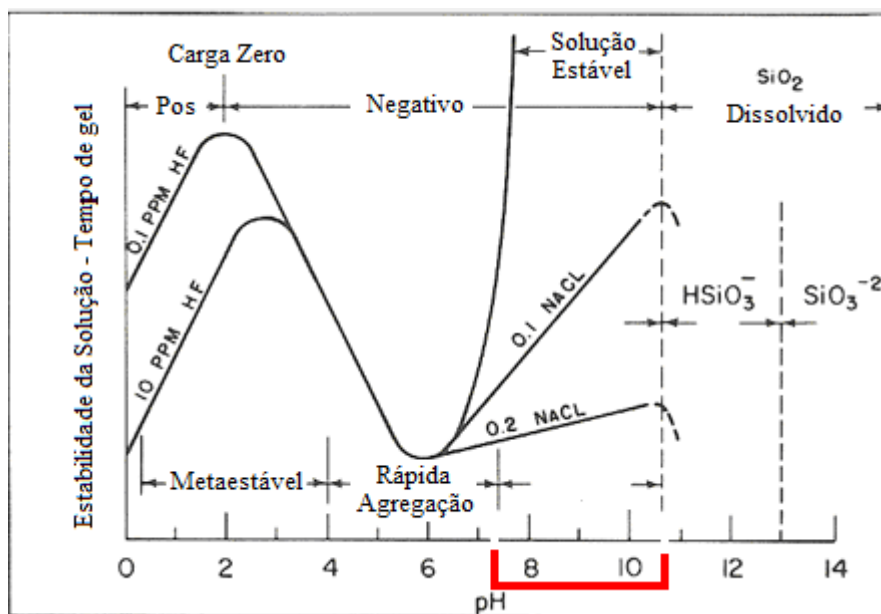


Figura 7 - Estabilidade do sistema sílica coloidal/água em relação ao pH e concentração de soluções salinas.

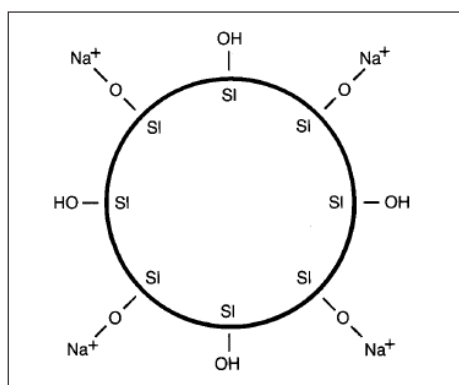
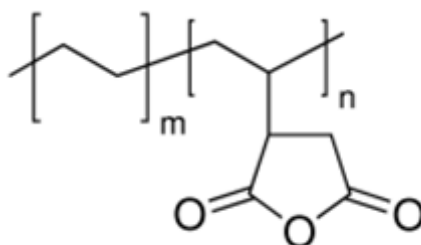


Figura 8 - Representação da partícula de sílica coloidal em pH ideal.

### 2.3.3. Compatibilização entre polímero e carga

Muitos trabalhos [15,16] sugerem funcionalização de cargas para otimizar sua interação com o polímero. Outra técnica sugerida quando se pretende intensificar a interação entre polímero e carga é a utilização de compatibilizantes no

processamento de nanocompósitos, como por exemplo o polietileno graftizado com anidrido maléico (PE-g-MA), Figura 9. Estes compatibilizantes são moléculas que possuem em sua estrutura parte polar que podem realizar ligações de hidrogênio com cargas inorgânicas e parte apolar que interage com o polímero através de forças de Van der Waals. No presente trabalho utilizou-se PE graftizado com anidrido maléico para avaliar sua eficiência como compatibilizante entre sílica coloidal e EVA. Os oxigênios presente na estrutura do compatibilizante apresentam afinidade pelos grupos hidroxilas existente na superfície da sílica e a cadeia carbônica apresenta afinidade pela cadeia olefínica do polímero [16].



**Figura 9 - Estrutura molecular PE-g-MA.**

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1. MATERIAIS

Para a realização do trabalho foram utilizados os seguintes materiais:

Poli(etileno-co-acetato de vinila) com nome comercial de HM2528, fornecido pela Brasken S.A; resina com teor de acetato 28% m/m, índice de fluidez de 25g/10 min (190°C/2,16 Kg), ponto de fusão 75° e densidade de 0,95 g/cm<sup>3</sup> (23 °C).

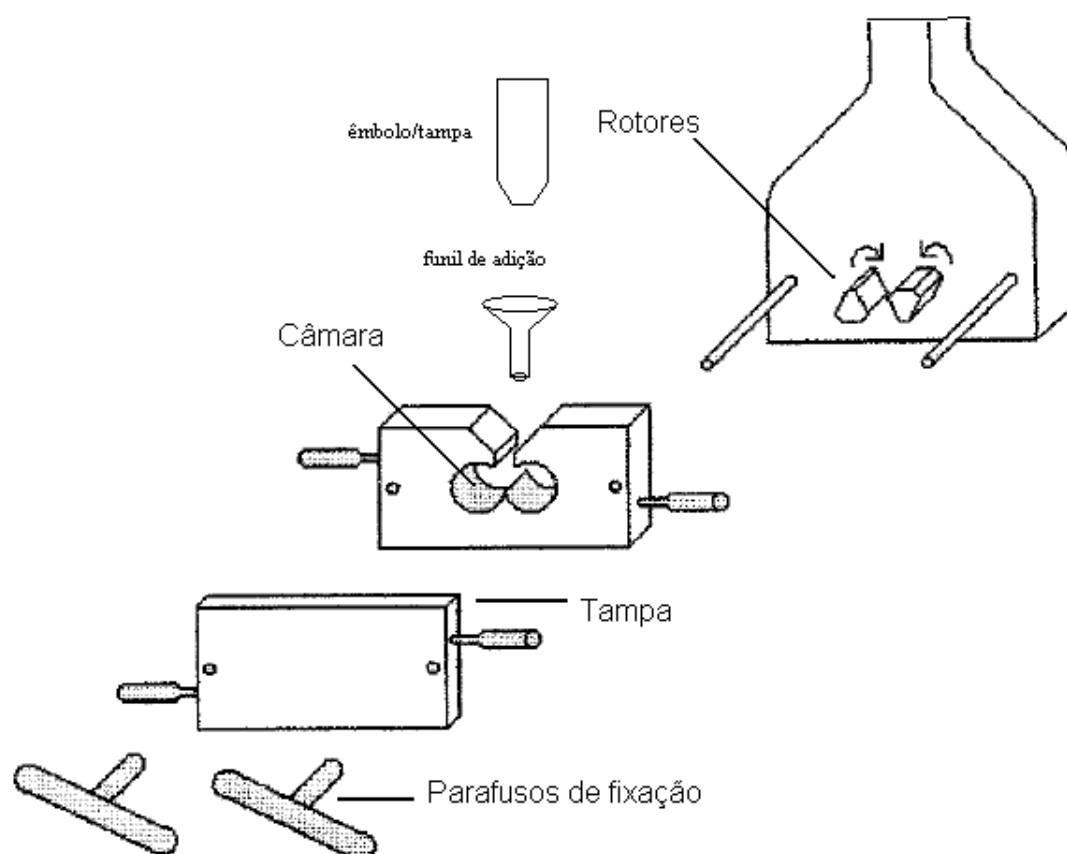
Dióxido de silício (nanosílica coloidal) fornecida pela Empresa Magnesita S.A, fabricada pela multinacional Nalco sob o código 00BZL021; partícula amorfa de tamanho de partícula 13 nm, teor de sílica de 40% m/m , área superficial 230 m<sup>2</sup>/grama, peso específico 1,31, pH da suspensão de 10,1.

Poli(etileno) graftizado com anidrido maléico marca Aldrich, massa molar 15.000, teor de 0.4 % anidrido maleico m/m, índice de fluidez 4200 g.10 min<sup>-1</sup> ( 190 °C / 2,16Kg), temperatura de fusão 80°C, densidade 0,90 g.cm<sup>-3</sup> à 25°C.

#### 3.2. OBTENÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS DE EVA

Para estudo das propriedades dos nanocompósitos foram selecionados 4 diferentes teores de nanocargas de sílica coloidal em meio aquoso com concentração m/m de 1% (amostra 1L), 3% (3L), 5% (5L) e 10 % (10L) para adição na matriz de EVA. Para efeito de comparação, também foram confeccionados nanocompósitos com 3% m/m de nanocarga de sílica sólida (3S) e com 3% de nanocarga de sílica coloidal em meio aquoso mais 3% de compatibilizante polietileno graftizado com anidrido maléico (PE-g-MA) (3LC). Processou-se também o EVA puro (VP) para que se pudesse estudar o efeito do processamento nas propriedades do polímero e para a comparação com os nanocompósitos.

Todos nanocompósitos foram obtidos através da utilização de câmara de mistura Haake Rheomix 600p, com rotores tipo roller. A Figura 10 mostra a visão tridimensional das partes internas da câmara de mistura haake.



**Figura 10 - Representação esquemática da câmara de mistura haake p600.**

As condições de processamento foram: temperatura 120°C sendo esta escolhida por ser superior a fusão do polímero e ao ponto de ebulição da água que é o solvente da nanocarga, rotação dos rotores 40 rpm pelo tempo de 10 minutos. Estes parâmetros foram definidos como ideais após testes preliminares. Foram produzidas bateladas de 45 g de cada nanocompósito, devido a esta ser a capacidade máxima de produção do equipamento. Realizou-se então um ciclo completo de processamento nas condições experimentais definidas utilizando apenas polímero sem adição de carga para avaliar o intervalo de tempo mais adequado para adição da mesma. Conforme dados obtidos do reômetro de torque para o polímero virgem, concluiu-se que após cerca de 2 minutos o valor do torque exercido pelos rotores se apresentava no mínimo indicando que a massa de polímero adicionada já se encontrava fundida, podendo assim promover uma melhor incorporação da nanocarga na matriz.

Quantidade suficiente de amostra foi separada para ensaios de propriedades térmicas e de caracterização morfológica. Foram confeccionados corpos de prova

tipo gravata conforme a norma ASTM D638 [17], corpo de prova tipo V, em injetora Thermo Scientific Haake minijet II. As condições de injeção determinadas como ideais para os nanocompósitos após testes preliminares foram: temperatura de cilindro de fusão da amostra de 120°C por 5 minutos, temperatura do molde do corpo de prova de 30°C, pressão de injeção de 200 bar por 4 segundos e pressão de pós injeção de 160 bar com tempo de recalque de 5 s.

### 3.3. TÉCNICAS UTILIZADAS

#### 3.3.1. Difração de raio-X

Esta técnica é comumente utilizada para estudos morfológicos em materiais que possuem estrutura cristalina. Com o espalhamento coerente de radiação X e utilizando a lei de Bragg, é possível determinar as distâncias interplanares (plano de reflexão) do material de interesse [18].

Foi realizado apenas difratograma da nanocarga de sílica seca à 100°C por 24 hs. O equipamento utilizado foi Siemens D500 no modo reflexão, com radiação incidente de Cu K $\alpha$  com filtro de onda de 1.54 Å. Os dados foram coletados numa faixa angular entre 5 e 90 °, com ângulo de passo de 0,05°s<sup>-1</sup>.

#### 3.3.2. Termogravimetria

Esta técnica de análise térmica traz informações sobre a variação da massa da amostra em função do aumento da temperatura em atmosfera inerte ou oxidante [19] utilizando para isso uma termobalança. O termograma permite obter a temperatura de desidratação, combustão, oxidação e principalmente sobre a degradação do material submetido à taxa de aquecimento constante.

As análises foram realizadas em um equipamento T.A modelo Q-50. Foram utilizadas em torno de 10,0 mg da amostra em forma de filme e analisada a partir da

temperatura ambiente até 700°C com velocidade de aquecimento de 20°C.min<sup>-1</sup> sob atmosfera de nitrogênio.

### 3.3.3. Calorimetria de Varredura Diferencial

Os parâmetros analisados nesta técnica de análise térmica são a variação da entalpia de uma amostra em função da variação temperatura. Com a utilização de DSC é possível avaliar algumas propriedades dos nanocompósitos como: temperatura de fusão ( $T_m$ ) e de cristalização ( $T_c$ ) do polímero, temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e variação da entalpia de fusão e cristalização [19].

As análises térmicas por calorimetria de varredura diferencial foram realizadas no equipamento TA instruments modelo Thermal Analyst 2100. Foram utilizados em torno de 7 mg de amostra em forma de filme para a realização do ensaio. As análises foram realizadas de -30 a 180°C a uma taxa de 10°C.min<sup>-1</sup>. Os dados obtidos foram retirados do segundo ciclo de aquecimento para retirada da história térmica do material.

### 3.3.4. Ensaio de resistência à tração

A máquina de ensaios universais é utilizada para avaliar algumas propriedades mecânicas de materiais. Alguns dados importantes que podem ser extraídas dos resultados do ensaio de tração: comportamento do material frente a deformação por tração, módulo elástico, tensão máxima de ruptura e alongação máxima de um corpo de prova padrão, gravata tipo V (confeccionado conforme adaptação da norma ASTM D638, Figura 11). Os testes foram realizados nas seguintes condições: velocidade de tração 50 mm.min<sup>-1</sup> em máquina de ensaio EMIC DL 10.000 com célula de carga de 500 N.

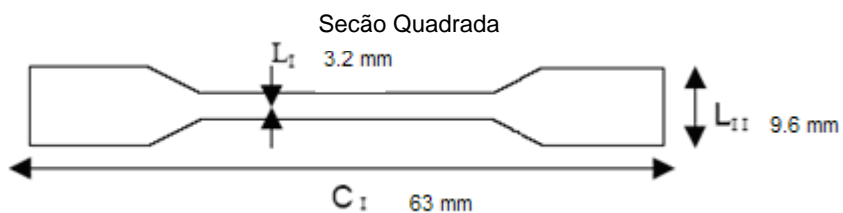


Figura 11 – Corpo de prova tipo V para ensaio de tração adaptado da norma ASTM D-638.

### 3.3.5. Microscopia eletrônica de varredura

As amostras utilizadas para a análise de MEV foram obtidas por fratura criogênica. As superfícies dos fragmentos resultantes do ensaio foram metalizadas com platina e analisados em Microscópio Eletrônico de Varredura da empresa Jeol modelo JSM 6060 operado a 10 KV.

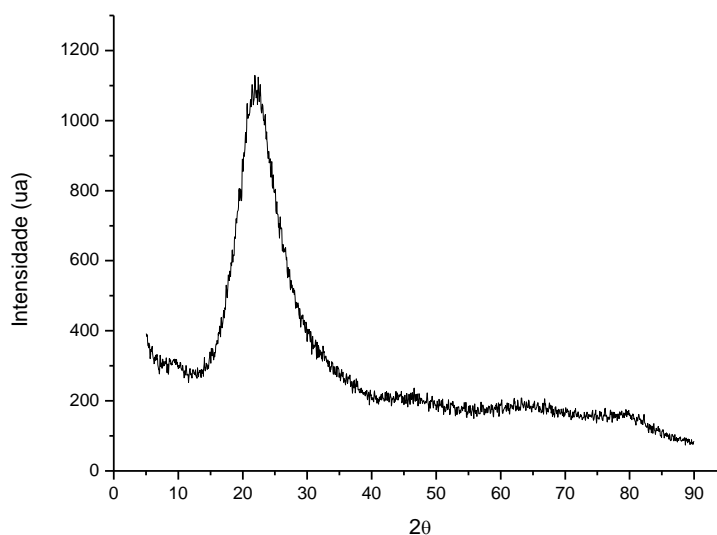
Diferentemente do polímero, a amostra de nanocarga de sílica, foi analisada na forma de pó (secagem por 24 hs à 100°C) depositada em um stub, metalizada com platina e analisada sob tensão de 20 KV.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

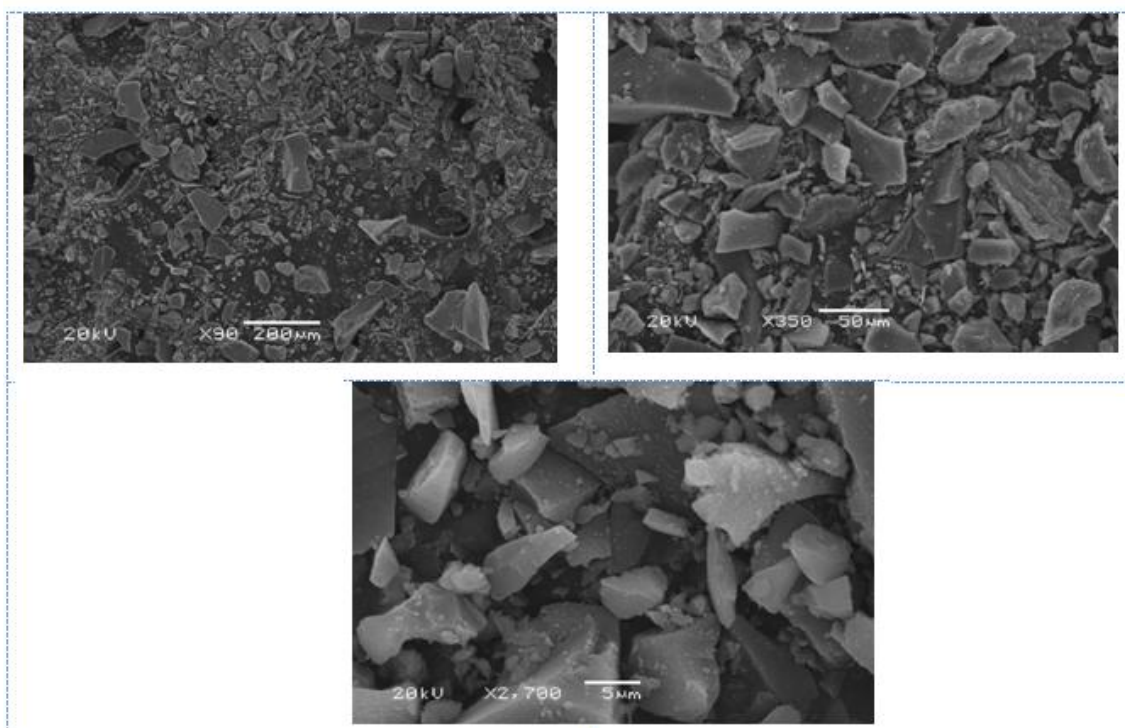
### 4.1. CARACTERIZAÇÃO DA SÍLICA

A morfologia da sílica seca foi avaliada por difração de raio-x e microscopia eletrônica de varredura. Na Figura 12, encontra-se o difratograma de raio-x para a amostra de sílica, indicando que não há cristalinidade presente na estrutura dos aglomerados. Pode-se afirmar isto, devido a não formação de picos com ângulos definidos e sim uma distribuição de intensidades em função do ângulo que varia entre 15 e 35 graus, característica esta de material amorfo.



**Figura 12 - Difratograma de raio-x da sílica Nalco.**

Nas micrografia da Figura 13, que trazem amplificação de imagem de 90, 350 e 2700 vezes, observa-se aglomerados de sílica variando entre 1 a 200  $\mu\text{m}$ . Atribui-se o fato da nanosílica coloidal de 13 nm aglomerar-se nesta faixa e tamanho descrito, devido a retirada do solvente (água) de estabilização da suspensão.



**Figura 13 - micrografia de sílica com ampliação de 90X, 350X e 2700X.**

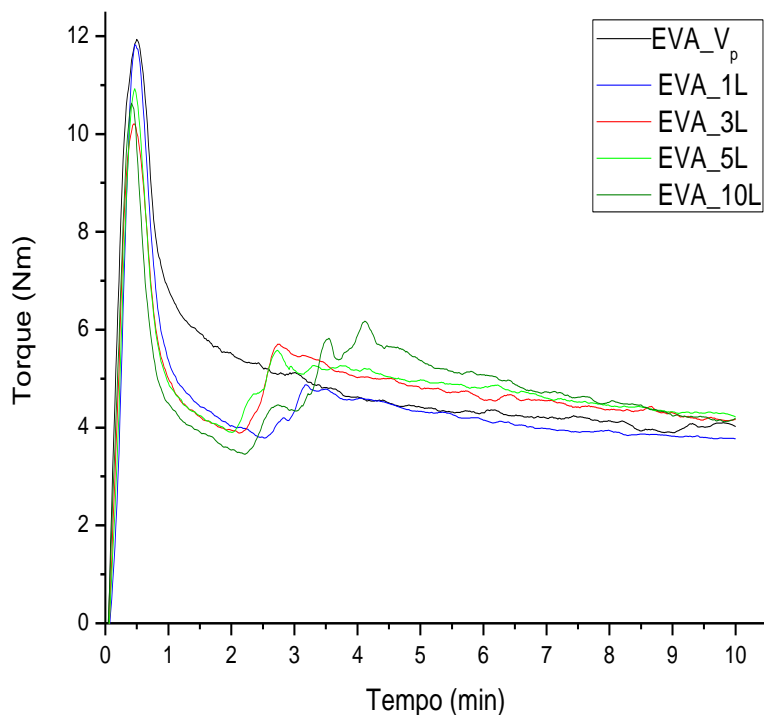
#### 4.2. REOMETRIA DE TORQUE

Os resultados obtidos no reômetro de torque instrumentado com rotores tipo rollers são apresentados na forma de gráficos de torque em função do tempo, Figuras 14 e 15. O pico de torque logo no início do processamento é chamado de pico de carregamento; este se refere ao torque necessário para manutenção da velocidade de rotação programada no reômetro enquanto o material está fundindo na câmara.

Inicialmente testou-se a amostra de EVA virgem para identificar o comportamento do polímero frente as condições de processabilidade. Verificou-se que grande parte da massa adicionada ao equipamento encontrava-se fundida após 2 minutos do início do processamento, sendo este o tempo indicado para adição de carga, referente a abertura da câmara de mistura. A estabilidade do torque é obtido aproximadamente em 8 minutos, indicando assim homogeneização do sistema.

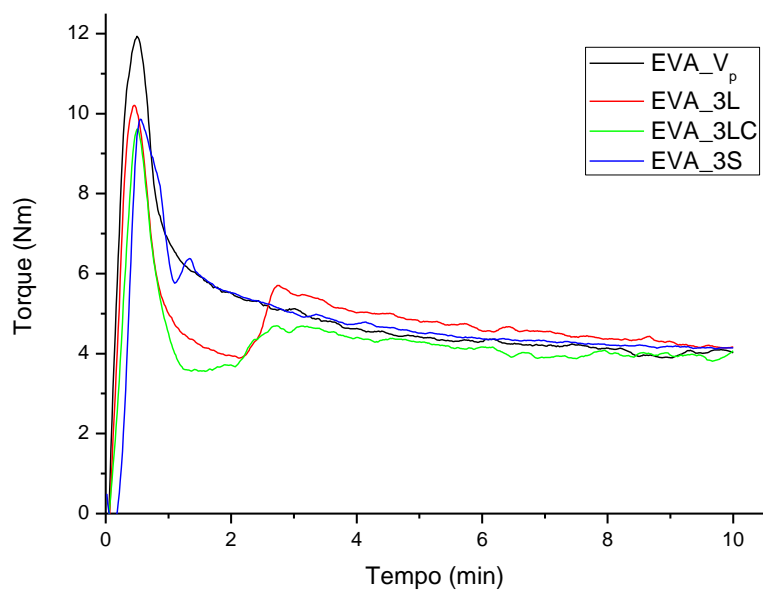
Na Figura 14 nota-se comportamento similar entre as amostras de EVA adicionadas de sílica coloidal; sendo as pequenas diferenças encontradas atribuídas

à proporções diferentes entre polímero e carga. Portanto, inicialmente a resistência ao movimento dos rotores será superior nas amostras que contem maior teor de carga e por conseqüência maior volume de água na câmara de mistura. No final do processo, após 10 minutos, as diferenças não são significativas.



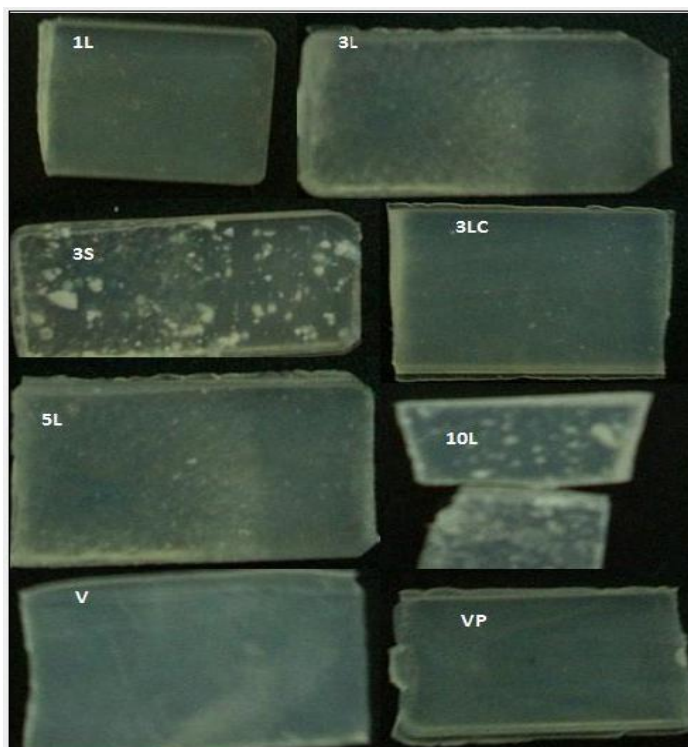
**Figura 14 – Comportamento de fusão das amostras contendo sílica coloidal adicionada na forma líquida na câmara de mistura.**

Na Figura 15, Observou-se comportamento similar entre as amostras 3LC e 3L. Para a amostra 3S observou-se comportamento similar ao EVA virgem devido ao fato de esta carga na forma sólida ser adicionada junto ao polímero no início do processamento e não após o período de 2 minutos como ocorreu com as outras amostras.



**Figura 15 – Comportamento de fusão das amostras 3L, 3LC e 3S**

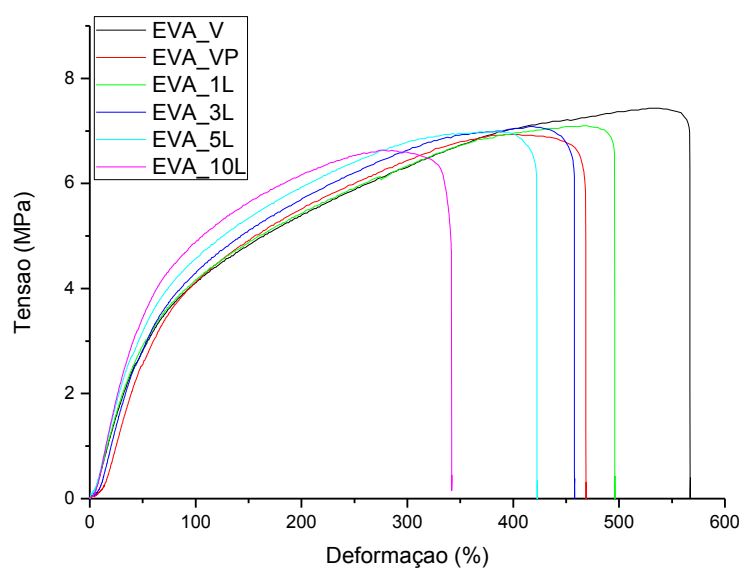
A Figura 16 traz as fotos das formulações obtidas na câmara de mistura.



**Figura 16 - Fotografia dos compósitos obtidos.**

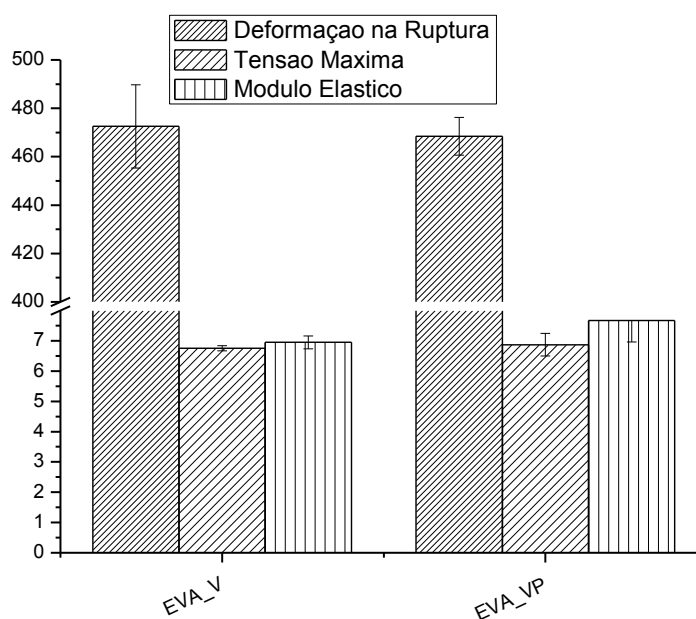
### 4.3. ENSAIO DE RESISTÊNCIA A TRAÇÃO

A Figura 17 apresenta o gráfico tensão versus deformação dos polímeros virgem (V), virgem processado (VP) e das amostras de EVA com diferentes teores de sílica coloidal líquida (1L, 3L, 5L e 10L). É possível notar a presença da região do modulo elástico, da deformação máxima e da tensão obtida pelo corpo de prova antes de sua ruptura, típica de polímeros termoplásticos.



**Figura 17 – Comportamento dos corpos de prova no ensaio de resistência a tração.**

A Figura 18 e a tabela 3 trazem os resultados de valores do módulo, tensão e deformação máxima na ruptura dos corpos de prova dos polímeros V e VP. Observa-se que não há diferença significativa entre os valores destas 3 propriedades mecânicas entre as duas amostras. Isto indica que no processamento do polímero não houve degradação ou reticulação do EVA. Sendo assim, utilizou-se a amostra VP como padrão de referência para a comparação entre as amostras com teores diferenciados de carga.



**Figura 18 – Resultado de tensão versus deformação das amostras V e VP.**

**Tabela 3 - Valores de tensão e deformação das amostras V e VP.**

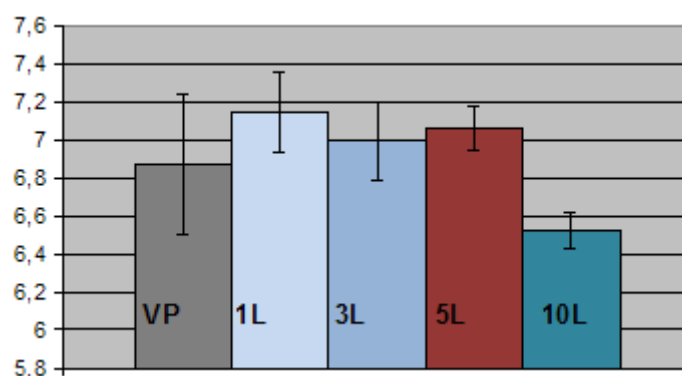
Amostra	DEFORMAÇÃO RUPTURA (%)	Tensão Máxima (MPa)	Módulo (MPa)
EVA V	472 ± 17	6,7 ± 0,1	6,9 ± 0,2
EVA VP	468 ± 7	6,8 ± 0,3	7,6 ± 0,7

A Tabela 4 mostra os valores médios e os desvios padrões dos ensaios mecânicos realizados referentes para a avaliação das amostras de EVA com diferentes teores de carga em meio líquido, a partir dos quais foram realizados os gráficos.

**Tabela 4 – Valores obtidos do ensaio de tração para amostras VP, 1L, 3L, 5L, 10L.**

Amostra	DEFORMAÇÃO RUPTURA (%)	Tensão Máxima (MPa)	Módulo (MPa)
EVA VP	468 ± 8	6,8 ± 0,4	7,7 ± 0,7
EVA 1L	552 ± 49	7,1 ± 0,2	7,4 ± 0,6
EVA 3L	465 ± 19	7,0 ± 0,2	7,8 ± 0,4
EVA 5L	455 ± 30	7,0 ± 0,1	8,4 ± 0,2
EVA 10L	363 ± 43	6,5 ± 0,1	9,1 ± 0,4

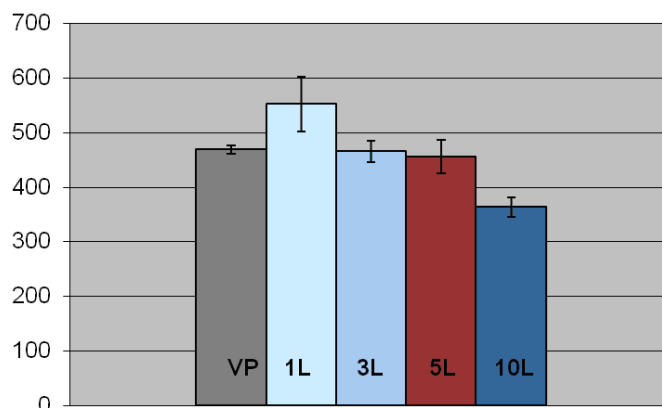
Na Figura 19 está representado o gráfico com os valores de tensão máxima na ruptura para as amostras VP, 1L, 3L, 5L e 10L. A adição de carga de 1% mostrou o maior valor obtido. A amostra 10L apresentou o menor resultado devido as partículas da carga formarem aglomerados, sendo possível a observação a olho nu (apêndice). Sendo assim estes aglomerados são pontos de tensão frágeis, ocasionando a redução da tensão máxima obtida. Porém considerando o desvio padrão da amostra VP (amostra referência), não é possível afirmar que a diferença entre os valores das amostras é significativa.



**Figura 19 – Valores de tensão máxima de ruptura para amostras de EVA adicionado de carga líquida em diferentes teores.**

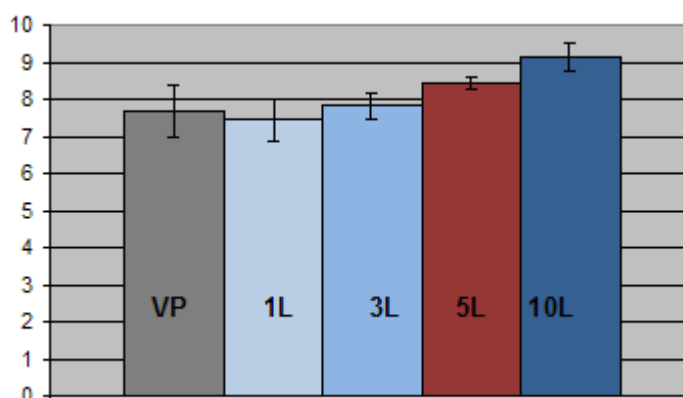
Na Figura 20 está representado os valores de deformação na ruptura para as amostras VP, 1L, 3L, 5L e 10L. Novamente a adição de carga com 1% m/m de sílica coloidal mostrou o maior valor obtido, indicando que este teor de carga adicionada possui maior interação entre o polímero. Porém o desvio padrão não confirma que esta melhora nesta propriedade seja significativa. A amostra 10L

apresentou redução relevante no valor da porcentagem da deformação na ruptura pela mesma razão da diminuição da tensão máxima na ruptura vista anteriormente.



**Figura 20 – Valores de deformação na ruptura para amostras de EVA adicionado de carga líquida em diferentes teores.**

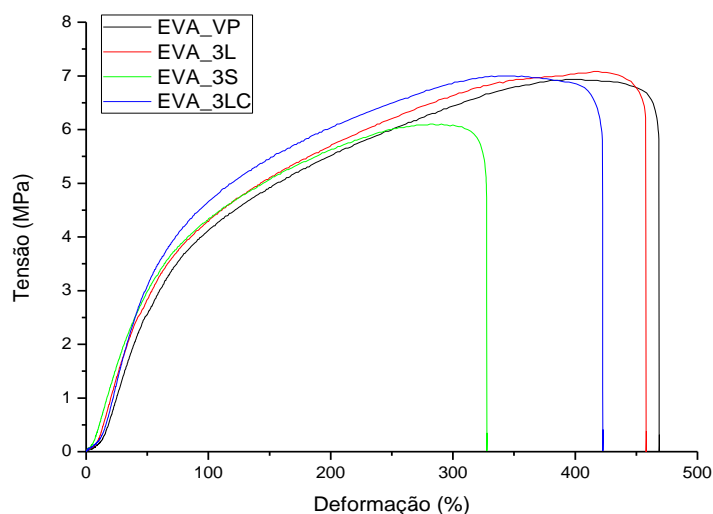
Para o módulo elástico, Figura 21, o aumento nesta propriedade mostra-se diretamente proporcional ao aumento da porcentagem de carga adicionada. Nota-se que a amostra 10L apresentou o maior resultado, com cerca de 10% de incremento nesta propriedade. Esta tendência no aumento do módulo mostra-se similar ao que ocorre com compósitos onde as partículas das cargas são micrométricas. Esta hipótese será esclarecida na discussão das micrografias das amostras.



**Figura 21- Valores de módulo elástico para amostras de EVA adicionado de carga líquida em diferentes teores.**

A Figura 22 mostra o comportamento da tensão versus deformação das amostras VP, 3L, 3S e 3LC. O comportamento das amostras frente a tensão aplicada é similar aos apresentados anteriormente.





**Figura 22 - Valores de tensão versus deformação para as amostras VP, 3L, 3S e 3LC.**

A tabela 5 referente às médias dos valores das propriedades analisadas e dos respectivos desvios padrões.

**Tabela 5 – Deformação na ruptura, tensão máxima e módulo para as amostras 3L, 3LC e 3S.**

Amostra	DEFORMAÇÃO RUPTURA (%)	Tensão Máxima (MPa)	Módulo (MPa)
EVA VP	472 ±17	6,7 ±0,1	6,9 ±0,2
EVA 3L	465 ±19	6,7 ±0,2	7,8 ±0,4
EVA 3LC	428 ±19	6,9 ±0,1	8,9 ±0,2
EVA 3S	404 ±108	6,2 ±0,2	7,6 ±0,1

Nas Figuras 23 e 24, estão representados os valores de deformação e tensão máxima na ruptura para as amostras VP, 3L, 3S e 3LC. A amostra 3S apresentou o menor resultado nas duas análises, devido as partículas da carga presentes na amostra estarem aglomeradas durante o processamento, sendo possível a observação da presença destas partículas a olho nu (ver apêndice). Sendo assim estes aglomerados são pontos de tensão frágeis, ocasionando a diminuição da propriedade mecânica em questão. Porém considerando o desvio padrão da amostra, não é possível afirmar que a diferença entre os valores desta e a referência seja significativa.

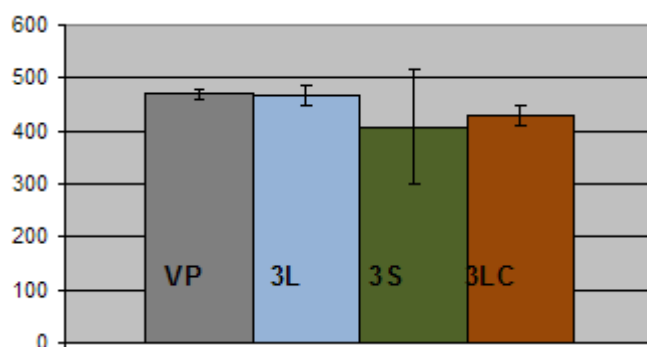


Figura 23- Deformação na ruptura para amostras de EVA adicionado de carga líquida em diferentes teores.

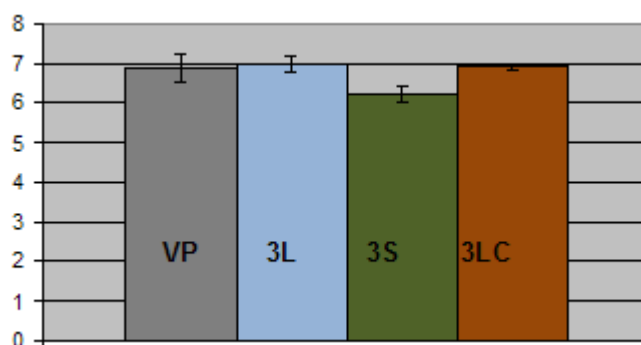


Figura 24- Tensão máxima na ruptura para amostras de EVA 3L, 3S e 3LC.

Na Figura 25, está representado o valor do módulo elástico para as amostras VP, 3L, 3LC e 3S. Novamente a adição de carga com 3% m/m de sílica na forma sólida (amostra 3S) mostrou o menor valor obtido. A amostra 3LC indicou uma melhora significativa em relação as demais. O incremento no valor desta propriedade é em torno de 25% em comparação com o polímero virgem, indicando certa atuação do compatibilizante com a partícula de sílica.

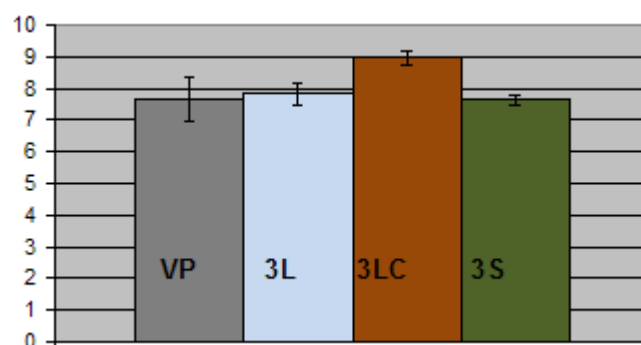
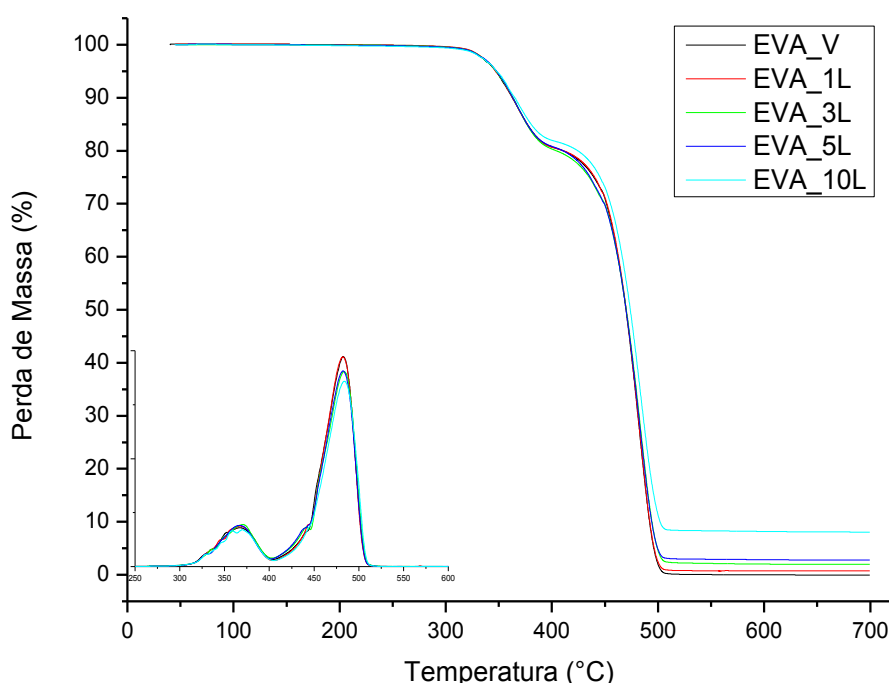


Figura 25 - Módulo para amostras de EVA adicionado de carga líquida em diferentes teores.

#### 4.4. TERMOGRAVIMETRIA

O comportamento térmico das amostras frente ao aquecimento controlado encontram-se nos termogramas das Figuras 26 e 27.

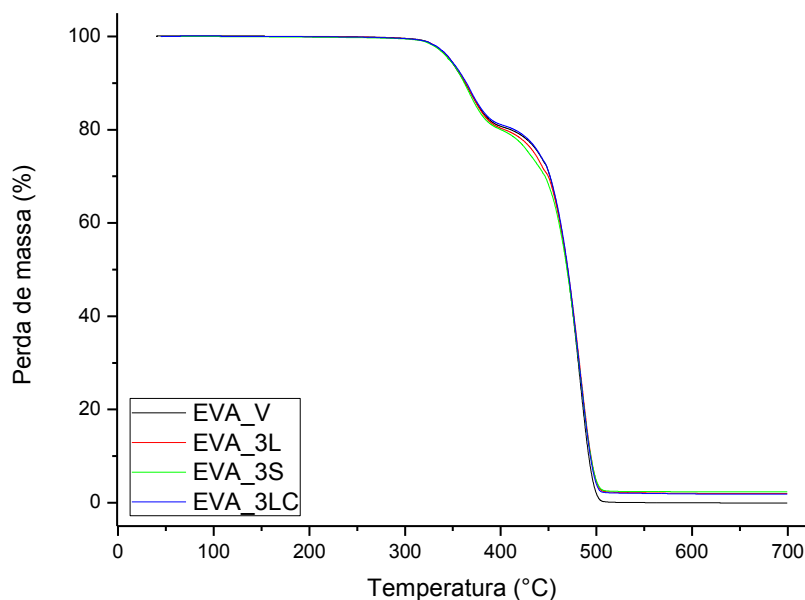
Os valores de TGA, apresentam duas etapas de degradação térmica para os copolímeros de EVA: a primeira em torno de 330 - 450°C, relacionada a degradação do VAc (formação de ácido acético), e a segunda na faixa de 450 - 520°C que refere-se a degradação da parte olefínica do copolímero (ligações C-C e C-H) [12].



**Figura 26 - Termograma das amostras de EVA adicionado de carga líquida em diferentes teores.**

Os resultados das curvas de TGA referentes a primeira perda de massa, faixa de degradação do VAc, não apresentaram mudanças significativas entre as condições analisadas, como podem ser visualizados na Tabela 6. A faixa de temperatura de liberação de ácido acético encontra-se entre 365 e 370 °C. O mesmo comportamento é observado na segunda perda de massa, degradação referente as ligações olefínicas, onde a faixa de temperatura varia entre 481 e 484°C Este fato

revela a informação de que a sílica coloidal não altera significativamente a temperatura de degradação do EVA.



**Figura 27 - Termograma das amostras de EVA com 3% de sílica na forma líquida (3L), sólida (3S) e líquida + adição de 3% de compatibilizante (3LC).**

**Tabela 6 – Perda de massa das amostras devido a degradação por calor.**

Amostra	1° PICO (°C)	Perda de massa (%)	2° PICO (°C)	Perda de massa (%)	Resíduo(%)
VP	366	19,25	482	80,7	0
1L	367	19,57	482	79,67	0,72
3L	370	19,95	483	77,99	1,98
3LC	368	19,11	482	78,94	1,83
3S	365	19,79	484	77,68	2,34
5L	366	19,22	481	77,85	2,78
10L	367	18,24	483	73,40	8,06

Na Tabela 7, encontram-se as temperaturas de degradação das amostras a 10% e 50% de perda de massa. A incorporação de sílica na matriz apresentou uma variação de 4 e 5°C na temperatura de perda de massa a 10% e 50% respectivamente. O melhor resultado obtido foi o encontrado para a amostra de 10L.

**Tabela 7 - Temperaturas obtidas na degradação a 10% e 50%.**

Amostra	Temperatura (°C) de perda de massa a:	
	10%	50%
VP	362	470
1L	363	470
3L	362	469
3LC	364	470
3S	361	469
5L	363	470
10L	365	474

O teor de VAc no EVA H2528 foi calculado utilizando o valor médio de ácido acético volatilizado na primeira perda de massa, conforme dados obtidos pelas análises de TGA da Tabela 6 e usando a equação abaixo [1].

$$TVAc = (MAAcP \times MMAV) \div MMAAc$$

Onde:

TVAc = teor de acetato de vinila.

MMAcP (%) = % de ácido acético perdida, fornecida pelos dados de TGA.

MMAV = massa molar de acetato de vinila (86,1 g.mol<sup>-1</sup>).

MMAAc = massa molar de ácido acético perdido ( $60,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

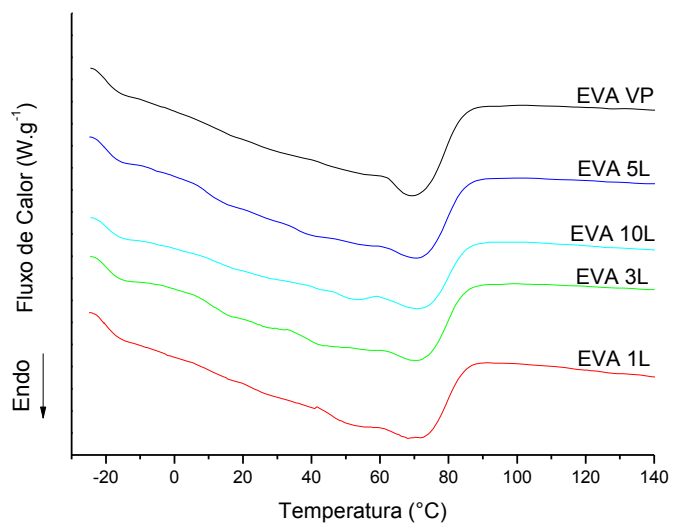
O teor médio de VAc encontrado foi de 27,6 %, muito próximo do teor de 28% especificado pela fabricante. Esta pequena diferença pode ser atribuída ao erro intrínscio da leitura do equipamento dos parâmetros utilizados pela técnica.

Analisando os teores de resíduo obtidos das amostras submetidas a termogravimetria, aquecidas até  $700^\circ\text{C}$ , conclui-se que estes representam o teor de sílica real incorporado na matriz do polímero, uma vez que o polímero virgem não apresenta resíduo. Nota-se uma diminuição considerável entre o teor de sílica adicionado e o esperado, conforme visto na Tabela 6. A perda na incorporação de carga na matriz varia de 20 a 30%, com exceção da amostra 5L que apresentou 45%. Acredita-se que este fato possa ser explicado devido a perdas durante o processamento ou até mesmo não homogeneidade na amostra produzida, fazendo com que a amostra analisada no TGA não fosse representativa. Os teores de sílica encontrados para as amostras VP, 1L, 3L, 3LC, 3S, 5L e 10L foram respectivamente 0,72%, 1,98%, 1,83%, 2,34%, 2,78% e 8,06 %.

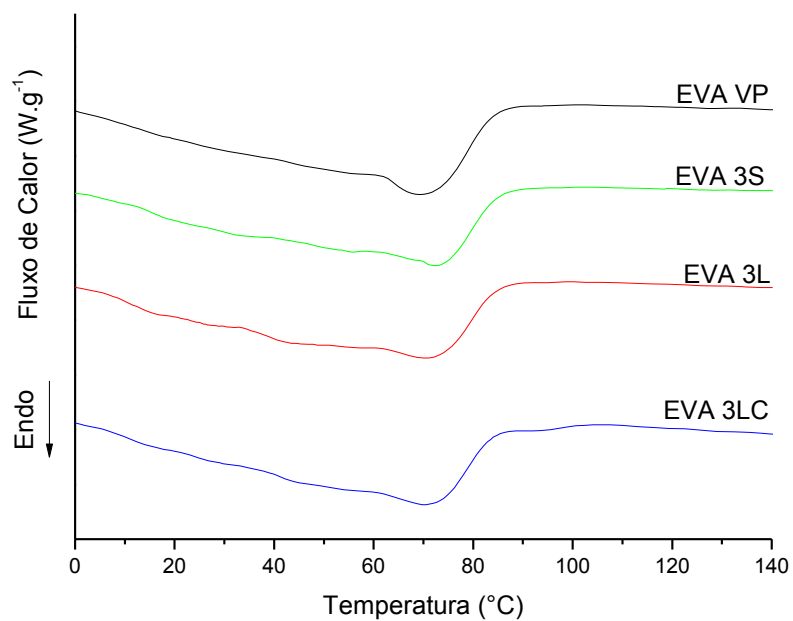
#### 4.5. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA

Nas Figuras 28 e 29 encontram-se os termogramas que mostram a região de fusão cristalina das amostras VP, 1L, 3L, 5L, 10L e VP, 3L, 3S, 3LC respectivamente.

Nos termogramas representados pelas Figuras 30 e 31, que mostram a região de cristalização do polímero, encontram-se o comportamento térmico das amostras VP, 1L, 3L, 5L, 10L e VP, 3L, 3S, 3LC respectivamente.



**Figura 28 - Comportamento térmico de fusão das amostras obtidas utilizando sílica em suspensão.**



**Figura 29 - Comportamento térmico de fusão das amostras 3L, 3S e 3LC.**

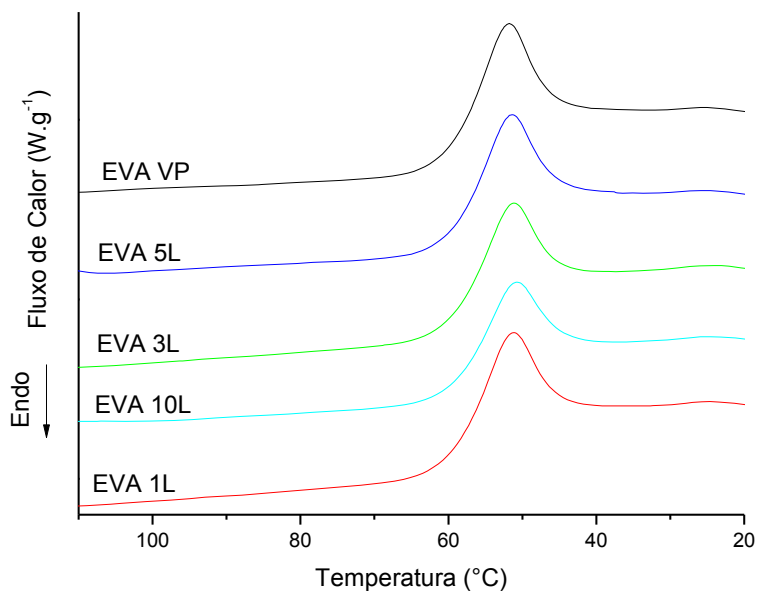


Figura 30 - Termograma de DSC de cristalização para o EVA e os nanocompósitos.

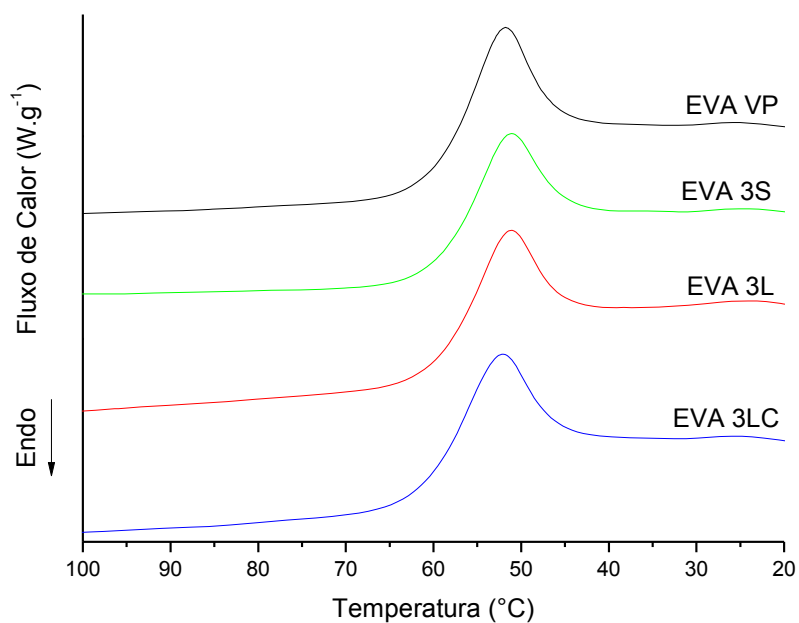


Figura 31 - Termograma de DSC de cristalização para o EVA e os nanocompósitos.



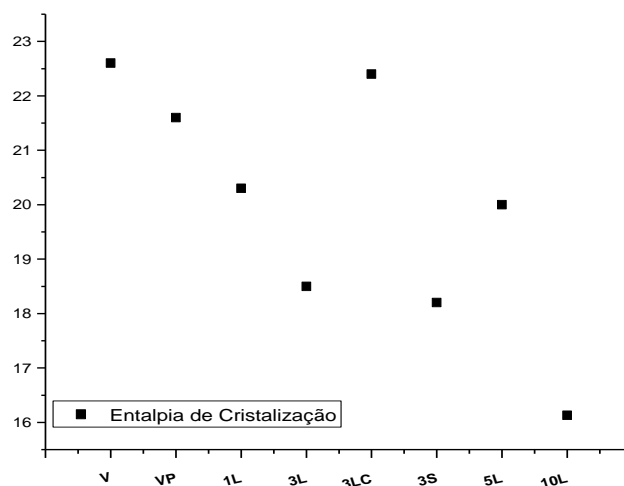
**Tabela 8 – Temperaturas e entalpias envolvidos nos processos térmicos de cristalização e fusão do polímero.**

Amostra	Cristalização		Fusão	
	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J.g <sup>-1</sup> )	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J.g <sup>-1</sup> )
VP	50,8	22,6	70,1	15,6
VP	51,9	21,6	70,2	18,9
1L	51,2	20,3	72,6	18,2
3L	51,2	18,5	72,2	15,5
3LC	52,2	22,4	71,5	17,1
3S	51,3	18,2	73,2	17,4
5L	51,4	20	71,8	16,3
10L	50,9	16,1	72,7	15,2

Conforme a Tabela 8, as temperaturas de cristalização para os compósitos variam de 50 a 52 °C. A temperatura de fusão variam entre 70 e 73°C. Isto indica que a adição de sílicas nos teores analisados não alteram significativamente a  $T_c$  e  $T_m$  do polímero. Os termogramas apresentam *onset* e *endset* de fusão e cristalização similares e alargados. Provavelmente este comportamento de fusão associa-se a presença de cristalitos com faixa de tamanhos maior com a presença de cristalitos menores e imperfeitos [6].

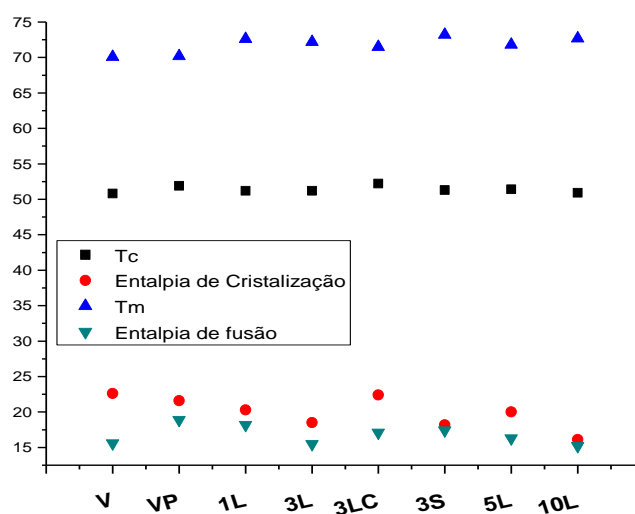
Através dos dados de entalpia de cristalização ( $\Delta H_c$ ) calculados pela análise de DSC (Tabela 8), observou-se variação entre os valores de 16,1 a 22,6 J.g<sup>-1</sup> para as amostras. Analisando a tendência dos valores de  $\Delta H_c$  conforme Figura 32 supõe-se que a adição de sílica ao polímero faz diminuir a energia para cristalização do polímero, devido a um possível efeito nucleante. O menor valor de energia de cristalização encontrou-se na amostra com maior teor de sílica. Os maiores valores de  $\Delta H_c$  ocorreram para as amostras V, VP (ambas sem adição de carga) e 3LC (que possui agente compatibilizante), que atua dificultando a cristalização do polímero.

Utilizando os valores de  $\Delta H_m$  das amostras, não é possível correlacionar a variação do teor de adição de carga com a variação de energia necessária para fundir os cristais poliméricos.



**Figura 32 – Relação entre os valores de entalpia de cristalização obtidos pela análise de DSC para as amostras dos nanocompósitos.**

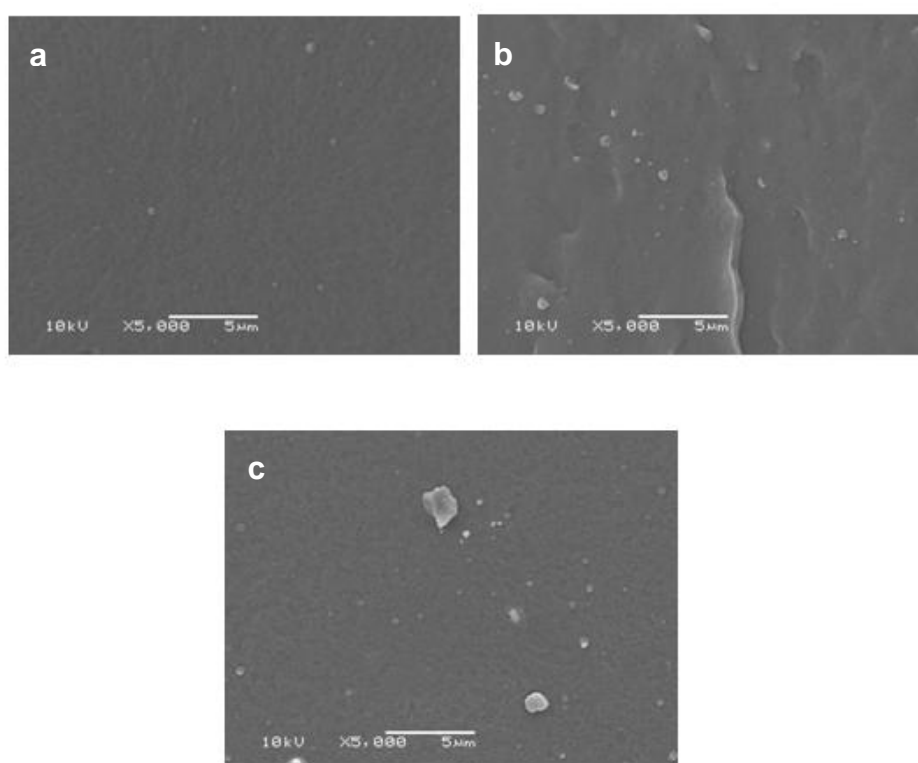
Na Figura 33 é possível observar os parâmetros analisados utilizando a técnica de DSC para as amostras obtidas, assim como a homogeneidade dos resultados e suas tendências.



**Figura 33 - Relação entre  $T_c$ ,  $T_m$ ,  $\Delta H_c$  e  $\Delta H_m$  das amostras analisadas por DSC.**

#### 4.6. MICROGRAFIA DOS NANOCOMPÓSITOS OBTIDOS

A Figura 34a, 34b e 34c mostram respectivamente que há um aumento do tamanho do aglomerado de sílica incorporado à matriz do polímero diretamente proporcional ao aumento de seu teor adicionado.



**Figura 34 - Micrografia dos compósitos obtidos, amostras: a)1L, b) 5L e c) 10L.**

A Figura 35d, 35e e 35f mostram nos detalhes (amplificações de imagens de 10.000 vezes) comportamentos diferenciados da interação da carga com a matriz. Nota-se na micrografia 35d, da amostra 3L, que encontram-se fissuras na matriz de EVA, provavelmente indicando a saída de vapor de água durante o processamento. O mesmo efeito ocorre nas amostras 1L, 5L e 10L; todas com adição de carga na forma líquida. Na micrografia 35e, da amostra 3LC, o compatibilizante parece diminuir este efeito. A adição de sílica na forma sólida, micrografia 35f (amostra 3S), faz com que a matriz apresente maior rugosidade superficial e que apresente melhor homogeneidade na distribuição da sílica. Isto indica que a água não é o solvente ideal para a obtenção de nanocompósitos de EVA-sílica coloidal.

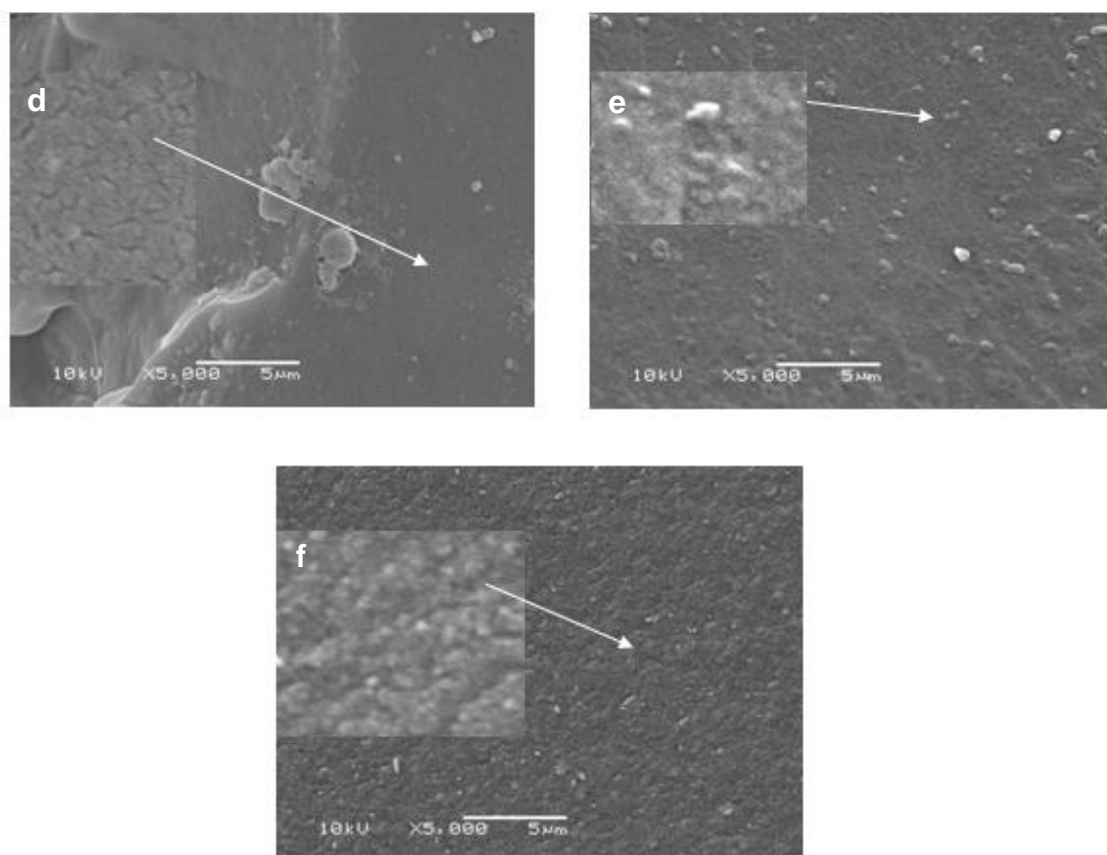


Figura 35 - Micrografia dos compósitos obtidos, amostras: d)3L, e)3LC e f) 3S.

## 5 CONCLUSÕES

Foram incorporados nanopartículas de sílica coloidal em matriz de poli(etileno-co-acetato de vinila), através do uso do método de intercalação no estado fundido em câmara de mistura. As seguintes concentrações %/m da nanocarga coloidal adicionada na matriz de EVA foram avaliadas: com adição de 1% (amostra 1L), com 3% (3L), 5% (5L) e 10 % (10L). Também foram obtidas amostras de EVA puro processado sem adição de carga (amostra V), com 3% de nanocarga de sílica sólida (3S) e com 3% de nanocarga de sílica coloidal em meio aquoso mais 3% de compatibilizante polietileno graftizado com anidrido maléico (PE-g-MA), amostra (3LC).

Através do ensaio de tração verificou-se que a amostra 10L apresentou melhor valor para o módulo elástico entre as amostras e os piores resultados para deformação máxima e tensão na ruptura. O inverso ocorreu com a amostra 1L. Para a termogravimetria, as duas faixas de temperatura de perda de massa das amostras obtidas (degradação dos grupos de acetato de vinila e cadeia oleofínica) encontraram-se respectivamente entre 365 e 370 °C e entre 481 e 484 °C, indicando que a sílica nas condições experimentais utilizadas, não trouxeram melhoras significativas na estabilidade térmica das amostras. A adição de PE-g-MA mostrou pouca eficiência como compatibilizante nas condições experimentais estudadas, já que não houveram grandes incrementos nas propriedades estudadas neste trabalho. As análises de DSC mostraram o mesmo tipo de comportamento térmico para todas as amostras, não apresentando diferenças significativas nos valores de  $T_c$ ,  $T_m$ ,  $\Delta H_c$  e  $\Delta H_m$  das amostras. Através das micrografias obtidas por SEM, foi possível concluir que houveram formação de compósitos convencionais e não de nanocompósitos como o esperado.

## 6 REFERÊNCIAS

1. **CASTEL C. D. Estudo sobre compatibilizantes em nanocompósitos de polipropileno-montmorilonita.** Porto Alegre: Dissertação de Mestrado em Química, Instituto de Química, UFRGS, 2008.
2. **SANTOS K. S. D. Avaliação das propriedades finais dos nanocompósitos de polipropileno com diferentes argilas organofílicas.** Porto Alegre: Dissertação de Mestrado em Química, Instituto de Química, UFRGS, 2007.
3. **MANO E. B., MENDES L. C. Introdução à Polímeros.** São Paulo 2ª Ed., editora Artibler , 2004.
4. **ESTEVES A. C. C.; BARROS-TIMONS A.; TRINDADE T. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégia de síntese de materiais híbridos.** *Quim. Nova.* 27, No. 5, p.798-806, 2004.
5. **ARRIFIN , A. et al;** *Journal of Applied Polymer Science* 108, p.3901,2008.
6. **VEDOY D. R. L. Compostos modificados com resinas Hidrocarbônicas.** Porto Alegre: Dissertação de mestrado em Química, Escola de Engenharia, Engenharia de Materiais, UFRGS, 2006.
7. **PEACOCK, A. J. Handbook of Polyethylene. Structures, Properties and Applications.** Exxon Chemical Company, Baytown. Texas, 2000. 537p.
8. **ZATTERA A. J. Caracterização de Misturas de EVA do setor Coureiro Calçadista e de Polietileno Pós-consumo Preparadas com Misturador Tipo Drais ,** Porto Alegre: Tese de Doutorado em Engenharia de Materiais, UFRGS, 2004.
9. **ALEMANY F. J. F. Estudio de los procesos de reticulado, espumado y decomposición térmica de formulaciones industriales de copolímeros de EVA y PE: métodos cinéticos.** Alicante: Tese de Doutorado em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química , Universidad de Alicante, 2002.
10. **BHOWMICK, A. K.; STEPHENS, H. L. Handbook of Elastomers – News Developments and Technology.** 1988. 427p.
11. **HOFMANN, W. Rubber Tecnology Handbook.** Hanser, 1989. p100-103.

12. MAI Y. W.; Yu Z. Z. **Polymer Nanocomposites**, Woodhead. Cambridge 2006.
13. BERGNA H. E.; ROBERTS W. O. **Colloidal Silica: Fundamentals and Applications**. Boca Raton: Editora CRC Press, 2006.
14. URL: <http://www.colloidalsilica.com>. Último acesso em 27 nov. 2009.
15. PHAM K. N.; FULLSTON D.; CRENTSIL K. S. **Surface modification for Stability of nano-sized silica colloids** . *Journal of colloid and interface science*, 315, p.123-127, 2007.
16. Santos K. S. et al. **Polyofin-based Nanocomposite: the effect of organoclay Modifier**. *Journal of polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 2008.
17. ASTM – American Society for Testing and Materials, **Standard Test Methods for Compressive Properties of Rigid Plastic**, ASTM D 638 , 2008.
18. CANEVAROLO JR V. S. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Editora Artiber, 1ª Ed. 2003.
19. NETO, C. P. **Epoxidação de borrachas SBR, obtenção e avaliação de propriedades; Dissertação de Mestrado**. Instituto de Química, UFRGS, 1999.